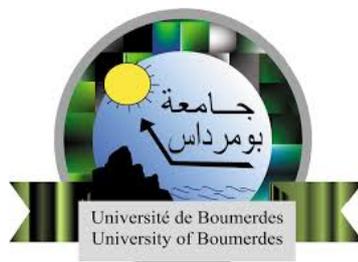


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES**



**Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie**

## **Thèse de Doctorat**

Présentée

**ATMANI Taous Doria**

Le 10 Mars 2022

Filière : Génie Mécanique

Option : Fiabilité et Maintenance Industrielle

---

**Etude de l'apport des couches minces déposées par  
pulvérisation magnétron pour la réduction des pertes  
d'énergie par frottement**

---

**Devant le jury :**

Mr.	ADJERID	Smail	Prof	UMBB	Président
Mr.	ABDELBAKI	Noureddine	Prof	UAMO	Examineur
Mr.	TEMMAR	Mustapha	Prof	USDB	Examineur
Mme	AISSANI	Lynda	MCA	UAL K	Examineur
Mr.	GACEB	Mohamed	Prof	UMBB	Dir. de thèse
Mr.	AKNOUCHE	Hamid	Prof	UMBB	Co-Dir. de thèse

Année Universitaire : 2021/2022

## **Abstract**

In order to improve the performance of mechanical parts subjected to aggressive frictional stresses, investigations in the field of coatings are constantly being carried out. In this thesis, we focused on coatings. A study on the physico-chemical and tribo-mechanical properties of TiN/CrN multilayer nanocrystalline coatings obtained on an XC48 steel substrate by the magnetron spraying process under a reactive atmosphere was carried out. Three batches of deposits were made by varying the periodicity of the TiN and CrN layers, on substrates with two different roughnesses with adjusted deposition parameters. The analysis of the layer structure was determined by X-ray diffraction (XRD) and Scanning electron microscopy (SEM). In addition, the calculation of the internal stresses generated in the three coatings was carried out. The adhesion and hardness of the multilayers were obtained by tests using the Oliver-Pharr model. Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and Wavelength Dispersive Spectroscopy (WDS) analyses, and DRX characterizations confirm the presence in these films of crystallized phases of the TiN and CrN types with a predominance of phases oriented according to the plane (200). This results in a correlation between the microstructural and tribo-mechanical properties of coatings under the influence of the change of period. This observation is confirmed by the variation in the mechanical properties by improving the resistance of coatings to wear.

Keywords: PVD, TiN/CrN multilayer, structure, tribo-mechanical properties.

## Résumé

Dans un souci d'amélioration des performances des pièces mécaniques soumises à des sollicitations agressives du frottement, les investigations ne cessent d'être menées dans le domaine des revêtements. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes donc intéressés aux revêtements. Une étude sur les propriétés physico-chimiques et tribo-mécaniques de revêtements nanocristallins multicouches TiN/CrN obtenus sur des substrats en acier XC48 par le procédé de pulvérisation magnétron sous atmosphère réactive a été réalisée. Trois lots de dépôts ont été réalisés en faisant varier la périodicité des couches de TiN et CrN, sur des substrats à deux rugosités différentes avec des paramètres de dépôt ajustés. L'analyse de la structure des couches a été déterminée par diffraction de rayons-X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB). De plus, le calcul des contraintes internes générées dans les trois revêtements a été effectué. L'adhérence et la dureté des multicouches ont été obtenues par des tests en utilisant le model d'Oliver-Pharr. Les analyses par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et par Spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (WDS), et les caractérisations par DRX confirment la présence dans ces films de phases cristallisées de type TiN et CrN avec une prédominance des phases orientées selon le plan (200). Il en découle une corrélation entre les propriétés microstructurales, mécaniques et tribologiques des revêtements sous l'influence du changement de période. Ce constat est confirmé par la variation des propriétés mécaniques en améliorant la résistance des revêtements à l'usure.

Mots clés : PVD, multicouche TiN/CrN, structure, propriétés tribomécaniques.

## ملخص

من أجل تحسين أداء الأجزاء الميكانيكية التي تتعرض لضغوط الاحتكاك الشديدة، يتم باستمرار إجراء التحقيقات في مجال الأغشية. بالتالي كنا مهتمين بالأغشية في نطاق هذه الأطروحة. قمنا بإجراء دراسة حول الخصائص الفيزيوكيميائية والترييوميكانيكية للأغشية النانوبلورية nanocrystalline متعددة الطبقات TiN / CrN المحصل عليها على ركائز الفولاذ XC48 بواسطة عملية رش المغنطرون تحت جو تفاعلي. قمنا أيضا بإجراء ثلاث دفعات من الترسيبات عن طريق تغيير تواتر طبقات TiN / CrN ، على ركائز ذات خشونة مختلفة مع معاملات الترسيب المعدلة. بعد ذلك أجرينا تحليل على بنية الطبقات بواسطة تشتيت الأشعة السينية (XRD) والمسح الإلكتروني المجهر SEM . بالإضافة إلى ذلك ، تم حساب الضغوط الداخلية الناتجة عن الأغشية الثلاث. تم الحصول على التصاق وصلابة الطبقات المتعددة عن طريق الاختبارات باستخدام نموذج الأغشية أولفر- فار (Oliver-Pharr). تؤكد التحليلات بواسطة التحليل الطيفي التشتتي للطاقة (EDS) و تشتت الطول الموجي (WDS) و EDS-WDS والتوصيفات بواسطة DRX وجود أطوار متبلورة من نوع TiN و CrN في هذه الأغشية مع هيمنة المراحل الموجهة وفقاً للمستوى (200). ينتج عن هذا ارتباط بين الخصائص الهيكلية الدقيقة والترييوميكانيكية للأغشية تحت تأثير تغير الفترة. أكدت هذه النتائج الملاحظة من خلال التباين في الخواص الميكانيكية بتحسين مقاومة الأغشية للتآكل.

الكلمات المفتاحية : PVD، متعدد الطبقات TiN / CrN، البنية ، الخصائص الترييوميكانيكية

## **Remerciements**

*Je tiens à exprimer, tout d'abord, toute ma gratitude au président et au conseil du laboratoire LFEPM qui ont bien consenti à m'inscrire au niveau du laboratoire.*

*Je suis sincèrement reconnaissante envers Messieurs Mohamed GACEB et Hamid AKNOUCHE pour avoir dirigé ma thèse. Qu'ils trouvent ici toute l'expression de ma reconnaissance pour l'entrain qu'ils ont manifesté durant les travaux de ma thèse. Leur haute compétence scientifique, leur enthousiasme et leurs nombreux conseils ont été un soutien permanent et ont largement contribué à l'enrichissement de ces travaux.*

*Je tiens à présenter mes plus vifs remerciements à Monsieur Smail ADJERID, professeur à la faculté de Technologie UMBB, pour l'attention qu'il a bien voulu porter à ce travail et pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Noureddine ABDELBAKI, Professeur et directeur de recherche à UAMO, à Monsieur Mustapha TEMMAR, professeur à l'USDB et à Madame Linda AISSANI, Maitre de conférences à l'UAL de Khenchla, pour l'honneur qu'ils me font de juger ce travail.*

*Je tiens à remercier Madame Corinne NOUVEAU, maitre de conférences à l'ENSAM, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire LaBoMaP (Arts et Métiers ParisTech. Cluny) pour la réalisation d'une partie de ce travail et pour ses conseils et son soutien.*

*Mes sincères remerciements à Monsieur Aurélien BESNARD pour toute l'aide qu'il m'a apporté pour la réalisation et la caractérisation des dépôts utilisés dans mes expériences, et tout particulièrement pour sa patience.*

*Je remercie Mademoiselle Habiba du laboratoire de métallurgie de la faculté de Technologie pour toute l'aide qu'elle m'a si gentiment fournie pendant toute la période de cette thèse.*

*Je remercie également Mademoiselle Djiji HAOUANOUH de UR-MPE de l'Université M'Hamed BOUGARA d'avoir, si gentiment réalisé les caractérisations DRX.*

*Je remercie par ailleurs Monsieur Yazid KHEIREDDINE de la Division Milieux Ionisés du CDTA (Centre de Développement des Techniques avancées) pour la mise en œuvre des techniques de nanoindentation.*

*Je remercie pour autant Messieurs Denis LAGADRILLERE et Romaric MASSET, techniciens du CER de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Paris Tech de Cluny pour leur présence et leur aide.*

*Je remercie également Monsieur Alberto MEJIAS du CER de Lille pour les caractérisations au Scratch-test.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement Mademoiselle Haderbache et Madame Ourari pour toute l'aide qu'elles m'ont fourni pour finaliser ce rapport de thèse. Je tiens également à remercier Madame Lechani pour son soutien moral qui m'a été très utile. Merci à toutes pour vos conseils, et vos encouragements*

Merci à tous !!!

## *Glossaire*

<b>Symbole</b>	<b>Unité</b>	<b>Description</b>
<b>A</b>	(mm <sup>2</sup> )	Surface
<b>AFM</b>		Microscope à Force Atomique
<b>Ar</b>		Argon
	<b>at.% ou %atm</b>	Pourcentage atomique
<b>dc</b>		Taille de grain critique
<b>cfc</b>		Cubique face centrée
<b>CR</b>	GPa	Contraintes résiduelles
<b>Cr</b>		Chrome
<b>CrN</b>		Nitrure de chrome, phase cubique
<b>Cr<sub>2</sub>N</b>		Nitrure de chrome, phase hexagonale
<b>CVD</b>		Dépôt chimique en phase vapeur
<b>C</b>		Carbone
	(°C)	Degré Celsius
<b>DRX</b>		Diffraction des rayons X
<b>DC</b>		Courant continu (direct Curent)
<b>d<sub>hkl</sub></b>	nm	Distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller h,k,l consécutifs
<b>EDS</b>		Spectroscopie à dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectroscopy)
<b>Ef</b>	GPa	Module d'Young du film
<b>Es</b>	GPa	Module d'Young du substrat
<b>E*</b>	GPa	Module d'élasticité équivalent
<b>Es</b>	mm	Epaisseur du substrat
<b>Ef</b>	mm	Epaisseur du film
	<b>eV</b>	Electon-volt
<b>GLAD</b>		Glancing Angle Deposition
<b>H</b>	GPa	Dureté
<b>hc</b>		Structure hexagonale
<b>H<sub>v</sub></b>		Dureté Vickers
<b>L</b>	mm	Longueur d'onde du profil
<b>Lc1</b>	N	Charge critique de fissuration
<b>Lc2</b>	N	Charge critique cohésive
<b>Lc3</b>	N	Charge critique adhésive
<b>Lc4</b>	N	Charge critique délamination massive
<b>MeN</b>		Nitrure d'un élément métallique (=Me)
	<b>mn</b>	Minutes
	<b>ms</b>	Millisecondes
<b>MEB</b>		Microscope Electronique à balayage
<b>MZS</b>		Modèle de Zones des structures
<b>N<sub>2</sub></b>		Azote

<b>nc-</b>		Structure nanocomposite
<b>O&amp;P</b>		Modèle d'Oliver et Pharr
<b>PVD</b>		Dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition)
<b>PEPVD</b>		Dépôt physique en phase vapeur assisté par plasma
<b>PACVD</b>		Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
<b>F<sub>max</sub></b>	N	Force maximale appliquée par l'indenteur
<b>RF</b>		Radio Fréquence (Radio Frequency)
<b>R</b>		Rayon de courbure après dépôt
<b>R<sub>0</sub></b>		Rayon de courbure avant dépôt
	<b>Sccm</b>	Standard cubic centimeter per minute
<b>TiN</b>		Nitride de titane
<b>T</b>	°C	Température
<b>T<sub>d</sub></b>	°C	Température du dépôt
<b>T<sub>0</sub></b>	°C	Température du substrat
<b>WDS</b>		Spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectroscopy)
<b>θ</b>	(°)	Angle que forment les rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire
<b>n</b>		Nombre entier appelé ordre de réflexion
<b>K<sub>α</sub></b>		Transition d'un électron de la couche électronique L à la couche K
<b>L<sub>α</sub></b>		Transition d'un électron de la couche électronique M à la couche L
<b>σ(σ<sub>m</sub>)</b>	GPa	Contrainte résiduelle mesurée
<b>σ<sub>int</sub></b>	GPa	Contrainte résiduelle intrinsèque
<b>σ<sub>th</sub></b>	GPa	Contrainte résiduelle thermique
<b>σ<sub>c</sub></b>	GPa	Contrainte résiduelle de croissance des phases
<b>σ<sub>φ</sub></b>	GPa	Contrainte résiduelle de changement de phase
<b>ν<sub>f</sub></b>		Coefficient de Poisson du film
<b>ν<sub>s</sub></b>		Coefficient de Poisson du substrat
<b>μ</b>		Coefficient de frottement

## Sommaire

<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etat de l'art</b> .....	<b>4</b>
<i>I.1 Système tribologique</i> .....	<i>5</i>
I.1.1 Notion de surface .....	7
I.1.1.1 Caractérisation géométrique des surfaces réelles.....	7
I.1.1.2 Contact solide.....	9
I.1.2 Le coefficient de frottement.....	9
I.1.3 Dégradation des surfaces .....	11
<i>I.2 Amélioration de la résistance des surfaces par revêtement</i> .....	<i>12</i>
I.2.1 Propriétés de surface d'un revêtement .....	13
I.2.1.1 Dureté de surface .....	13
I.2.1.2 Ténacité .....	14
I.2.1.3 Oxydation à haute température et stabilité thermique.....	14
I.2.1.4 Adhérence .....	15
I.2.2 Principe d'élaboration des revêtements PVD .....	15
I.2.3 Mécanismes de croissance des films élaborés par PVD.....	17
I.2.3.1 La nucléation.....	17
I.2.3.2 La croissance.....	18
I.2.3.3 L'interface .....	19
I.2.4 Modèles de zone de structure.....	20
I.2.5 Influence des paramètres de dépôt sur les propriétés du film .....	21
I.2.5.1 Taille des grains des revêtements déposés par PVD.....	21
I.2.5.2 Contraintes internes générées dans les revêtements déposés par PVD .....	22
I.2.5.3 Orientations cristallographiques .....	23
I.2.6 Classification des couches minces .....	24
I.2.6.1 Revêtements monolithiques TiN et CrN.....	26
I.2.6.2 Les revêtements nanostructurés multicouches .....	29
<i>I.3 Propriétés des revêtements TiN, CrN et TiN/CrN</i> .....	<i>32</i>
I.3.1 Propriétés mécaniques de TiN et CrN.....	32
I.3.1.1 Influence de la pression partielle du gaz réactif .....	32
I.3.1.2 Effet des paramètres d'élaboration PVD sur l'orientation cristallographique du TiN et CrN.....	35
I.3.2 Comportement tribologique du TiN et CrN.....	38
I.3.3 Propriétés structurales des multicouches TiN/CrN .....	40
I.3.4 Propriétés mécaniques du TiN/CrN.....	41
I.3.5 Comportement tribologique du TiN/CrN.....	42

<b>Chapitre II :Techniques expérimentales</b>	<b>47</b>
<i>II.1 Procédure d'élaboration des dépôts</i>	48
II.1.1 Pulvérisation cathodique magnétron en milieu réactif	48
II.1.2 Description du réacteur de dépôt des revêtements	51
II.1.2.1 Système de pompage	52
II.1.2.2 Enceinte de dépôt	52
II.1.2.3 Armoire de contrôle électrique	54
II.1.3 Substrat, protocole de nettoyage et protocole de dépôt	55
II.1.3.1 Préparation des substrats	55
II.1.3.2 Protocole de dépôt	57
<i>II.2 Méthodes de caractérisation des couches minces</i>	59
II.2.1 Techniques de caractérisations physico-chimiques	59
II.2.1.1 Etude des phases par diffraction des rayons X (DRX)	59
II.2.1.2 Observation des revêtements par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	61
II.2.1.3 Mesures de rugosité par profilométrie optique	64
II.2.2 Techniques de caractérisations mécaniques	66
II.2.2.1 Détermination des contraintes résiduelles (CR)	66
II.2.2.2 Mesure de la dureté par nano-indentation	69
II.2.2.3 Détermination de l'adhérence par test de rayage « scratch test »	73
II.2.2.4 Technique de caractérisation tribologique	75
II.2.2.5 Estimation du taux d'usure	78
<b>Chapitre III : Résultats et discussion de la caractérisation microstructurale des multicouches</b>	<b>79</b>
<i>III.1 Étalonnage de la vitesse de dépôt</i>	80
<i>III.2 Analyses morphologique et structurale des dépôts</i>	82
III.2.1 Détermination de l'épaisseur des revêtements	82
III.2.2 Topographie et profil des dépôts (par profilométrie)	84
III.2.3 Mesure de la rugosité de surface des revêtements par profilométrie	87
<b>Bilan</b>	87
III.2.4 Morphologie de surface et microstructure des revêtements analysées par microscopie électronique à balayage (MEB)	92
III.2.5 Estimation de la taille des grains des revêtements multicouches TiN/CrN	95
<b>Bilan</b>	96
<i>III.3 Analyse chimique par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) et de longueur d'onde (WDS)</i>	98
<b>Bilan</b>	101
<i>III.4 Analyse DRX des revêtements TiN/CrN</i>	102

<b>Chapitre IV : Résultats et discussion de la caractérisation mécanique et tribologiques des multicouches TiN/CrN</b> -----	<b>107</b>
<i>IV.1 Techniques de caractérisations mécaniques</i> -----	<i>108</i>
IV.1.1 Contraintes résiduelles -----	108
IV.1.2 Détermination de la dureté des multicouches TiN/CrN-----	109
IV.1.2.1 Détermination de la dureté des revêtements multicouches TiN/CrN-1-----	109
IV.1.2.2 Détermination de la dureté des revêtements multicouches TiN/CrN-2-----	110
IV.1.2.3 Détermination de la dureté des revêtements multicouches TiN/CrN-3-----	112
<b>Bilan</b> -----	<i>112</i>
IV.1.3 Adhérence des revêtements multicouches TiN/CrN-----	117
IV.1.3.1 Mesure de l'adhérence-----	117
IV.1.3.1.1 Evaluation des valeurs moyennes des résultats expérimentaux $L_{c1}$ , $L_{c2}$ , $L_{c3}$ et $L_{c4}$ -----	117
IV.1.3.1.2 Mesure de la largeur de la trace de rayage correspondant au début de la délamination du revêtement ( $L_{c3}$ ).-----	121
IV.1.3.1.3 Estimation du travail d'adhérence -----	123
<b>Bilan</b> -----	<i>123</i>
IV.1.3.2 Analyse de l'endommagement des revêtements par test de rayage-----	124
<i>IV.2 Caractérisations tribologiques des multicouches TiN/CrN</i> -----	<i>129</i>
IV.2.1 Analyse de l'évolution du coefficient de frottement des différents films -----	129
IV.2.1.1 Influence de la rugosité du substrat sur le coefficient de frottement -----	130
IV.2.1.2 Influence de l'épaisseur des couches sur le coefficient de frottement -----	130
<b>Bilan</b> -----	<i>131</i>
IV.2.2 Analyse de l'endommagement des multicouches TiN/CrN -----	132
<b>Bilan</b> -----	<i>139</i>
IV.2.3 Analyse quantitative de l'usure -----	140
<b>Conclusion générale</b> -----	<b>142</b>
<b>Références Bibliographiques</b> -----	<b>146</b>

## Annexes

- A. Méthodes générales de dépôts de couches minces par procédés physiques.
- B. Modèles de zone de structure.
- C. Modèle de Knotek.
- D. Durcissement superficiel.
- E. Méthodologie de calcul de la dureté et du module d'élasticité selon la modélisation (O&P).
- F. Modèle de fissuration.
- G. Classification des types d'usure selon Stachowiak.

## Valorisation de la thèse

## Liste des figures

### Chapitre I Etat de l'Art

Figure I.1: Contact entre deux solides	6
Figure I.2: Représentation d'une surface (a) ses irrégularités et (b) son profil	8
Figure I.3: Représentation d'une surface polie avec un profil non Gaussien.	8
Figure I.4 : Représentation des efforts sur deux solides en contact et en mouvement	10
Figure I.5: Usure de revêtements	12
Figure I.6: Propriétés du système revêtement/substrat	13
Figure I.7: Description de la géométrie du contact utilisée dans l'analyse O&P	14
Figure I.8: Schéma des concepts d'adhésion et d'adhérence	15
Figure I.9: Techniques de dépôt en phase vapeur a) par voie chimique CVD et b) par voie physique PVD	16
Figure I.10: Schéma du processus de croissance de couches minces	19
Figure I.11: Modèle de zone de structure selon Mahieu	21
Figure I.12: Diffractogramme (DRX) de multicouches de TiN/CrN de différentes périodes élaborées par le procédé de pulvérisation DC magnétron en milieu réactif	24
Figure I.13: Classification des matériaux durs selon leur liaison atomique	25
Figure I.14: Différentes structures de revêtements	25
Figure I.15: Diagrammes d'équilibre du système Ti-N en fonction du pourcentage d'azote.	27
Figure I.16: Diagrammes d'équilibre du système Cr-N, en fonction du pourcentage d'azote.	27
Figure I.17: Réseau cristallin de la phase a) cfc TiN ou CrN et b) hc Cr <sub>2</sub> N.	28
Figure I.18: Diffractogrammes DRX du revêtement multicouche TiN/CrN	311
Figure I.19: Evolution de la dureté des films de TiN en fonction de la stœchiométrie du dépôt	333
Figure I.20: Diffractogramme DRX révélant le changement de phase du Cr-N en fonction du débit de N <sub>2</sub>	34
Figure I.21: Amélioration de la dureté en fonction de a) la taille des grains, b) les contraintes internes	34
Figure I.22: Changement d'orientation du TiN avec l'épaisseur	36
Figure I.23: Diffractogramme DRX des phases Cr-N en fonction du pourcentage d'azote	35
Figure I.24: Variation de la dureté du TiN avec a) le coefficient de texture (111) et b) l'épaisseur du film	37
Figure I.25: Evolution de la dureté, et des contraintes $\sigma$ , en fonction de l'épaisseur,	38
Figure I.26: Comparaison de la rugosité du revêtement de TiN avec celle de son substrat	39

### Chapitre II : Techniques Expérimentales

Figure II.1: Schéma de Principe de la pulvérisation cathodique.	49
Figure II.2: Amorçage de la décharge électrique.	49
Figure II.3: Bombardement ionique de la cible	50
Figure II.4: Cible munie d'un magnétron.	51
Figure II.5: Bâti de pulvérisation DC et RF.	52
Figure II.6: Système de pompage du générateur de pulvérisation a) Pompe primaire mécanique Scroll et b) Pompe secondaire turbo-moléculaire.	52
Figure II.7: Enceinte de dépôt	53
Figure II.8: Armoire de commande associée à l'interface du PLC (Programmable Logic Controller).	54
Figure II.9: Etat de surface du substrat en acier XC48	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure II.10: Zone de dépôt	57
Figure II.11: Représentation des dépôts, a) TiN/CrN-1 (A, B), b) TiN/CrN-2 (C, D) et c) TiN/CrN-3 (E, F).	58
Figure II.12: Schéma de principe de la technique de diffraction des rayons X associé à la condition de Bragg.	59
Figure II.13: a) Diffractomètre (Phillips X'pert)	60
Figure II.14: Micrographies au MEB du revêtement	62

Figure II.15: MEB (Jeol JSM 5900 LV, 10kV), localisé au LaBoMaP du CER de Cluny	62
Figure II.16: Exemples de spectres EDS (5 kV) des multicouches TiN/CrN.	63
Figure II.17: Profilomètre optique (Wyko NT-1100).	65
Figure II.18: Représentations de l'état de surface des revêtements par profilométrie optique.	66
Figure II.19: Déformations de l'ensemble film/substrat en fonction du type de contrainte	67
Figure II.20: Imagerie par profilométrie optique de la surface du revêtement de TiN/CrN-2	68
Figure II.21: Représentation de la déformation des échantillons de silicium simultanément avant et après dépôts : a) TiN/CrN-1 et b) TiN/CrN-2	70
Figure II.22: Plate-forme de nanoindentation (couplée à l'AFM) (Nano-Indenter CSM) du centre de développement des Technologies Avancées (CDTA)	70
Figure II.23: Représentation schématique d'une courbe de nanoindentation a) charges en fonction des profondeurs et b) énergies fournies.	71
Figure II.24: Schéma représentatif du comportement de la surface du matériau lors d'une indentation.	71
Figure II.25: Représentation de la colonne d'indentation avec, a) l'échantillon face au poinçon et b) le schéma de positionnement de l'échantillon face à la caméra CCD.	72
Figure II.26: Observation d'une empreinte de nanoindentation réalisée à l'AFM avec une pointe Berkovich	72
Figure II.27: Scratch Tester (Millenium 200 au CER Art et Métiers Paris Tech de Lille).	74
Figure II.28: Courbe typique obtenue après le test de rayage des multicouches de TiN/CrN	74
Figure II.29: Micrographie de l'endommagement d'un film de TiN/CrN.	75
Figure II.30: Tribomètre rotatif continu (TriboX-CSM Instruments du LaBoMaP de Cluny).	75
Figure II.31: Tribomètre rotatif pion sur disque et schéma de principe	76
Figure II.32: Courbe de frottement du TiN/CrN-F.	77
Figure II.33: Schéma explicatif du calcul du volume d'usure	78

### **Chapitre III : Résultats et discussion de la caractérisation microstructurale des multicouches TiN/CrN**

Figure III.1: Estimation de la vitesse de dépôt des monocouches TiN et $Cr_xN_y$	81
Figure III.2: Profil d'épaisseur du dépôt TiN/CrN-1 sur Si, obtenu par profilométrie.	82
Figure III.3: Mesure de l'épaisseur des revêtements multicouches sur micrographie MEB	83
Figure III.4: Topographies et profil de surface, analysés par profilométrie, des revêtements TiN/CrN-1	84
Figure III.5: Topographies et profil de surface, analysés par profilométrie, des revêtements TiN/CrN-2	85
Figure III.6: Topographies et profil de surface, analysés par profilométrie, des revêtements TiN/CrN-3 :	86
Figure III.7: Etat de surface des revêtements multicouches TiN/CrN-1, TiN/CrN-2 et TiN/CrN-3 déposés sur substrat de Si.	87
Figure III.8: Etat de surface des revêtements multicouches TiN/CrN-A	88
Figure III.9: Etat de surface des revêtements multicouches TiN/CrN-B	88
Figure III.10: Etat de surface des revêtements multicouches TiN/CrN-C	89
Figure III.11: Etat de surface des revêtements multicouches TiN/CrN-D	89
Figure III.12: Etat de surface des revêtements multicouches TiN/CrN-E	90
Figure III.13: Etat de surface des revêtements multicouches TiN/CrN-F	90
Figure III.14: Micrographies au MEB du film TiN/CrN-1, a) en coupe transversale et b) la morphologie de surface	92
Figure III.15: Micrographies au MEB du film TiN/CrN-2, a) en coupe transversale et b) la morphologie de surface	93
Figure III.16: Micrographies au MEB du film TiN/CrN-3 a) en coupe transversale et b) la morphologie de surface.	94
Figure III.17: Estimation de la taille des grains des multicouches TiN/CrN-1, TiN/CrN-2 et TiN/CrN-3	95
Figure III.18: Modèle de croissance des couches de CrN par pulvérisation magnétron adopté par Nouveau	96
Figure III.19: Exemple de spectre EDS (5 kV) du TiN/CrN-1	99
Figure III.20: Exemple de spectre EDS (15 kV) du TiN/CrN-2	100

Figure III.21: Exemple de spectre EDS (15 kV) du TiN/CrN-3	101
Figure III.22: Histogrammes des ratios Ti/Me et N/Me représentatifs de la stœchiométrie des phases Ti-N et Cr-N dans les multicouches TiN/CrN.	101
Figure III.23: Diffractogrammes de rayon X des multicouches élaborées	103
Figure III.24: Diffraction rayon X des multicouches TiN/CrN déposées sur des substrats en acier	105

#### **Chapitre IV : Résultats et discussion des caractérisations mécaniques et tribologiques des multicouches TiN/CrN**

Figure IV.1: a) Courbes « charge-décharge » du revêtement TiN/CrN-A et b) évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation	110
Figure IV.2: a) Courbes « charge-décharge » du revêtement TiN/CrN-B et b) évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation	110
Figure IV.3: a) Courbes « charge-décharge » du revêtement TiN/CrN-C et b) évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation	111
Figure IV.4: a) Courbes « charge-décharge » du revêtement TiN/CrN-D et b) évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation, pour $F_N = 10$ et $15$ mN.	111
Figure IV.5: a) Courbes « charge-décharge » du revêtement TiN/CrN-E et b) évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation	112
Figure IV.6: a) Courbes « charge-décharge » du revêtement TiN/CrN-F et b) évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation	112
Figure IV.7: Courbes « charge-décharge » des valeurs moyennes d'indentation des multicouches TiN/CrN.	113
Figure IV.8: Évolutions de la dureté, du module d'élasticité et du ratio $H^3/E^*2$ dans TiN/CrN	114
Figure IV.9: Micrographies des pistes de rayage des revêtements TiN/CrN	118
Figure IV.10: Evolution de la charge critique $L_c$ pour le revêtement TiN/CrN-1	119
Figure IV.11: Evolution de la charge critique $L_c$ pour le revêtement TiN/CrN-2	119
Figure IV.12: Evolution de la charge critique $L_c$ pour le revêtement TiN/CrN-3, TiN/CrN-F.	119
Figure IV.13: Représentation des charges critiques des multicouches TiN/CrN	120
Figure IV.14: Représentation micrographique des traces de rayage TiN/CrN-A	121
Figure IV.15: Représentation micrographique des traces de rayage TiN/CrN-B	121
Figure IV.16: Représentation micrographique des traces de rayage TiN/CrN-C	122
Figure IV.17: Représentation micrographique des traces de rayage TiN/CrN-D	122
Figure IV.18: Représentation micrographique des traces de rayage TiN/CrN- F.	122
Figure IV.19: Evolution du travail d'adhérence avec la dureté des revêtements multicouches TiN/CrN.	123
Figure IV.20: Profil d'endommagement après test de rayage proposé par Burnett et Rickerby	125
Figure IV.21: Micrographies de l'endommagement au test de rayage des revêtements multicouches TiN/CrN	126
Figure IV.22: a) Micrographies des pistes de rayages et évolutions des paramètres du test	126
Figure IV.23 : Micrographies de l'endommagement au test de rayage (fin de piste)	128
Figure IV.24: Evolution du coefficient de frottement avec la rugosité du substrat pour TiN/CrN-3	130
Figure IV.25: Evolution du coefficient de frottement avec la variation des épaisseurs des couches	130
Figure IV.26: Profil d'usure en 2D et 3D du frotteur statique de l'échantillon TiN/CrN-A <sub>1</sub>	133
Figure IV.27: Micrographies au MEB des pistes d'usure des revêtements multicouches TiN/CrN-B	<b>Erreur !</b>
<b>Signet non défini.</b>	
Figure IV.28: Analyse EDS du revêtement TiN/CrN-B	135
Figure IV.29: Cartographie des éléments chimiques du revêtement TiN/CrN-A.	135
Figure IV.30: Cartographie des éléments chimiques du revêtement TiN/CrN-B	135
Figure IV.31: Analyse EDS du revêtement TiN/CrN-D	136
Figure IV.32: Analyse EDS du revêtement TiN/CrN-C	136
Figure IV.33: Cartographie des éléments chimiques du revêtement TiN/CrN-D	136
Figure IV.34: Analyse EDS du revêtement TiN/CrN-E	137
Figure IV.35: Analyse EDS du revêtement TiN/CrN-F	137

Figure IV.36: Topographie de surface et profil d'usure du TiN/CrN-E et TiN/CrN-F .	- <b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure IV.37: Cartographie des éléments chimiques du revêtement TiN/CrN-E	----- 138
Figure IV.38: Cartographie des éléments chimiques du revêtement TiN/CrN-F	----- 138
Figure IV.39: Profils des pistes d'usures des revêtements a) TiN/CrN-A et b) TiN/CrN-B	----- <b>Erreur ! Signet non défini.</b>
Figure IV.40: Evolution du taux d'usure et du coefficient de frottement	----- 141

### *Liste des figures en Annexe*

Figure A.1 : Principe d'une installation CVD et étapes d'une opération de CVD activée thermiquement.
Figure A.2: Schéma de principe de l'évaporation.
Figure A.3: a) Evaporation par effet Joule. b) Evaporation par bombardement électronique (filament).
Figure A.4: Schéma PLD et principe de l'évaporation sous laser pulsé PLD.
Figure A.5: Schéma d'une installation PVD d'évaporation par arc.
Figure A.6: Schéma d'un bâti de dépôt RF à couplage capacitif.
Figure A.7: Schéma de principe de la pulvérisation triode.
Figure B.1: Modèle morphologique de Thornton.
Figure B.2: Modèle morphologique d'Anders.
Figure C.1: Modèle de Knotek.
Figure D.1: Evolution de la dureté en fonction de la taille de grain.
Figure D.2: Evolution de la dureté Vickers d'un superréseau TiN/VN en fonction de la période.
Figure D.3: Evolution de la dureté d'un superréseau TiN/CrN élaboré par pulvérisation cathodique magnétron. Mise en évidence de l'effet de texture.
Figure D.4: Evolution des contraintes internes dans les interfaces des multicouches TiN/CrN.
Figure F.1: Modèles de fissuration pour un dépôt de TiN monocouche (a-d) et un dépôt multicouche (e-h).

## *Liste des tableaux*

### **Chapitre I : Etat de l'Art**

Tableau I.1: Représentation de l'énergie dissipée dans un système tribologique (Barrau, 2004) -----	7
Tableau I.2: Les principales caractéristiques cristallographiques (et thermiques) du TiN, CrN et Cr <sub>2</sub> N-----	29

### **Chapitre II : Techniques Expérimentales**

Tableau II.1 : Composition chimique en pourcentage massique du substrat XC48 (à titre indicatif).-----	55
Tableau II.2: Caractéristiques du frotteur et de l'environnement des tests tribologiques. -----	766
Tableau II.3 : Paramètres d'essais appliqués au tribomètre rotatif.-----	76

### **Chapitre III : Résultats et discussion de la caractérisation microstructurale des multicouches TiN/CrN**

Tableau III.1: Conditions de dépôt-----	82
Tableau III.2 : Taille des colonnes et paramètres de rugosité des revêtements multicouches. -----	96
Tableau III.3: Teneurs moyennes des éléments chimiques identifiés dans TiN/CrN-1-----	99
Tableau III.4: Teneurs moyennes des éléments chimiques identifiés dans TiN/CrN-2.-----	100
Tableau III.5: Teneurs moyennes des éléments chimiques identifiés dans TiN/CrN-3 -----	101

### **Chapitre IV : Résultats et discussion des caractérisations mécaniques et tribologiques des multicouches TiN/CrN**

Tableau IV.1: Rayons de courbure obtenus et contraintes générées dans les multicouches.-----	108
Tableau IV.2 : Caractéristiques mécaniques H, E* et ratio $H^3/E^{*2}$ des revêtements multicouches TiN/CrN (Valeurs moyennes déterminées pour les mêmes conditions d'essai: $F_N = 10$ mN, vitesse de charge- décharge 20 mN/min.-----	114
Tableau IV.3: Valeurs moyennes des charges critiques $L_c$ des multicouches TiN/CrN, à l'issue de l'analyse quantitative du test de rayage.-----	120
Tableau IV.4 : Taux d'usure des revêtements multicouches TiN/CrN.-----	141

# **Introduction**

## **Introduction**

De nos jours, avec l'évolution technologique de plus en plus contraignante, une perte d'énergie importante est attribuée, chaque année, au comportement des pièces mécaniques sollicitées en *frottement*. Naturellement ceci a un impact négatif à la fois sur le plan économique et environnemental. Dans une perspective d'amélioration des performances des surfaces des pièces mécaniques soumises aux sollicitations agressives du frottement, tant sur leurs caractéristiques mécaniques que sur leur résistance à l'usure, des investigations ont été menées par des chercheurs, depuis de nombreuses années, et continuent de foisonner, dans le domaine des *revêtements durs*.

Les études dédiées au développement des méthodes de dépôt, et tout particulièrement ceux des PVD (Dépôts Physique en phase vapeur), montrent que les revêtements multicouches nanostructurés offrent de très bonnes solutions. Un autre champ d'études, plus vaste, est consacré à la combinaison des propriétés recherchées issues de différents matériaux qui les possèdent. Les revêtements ainsi obtenus sont constitués de monocouches avec un apport particulier, d'une ou plusieurs caractéristiques, favorisant la résistance, qu'elle soit mécanique, chimique ou autre. Toutefois, la combinaison de ces matériaux en revêtement multicouche n'offre pas, nécessairement ou automatiquement, une possibilité d'améliorer les caractéristiques des matériaux qui les constituent. Par ailleurs, les caractéristiques des couches déposées sont fortement dépendantes des paramètres de dépôt, et l'ajustement de ces paramètres permet d'améliorer leurs performances. En effet, ce type de couches, de meilleure qualité, implique une maîtrise de l'effet de variation des paramètres de dépôt. C'est pour cette raison, que de nombreux travaux de recherche ne cessent d'être menés afin d'établir de manière très claire, les corrélations entre le comportement tribologique des revêtements multicouches et leurs caractéristiques physico-chimiques.

Notons que, les multicouches sont préparées par une variété de procédés de dépôt PVD. Toutefois, la pulvérisation cathodique magnétron représente la technique la plus utilisée, du fait qu'elle soit, d'une part plus simple à mettre en œuvre et d'autre part, bien appréciée à la fois pour ce qu'elle offre comme efficacité de dépôt et pour son adaptabilité industrielle.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes situés, et avons orienté notre choix pour des revêtements multicouches à base de TiN et CrN. En effet, ce type de revêtement constitue

un système technologiquement important et d'actualité, qui offre une amélioration considérable des propriétés tribomécaniques (dureté  $> 40 \text{ GPa}$ ) comparativement aux traditionnelles monocouches. L'amélioration des propriétés dans ces multicouches réside dans leur mode de croissance, qui est avant tout, très sensible non seulement au procédé de dépôt utilisé, mais aussi à la modulation ( $A$ ) des monocouches et à la rugosité du substrat. Il en découle que, la structure ainsi que les contraintes internes qui règnent dans les interfaces constituent le maître mot qui va gérer le comportement mécanique des revêtements (dureté et adhésion) et par surcroît, son comportement tribologique et sa résistance à l'usure.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes principalement intéressés à étudier l'influence de la variation des épaisseurs des couches TiN et CrN sur le comportement mécanique, et donc tribologique du revêtement. Nous signalons que nous avons procédé à des revêtements multicouches déposés sur deux substrats en acier XC48 de rugosités différentes, tout en utilisant la technique de pulvérisation cathodique *DC* magnétron. Le but essentiel escompté pour ce type de composition étant l'amélioration des propriétés tribologiques des films.

Quatre chapitres structurent ce manuscrit:

Dans un premier chapitre, nous décrirons le contexte de l'étude en présentant quelques concepts nécessaires à la compréhension des travaux de notre étude. Nous présenterons d'abord, les couches minces étudiées : les couches de TiN et de CrN déposées par des méthodes PVD. Nous effectuerons ensuite une brève revue bibliographique sur l'évolution qu'ont connue ces dernières années, les revêtements obtenus par PVD. Même si les différents travaux réalisés jusqu'à ce jour ont effectivement permis de faire avancer la recherche à un niveau poussé, néanmoins, la controverse de certaines observations nous mène à penser que les corrélations ne sont pas encore clairement définies ; à notre humble avis, il reste beaucoup de points d'ombre à éclaircir.

Dans le second chapitre, les techniques expérimentales utilisées sont présentées, à savoir, les systèmes d'élaboration et les techniques de caractérisation physico-chimiques, mécaniques et tribologiques. Une revue technique du matériel utilisé, ainsi que des explications du protocole de préparation, d'élaboration et de caractérisation des revêtements élaborés seront exposées, pour ne laisser place qu'à l'interprétation des résultats dans les chapitres qui vont suivre.

Le troisième chapitre, pour sa part, fera état des caractérisations structurale et topographique des revêtements. Cette analyse approfondie apportée, de la structure des films avec les mesures de rugosité de surface par profilométrie et l'estimation de la taille des grains formant la structure, s'est avérée nécessaire pour mieux intégrer les propriétés tribomécaniques des revêtements.

Enfin, le quatrième chapitre fera suite aux caractérisations structurales pour faire état des caractérisations tribomécaniques des multicouches. Les analyses des comportements mécanique et tribologique permettront d'aboutir à une meilleure compréhension des relations régissant le comportement des revêtements.

Une conclusion générale fera le point sur l'ensemble de ce travail et dégagera les perspectives ouvertes par cette étude.

# **Chapitre I**

## **Etat de l'Art**

L'étude de l'apport des couches minces déposées par PVD (Physical Vapor Deposition) pour la réduction des pertes d'énergie par frottement à l'interface en contact « sec » d'un système tribologique, impose l'étude des interactions entre les surfaces solides en mouvement relatif. Ceci implique un domaine de recherche qui regroupe un ensemble de sciences du frottement : Contact des surfaces, Frottement et Usure. Notons que pour mieux comprendre les phénomènes à l'interface, il faut nécessairement évaluer les paramètres qui influencent la capacité portante du contact. Ainsi l'analyse des modes de dégradation du dépôt lors de tests tribologiques passe impérativement par une étude au préalable pour définir les relations liant les paramètres de dépôt à la structure morphologique de la couche mince obtenue, qui est elle-même liée directement aux comportements physico-chimique et tribologique de la couche mince. Pour souligner l'importance de la tribologie, il faut noter que dans les pays développés, les pertes par frottement et usure représentent entre 3,5 et 4 % du PIB<sup>1</sup> et qu'en outre, selon une étude récente du CETIM, 80 % des avaries des pièces mécaniques commencent en surface (Frêne J., 2018) ; d'où l'intérêt actuel porté aux surfaces.

Holmbeg et al. (Holmberg K., 2012.) ont également montré, à travers leur étude, que dans une voiture moyenne les pertes par frottement représentaient 43% de l'énergie mécanique fournie par le moteur. On comprend aisément l'intérêt que présente la maîtrise des frottements aussi bien pour les aspects économiques qu'environnementaux. Il est donc utile de pouvoir proposer des solutions permettant de limiter le frottement et ses conséquences.

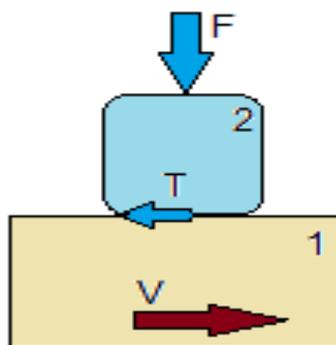
Dans ce chapitre, on commencera par définir quelques notions tribologiques utiles pour la compréhension de la suite de cette étude, puis on poursuivra avec un état de l'art sur l'évolution des couches minces qu'a connu le domaine de la recherche scientifique.

## **I.1 Système tribologique**

Lorsque deux solides 1 et 2 sont mis en contact sous l'action d'une force normale  $F$  (charge), une force tangentielle  $T$  (frottement) apparaît et s'oppose au déplacement relatif (avec la vitesse  $V$ ) des deux solides (cf. Figure I.1).

---

<sup>1</sup> Le produit intérieur brut (PIB) mesure la valeur de tous les biens et services produits dans un pays sur une année.



**Figure I.1: Contact entre deux solides 1 et 2.**

Un système tribologique se définit comme un système mécanique, formé de deux matériaux antagonistes en contact, et animés de mouvements relatifs. Les deux solides évoluent dans un milieu ambiant et peuvent être séparés par un film intercalaire appelé troisième corps (Barrau, 2004; Fillot, 2004; Brunetière, 2016; Senhadji, 2018). Ce système a été introduit pour la première fois dans les années 70 par Maurice Godet (Godet, 1984)

Sur le plan tribologique, le troisième corps est un opérateur qui transmet la charge (ou portance) d'un premier corps sur le second, et accommode en s'écoulant (débit) d'une façon dissipative (frottement) l'essentiel de la différence de vitesse entre les deux corps. Le troisième corps permet de réunir, dans une même approche, les théories de la lubrification, du frottement et de l'usure (Zambéli G., 1998; Fillot, 2004; Senhadji, 2018).

Le système tribologique évolue en fonction de paramètres prédominants, les matériaux des antagonistes, la micro-géométrie, la cinématique du contact, la charge et l'environnement.

Les paramètres environnementaux (milieu, présence de lubrifiant, vibrations,...) ainsi que les paramètres de fonctionnement d'un système (mouvement, vitesse, charge, distance parcourue,...) agissent sur les paramètres des matériaux (propriétés physico-chimiques, mécaniques, thermiques, de surface) constituant le système, pour ensuite engendrer des paramètres tribologiques (coefficient de frottement, usure, débris d'usure) qui sont alors spécifiques à ce système. Un tel frottement génère à l'interface du système des phénomènes dissipatifs d'énergie qui conditionnent les échauffements à l'interface, et qui modifient la micro et la macro-géométrie du contact, et induisent ainsi des dégradations par usure conduisant à la détérioration du système (cf. Tableau I.1)

**Tableau I.1: Représentation de l'énergie dissipée dans un système tribologique (Barrau, 2004)**

<i>Energie dissipée</i>	<i>Mode de dissipation</i>
Energie de déformation	Déformation élastique et plastique
Energie de rupture	Fissuration, formation de débris, arrachement, écaillage
Energie thermique	Echauffement, écoulement de chaleur, transfert par conduction
Energie chimique	Adhésion, oxydation
Energie acoustique	Vibrations, bruits
Energie électrique	Electrisation, accumulation de charge, potentiel électrochimique
Energie lumineuse	Etincelles, rayonnement, photoémission

Avant de réaliser toute étude d'un système tribologique, il est indispensable de commencer par une caractérisation des surfaces solides. En effet, c'est au niveau des surfaces que vont s'initier tous les phénomènes physiques mis en jeu lors du frottement. Bowden et Tabor (Tabor D., 1950) furent les premiers à émettre des idées claires sur l'étude des surfaces grâce aux concepts de la physique des surfaces.

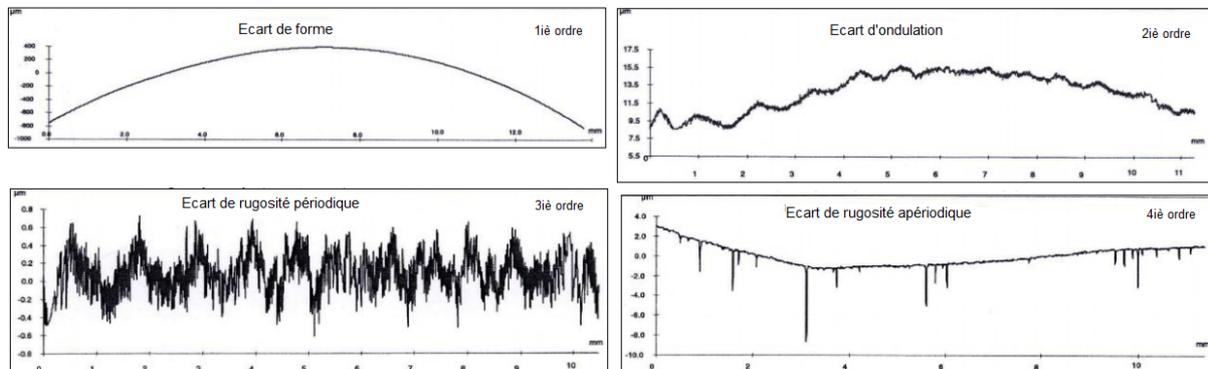
### **I.1.1 Notion de surface**

Les solides (métalliques) présentent généralement des propriétés physiques différentes en surface et au cœur du matériau. Effectivement, la surface d'un solide correspond à une discontinuité dans l'aménagement périodique de ses atomes, et constitue une caractéristique géométrique de grande importance. La notion de surface est alors définie non seulement par l'ensemble des propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux en présence, mais aussi par les caractéristiques géométriques du contact. En effet, la rugosité joue un rôle essentiel puisqu'elle détermine l'aire effective de contact et donc la distribution des pressions superficielles.

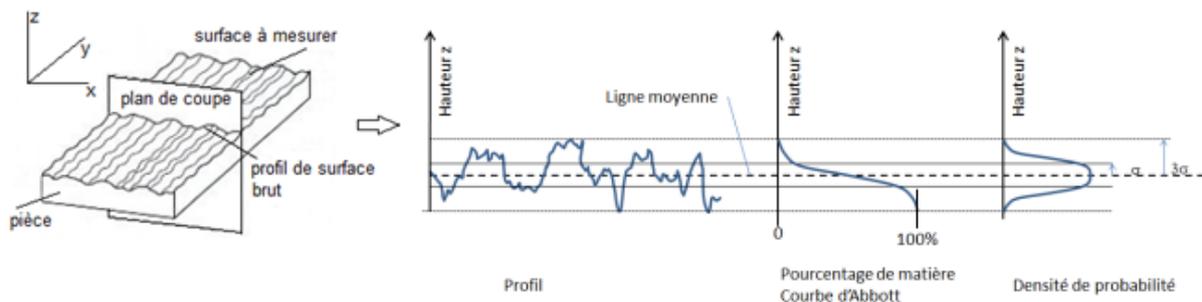
#### **I.1.1.1 Caractérisation géométrique des surfaces réelles**

Quel que soit le moyen de mise en œuvre utilisé, les surfaces présentent des écarts géométriques par rapport à leur forme théorique, et ces défauts jouent un rôle primordial en tribologie. Les défauts possibles d'une surface peuvent être subdivisés en trois catégories, en fonction de leurs longueurs d'onde  $L$  (Brunetière, 2016), des défauts de forme, des ondulations et des rugosités, qu'elles soient périodiques ou non périodiques comme le montre la Figure I.2 (a).

La Figure I.2 (b) présente un exemple de profil de surface. L'échelle verticale est amplifiée par rapport à l'échelle horizontale afin que les rugosités puissent être discernées. Le profil obtenu est le profil brut, résultant de l'intersection d'une surface et d'un plan spécifié.



(a)<sup>2</sup>



(b)

Figure I.2: Représentation d'une surface (a) ses irrégularités, (b) son profil (Brunetière, 2016)

En général, la surface polie ne peut pas être considérée comme Gaussienne. En effet, le polissage élimine les pics de la surface sans affecter les vallées. La distribution n'est alors plus symétrique (cf. Figure I.3). Dans notre étude, les surfaces des substrats utilisés ont subi un polissage avant le dépôt. Celles-ci ne peuvent alors pas être considérées comme Gaussiennes.

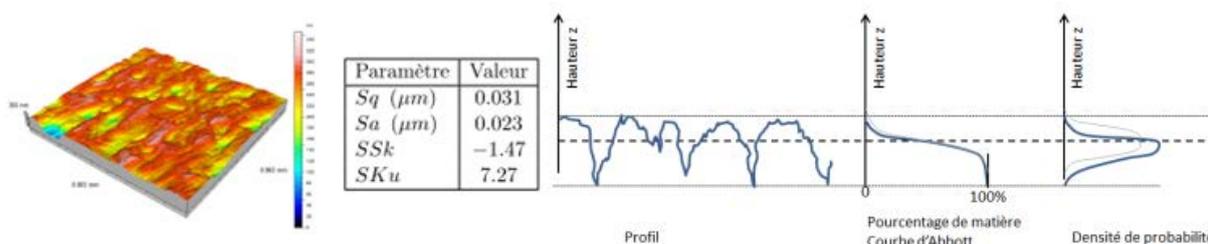


Figure I.3: Représentation d'une surface polie avec un profil non gaussien (Brunetière, 2016).

### I.1.1.2 Contact solide

Dans un système tribologique, les solides sont en contact selon une somme d'aires réelles élémentaires. Dans le cas d'un glissement, les zones de contact réelles sont ainsi sans cesse renouvelées, et le rapport aire apparente sur aire réelle peut alors varier, de façon significative, avec les paramètres de fonctionnement. Archard (Archard, 1953) fût l'un des premiers à s'intéresser à la variation de l'aire réelle de contact en fonction du mode de déformation élastique des aspérités, et en a établi un modèle qui relie à la fois la vitesse d'usure, la vitesse de glissement et les caractéristiques mécaniques des corps en contact. La loi qu'il a introduit est encore utilisée jusqu'à présent dans l'ensemble des recherches, bien qu'elle fût suivie par de nombreux modèles élaborés à l'issue d'études de recherche réalisées dans le domaine élasto-plastique. En effet, Greenwood et Williamson (Greenwood J.A., 1966) ont proposé une description simplifiée du contact surfacique, avec un modèle qui a l'avantage de mener à des relations analytiques très faciles à manipuler et à exploiter. Plus récemment, Robbe-Valloire et al. (Robbe-Valloire F., 2001) ont publié un modèle intégrant non seulement les déformations élastiques et élasto-plastiques, mais aussi des déformations totalement plastiques des aspérités.

### I.1.2 Le coefficient de frottement

La force de frottement  $T$  engendrée dans un contact glissant (avec une vitesse  $V$ ) soumis à une charge normale  $N$  génère un coefficient de frottement ( $\mu$ ) (cf. Figure I.4). En effet, la première définition du coefficient de frottement, se rapprochant de sa forme actuelle, fût donnée par le modèle établi dans le domaine élastique par Coulomb en 1785 (Coulomb, 1785) :

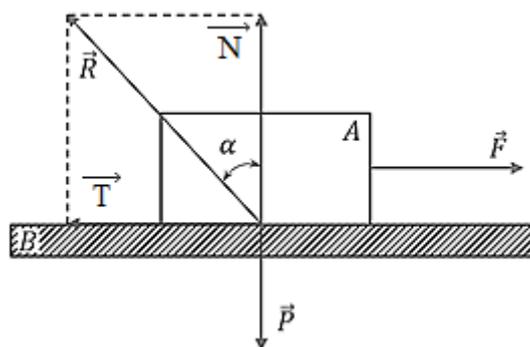
$$\mu = \frac{|T|}{|N|} \quad (1.1)$$

Le coefficient de frottement  $\mu$  n'est pas une propriété du matériau mais de l'ensemble du système tribologique.

Lors du frottement dynamique, une puissance est dissipée, son expression est donnée comme suit :

$$P = T.V = \mu.N.V \quad (1.2)$$

Le frottement dynamique fait intervenir des phénomènes dissipatifs, et n'est donc pas dû à des déformations élastiques ou à des phénomènes réversibles (Brunetière, 2016).



**Figure I.4 : Représentation des efforts sur deux solides en contact et en mouvement**

De nombreux auteurs ont émis des hypothèses concernant le coefficient de frottement (Mazuyer, 1989; Vera E.E., 2011). La loi de Tabor (Tabord, 1987) traduit sous une autre forme les hypothèses formulées par Coulomb, et formule le coefficient de frottement par la somme de trois composantes (cf. équation 1.3) : une composante abrasive due au labourage de la surface par des aspérités plus dures, une composante due à l'adhésion, et une composante due au cisaillement des films constituant l'interface en glissement. Chacune de ces composantes concerne la surface réelle de contact, et est déterminée par les conditions de glissement : la vitesse relative entre les surfaces frottantes, la rugosité des surfaces qui gouverne l'aire réelle de contact, le régime de déformation plastique ou élastique des aspérités, et la pression supportée par l'interface. Ces composantes peuvent se produire simultanément ou séquentiellement, l'additivité des contributions reste une hypothèse simplificatrice fréquemment utilisée pour la mise en équation du coefficient de frottement (Mazuyer, 1989).

$$\mu = \mu_{adh} + \mu_{abr} + \alpha \quad (1.3)$$

Où

- $\mu_{adh}$  : décrit la contribution de l'adhésion en frottement, la force adhésive correspondante est proportionnelle à l'aire de contact,
- $\mu_{abr}$  : est un terme relié au processus d'abrasion des surfaces frottantes par les aspérités ou des particules d'usure,
- $\alpha$  : correspond au cisaillement du film interfacial, et dépend du rapport de l'épaisseur du film sur sa longueur cisailée. La force tangentielle associée à cette composante augmente avec la pression de contact.

Le coefficient de frottement est révélateur de l'intensité de l'interaction entre les deux corps. En général, une interaction forte entraîne systématiquement un échauffement accompagné d'une modification et d'une détérioration de l'état de surface d'au moins un des

deux corps. Ceci entraîne une augmentation de l'usure et la défaillance de l'interface des deux corps.

### **I.1.3 Dégradation des surfaces**

L'usure est un ensemble complexe de phénomènes, amenant une émission de débris avec une perte de masse, de côtes et de formes, et s'accompagnant de transformations physiques et chimiques des surfaces (Barrau, 2004; Fillot, 2004). La plupart du temps, l'usure globale d'un mécanisme est due à plusieurs processus qui agissent simultanément. Dans les premiers instants du frottement (rodage), ce sont les écrans superficiels qui subissent l'ensemble des mécanismes inhérents au frottement (effets thermiques, mécaniques ou chimiques). Ensuite, ces mécanismes se relaient en fonction des multiples conditions présentes.

Une classification des types d'usure a été donnée par Stachowiak et al. (Stachowiak G.W., 1993), où on distingue l'usure due à l'action d'une particule sur la surface d'un solide (usure par abrasion, érosion ou cavitation), l'usure due au passage répété d'un solide sur une surface (usure par fatigue), et l'usure due aux forces d'attraction entre les atomes de deux surfaces (usure adhésive). Viennent ensuite des types d'usure plus spécifiques, comme l'usure corrosive et l'usure par petits débattements (fretting). Meng et Ludema (Meng H.C., 1995) quant à eux, citent plus d'une centaine de lois d'usure, dont une grande partie est basée sur la loi d'Archard, qui relie la vitesse d'usure, la vitesse de glissement et les caractéristiques mécaniques des corps en contact.

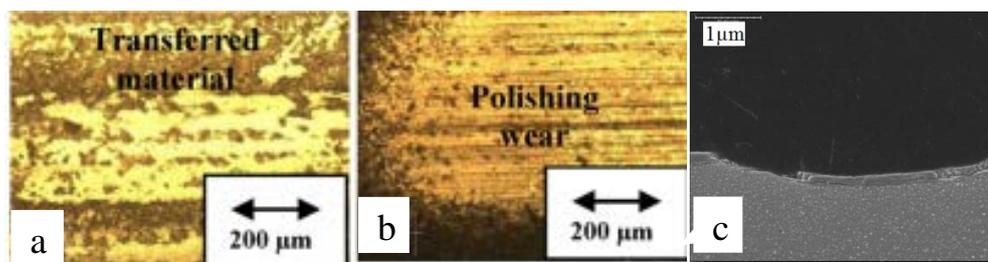
Nous nous limitons dans cette étude aux principaux mécanismes qui sont l'adhésion, l'abrasion et la fatigue.

L'usure adhésive (Figure I.5.a) : la rupture des liaisons adhésives développées entre les surfaces mises en contact nécessite d'exercer une contrainte de cisaillement ( $\tau$ ), à l'origine du frottement. Ces ruptures sont caractérisées par des arrachements de matière sur les surfaces. Les particules d'usure arrachées du matériau le plus tendre vont adhérer sur le matériau antagoniste. Le matériau le plus tendre va donc se retrouver à frotter contre lui-même. D'autre part, la topographie des surfaces et donc les pressions de contact vont changer.

L'usure abrasive (Figure I.5.b) : un solide rigide vient indenter et labourer un matériau qui se déforme plastiquement. Le solide rigide peut être une particule dure qui s'est introduite

dans le contact, (abrasion à trois corps). Le solide rigide peut être aussi un des deux protagonistes du contact (aspérité), et on parle alors d'abrasion à deux corps.

L'usure par fatigue (Figure I.5.c) : caractérisée essentiellement par les phénomènes d'écaillage et de délamination des films, elle est due à la formation de fissures en sous-surface dans les matériaux des premiers corps, sous l'effet de gradient de contraintes cycliques.



**Figure I.5: Usure de revêtements a) CrN par adhésion, b) WC/C par abrasion (Vera E.E., 2011) et c) TiN par fatigue (Mendibide, 2003)**

Réduire le coefficient de frottement permet d'une part, d'augmenter la durée de service des composants soumis aux contraintes mécaniques et d'autre part, de réduire la dissipation d'énergie. C'est un axe d'études scientifiques aux enjeux industriels importants.

## I.2 Amélioration de la résistance des surfaces par revêtement

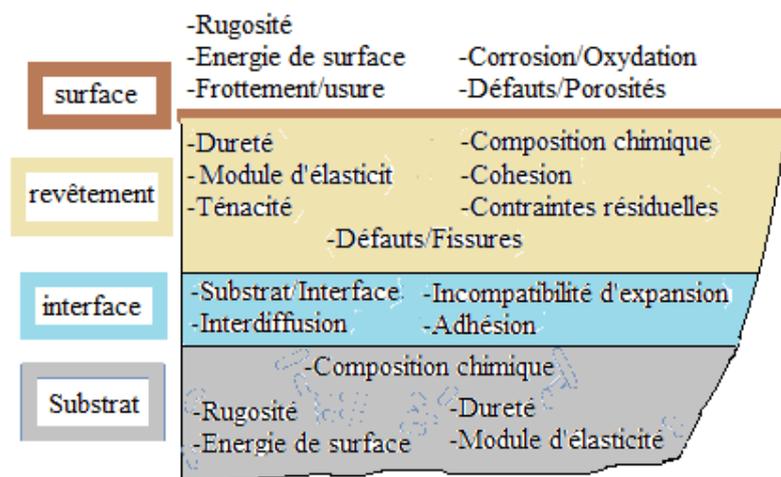
Pour améliorer les performances ainsi que la tenue d'une surface, on est amené à chercher à modifier soit sa dureté en surface, son énergie de surface ou sa résistance à la corrosion. Une des techniques fondamentales pour atteindre cet objectif est le revêtement.

Le choix d'un type de revêtement doit se faire de manière à satisfaire les conditions de service du système, et à répondre au mieux aux impératifs techniques (résistance aux frottements, à l'usure, à la corrosion et aux propriétés particulières au système). Les métaux de transition semblent offrir une bonne alternative.

Le choix du procédé de mise en œuvre est dicté par des conditions d'exploitation industrielles (principalement le coût et la productivité) (Guillais J.C., 1989). Effectivement le facteur économique est primordial, et le gain engendré par le revêtement en termes d'usure doit être suffisant pour justifier son emploi par rapport à la pièce non revêtue. En ce sens, les techniques de dépôt en phase vapeur (PVD) (cf. Annexe A) se sont développées de manière significative, et elles représentent un fort potentiel pour l'amélioration des performances tribologiques.

## I.2.1 Propriétés de surface d'un revêtement

Un matériau (ou pièce mécanique) revêtu par une couche mince forme un système Revêtement/Substrat, et est composé du substrat sur lequel est déposé un film mince qui bordera le contact lors du fonctionnement du système mécanique. Ce matériau doit répondre aux sollicitations tribologiques, et doit impérativement avoir de bonnes propriétés mécaniques et tribologiques comme indiqué sur la Figure I.6.



*Figure I.6: Propriétés du système revêtement/substrat, nécessaires à la détermination de ses performances lors d'applications technologiques*

Ceci étant dit, il serait intéressant de connaître quelques propriétés du revêtement. Dans ce qui suit, quelques propriétés de surfaces sont présentées qui jouent un rôle fondamental en tribologie.

### I.2.1.1 Dureté de surface

En métallurgie, la dureté ( $H$ ) est définie comme la résistance à la déformation plastique d'un corps. Elle caractérise la capacité d'un matériau (et donc sa surface) à résister à la pénétration. Elle est généralement mesurée en appliquant un effort au moyen d'un poinçon (plus dur que le matériau à tester) de façon à laisser une empreinte sur la surface (cf. Figure. I.7). La dureté est déterminée à partir de la profondeur ou de la largeur de l'empreinte laissée par un indenteur, deux grandeurs caractéristiques de la surface de l'empreinte. La taille de l'empreinte laissée est inversement proportionnelle à la dureté. Les techniques normalisées se différencient selon la forme de l'indenteur et la méthode de mesure.

Pour les couches minces, l'essai de dureté se situe à l'échelle micrométrique, voir nanométrique. Le critère général de mesure de la dureté d'un revêtement, pour que l'influence du substrat soit négligeable, est que la profondeur de pénétration ne soit pas supérieure à 10% (règle de Buckel (Büchel H., 1953)) de l'épaisseur de la couche mince que l'on souhaite caractériser. Dans notre étude, nous avons choisi de définir une zone de profondeur d'indentation comprise entre 7 et 9% de l'épaisseur du revêtement, pour s'affranchir de l'effet du substrat et de celui de l'aspérité. Une seconde propriété mécanique, le module d'élasticité ( $E$ ), essentielle à l'analyse du comportement des revêtements est systématiquement calculée à l'issue des tests de nanoindentation.

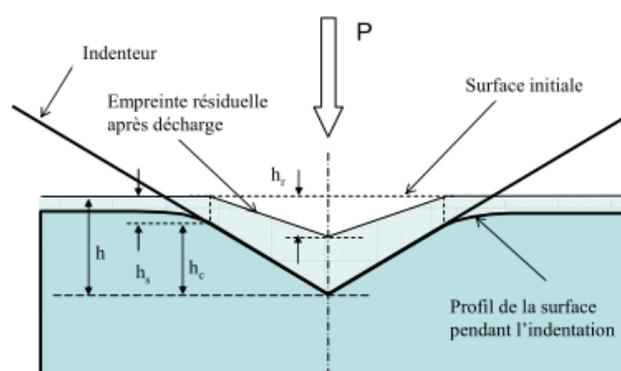


Figure 1.7: Description de la géométrie du contact utilisée dans l'analyse O&P (Roy, 2008)

### I.2.1.2 Ténacité

La ténacité est l'aptitude d'un matériau à absorber de l'énergie pendant sa déformation jusqu'à la rupture (Zhang S., 2005). La résistance à la fissuration est la capacité à résister à la croissance de fissures préexistantes. Cette mesure est estimée par la charge critique à la fissuration, notée  $L_{c1}$ , lors du test de rayage. Nous allons l'évaluer entre autres, en utilisant le ratio  $H^3/E^{*2}$  (aptitude d'un revêtement dur à résister à la déformation plastique), après la détermination des caractéristiques mécaniques, de la dureté ( $H$ ) et module d'élasticité ( $E$ ), de chaque revêtement.

### I.2.1.3 Oxydation à haute température et stabilité thermique

Le revêtement doit présenter une bonne résistance à l'oxydation à haute température. Les études de résistance à l'oxydation à chaud sont innombrables, mais cet aspect ne sera pas détaillé dans notre travail.

### I.2.1.4 Adhérence

L'accrochage mécanique du revêtement au substrat (cf. Figure I.8) va varier selon la structure et les propriétés mécaniques intrinsèques du film obtenu (Labidi, 2006; Roy, 2008). C'est là qu'intervient la notion d'adhérence du film, et cette notion est plus que capitale. Si l'adhérence du film avec la pièce recouverte est faible alors la performance du revêtement n'est pas exploitable. L'affaiblissement de la résistance de l'interface soumet le revêtement à l'écaillage plus facilement lorsqu'il subit une sollicitation. En PVD, l'adhérence constitue un problème majeur et est essentiellement influencée par les contraintes résiduelles : d'une part, la différence de coefficients de dilatation du substrat et du revêtement entraîne une contrainte thermique lors de cycles thermiques ; d'autre part, les défauts dans les revêtements et le bombardement ionique pendant le dépôt conduisent également à des contraintes intrinsèques. L'adhérence peut donc dépendre de l'état de contrainte du revêtement. Dans notre étude, une couche métallique de titane a été déposée au préalable, en sous couche, pour assurer un gradient mécanique, et vise ainsi à diminuer la contrainte localisée à l'interface substrat/revêtement. Il est courant de commencer le traitement par une première couche métallique qui favorise une bonne adhérence au substrat (Rachpech, 2007). Des essais de rayage, communément appelés Scratch-test, ont été utilisés pour évaluer l'adhérence des dépôts réalisés.

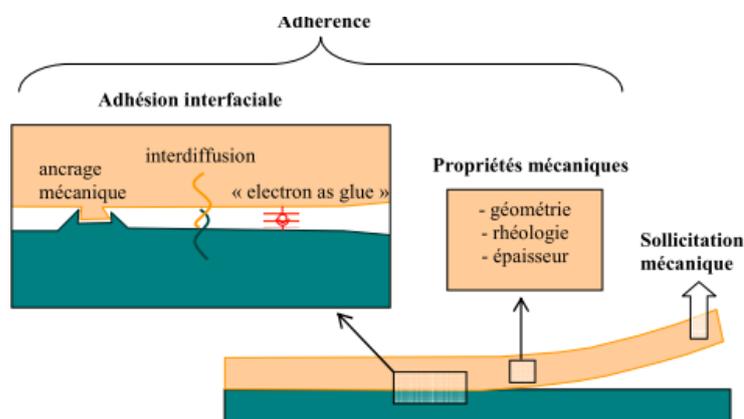
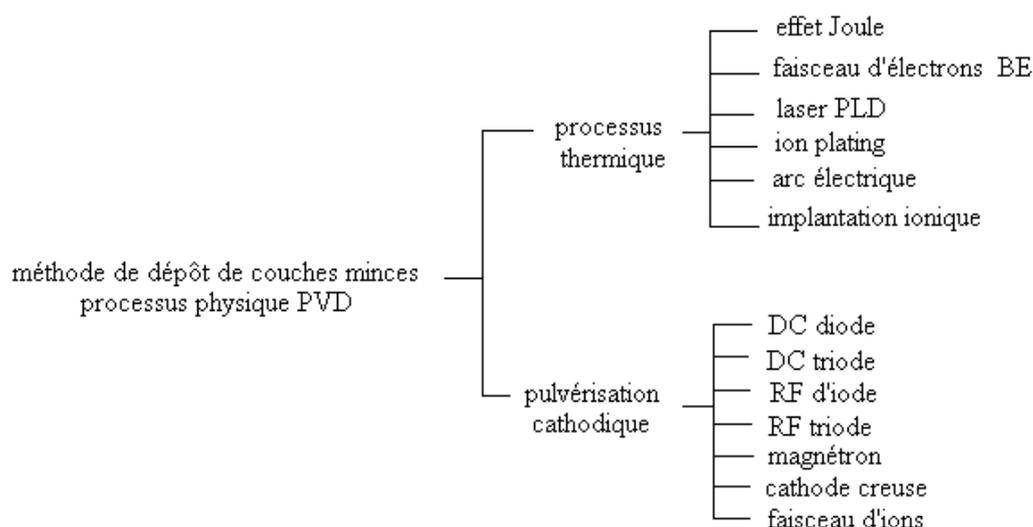
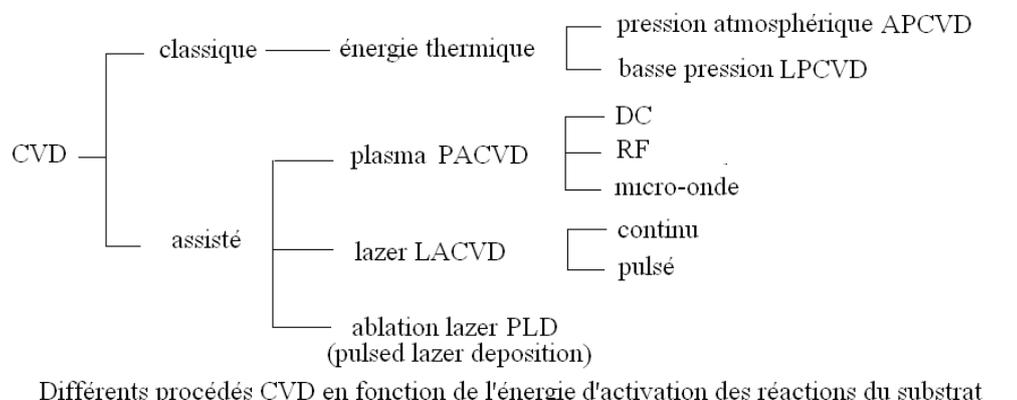


Figure I.8: Schéma des concepts d'adhésion et d'adhérence (Roy, 2008).

### I.2.2 Principe d'élaboration des revêtements PVD

Les procédés de dépôts de couches minces se sont développés de manière notable ces dernières décennies et les revêtements sont principalement élaborés par des techniques de

dépôt sous vide en phase vapeur, celles-ci représentent un fort potentiel pour l'amélioration des performances tribologiques. Les principales méthodes utilisées (cf. Annexe A) font appel à deux catégories différentes de procédés qui sont résumées comme suit :



**Figure 1.9: Techniques de dépôt en phase vapeur a) par voie chimique CVD et b) par voie physique PVD**

La technique de dépôt en phase vapeur consiste à éjecter des atomes d'une cible métallique en leur transférant de l'énergie par effet mécanique ou thermique. Les atomes expulsés de la cible vont former une vapeur métallique ou de composé (en atmosphère réactive) constituée principalement d'atomes neutres ou de clusters d'atomes qui se condenseront en partie sur le substrat (Pinot, 2015). Ce mécanisme se résume en trois étapes :

1<sup>ière</sup> étape : production des espèces (ioniques, atomiques, etc.) appropriées à déposer ;

2<sup>ième</sup> étape : transport de ces espèces de la source (cible) vers le substrat ;

3<sup>ème</sup> étape : dépôt des espèces sur le substrat : ce processus implique la condensation des espèces en phase vapeur sur le substrat et la formation subséquente de la couche par les processus de nucléation et de croissance. Cette condensation dépend des variables associées au procédé de dépôt, au matériau du dépôt et au matériau du substrat. En ce qui concerne le dépôt, les variables les plus influentes sont : l'énergie cinétique des espèces au contact avec le substrat, la vitesse de croissance du dépôt, et le flux d'espèces de contaminant. Pour ce qui est du choix des matériaux de dépôt et de substrat, il faut tenir compte de la compatibilité de leurs propriétés mécanique (module d'élasticité) et thermique (dilatation thermique). L'incompatibilité entre ces propriétés génère des contraintes thermiques après refroidissement qui, dépassant le seuil de résistance du matériau, engendre des fissurations.

### **I.2.3 Mécanismes de croissance des films élaborés par PVD**

#### **I.2.3.1 La nucléation**

Les espèces pulvérisées de la cible, arrivant sur le substrat, perdent leur énergie cinétique au moment de l'impact (limitant ainsi leur capacité à diffuser dans le substrat), et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat (forces de Van Der Waals). Ceci n'est possible que si aucune énergie extérieure n'est apportée à ces particules par chauffage du substrat ou par bombardement ionique. Ces espèces sont hors équilibre thermodynamique avec le substrat, et sont en mouvement sur toute la surface. Ce sont les « adatoms » qui doivent remplir certaines conditions pour rester en surface. Pour cela, il faut que leur énergie de liaison avec les atomes du substrat ou les atomes déjà liés au substrat soit nettement supérieure à leur énergie moyenne d'agitation atomique (substrat et atome en surface). Sous cette condition, ces espèces interagissent entre elles et forment ce que l'on nomme des "clusters" communément appelés « nucléis ou îlots ». Si la condition n'est pas remplie l'atome va désorber de la surface et repartir en vapeur.

Concernant les premiers atomes qui restent adsorbés, ils vont se fixer dans des sites favorables (aspérités à l'échelle atomique) qui seront des sites de nucléation. Pour les atomes arrivants, ils interagissent avec d'autres atomes adsorbés pour former des clusters. Ces clusters deviennent thermodynamiquement stables, et la barrière de nucléation est franchie. Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à atteindre une densité de nucléation dite de saturation (cf. Figure. I.10.a).

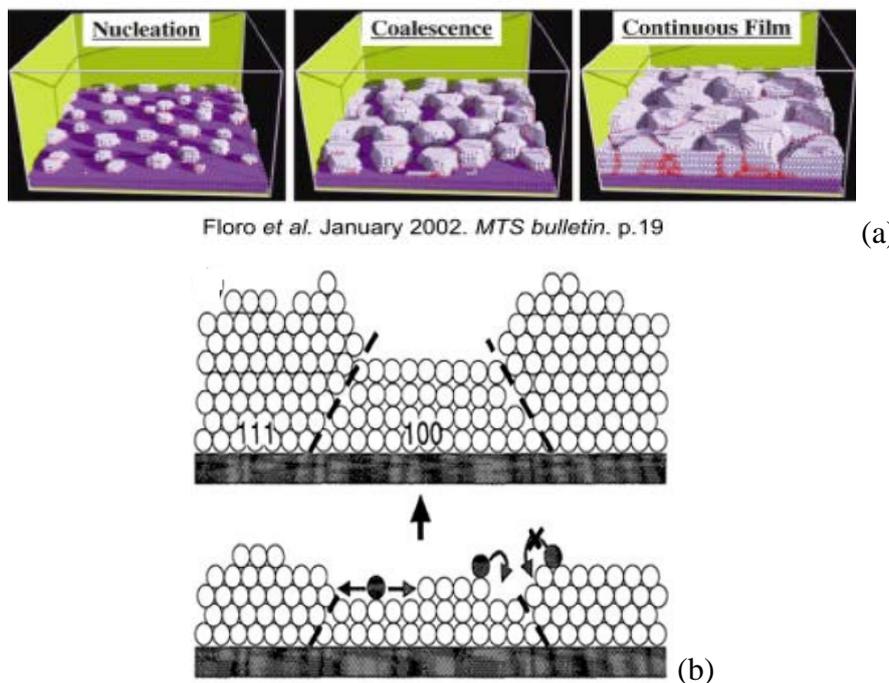
Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées et perpendiculairement par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire (Rahil, 2013).

### **I.2.3.2 La croissance**

La dernière étape, dans le procédé de l'élaboration du film, est l'étape de coalescence, pendant laquelle les germes de croissance (îlots) devenant suffisamment grands commencent à s'agglomérer en surface pour former une couche continue. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité des espèces adsorbées en augmentant, par exemple, la température du substrat. Pendant cette étape, de nouveaux îlots peuvent être formés sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlots plus anciens. Les îlots deviennent des îles qui continuent à s'accroître. La structure du film dans cette étape change, elle passe d'un type d'îlots discontinus à un type de réseaux poreux. Peu à peu, un film continu se forme (Rahil, 2013; Bouzid, 2015; Pinot, 2015; Grosso, 2017).

En général, le mode de croissance le plus souvent observé pour les revêtements de TiN, CrN ou bien TiN/CrN déposés par les techniques PVD est le mode dit « Volmer-Weber » ou tridimensionnel (3D) (Figure 10.b). Ce type de croissance se produit lorsque les adatoms sont fortement plus liés entre eux qu'avec les atomes du substrat. Les clusters créés en surface du substrat ayant une taille inférieure à la taille critique sont éliminés, alors que les autres continuent à s'accroître selon la théorie de capillarité jusqu'à se toucher, et finalement à se coalescer pour former un film continu. La conséquence directe est la formation de grains allongés avec une microstructure poreuse de type colonnaire.

La Figure I.10 schématise les premiers instants de la croissance d'un dépôt donnant une microstructure colonnaire. Selon Hones (Hones P., 2000) la surface serait recouverte de germes caractérisés par différentes orientations cristallographiques. Par conséquent, une grande mobilité des atomes adsorbés sur les plans (100), couplée à la forte énergie de liaison des plans (111), favoriseraient une croissance préférentielle selon la perpendiculaire au substrat.



**Figure 1.10:** Schéma du processus de croissance de couches minces a) nucléation, croissance des îlots, coalescence des îles et b) mode de croissance de « Volmer-Weber ».

### I.2.3.3 L'interface

L'interface entre le dépôt et le substrat est déterminante pour son adhésion. En général, les nucléis croissent en taille et en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale qui dépend d'un certain nombre de paramètres telles que l'énergie des atomes déposés, la topographie, la nature chimique et la contamination des substrats (H. Hollek, 1995; Aknouche, 2009; Zairi, 2014). Parmi les différents types d'interface, on peut distinguer les types suivants :

*Mécanique* : accrochage mécanique du matériau de la couche sur une surface rugueuse ;

*Abrupte* : se caractérise par une très faible adhérence car les adatoms adhèrent au substrat par de faibles forces de Van der Waals. L'adhérence peut être améliorée par une activation de la surface.

*Diffusée* : si les matériaux de dépôt et de substrat sont solubles l'un dans l'autre et que la température du dépôt ainsi que le temps de dépôt permettent la diffusion. Ce type d'interface est caractérisé par une très bonne adhérence intrinsèque.

## I.2.4 Modèles de zone de structure

Afin de démontrer l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés du revêtement (orientations cristallographiques et détails topographiques), plusieurs chercheurs ont établi des modèles de zone de structure (MSZ) représentant le mode de croissance des films minces en fonction de certains paramètres de dépôt (température du substrat, nature du substrat, caractéristiques du gaz).

Movchan et Demchisin (Movchan B.A., 1969) sont les premiers (en 1969) à avoir présenté un modèle morphologique, pour des structures de couches épaisses élaborées par évaporation (PVD), en fonction du rapport de la température du substrat  $T_s$  à la température de fusion du matériau déposé  $T_f$ . En s'appuyant sur le modèle de Movchan et Demchisin, Thornton (Thornton, 1977) a proposé une classification schématique plus complète, en exprimant la morphologie des films (élaborés par pulvérisation cathodique) en fonction, non seulement du rapport des températures  $T_s / T_f$  mais aussi de la pression de dépôt ; son modèle est le plus connu (cf. Annexe B). La dépendance en température traduit l'influence des processus de diffusion de surface et de volume engendrant des phénomènes de recristallisation et de réarrangement atomique sur la morphologie des couches obtenues. La pression de dépôt caractérise, via le taux de collisions dans le plasma, l'énergie et l'angle d'incidence des atomes qui arrivent sur le substrat (l'augmentation de la pression accroît le caractère aléatoire de l'angle d'incidence).

D'autres auteurs ont aussi développé des modèles de diagrammes de zones, mais en prenant en compte d'autres paramètres. Mahieu (Mahieu S., 2006) a publié un modèle encore plus précis (Figure I.12). Il a subdivisé la zone I (de Thornton) en trois zones, *Ia*, *Ib* et *Ic* selon la densité et la présence de pores dans la structure du film :

- La zone Ia est quasi-amorphe, ne montrant aucune orientation préférentielle ;
- La zone Ib (zone T selon Thornton) est constituée de colonnes séparées par des joints de grains. La structure est plus dense grâce à l'énergie importante des atomes arrivant sur le substrat ;
- La zone Ic introduite dans ce modèle, est caractérisée par des colonnes à facettes généralement polycristallines ne présentant aucune orientation préférentielle ;
- La zone T qui est dense grâce à la grande mobilité des adatoms polycristalline, et est caractérisée par des colonnes à facettes en forme de « V » présentant une orientation

préférentielle. La croissance des colonnes s'est déroulée selon une direction bien prononcée ;

- La zone II qui est plus dense, plus cristallisée, et plus homogène que la zone T dont les colonnes sont bien droites.

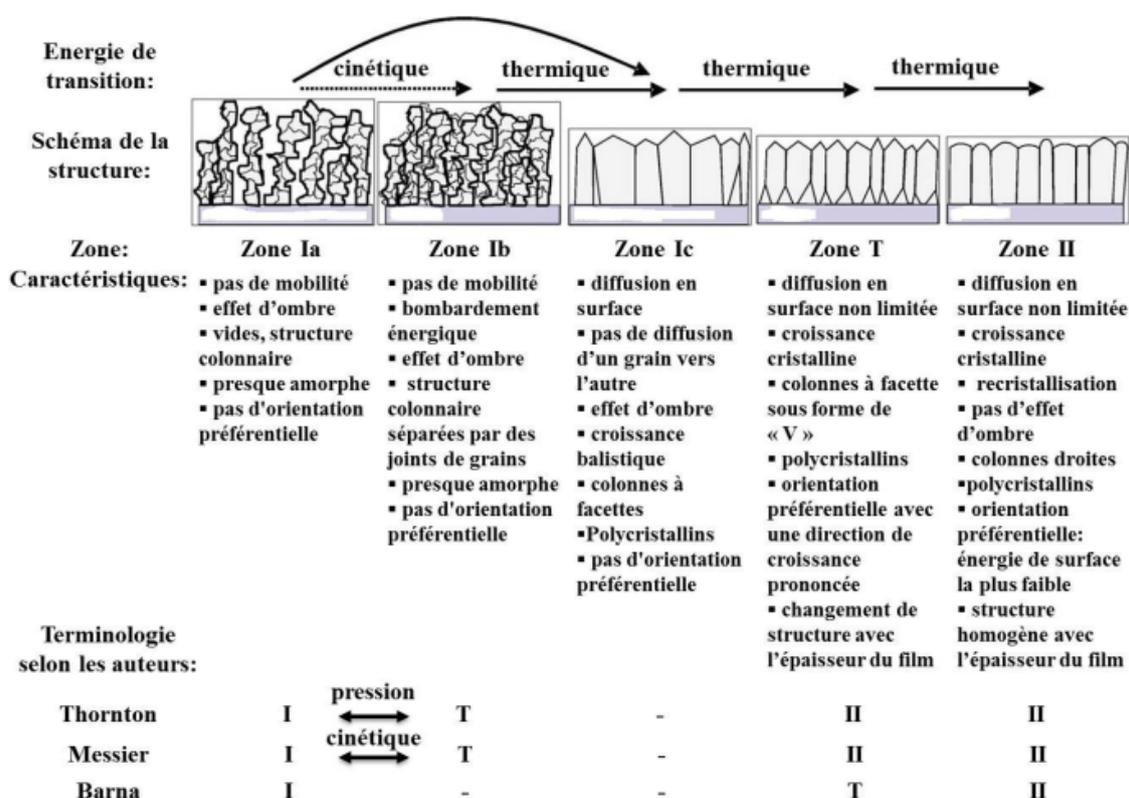


Figure I.11: Modèle de zone de structure selon Mahieu (Mahieu S., 2006), et comparaison avec le modèle de Thornton (Thornton, 1977) et, Messier et Barne (Messier R., 1984).

### I.2.5 Influence des paramètres de dépôt sur les propriétés du film

Après les premiers stades de la croissance (nucléation et coalescence), la morphologie des grains qui vont croître dépend de la concurrence entre quatre phénomènes (Pinot, 2015):

- L'effet d'ombrage qui est lié à la rugosité de surface,
- La diffusion de surface,
- La diffusion en volume,
- La recristallisation.

#### I.2.5.1 Taille des grains des revêtements déposés par PVD

L'augmentation de la température du substrat et de l'énergie cinétique des particules incidentes, séparément ou conjointement, aura tendance à augmenter la mobilité de surface des adatoms, et donc à favoriser la croissance des grains. Toutefois, il est à noter que pour

des énergies cinétiques suffisamment élevées, la mobilité sera réduite à cause de la pénétration des espèces incidentes dans le substrat. L'augmentation du nombre de sites de nucléation (germes), qui résulte de l'effet d'ancrage, mène alors à des grains de plus faible diamètre (Zairi, 2014).

### **I.2.5.2 Contraintes internes générées dans les revêtements déposés par PVD**

En général, la plupart des revêtements présentent des contraintes internes qui dépendent d'une part du procédé d'élaboration, et d'autre part des différences de propriétés entre le revêtement et son substrat. L'étude des contraintes internes des revêtements PVD au niveau de l'interface substrat/revêtement est importante, puisque les sollicitations imposées aux premières couches d'atomes du revêtement pendant l'élaboration affectent grandement la croissance des couches suivantes (Mendibide, 2003).

Les contraintes internes des revêtements PVD représentent généralement des efforts en compression qui peuvent atteindre plusieurs *GPa* (Mendibide C., 2005; Mammeri F.Z., 2008; Tlili B., 2010; Lomello F., 2014). Des contraintes en tension sont possibles, mais sont beaucoup plus rares et sont d'une moindre amplitude (Stadtmüller, 1992; Aouadi, 2017). De tels niveaux de contraintes, dans les revêtements, affectent directement leurs propriétés telles que l'adhérence, la dureté ou la résistance à l'usure. Leur présence dans les films minces peut être à l'origine de la rupture de l'ensemble film/substrat selon plusieurs mécanismes. Dans le cas de contraintes en tension, des fissures naissent le plus souvent dans l'épaisseur, et se propagent à l'interface, voire dans le substrat. Si au contraire, les contraintes sont en compression, l'endommagement est matérialisé sous forme de décollement de la couche, et ceci pour adopter une morphologie qui minimise l'énergie élastique emmagasinée lors de la croissance du film. On parle alors de délaminage ou de flambage. Ces phénomènes constituent un obstacle à une bonne adhérence des films (Mendibide, 2003; Labidi, 2006).

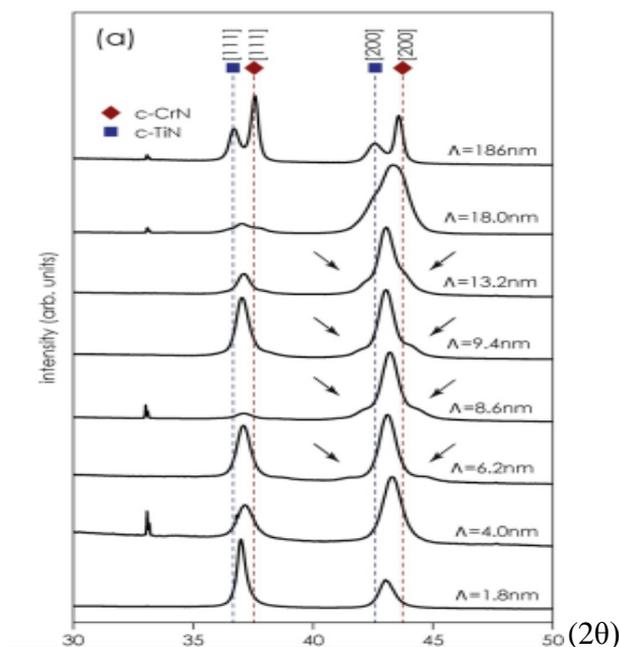
Le niveau de contraintes intrinsèques dans les films PVD est lié à leur microstructure et à la présence de défauts de croissance. Knotek et al. (Knotek O., 1991) ont été très actifs dans la détermination de l'origine des contraintes internes qui sont basées sur des défauts d'empilement cristallographiques. Ils ont proposé un modèle de croissance de dépôts de TiN synthétisés par PVD (cf. Annexe C).

### **I.2.5.3 Orientations cristallographiques**

Dans un matériau polycristallin, chaque grain possède une orientation cristallographique différente de ses voisins. L'orientation présente dans la totalité du matériau est dite orientation aléatoire. En revanche, une orientation privilégiée sur la surface d'un matériau est dite préférentielle ou texture. L'orientation préférentielle d'un film peut souvent modifier ses propriétés finales, en propriétés directionnelles et qui seront ou ne seront pas convenable pour une application précise (Montes-De-Oca-Valero, 2002).

La raison pour laquelle le film issu de la voie PVD croît suivant une orientation cristallographique reste très compliquée à expliquer. De nombreux auteurs (Nordin M., 1999; Jones M.I., 2000; Yang Q., 2002; Su C.Y., 2008; Paulitch J., 2010; Ou Y.X., 2016) ont essayé de comprendre ces mécanismes de texturation fortement influencés par les conditions de dépôts : procédé d'élaboration, température, pression des gaz et tension de polarisation.

La cause d'une orientation privilégiée, ainsi que le type de texture rencontré ont demeuré inexpliquée jusqu'à la réalisation des travaux de Pelleg et al. (Pelleg J., 1991), où un modèle thermodynamique a été proposé pour expliquer l'orientation préférentielle des revêtements PVD. Ce modèle est basé sur la compétition entre énergie de surface et énergie de déformation (contraintes résiduelles). En effet, dans les processus de germination-croissance d'un cristal, l'énergie de surface joue un rôle primordial. Le matériau en formation s'oriente systématiquement dans la direction de ses plans cristallins les plus denses afin de minimiser son énergie de surface. Dans le cas des matériaux qui cristallisent dans le système cubique à faces centrées type NaCl, les plans les plus denses sont {100}. Une grande majorité d'auteurs (Nordin M., 1999; Hahn R., 2016; Kumar D.D., 2018) font état d'une orientation (200) à faible épaisseur évoluant progressivement vers une orientation (111) pour de plus fortes épaisseurs, parfaitement illustrée par les diffractogrammes de Hahn et al. (Hahn R., 2016) (Figure I.12). Pelleg et al. ont donné une explication, de ce phénomène, basée sur une contribution des contraintes internes, qui généralement sont des contraintes en compression de plusieurs GPa pour les dépôts PVD. Les plans soumis à une contrainte minimale sont les plans {111}. Dès lors, ces auteurs concluent que l'organisation du revêtement est contrôlée, soit par les contraintes internes lorsque celles-ci sont importantes en favorisant l'orientation (111), soit dans le cas contraire, par l'énergie de surface en favorisant l'orientation (200). Sur la base de ce concept, les textures (111), souvent rencontrées dans la littérature (Mendibide, 2003; Huang M.D., 2013; Lomello F., 2014; Bouzid K., 2015; Pinot, 2015), traduisent la présence de contraintes résiduelles fortes au sein des dépôts.



**Figure I.12: Diffractogramme (DRX) de multicouches de TiN/CrN de différentes périodes élaborées par le procédé de pulvérisation DC magnétron en milieu réactif (Hahn R., 2016)**

### I.2.6 Classification des couches minces

Le revêtement dur sous-entend une large gamme de matériaux susceptibles d'assurer au substrat revêtu une protection contre l'usure en diminuant le coefficient de frottement et les efforts supportés par la pièce. Une bonne résistance à la fatigue, associée à de faibles contraintes résiduelles, évite de générer la fissuration de la couche durant l'exploitation, alors qu'une bonne ténacité évite son détachement par écaillage, une protection contre l'oxydation grâce à une bonne stabilité chimique, avec une diminution du transfert de la chaleur vers le cœur de la pièce grâce à une stabilité thermique. De tels revêtements doivent répondre aux problèmes industriels tout en assurant quelques propriétés fondamentales recherchées par les ingénieurs de surface. Généralement, leurs épaisseurs n'excèdent pas 10  $\mu\text{m}$ , et la caractéristique principale de ces types de matériaux est qu'ils possèdent une dureté supérieure à celle de leurs substrats. En associant les propriétés mécaniques des matériaux durs au type de liaison atomique, Holleck (Holleck H., 1995) a proposé une classification, représentée sur la Figure I.13. En distinguant trois types de liaisons qui vont conduire à des propriétés physiques et chimiques intéressantes :

- Le caractère covalent, conduisant à une grande dureté,
- Le caractère métallique, conférant une excellente conductivité électrique, une bonne ténacité et une bonne adhérence,
- Le caractère ionique, conduisant à une bonne stabilité thermique.

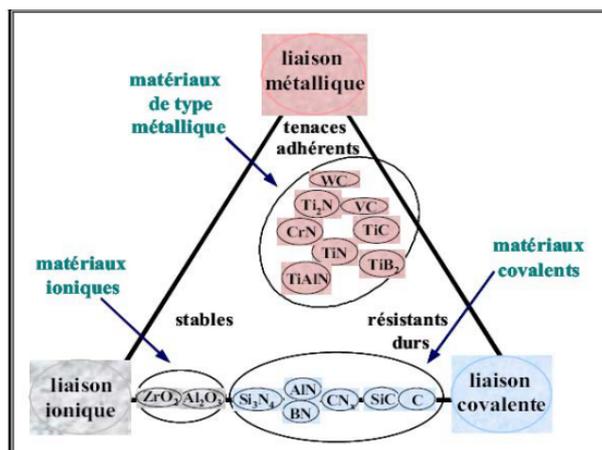


Figure I.13: Classification des matériaux durs selon leur liaison atomique.

Globalement, les couches de protection peuvent être divisées en deux groupes selon leur structure et le type de matériau à déposer :

- Les revêtements simples : constitués d'un seul ou de deux éléments, et on parle alors de composés tels que les nitrures (TiN, CrN, AlN...), les carbures (TiC, CrC...), les borures (TiB, ...).
- Les revêtements complexes : constitués de plus d'un élément métallique, phase ou composé (Figure I.14) optimisés selon les performances attendues.

Dans un souci constant de rentabilité et d'amélioration de la durabilité des revêtements, la progression des revêtements est passée systématiquement des matériaux de bases monocouche : TiN, TiC, CrN, NbN ... ou WC, TiB, BN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>... présentant de très bonnes qualités de résistance, vers des structures de plus en plus élaborées et mieux adaptées aux différentes applications. Ces structures sont constituées de deux types de dépôts dits nanostructurés : les revêtements superréseaux, multicouches (Figure I.14.a), formés par plusieurs strates de matériaux dont l'épaisseur individuelle n'excède pas quelques dizaines de nanomètres d'une part, et les nanocomposites (Figure I.14.c) constitués par la dispersion de grains de quelques nanomètres, dans une matrice amorphe de nature d'autre part.

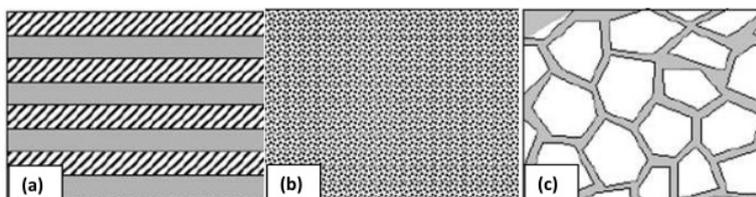


Figure I.14: Différentes structures de revêtements (a) multicouches, (b) solution solide et (c) nanocomposites (Zairi, 2014).

### I.2.6.1 Revêtements monolithiques TiN et CrN

L'un des premiers revêtements utilisés dans le domaine des PVD, a été le nitrure de titane (TiN). Il présente un grand intérêt pour différentes applications en raison de sa capacité d'associer des propriétés physiques et chimiques tout à fait exceptionnelles : points de fusion très élevés, excellente résistance à l'usure, coefficients de frottement faibles, ainsi que des conductivités thermique et électrique élevées (Pinot, 2015). Néanmoins, son inconvénient principal étant sa faible tenue à la corrosion et à l'oxydation (Mendibide, 2003; Mege, 2008). Des études similaires à celles du TiN ont été réalisées sur le  $\text{Cr}_x\text{N}_x$ , possédant de bonnes propriétés tribologiques, dont le taux d'usure est inférieur à celui du TiN. Le nitrure de chrome est un composé stable thermodynamiquement dans une large gamme de température et de pression, et est plus résistant à l'oxydation que le TiN. Les revêtements monocouches TiN et CrN ont ainsi, largement été étudiés durant plusieurs années et ont trouvé de nombreuses applications industrielles (Guillais J.C., 1989; He J.W., 1995; Wang S., 1996; Pierson, 1996; Oh S., 1998; Mayrhofer P.H., 2003).

Pour réaliser les dépôts de TiN et de  $\text{Cr}_x\text{N}_y$  on utilise couramment les procédés de dépôt par voie physique (Schiller S., 1984; Nordin M., 1999; Nouveau, 2001; Mayrhofer P.H., 2003; Bouzid, 2015). Ces procédés sont connus pour être plus flexibles et pour produire une très bonne adhésion entre le film et le substrat métallique ou céramiques.

#### *Structure du Ti-N et du Cr-N*

Plusieurs phases stables du Ti-N existent à basse température, en fonction de la fraction d'azote, comme suggéré dans le diagramme d'équilibre de la phase du système Ti-N (Figure. I.15 (il existe différent diagramme de phase du système Ti-N). L'effet Béta-gène de l'azote à faible fraction atomique agit sur la transformation allotropique du TiN, et sa solubilité à basse température dans le titane- $\alpha$  (structure hexagonale) est d'environ 3% atomique. Au-delà de ce pourcentage, le composé  $\text{Ti}_2\text{N}$  est ainsi formé jusqu'à 41% atm. d'azote ( $\text{N}_2$ ). De 30% atm. (à 1000°C) jusqu'à 55 % atm. de  $\text{N}_2$ , le TiN (structure cfc) est stable, ce qui correspond à une variation de stœchiométrie de  $\text{TiN}_{0,4}$  à  $\text{TiN}_{1,2}$  (Wriedt H.A., 1987). D'après Lengauer (Lengauer, 1991), le TiN est également stable pour une stœchiométrie comprise entre 0,6 et 1,2. En-dessous d'une telle stœchiométrie, la structure cristalline sera hexagonale.

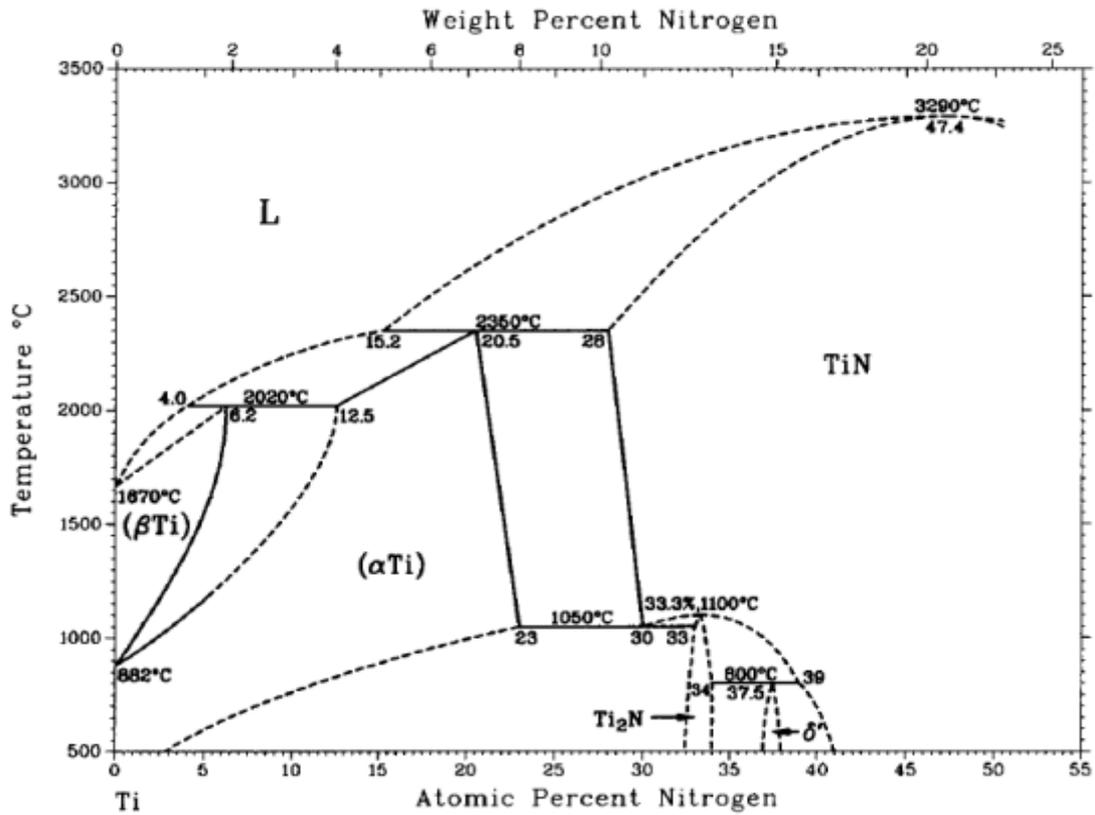


Figure 1.15: Diagrammes d'équilibre du système Ti-N, en fonction du pourcentage d'azote (Wriedt H.A., 1987)

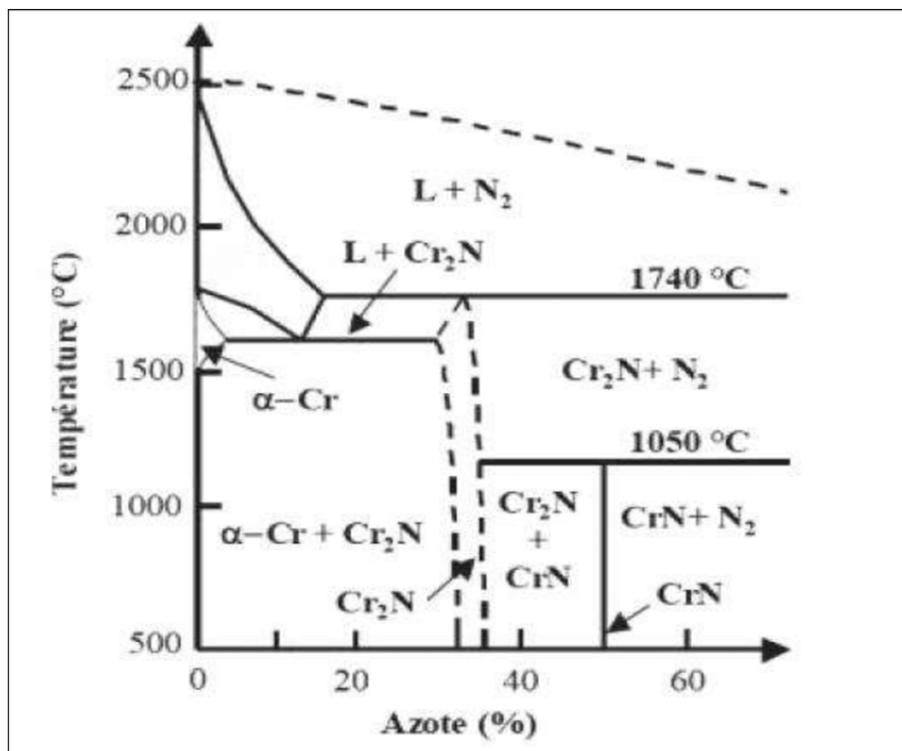
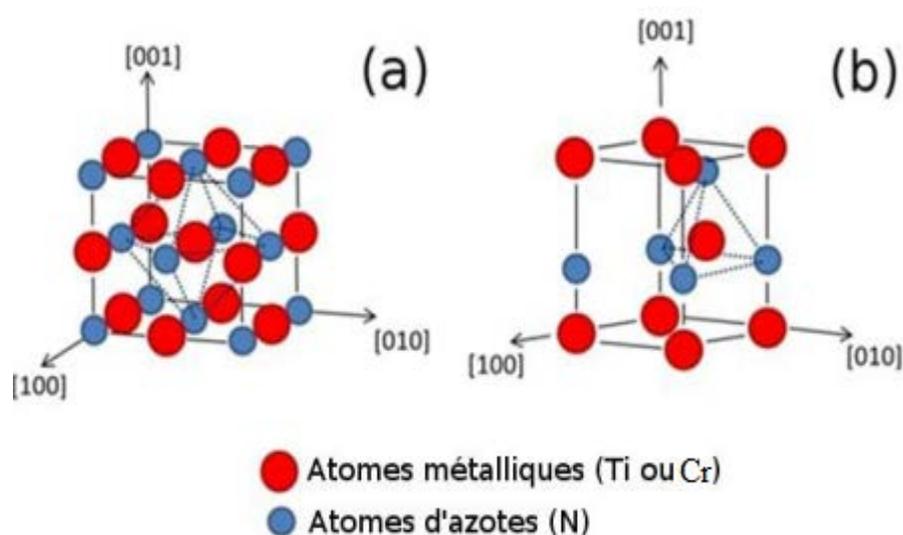


Figure 1.16: Diagrammes d'équilibre du système Cr-N, en fonction du pourcentage d'azote (Wei G., 2001)

Quant au diagramme de phase du Cr-N (Figure I.16), il existe deux nitrures de chrome :  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N, dont la composition varie environ entre 30 et 33 % atm. de N<sub>2</sub>, et CrN à 50 % atm. de N<sub>2</sub> à température ambiante. Le  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N est de structure hexagonale (P-3mc), et sa teneur en azote au sein de  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N diminue légèrement à haute température. Cette phase à 20 % atm. de N<sub>2</sub> reste stable jusqu'à environ 1740 °C. Quant à la phase CrN, de structure cubique à faces centrées (Fm-3m), celle-ci reste stable jusqu'à 1050°C, température à laquelle elle se décompose en  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N et en azote.

Le nitrure de titane (TiN) et celui du chrome (CrN) cristallisent dans un système de type NaCl : les atomes Ti ou Cr forment un réseau cubique à faces centrées alors que les atomes de N<sub>2</sub> sont localisés dans les sites interstitiels octaédriques (milieu des arêtes et centre du cube) (Figure I.17). Quant au Cr<sub>2</sub>N, il cristallise dans un système hexagonal compact.



**Figure I.17:** Réseau cristallin de la phase a) cfc TiN ou CrN et b) hc Cr<sub>2</sub>N.

Bien que le TiN et le CrN soient classés comme matériaux ayant des liaisons métalliques, ils ont aussi des degrés de liaison covalente et liaison ionique (Montes-De-Oca-Valero, 2002; Saoula, 2011; Pinot, 2015).

Etant donné le large domaine de composition des phases et la présence de défauts cristallins dans le réseau, on trouve dans la littérature une grande diversité de valeurs relatives aux propriétés du nitrure de titane. Les principales caractéristiques cristallographiques du TiN, CrN et Cr<sub>2</sub>N sont présentées dans le Tableau I.2 (Montes-De-Oca-Valero, 2002; Pinot, 2015; Grosso, 2017):

**Tableau I.2: Les principales caractéristiques cristallographiques (et thermiques) du TiN, CrN et Cr<sub>2</sub>N**

	TiN <sub>y</sub> (0,6≤y≤1,1)	CrN	Cr <sub>2</sub> N
Structure cristallographique	Cubique à face centrée (cfc NaCl)	Cubique à face centrée (cfc NaCl)	Hexagonale hc
Groupe d'espace	Fm-3m	Fm-3m	P-3mc
Paramètre de maille (Å)	a= 4,2417 (stœchiométrique)	a= 4,13- 4,15	a= 4,448-4,483 c = 4,438
Coordinance	12 (Octaédrique)	12 (Octaédrique)	12 (Tétraédrique)
Température de fusion (°C)	2950 °C	1083 - 1500	1500 - 1650
Température d'oxydation (°C)	500-550 °C (Mege, 2008) 500-800°C (Rahil, 2013) 850 °C (Mayrhofer P.H., 2003)	700 (Navinsek B., 1995) 750 (Mayrhofer P.H., 2001) 800 (Rahil, 2013)	-

### I.2.6.2 Les revêtements nanostructurés multicouches

L'intérêt de la nano-structuration des revêtements est d'améliorer les propriétés mécaniques ou physiques du matériau, tout en ajustant les paramètres de la microstructure à l'échelle nanométrique.

Dans le cas des multicouches, c'est l'empilement de manière périodique de deux couches (ou plus) de natures différentes à des épaisseurs nanométriques qui permet d'obtenir un matériau avec des propriétés particulières différentes de celles des couches le composant.

Depuis quelques années, différents systèmes stratifiés élaborés par PVD sont apparus. Le pionnier dans ce domaine est Koehler qui en 1970, dans le but d'obtenir une plus grande dureté, a proposé un modèle de multicouche pour entraver le mouvement des dislocations. Plusieurs chercheurs ont effectué par la suite des travaux selon les concepts établis par Koehler et al. (Koehler, 1970), réalisant des revêtements avec différents matériaux, en fonction

du but recherché .En effet, les matériaux utilisés les plus communs sont le TiN associé au : CrN, MoN, NbN, Ti<sub>2</sub>N, TaN, VN et WC, ou le TiAlN qui est associé au : CrN, Mo, SiN<sub>x</sub>, VN, WN et Ti. Parmi les multicouches à base de CrN ayant été développées pour être utilisées en usinage métallique on trouve celles de CrN/CrAlN (Bouزيد, 2015) (Bouamerene M.S., 2021).

Trois paramètres sont utilisés pour définir l'empilement périodique dans une structure multicouche :

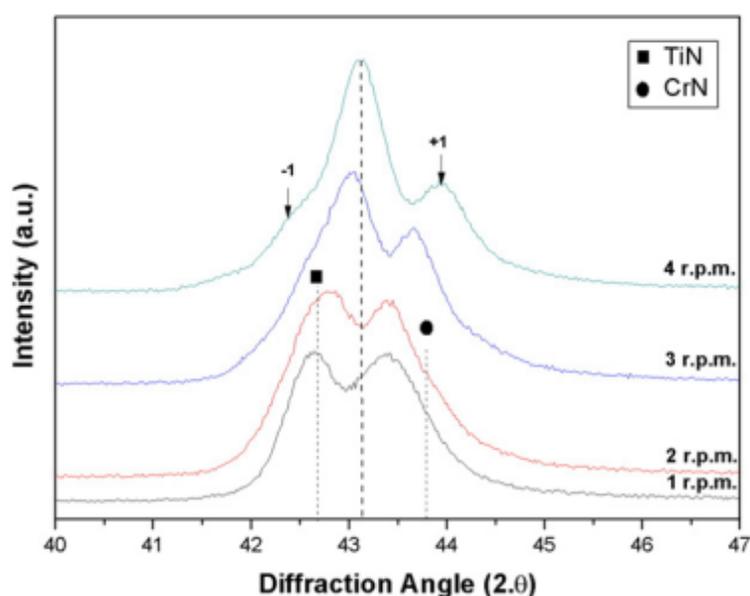
- La période ( $\Lambda$ ) du système multicouche qui correspond également à l'épaisseur d'une séquence,
- Le rapport (ratio) de l'épaisseur de chaque couche de matériaux à l'intérieur de chaque période,
- Le nombre total de périodes du système multicouche.

La période des couches d'un revêtement multicouche est un paramètre extrêmement important et régit son comportement mécanique et tribologique. La structure périodique peut être obtenue par l'empilement de couches d'épaisseurs identiques ou non. Un même système multicouche peut présenter un grand nombre de propriétés en raison de la grande multitude de paramètres inhérents à son architecture et aux conditions de dépôt. Si l'on ne s'intéresse qu'aux propriétés mécaniques des multicouches, plusieurs effets influencent fortement leurs résistances, tels que l'effet Hall-Petch (cf. Annexe D.1), l'effet du module d'élasticité aux interfaces (cf. Annexe D.2), l'effet de la texture (Chu X., 1992; Yang Q., 2002) (cf. Annexe D.3) et l'effet des contraintes internes (cf. Annexe D.4) (Mirkarimi P.B., 1990; Yashar P.C., 1999; Mendibide, 2003). Ceux-ci doivent conduire à limiter la propagation des dislocations par les interfaces, et leur accumulation à l'interface de chaque couche. Selon Rachpech (Rachpech, 2007), l'accumulation de dislocation à l'interface entre couches peut causer une surconcentration de contraintes pouvant également entraîner la rupture prématurée du revêtement. C'est pourquoi les multicouches se font souvent en couches alternatives d'un matériau dur et d'un matériau mou. La couche molle peut absorber l'énergie accumulée et réduit par conséquent le risque de création et de propagation de fissures.

Une nouvelle génération de revêtements multicouches, caractérisés par des périodes de l'ordre de quelques nanomètres avec des propriétés améliorées nommés superréseaux, a vu le jour. Selon Ducro (Ducros C., 2003) la dureté la plus élevée est généralement mesurée pour des périodes variant de 5 à 20 nm. L'effet superréseaux permet une amélioration de la dureté comparativement aux valeurs attendues de la combinaison des matériaux constituant les

multicouches. Au-delà de ces valeurs, une chute dramatique des performances est observée. La relation étroite entre dureté et périodicité est un inconvénient majeur du système multicouche qui requiert un contrôle sophistiqué de la périodicité lors de son élaboration. En outre, à haute température, la diffusion entre des couches voisines intervient, dégradant ainsi les propriétés mécaniques de tels revêtements (Mendibide, 2003)

On peut observer sur la Figure I.18, dans le cas d'une étude réalisée par Lomello et al. (Lomello F., 2014), le phénomène superréseaux pour la plus faible période de la multicouche, correspondant à la vitesse de rotation du porte-substrat de 4 rpm. Les paramètres de maille coïncident entre les positions de Bragg, entre CrN (0,424 nm) et TiN (0,414 nm).



**Figure I.18: Diffractogrammes DRX du revêtement multicouche TiN/CrN à proximité de la réflexion (111) en pointillés, les flèches indiquent le premier ordre des deux côtés de la réflexion (Lomello F., 2014)**

### I.3 Propriétés des revêtements TiN, CrN et TiN/CrN

#### I.3.1 Propriétés mécaniques de TiN et CrN

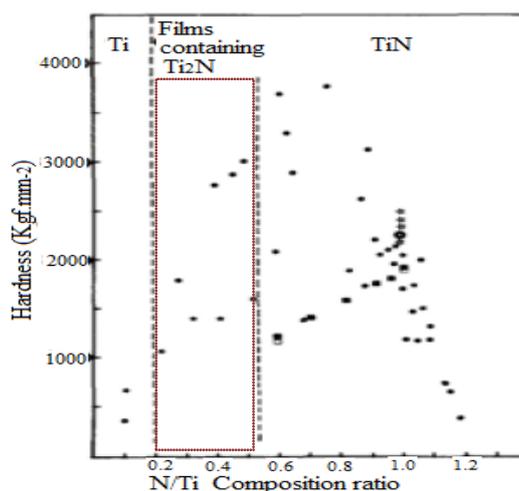
Les propriétés du nitrure de titane et du nitrure de chrome ont été étudiées par de nombreux chercheurs (Nouveau, 2001; Barshilia H.C., 2004; Su C.Y., 2008; Tlili B., 2010; Bouzid, 2015; Kumar D.D., 2018; Bouamerene M.S., 2021) et, on remarque que les résultats des travaux convergent vers des valeurs proches dans certaines études, tout comme ils divergent dans d'autres cas.

La première raison du développement des dépôts à base de nitrures est le durcissement superficiel engendré par la couche mince. Etant directement reliée à la morphologie du dépôt, la dureté varie avec les conditions d'élaboration. Le TiN possède à la fois une dureté et un module d'élasticité importants. Néanmoins, les films élaborés en couche minces par PVD possèdent des valeurs inférieures à ceux du TiN massif, et cela est dû essentiellement à la présence des porosités inter-colonnaires qui réduisent la densité du film, ainsi qu'à la présence des joints de grain qui forment les grains polycristallins constituant la microstructure du revêtement. Ce n'est pas le cas pour le CrN massif, dont la dureté de  $11 \text{ GPa}$  est rapportée par Wei et al. (Wei G., 2001), et est plus faible que le CrN élaboré par PVD.

##### I.3.1.1 Influence de la pression partielle du gaz réactif

Un des paramètres les plus importants à contrôler dans les procédés de dépôt physique est la pression partielle du gaz réactif qui est souvent liée au débit de gaz introduit (Musil j., 1986; Sproul W.D., 1989; Yang S., 2000; Montes-De-Oca-Valero, 2002; Barshilia H.C., 2004).

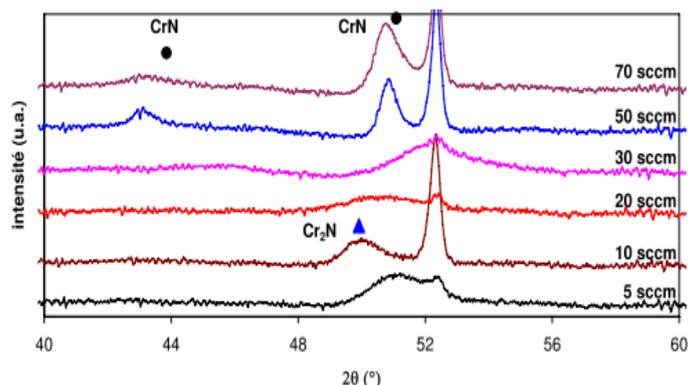
D'après une étude réalisée par Sundgren (Sundgren, 1985), une compilation de résultats met au clair l'influence de la stœchiométrie sur la dureté du film de TiN. L'auteur en a déduit un maximum de dureté concentré à l'environ de  $N/Ti \sim 0,95$ , alors que pour des valeurs de  $N/Ti > 1$ , une diminution rapide de la dureté a été observée. En outre, Sundgren a également rapporté que la dureté de  $TiN_x$  augmentait rapidement à mesure que la teneur en azote augmentait, pour enfin atteindre légèrement une valeur de  $22 \text{ GPa}$  avant la composition stœchiométrique. Pour une sous stœchiométrie, les valeurs divergent comme le montre la Figure I.19. Schiller et al. quant à eux (Schiller S., 1984), ont indiqué que la dureté du  $TiN_x$  atteignait une valeur maximale de  $30 \text{ GPa}$  pour un rapport N/Ti de  $0,6$  et diminuait jusqu'à  $20 \text{ GPa}$  à la composition stœchiométrique.



**Figure I.19: Evolution de la dureté des films de TiN en fonction de la stœchiométrie du dépôt, compilation de résultats réalisés par Sundgren (Sundgren, 1985).**

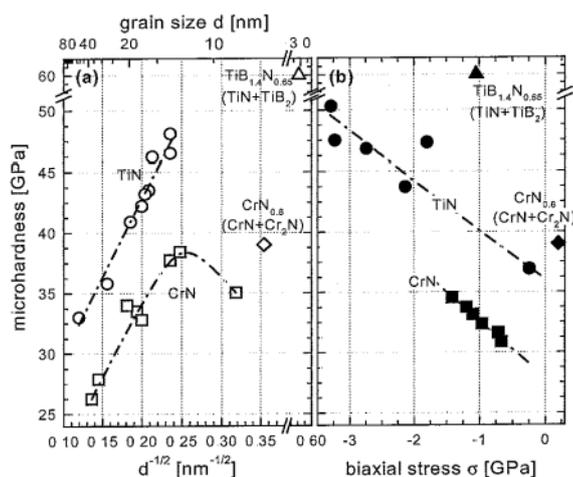
Sproul (Sproul W.D., 1989), dans ses travaux, a observé une faible influence de la présence de lacune sur la dureté, que ce soit d'azote ou de titane. La modification de la texture du film par contre avait un effet prépondérant. Valero (Montes-De-Oca-Valero, 2002) a également réalisé une synthèse de recherches pour déterminer l'influence de la pression partielle de l'azote sur les propriétés des films élaborés par PVD. Il a déduit que la dureté des films, élaborés à basse pression partielle de l'azote et à faible polarisation du substrat, est maximale. L'auteur interprète cela par la présence de  $Ti_2N$  dans la matrice de TiN, par la diminution de la taille des grains, et aussi par l'orientation préférentielle. Cela a été également observé par Aissani et al. (Aissani L., 2021), pour 20% d'azote.

Les résultats d'analyses cristallographiques réalisées par Rachpech (Rachpech, 2007) lors de l'élaboration du CrN sous différents débits de  $N_2$  (Figure I.20), indiquent que  $Cr_2N$  est synthétisé aux alentours de 10 sccm de  $N_2$ , tandis que la synthèse de CrN monophasé requiert un débit d'environ 50 sccm de  $N_2$ . Selon l'auteur, la dureté des revêtements croît graduellement avec le débit d'azote. Elle évolue de 32 GPa à 36 GPa, lorsque le débit d'azote augmente de 30 sccm à 80 sccm, ce qui indiquerait que  $Cr_2N$  serait sensiblement moins dur que CrN, et ceci alimenterait les données controversées de la littérature. Hones et al. (P. Hones, 1997) montrent qu'un revêtement  $Cr_2N$  est sensiblement plus dur que CrN (31 GPa contre 19 GPa), tout comme Wei l'on rapporté (Wei G., 2001) (18 GPa contre 12 GPa). A l'inverse, Mayrhofer et al. (Mayrhofer P.H., 2001) trouvent que CrN est plus dur que  $Cr_2N$  (34 - 38 GPa contre 32 GPa). Quant à Han et al. (Han Z.H., 2003), rapportent dans leurs travaux que les deux nitrures possèdent une même dureté qui est de l'ordre de 27 GPa. En conséquence, et aux vues des résultats, nous pouvons conclure que les propriétés mécaniques (particulièrement la dureté) se rapprochent quel que soit la phase : CrN ou  $Cr_2N$ .



**Figure I.20: Diffractogramme DRX révélant le changement de phase du Cr-N en fonction du débit d'azote introduit ( $D_{Ar} = 20$  sccm,  $V_s = -50$  V) (Rachpech, 2007)**

Mayrhofer dans son article (Mayrhofer P.H., 2003), explique l'amélioration de la dureté observée en raison de la diminution de la taille des grains (effet Hall Petch), ainsi que par l'augmentation de la contrainte interne (Figure. I.21.b). Néanmoins, il existe une taille de grain critique  $d_c$  (Figure I.21.a), particulièrement pour le CrN stœchiométrique pulvérisé ( $d_c = 12$  nm), à partir de laquelle on observe une chute de la dureté (effet Hall-Petch inversé). Toutefois avec la phase  $CrN_{0,6}$ , la dureté atteint  $39$  GPa même pour  $d = 8$  nm, une valeur qui est en dessous de  $d_c$  (CrN stœchiométrique). L'auteur explique ce phénomène du fait que le revêtement est constitué de différents grains des phases CrN (cfc,  $n^{bre}$  de systèmes de glissement 12) et  $Cr_2N$  (hc,  $n^{bre}$  de systèmes de glissement 3) avec leurs propres paramètres de mailles et donc de différents plans de glissements. Il devient alors difficile aux dislocations de se mouvoir.



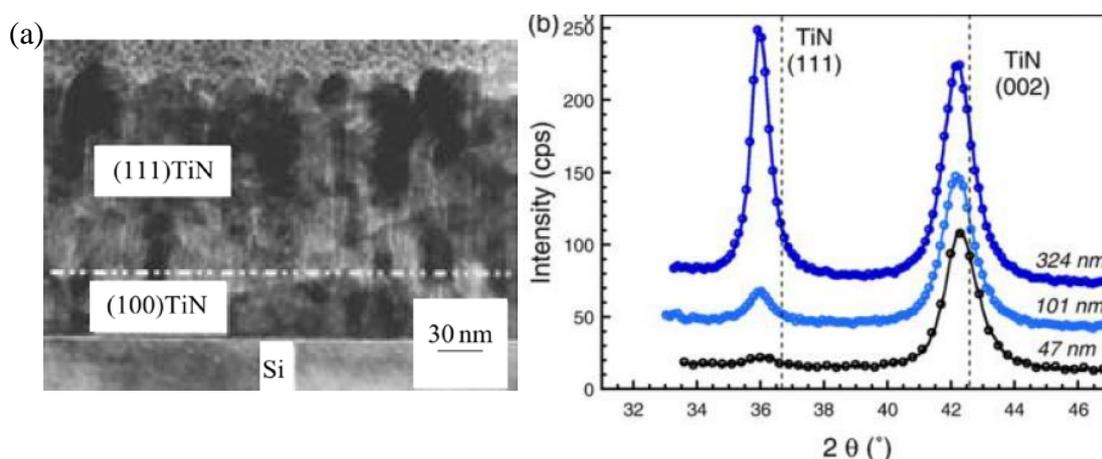
**Figure I.21: Amélioration de la dureté en fonction de a) la taille des grains et b) les contraintes internes (Mayrhofer P.H., 2003).**

De même, Rachpech rapporte également une dureté du CrN de  $34$  GPa pour une tension de polarisation de  $V_s = 50$  (-V) et  $39$  GPa pour  $V_s = 100$  (-V).

Enfin, Barshilia et Rajam (Barshilia H.C., 2004) constatent une évolution de la dureté du TiN en fonction de la tension de polarisation, et une nette augmentation de la dureté  $700$  à  $3300 \text{ Kg/mm}^2$  ( $\sim 6,08$  à  $\sim 32,4 \text{ GPa}$ ) est observée avec l'augmentation de la tension de polarisation de  $15$  à  $250$  (-V). Le module de Young suit la même tendance pour se stabiliser à  $320 \text{ GPa}$  pour une tension de  $200$  (-V).

### I.3.1.2 Effet des paramètres d'élaboration PVD sur l'orientation cristallographique du TiN et CrN

Le TiN comme le CrN sont deux matériaux qui cristallisent dans le système cubique à faces centrées de type NaCl. Les plans les plus denses sont donc les plans  $\{100\}$ , et les deux dépôts devraient alors s'orienter principalement dans la direction  $\langle 100 \rangle$  selon le modèle de Pelleg et al. (Pelleg J., 1991). Bien que la texture  $\langle 111 \rangle$  des dépôts de TiN ou CrN soit la plus souvent rencontrée (Nordin M., 1998; Zhou Y.M., 2000; Salhi F., 2021; Aissani L., 2021), des orientations dans les directions préférentielles  $\langle 100 \rangle$  ou  $\langle 110 \rangle$  sont également rapportées (Dôrfel I., 1999; Barshilia H.C., 2004; Kumar D.D., 2018). D'après l'observation du changement de texture des films TiN en fonction de leur épaisseur, il s'avère qu'à faible épaisseur, les grains ont tendance à adopter une orientation (200) évoluant progressivement vers une orientation (111) pour de plus fortes épaisseurs (Figure I.22). Pelleg et al. (Pelleg J., 1991) ont expliqué ce phénomène par la contribution des contraintes internes.



**Figure I.22:** a) Changement d'orientation du TiN, avec l'épaisseur (Peng Y.C., 1998), b) Diffractogramme de films TiN réalisés par DIBS (Dual Ion Beam Sputtering) à l'ambiante pour trois épaisseurs, d'après Abadias (Abadias, 2008).

Néanmoins, comme cité précédemment, il existe la phase hexagonale  $\text{Cr}_2\text{N}$  qui dépendra largement de la proportion d'azote. Zairi relève dans son étude (Zairi, 2014), l'évolution de la phase Cr-N (cf. Figure I.23) avec la proportion d'azote. Ainsi, l'évolution du  $\text{Cr}_2\text{N}$  vers le CrN implique une évolution de l'orientation (111) vers (200), c'est à dire une

évolution qui génère une augmentation des contraintes internes. L'étude rapporte le comportement du revêtement CrN cubique qui présente des contraintes internes (en tension ou en compression) de l'ordre de + 0,1 à - 2,5 GPa, ce qui est extrêmement faible en comparaison des revêtements de TiN déposés dans les mêmes conditions. On observe en l'occurrence, que plus la couche est épaisse et moins elle est contrainte. De ce fait, les évolutions de la dureté et du module d'élasticité obtenus montrent que les propriétés mécaniques diminuent avec les contraintes internes. Les valeurs rapportées de dureté et du module d'élasticité sont négligeables et sont respectivement de 25 à 29 GPa et de 290 à 334 GPa. L'auteur met également en évidence le rapport inverse de la dureté avec la taille des grains qui s'explique par la densification du revêtement, d'où l'augmentation des contraintes internes.

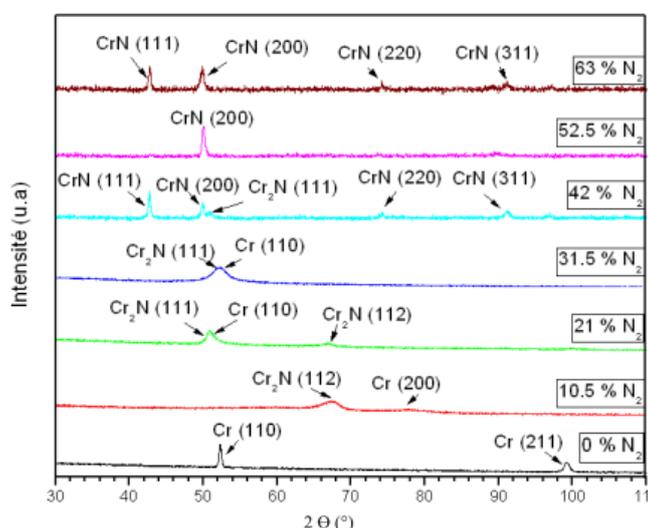


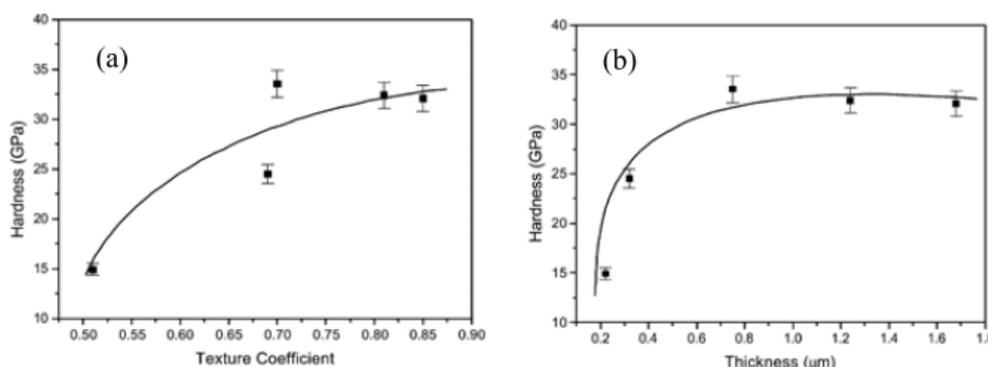
Figure III.24. Diffractogrammes de rayons X obtenus en fonction du pourcentage d'azote dans le plasma.

**Figure I.23 : Diffractogramme DRX des phases Cr-N en fonction du pourcentage d'azote (Zairi, 2014).**

Mayrhofer et al. (Mayrhofer P.H., 2003), à l'issue de leur recherche, concluent que TiN et CrN présentent, en raison de leur structure NaCl, des propriétés élastiques dépendantes de l'orientation. Le module de Young diminue dans la séquence de  $E_{(100)}$ ,  $E_{(110)}$  et  $E_{(111)}$ . Par conséquent, on s'attend à ce que le terme d'énergie de déformation soit plus élevé pour (100) que pour l'orientation (110) et (111). Alors que l'énergie de surface est indépendante de l'épaisseur du revêtement, l'énergie de déformation augmente linéairement avec l'épaisseur du revêtement. Par conséquent, à faible épaisseur de revêtement, l'énergie de surface peut être importante, et l'orientation (100) peut être attendue. A l'opposé et à forte épaisseur, la différence d'énergie de déformation entre les directions correspondantes devient dominante et l'orientation préférentielle (110) ou (111) devient favorable.

D'un autre côté on remarque d'après les travaux de Chou et al. (Chou W.-J., 2002), que la dureté est d'autant plus élevée que la texture (111) est prononcée. Ceci est bien illustré d'après les graphes (Figure I.24.a) réalisés par les auteurs, à partir du coefficient de texture CT (cf. équation 1.4), en comparant les aires sous les pics (111) et (200), où on observe une évolution nette de la dureté avec le coefficient de texture (111) pour enfin se stabiliser vers  $\approx 33 \text{ GPa}$ . La même tendance est observée pour l'épaisseur du film (Figure I.25.b), d'après Sproul et al. (Sproul W.D., 1989).

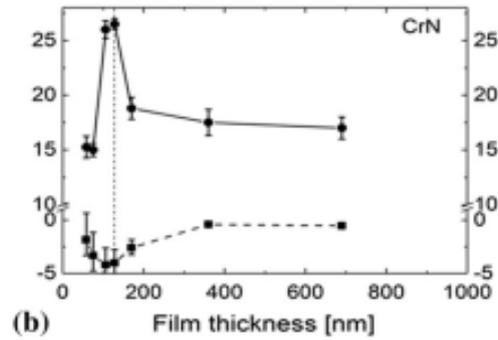
$$CT = \frac{I(111)}{I(111)+I(200)} \quad (1.4)$$



**Figure I.24: Variation de la dureté du TiN avec a) le coefficient de texture (111) et b) l'épaisseur du film (Chou W.-J., 2002).**

Selon les travaux de Kumar (Kumar D.D., 2018), des films de TiN de différentes épaisseurs déposés par pulvérisation DC magnétron ont révélé une orientation préférentielle de (200) pour les faibles épaisseurs (275 nm) avec des tailles de grains de 8 nm sur l'acier et de 10 nm sur le silicium. Les films (poreux) épais ( $> 820 \text{ nm}$ ) ont une orientation préférentielle de (111) avec des tailles de grains de 20 nm sur l'acier et de 25 nm sur le silicium. Ainsi que 40 nm sur du silicium pour une épaisseur de film dense sans pores de 1400 nm.

L'analyse de ces résultats met clairement en exergue le rôle prépondérant du niveau des contraintes de compression sur la dureté des couches réalisées. En effet, des contraintes fortement compressives entraînent un durcissement notable des couches. Tlili et al. (Tlili B., 2018) ont rapporté (Figure I.25) une dureté maximale de 28 GPa pour le revêtement CrN (avec une épaisseur de 120 nm), avec une concentration de contrainte évaluée à  $-5,3 \text{ GPa}$ .



**Figure 1.25:** Evolutions de la dureté (ligne continue), et des contraintes  $\sigma$  (ligne discontinue), en fonction de l'épaisseur, pour un revêtement CrN déposés sur Si.

### I.3.2 Comportement tribologique du TiN et CrN

L'usure est quantifiée par le taux d'usure, qui est la quantité de matière usée rapportée à la charge appliquée et à la distance parcourue ( $\text{mm}^3/\text{N.m}$ ), et qui est valable pour tous les types d'usure étudiés. Elle est définie par la loi d'Archard (Archard, 1953) :

$$K_v = \frac{V}{L \cdot F_N} \cdot H \quad (1.5)$$

Avec  $V$  : volume d'usure,  $F_N$  : charge normale,  $L$  : distance de glissement parcourue et  $H$  : la dureté du matériau le plus mou.

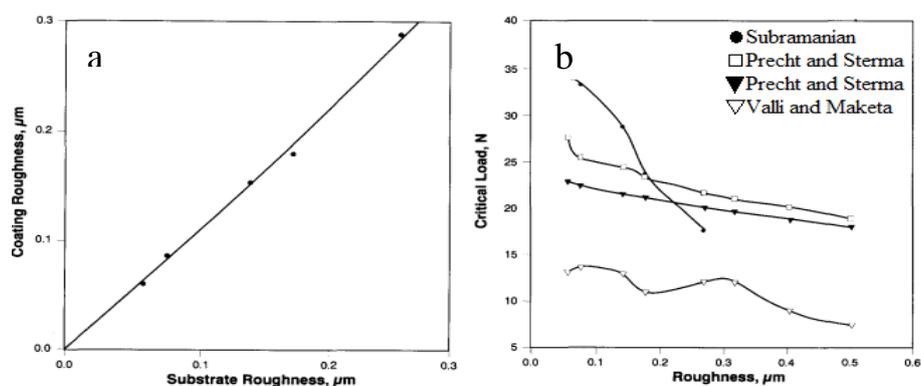
Pour caractériser la résistance à l'usure des revêtements, différents protocoles ou techniques sont évoqués dans la littérature, comme le test pion sur plan, le frottement alternatif (moins agressif), et le fretting (usure par petits débattements). Enfin, il est commun de rencontrer l'essai de scratch test qui permet de déterminer les charges à partir desquelles apparaissent les premières fissures, puis l'écaillage du revêtement. La trace d'usure laissée sur l'échantillon permet en conséquence de déterminer le mécanisme d'usure.

Les revêtements TiN sont bien connus pour leur oxydation rapide dès que la température dépasse  $500^\circ\text{C}$ . Pour une hygrométrie particulière, l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  formé agit comme un lubrifiant qui réduit ainsi le coefficient de frottement, et qui est communément connu par le phénomène d'autolubrification. Pour une humidité moindre, l'oxydation superficielle agit plutôt comme un abrasif (Mege, 2008). Le coefficient de frottement ( $\mu$ ) du TiN est unanimement mesuré dans la littérature entre 0,8 et 1,2 pour un frottement contre une bille en alumine. Par ailleurs, Zhou et al. (Zhou Y., 1999) avancent un coefficient de frottement du TiN de 0,3 (« fretting »), et des taux d'usure variant de 4,5 à  $10 \times 10^{-5} \text{mm}^3$  selon l'épaisseur du revêtement (2 à 6  $\mu\text{m}$ ). Aissani et al. (Aissani L., 2021) ont également constaté un  $\mu$  de  $\sim 0,36 \pm 0,06$  et des charges critiques  $L_{c1} = 14 \pm 1 \text{N}$  et  $L_{c2} = 44 \pm 1 \text{N}$  pour une épaisseur de 1,26  $\mu\text{m}$ .

Todoran (Todoran, 2014) a constaté, lors de ses essais, qu'un nettoyage plasma du substrat avant le dépôt permet d'améliorer l'adhérence des films minces. L'amélioration de l'adhérence est due non seulement à l'élimination des déchets organiques sur la surface, mais aussi à l'élimination d'une partie de l'oxyde natif sur le substrat.

Par ailleurs, le bombardement ionique obtenu par la polarisation négative du substrat a aussi ses bienfaits sur l'adhérence. En effet, l'apparition de plus de sites de germination génère des films plus fins et compacts. Par ailleurs, une re-pulvérisation des atomes faiblement liés engendrerait un film constitué d'atomes mieux liés, et permettrait ainsi de densifier significativement la morphologie colonnaire poreuse du film. Toutefois, Harish et Rajam (Barshilia H.C., 2004) ont constaté une diminution de l'adhérence avec l'augmentation de la tension, et cela est dû principalement aux fortes contraintes générées, bien que la dureté ait atteint des valeurs maximales ( $3300 \text{ Kg/mm}^2 \sim 32.4 \text{ GPa}$ ). De la même manière, la température du substrat peut influencer l'adhérence, en favorisant la diffusion entre film et substrat pendant la croissance du dépôt de TiN. Le même constat est fait par Ou et al. (Ou Y.X., 2015), pour le CrN avec une pré-couche de Chrome.

D'après l'étude de Subramaniana et al. (Subramaniana C., 1993), on peut observer sur la Figure I.26.a, une comparaison entre les rugosités de deux échantillons en acier l'un revêtu de TiN et l'autre non revêtu. Les auteurs indiquent que le revêtement TiN reproduit presque parfaitement le profil du substrat. Par ailleurs, les mesures de la charge critique en fonction de la rugosité (Figure I.26.b), indiquent une augmentation notable de la charge critique  $L_c$  avec la diminution de la rugosité. Cette augmentation de la charge critique se produit en-dessous d'une certaine rugosité  $Ra = 0,076 \mu\text{m}$ , au-delà de laquelle, l'augmentation est moins sévère et a tendance à s'aplatir. Cela suppose qu'avec des substrats durs et des rugosités plus élevés, les stries de surface (ridges) vont faire augmenter les contraintes, augmentant ainsi la probabilité de défaillance pour une charge critique plus faible.



**Figure I.26: Comparaison de la rugosité du revêtement de TiN avec celle de son substrat (Subramaniana C., 1993; Precht W., 1990; Valli J., 1987)**

D'après de nombreux auteurs (Bouzid K., 2015; Bouamerene M.S., 2021; Aouadi K., 2016), Cr-N possède de bonnes propriétés tribologiques. Son taux d'usure serait inférieur à celui de TiN, notamment après recuit. Le coefficient de frottement est généralement évalué entre 0,28 et 0,5 suivant le procédé utilisé, le rapport Cr/N ainsi que la méthode de dépôt. D'après Zairi (Zairi, 2014), les revêtements contenant la phase hexagonale Cr<sub>2</sub>N (21% de N<sub>2</sub>) de dureté égale à 30 GPa, sont obtenus avec le procédé DC magnétron, et montrent un meilleur comportement à l'usure comparativement à ceux obtenus avec le procédé RF. Même si les propriétés d'adhérence sont bonnes, les revêtements avec la phase CrN sont cependant nettement plus adhérents que ceux en présence de la phase Cr<sub>2</sub>N, et cela est dû à des contraintes internes plus faibles dans le cas de CrN. Aoudi et al. (Aouadi K., 2016) ont également rapportés l'effet de la polarisation du substrat sur le comportement tribologique du CrN, les plus faibles valeurs du coefficient de frottement ont été observées pour -500 V.

En outre, la résistance à la corrosion des Cr-N est bien meilleure que celle de TiN. Une couche de passivation se forme rapidement et limite ainsi toute corrosion postérieure. Cette couche conduit à un ralentissement de la corrosion, par limitation de la cinétique de la réaction cathodique, en surface du revêtement plus noble que le substrat. La structure du film a évidemment une importance capitale dans la tenue à la corrosion. En effet plus le film est dense, meilleure est la tenue. La température critique est évaluée à 700°C par Navinsek et Panjan (Navinsek B., 1995), est proche de 750°C dans le cas de Mayrhofer et al. (Mayrhofer P.H., 2001), et est évaluée à 800°C pour Zairi (Zairi, 2014).

### **I.3.3 Propriétés structurales des multicouches TiN/CrN**

La combinaison des deux phases TiN et CrN, alliant la résistance à la ductilité semble former le meilleur compromis pour fabriquer des revêtements résistants et durables. Par exemple, les revêtements multicouches TiN/CrN permettent d'avoir à la fois la dureté du TiN, et la résistance à l'oxydation du CrN, notamment en choisissant CrN comme couche externe.

Les études réalisées jusqu'à présent dans le domaine des multicouches TiN/CrN, semblent se focaliser particulièrement sur le phénomène superréseaux. Ce type de revêtement offre une amélioration incontestée des propriétés mécaniques grâce aux mécanismes créés aux interfaces, et générant une déviation des fissures retardant ainsi l'endommagement du revêtement.

Il paraît vraisemblable que la technologie utilisée pour l'élaboration des revêtements soit intimement liée à leur orientation, et également à l'intensité des contraintes résiduelles.

En effet, comme nous l'avons vu précédemment, les superréseaux TiN/CrN ont le plus souvent une structure colonnaire orientée dans la direction  $\langle 111 \rangle$ . (Barshilia H.C., 2003; Mendibide C., 2005; Mendibide C., 2006) ; Toutefois Nordin et Larsson (Nordin M., 1999), ont constaté une influence de l'épaisseur des couches constituant le superréseau TiN/CrN sur la texture du dépôt. Ainsi, pour des strates suffisamment fines, une texture (200) est systématiquement observée (Nordin M., 1998; Zhou Y., 1999; Yang Q., 2002; Kumar D.D., 2017). Généralement, la texture (111) est souvent observée dans le cas d'élaboration des dépôts par évaporation arc électrique, puisque le niveau de contrainte est extrêmement élevé, et est de l'ordre de quelques GPa (Mendibide, 2006). Dans leurs travaux, Yang et al. (Yang Q., 2002) ont observé une orientation préférentielle des multicouches de TiN/CrN en fonction de la première couche déposée. Ainsi, si le CrN est déposé en première couche une orientation préférentielle est observée selon les plans (111), alors que si le TiN est déposé en première couche, une orientation préférentielle des multicouches est observée selon les plans (200).

#### **I.3.4 Propriétés mécaniques du TiN/CrN**

Notons qu'une nette suprématie des dépôts multicouches sur les monocouches est révélée dans la majorité des articles scientifiques, et ce quel que soit le système considéré. Les revêtements multicouches se distinguent par une dureté bien supérieure à celles des matériaux les constituant. à titre d'exemple, pour une période de  $10 \text{ nm}$ , des duretés maximales supérieures à  $50 \text{ GPa}$  ont été rapportées pour les superréseaux TiN/VN (Helmerson U., 1987) et TiN/NbN (Chu X., 1992) représentant le double des valeurs des deux composants pris séparément (TiN :  $25 \text{ GPa}$ ) ou (NbN :  $14 \text{ GPa}$ ). De même avec les résultats de Zeng (Zeng X.T., 1999), où l'auteur a observé une dureté de  $40 \text{ GPa}$  pour des périodes de  $7.5$  et  $8.5 \text{ nm}$  sous-couches  $1:1$ . Le meilleur comportement tribologique fut pour la période de  $7.5 \text{ nm}$  sous-couche  $2:3$  avec une très bonne résistance à l'usure, et pour des charges critiques de l'ordre de  $L_c = 50 \text{ N}$ .

Veprek et al. (Veprek S., 1995) en utilisant le procédé PACVD sur le système TiN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ont rapporté dans leurs travaux, des duretés atteignant des valeurs extrêmes de  $80$  à  $105 \text{ GPa}$ . Le durcissement des multicouches a été expliqué par le concept de la déviation du mouvement de la dislocation aux joints de grain, i.e. l'effet Hall-Petch, ainsi que la texture et le module d'élasticité (Annexe D).

Yang et al. (Yang Q., 2002), reprenant l'effet des variations du module d'élasticité, ont montré que la texture des revêtements influe sur la dureté, puisqu'elle fait intervenir l'orientation des plans de glissement des dislocations. Dans le cas d'un superréseau TiN/CrN élaboré par pulvérisation cathodique magnétron, la dureté maximale est atteinte pour une période de  $10\text{ nm}$  avec une texture (200) correspondant à la plus grande résistance à la déformation plastique ( $H^3/E^*2$ ). Le changement de l'orientation préférentielle de (111) vers (200) a amélioré significativement la dureté en raison d'une meilleure interaction des dislocations à l'interface dans les réseaux multicouches orientés selon les plans (200).

Pour Cherng et al. (Cherng-Yuh Su, 2008), une évolution de la dureté de  $45,6\%$  ( $23,9\text{ GPa}$  pour TiN et  $21,4\text{ GPa}$  pour le CrN vers  $34,5\text{ GPa}$  pour le TiN/CrN avec  $\lambda = 4\text{ nm}$ ) ainsi qu'une évolution de la charge critique de  $20,6\%$  ( $24,8\text{ N}$  pour le TiN et  $37,3\text{ N}$  pour CrN vers  $45\text{ N}$  pour le TiN/CrN), ont été obtenues pour des multicouches déposées par le procédé de pulvérisation DC magnétron avec un flux de gaz de  $20 - 30\text{ sccm}$ . Les multicouches ainsi obtenues possédaient non seulement de bonnes propriétés mécaniques mais aussi une bonne stabilité thermique ( $800^\circ\text{C}$ ). Dans les travaux de Zhou (Zhou Y., 1999), une période optimale est obtenue autour de  $15$  à  $20\text{ nm}$ .

### **I.3.5 Comportement tribologique du TiN/CrN**

Comme pour la dureté, la tenue à l'usure d'un superréseau est toujours supérieure à celle des dépôts monocouches correspondants. Le système multicouche TiN/CrN présente non seulement de meilleures propriétés mécaniques, mais également un meilleur coefficient de frottement.

Il a été rapporté par quelques auteurs (Yang Q., 2003; Nordin M., 1998; Su C.Y., 2008; Paulitch J., 2010; Kumar D.D., 2017), des résultats particulièrement importants quant à l'amélioration du comportement à l'usure du superréseau TiN/CrN. Des tests tribologiques ont montré que la vitesse d'usure par abrasion est améliorée d'un facteur supérieur à 40 relativement à celle de la monocouche TiN. Il en est de même pour le coefficient de frottement qui est beaucoup plus faible, au-delà d'une certaine distance critique. Le coefficient de frottement chute, et cela est dû à la formation de  $\text{TiO}_2$ , qui agit comme un lubrifiant.

Yang et al. (Yang Q., 2003) dans leur étude d'un superréseau de quelques nanomètres, ont rapporté d'une part des valeurs du coefficient de frottement (en contact avec une bille en carbure de Tungstène) de l'ordre de  $0,75 - 0,95$ , plus faibles que celles correspondant au TiN

( $\sim 1$ ), et d'autre part des taux d'usure de 9 % plus faible comparativement au TiN. Le même constat est fait par plusieurs auteurs pour des revêtements multicouche TiN/CrN : de  $\lambda = 310 \text{ nm}$  et de ratio 1:1,5, frottant contre une bille en acier 100Cr6, un coefficient de frottement de 0.5 est observé (Kumar D.D., 2017), de  $\lambda = 21 \text{ nm}$  et de ratio 1:1 frottant contre une bille en acier 100Cr6, le taux d'usure a chuté de 1/5 comparativement au TiN (Zhou Y., 1999) et de  $\lambda = 10 \text{ nm}$ , le taux d'usure a chuté de 1/3 par rapport au TiN (Nordin M., 1998).

Cependant, Mendibide (Mendibide, 2006) a pu observer une amélioration de la résistance à l'écaillage d'une multicouche TiN/CrN avec une période de  $40 \text{ nm}$  comparativement à celle de la monocouche de TiN (d'un facteur de 8) et celle de la multicouche de TiN/CrN de période  $10 \text{ nm}$  (d'un facteur de 4). L'auteur a pu définir une période optimale ( $20$  et  $40 \text{ nm}$ ) permettant d'obtenir les meilleures caractéristiques des multicouches TiN/CrN pour ce type de sollicitation.

Plusieurs interprétations de la résistance à l'usure accrue des superréseaux ont été avancées. Berger et al. (Berger M., 1999) ont proposé une interprétation à la résistance à l'usure abrasive pour le Cr/CrN qui demeure valable pour tout type de superréseau composé d'une phase molle et d'une phase dure. Ils supposent que, compte tenu de l'importante fraction de la zone interfaciale, la phase molle accommode la pénétration de l'abrasif alors qu'au niveau de l'interface, elle est limitée par la dureté élevée de la couche dure. L'interface devient une zone de support, et combine la grande résistance de la phase dure avec la grande ductilité de la phase molle.

Luo et al. (Luo Q., 1999) expliquent la limitation de la propagation des fissures en raison de la décohésion des couches successives aux interfaces qui augmenterait ainsi la résistance du dépôt TiN/TiAlN. Zhou et al (Zhou Y.M., 2000) s'appuient sur la formation d'un tribo-film constitué de  $\text{CrO}_3$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pour limiter l'usure.

L'avantage principal des revêtements multicouches est leur mécanisme d'usure. Du fait des contraintes de compression et de tension à chaque interface, les fissures se propagent le long des interfaces (cf. Figure E.1-Annexe E). La structure stratifiée limiterait la propagation des fissures par décohésion des couches successives aux interfaces, et comme il y a de nombreuses couches, la durée de service des pièces est alors augmentée.

## Synthèse

D'après une étude de synthèse sur les duretés du TiN, élaboré par Barshilia et Rajam (Barshilia H.C., 2004), qui s'est appuyée sur plusieurs travaux issus de la littérature, on peut énoncer les résultats de duretés suivant le mode d'élaboration donnés comme suit : de  $\sim 22,6$  *GPa* (Yang Q., 2002) jusqu'à  $\sim 43,2$  *GPa* (Mussil et al. 1986) pour les revêtements élaborés par pulvérisation cathodique magnétron sur substrat en acier, et de  $\sim 28,5$  *GPa* à  $\sim 34,4$  *GPa* pour les revêtements élaborés par le procédé d'arc.

La dureté a pu atteindre, pour certains auteurs comme Mayrhofer (Mayrhofer P.H., 2003),  $56$  *GPa* avec une taille des grains de  $18$  *nm* et plus de  $5$  *GPa* de contraintes résiduelles.

A titre d'exemple, Rachpech (Rachpech, 2007) a résumé la variation de dureté du CrN en trois groupes :

- $20-25$  *GPa* pour les revêtements élaborés par le procédé d'arc ;
- $12-18$  *GPa* et  $38$  *GPa* (Mayrhofer P.H., 2001) pour les revêtements élaborés par pulvérisation cathodique magnétron sous bombardement ionique de faible énergie ;
- $22-32$  *GPa* pour les revêtements élaborés par pulvérisation cathodique magnétron sous bombardement ionique de forte énergie.

Les propriétés des couches de CrN et Cr<sub>2</sub>N sont comparables à celles des couches de TiN. Bien qu'elles possèdent des propriétés mécaniques moins bonnes que celles des couches de TiN, elles offrent toutefois une meilleure résistance à l'oxydation pour des températures plus élevées que  $800^{\circ}\text{C}$ .

L'adhérence du revêtement au substrat est primordiale au bon fonctionnement du système tribologique. Toutefois, la présence de contrainte compressive au niveau de l'interface entre le substrat et le film est souvent source de mauvaise adhérence. Des études menées dans ce sens ont montré que la composition chimique à l'interface avait une grande influence sur l'adhérence. C'est pour cette raison qu'une pré-couche intermédiaire, dont les caractéristiques avoisinent celles du substrat et du film, est toujours souhaitée pour améliorer l'adhérence.

La charge critique de TiN déposé sur un acier a pu atteindre  $58$  *N* (Mayrhofer P.H., 2003), et le coefficient de frottement ballote entre  $0,8$  et  $1,2$  pour un essai de frottement avec une bille en alumine. Par ailleurs, le coefficient de frottement pour le CrN est évalué entre  $0,28$  et  $0,5$ , selon le procédé utilisé. Enfin, la morphologie colonnaire du CrN, et particulièrement du TiN, en présence de porosité, favorise la diffusion de l'oxygène et du fer avec un niveau de corrosion qui est d'autant plus important quand la densité des pores est élevée.

## **Conclusion**

A l'issus de l'état de l'art que nous avons réalisé, nous comprenons aisément l'intérêt que présente la maîtrise des frottements dans les systèmes tribologiques. En effet, les pertes d'énergies engendrées entraînent des impacts négatifs et non négligeables à la fois sur les plans économiques qu'environnementaux. Naturellement, il est important de proposer des solutions efficaces permettant de limiter le frottement et ses conséquences. L'étude nous a permis de conclure que les solutions proposées dans la littérature scientifique les plus appropriées sont les revêtements en couches minces.

Nous signalons que pour obtenir un revêtement à la fois de dureté élevée et de bonne ténacité, avec un faible coefficient de frottement pour à un taux d'usure faible, ainsi qu'une bonne adhérence avec de forte charge critique, il est nécessaire de combiner les propriétés de plusieurs matériaux. Des améliorations apportées ces dernières années, selon plusieurs travaux de recherche, sont liées à un changement de structure des nano-multicouche qui, par alternance de couches d'épaisseur nanométrique de deux natures différentes, permet d'associer de façon synergique les bonnes propriétés des deux couches.

Le constat en termes d'amélioration trouve application au cas du TiN/CrN. De plus, les innovations qui ont été apportées afin de pallier les insuffisances de TiN ont été mises en œuvre grâce à l'évolution des méthodes de dépôt. Aujourd'hui, avec l'évolution technologique, il est possible de déposer des couches d'épaisseur nanométrique, de les alterner, et de choisir leurs compositions chimiques avec une grande précision. Il est ainsi possible d'obtenir des superréseaux de plusieurs couches minces (des dizaines voire des centaines) de très faibles épaisseurs (ou périodes de quelques nanomètres) avec des propriétés mécaniques et tribologiques très intéressantes. Cela est dû aussi aux développements de nouveaux systèmes de dépôt sophistiqués où plusieurs cibles de différents matériaux peuvent être utilisées en même temps. Enfin, ces nouvelles installations permettent un meilleur contrôle des paramètres de dépôt. Le concept de nano matériaux a pour but de réduire la taille de grains pour permettre une augmentation de la densité de joints de grains (concept de Hall-Petch).

Notre objectif à travers nos travaux de thèse est de concentrer nos efforts sur la compréhension des phénomènes microstructuraux qui régissent le comportement tribologique des revêtements élaborés, afin de mieux adapter la confection de matériaux plus résistants aux sollicitations mécaniques.

Pour toutes les raisons évoquées ci-dessus, et dans le souci de mener des investigations pour l'amélioration de la résistance aux frottements des pièces mécaniques, nous avons choisi de réaliser des dépôts de multicouches TiN/CrN en agissant sur la variation de l'épaisseur des couches individuelles TiN et CrN. notre but est d'analyser le comportement tribo-mécanique des multicouches en fonction de la structure obtenue. En outre, la rugosité du substrat étant un paramètre important influant la tribologie du système, cet aspect a été aussi abordée dans cette étude.

Le prochain chapitre est dédié à l'élaboration des couches minces de TiN/CrN et aux techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette thèse.

# **Chapitre II**

## Techniques expérimentales

Ce chapitre présente les techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette thèse. Il est dédié à l'élaboration des films minces de TiN/CrN par pulvérisation cathodique magnétron réalisés sur des substrats de silicium et d'acier XC48. Nous présentons dans une première partie le principe ainsi que les différents organes du bâti de pulvérisation utilisé. Ensuite, les caractérisations microstructurales, physicochimiques et tribomécaniques sont traitées dans une seconde partie. Le but est de présenter les divers moyens de caractérisation employés dans notre étude, ainsi que les informations qu'ils fournissent. L'ensemble des manipulations effectuées est détaillé.

Nous signalons que nos travaux d'élaboration et de caractérisation ont été menés au sein des laboratoires suivants : LaBoMaP (Arts et Métiers Paris Tech Cluny), MSMP (Arts et Métiers Paris Tech. de Lille), ECAM (Lyon), ainsi que UR-MPE et LFEPM de l'Université M'Hamed BOUGARA de Boumerdes, et la Division Milieux Ionisés du CDTA (Centre de Développement des Technologies avancées).

### **II.1 Procédure d'élaboration des dépôts**

Le choix du procédé d'élaboration peut être un facteur déterminant pour la qualité des couches. Grâce aux efforts de la recherche, les dépôts en phase vapeur physique (PVD) se sont développés de manières notables. Ils représentent un fort potentiel pour l'amélioration des performances tribologiques des pièces mécaniques (protéger les surfaces contre les agressions tribologiques conduisant à l'usure, dissipation d'énergie de corrosion, ou adhésion).

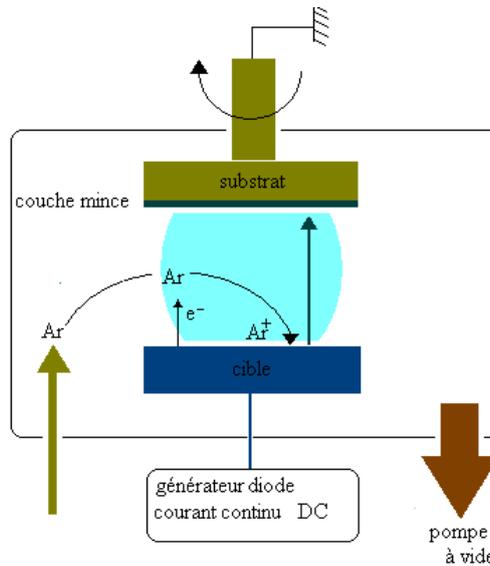
Dans cette section, on présentera en première partie la technique de dépôt utilisée, qui est la pulvérisation cathodique magnétron en milieu réactif (Guillais J.C., 1989; Perry, 1996; Rachpech, 2007; Saoula, 2011) et le protocole des dépôts multicouches.

#### **II.1.1 Pulvérisation cathodique magnétron en milieu réactif**

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, en plasma luminescent, dans un gaz maintenu à pression réduite.

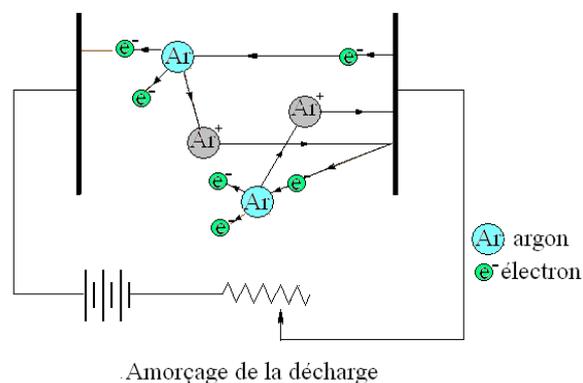
Si l'on applique une tension continue entre deux électrodes, la cathode (ou cible) (qu'on porte à une tension négative de quelques centaines de Volts) ainsi que l'anode (sert de porte-substrat dans de nombreux cas), dans une atmosphère résiduelle de gaz inerte (classiquement de l'Ar) sous pression réduite (classiquement  $10^{-3}$  mbar), alors le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel (Figure II.1). Cette ionisation

apparaît sous forme d'un nuage lumineux (formation d'un plasma), localisé entre les deux électrodes.



**Figure II.1: Schéma de Principe de la pulvérisation cathodique.**

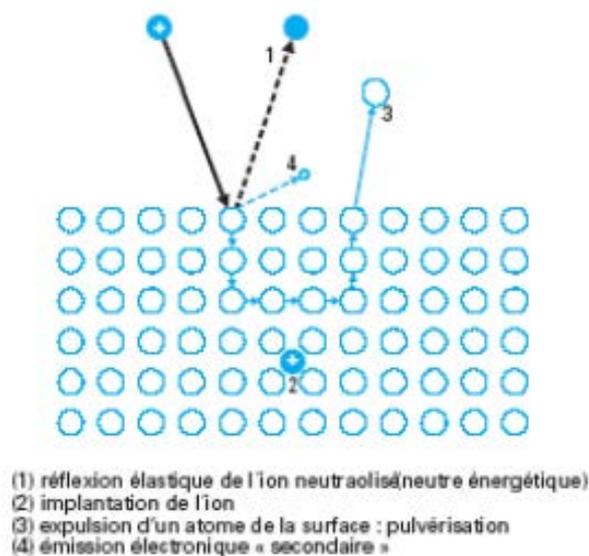
Le gaz résiduel devenu conducteur, contient alors des électrons qui sont attirés par l'anode, et des ions positifs qui sont attirés par la cible (Figure II.2). Il en résulte un flux de particules très énergiques qui bombardent la cible. L'ion incident, par effet de chocs mécaniques en communiquant une énergie mécanique par cession de la quantité de mouvement, pulvérise et désorganise les premières couches atomiques de la surface de la cible, et enfin éjecte et déloge des atomes ou groupes d'atomes du matériau cible par collision simple ou multiple. Ceci est appelé la « pulvérisation cathodique ». Les espèces éjectées, en général électriquement neutres, sont diffusées dans toute l'enceinte et vont se condenser sur toutes les surfaces situées en regard de la cible. Un certain nombre d'entre elles sont recueillies sur un support appelé substrat, placé en face de la cible, et sur lequel elles forment une couche mince. (Guillais J.C., 1989; Rachpech, 2007).



**Figure II.2: Amorçage de la décharge électrique.**

Lors du bombardement ionique de la cible, il se déroule plusieurs phénomènes (Figure II.3). Certains ions viennent percuter la cible et rebondissent élastiquement sans perdre de l'énergie : c'est la réflexion élastique. Les ions qui sont très énergétiques viennent se loger dans la cible : c'est l'implantation ionique. Lorsque l'énergie des ions incidents est optimale, il y a alors éjection d'atomes superficiels : c'est la pulvérisation.

Le taux de pulvérisation est défini par le rapport entre le nombre d'atomes pulvérisés et celui des atomes incidents. Ce taux dépend inévitablement de l'énergie et de la masse des ions incidents, ainsi que de l'énergie de cohésion du matériau de cible (Annexe A).



**Figure II.3: Bombardement ionique de la cible (Rachpech, 2007)**

En ajoutant un magnétron, un dispositif constitué de deux aimants concentriques de polarités inversées et disposé sous la cible (Figure II.4), des lignes de champ magnétique sont alors créées quasiment parallèles à la surface et se referment au sein de la phase gazeuse. Le champ magnétique fait tourbillonner les électrons, et cette configuration permet alors de confiner les trajectoires des électrons secondaires près de la cible, jusqu'à ce qu'ils subissent une collision inélastique (ionisante) avec un atome de gaz de pulvérisation. Ceci augmente le taux d'ionisation, de plus, la densité de plasma étant plus élevée, elle entraînera aussi un taux de pulvérisation plus élevé. Le plasma est donc intense sous la zone où les lignes de champs sont parallèles à la surface. L'inconvénient est l'échauffement de la cathode et l'érosion préférentielle dans la zone de plasma dense, d'où la nécessité d'un système de refroidissement.

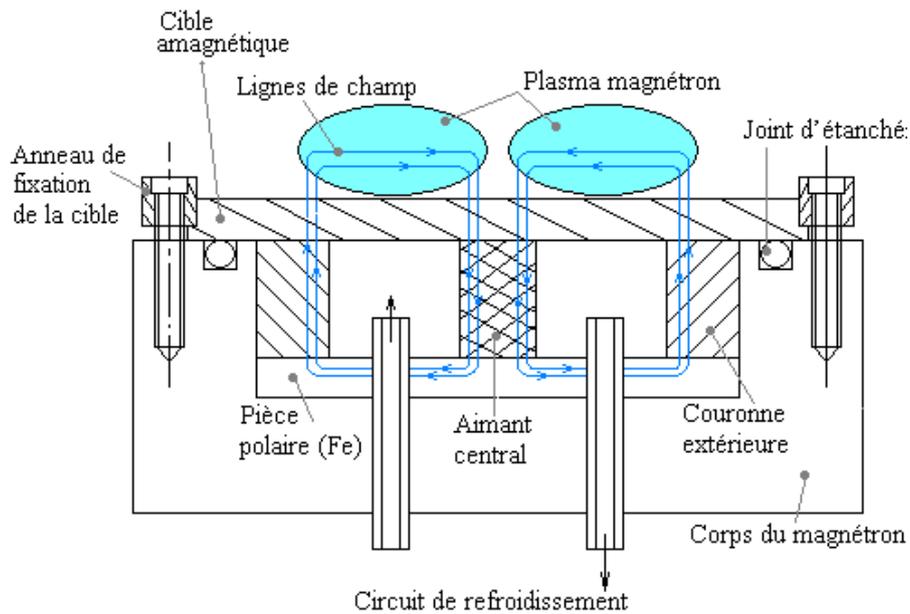


Schéma de principe du dispositif magnétron

**Figure II.4: Cible munie d'un magnétron.**

Lorsque le revêtement à déposer est constitué d'un métal et d'un non-métal, on introduit dans l'enceinte de pulvérisation un gaz réactif  $N_2$  (ou  $O_2$ ,  $CH_4$ ) dans le but d'élaborer un matériau de composition  $M_xR_y$  ( $M = \text{métal}$  et  $R = \text{réactif}$ ). Ce procédé est communément appelé pulvérisation réactive. Lors du dépôt, la surface de la cible est soumise à deux phénomènes antagonistes (Heller, 1973; Affinito J., 1984; Berg S., 1987) :

- Réaction du gaz avec la surface entraînant la formation d'un film de composé  $M_xR_y$ , et cette réaction est désignée par le terme d'empoisonnement ou contamination ;
- Pulvérisation de cette couche de composé  $M_xR_y$ .

L'état physico-chimique de la surface de la cible, pour un point de fonctionnement du système donné, correspond à un état d'équilibre.

### II.1.2 Description du réacteur de dépôt des revêtements

Dans le cadre de nos travaux, nous avons utilisé un système de pulvérisation magnétron réactive de marque « KENOSISTEC », modèle KS40V utilisé dans la technologie des dépôts PVD. La machine est composée de trois parties : le système de pompage, le système de pulvérisation et le panneau de commande électrique (Figure II.5).



Figure II.5: Bâti de pulvérisation DC et RF.

### II.1.2.1 Système de pompage

Grâce au système de pompage constitué d'une pompe primaire mécanique Scroll (Figure II.6.a) de  $30 \text{ m}^3/\text{h}$  et d'une pompe secondaire turbo-moléculaire (Figure II.6.b) de  $1700 \text{ litres/seconde}$ , un vide résiduel est assuré dans l'enceinte avant chaque dépôt. Une électrovanne automatisée, à l'intérieur de l'enceinte permet de passer le relais de la pompe primaire à la pompe secondaire. Un pompage de plusieurs heures est nécessaire pour atteindre un vide résiduel satisfaisant ( $2 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ ), ceci nous a contraints à un dépôt/jour.

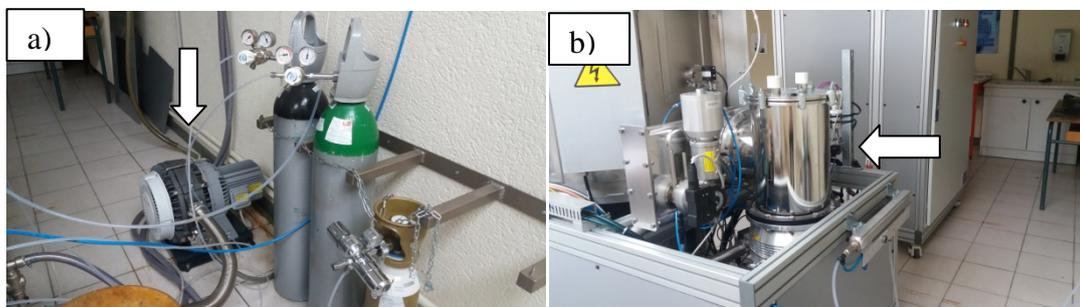


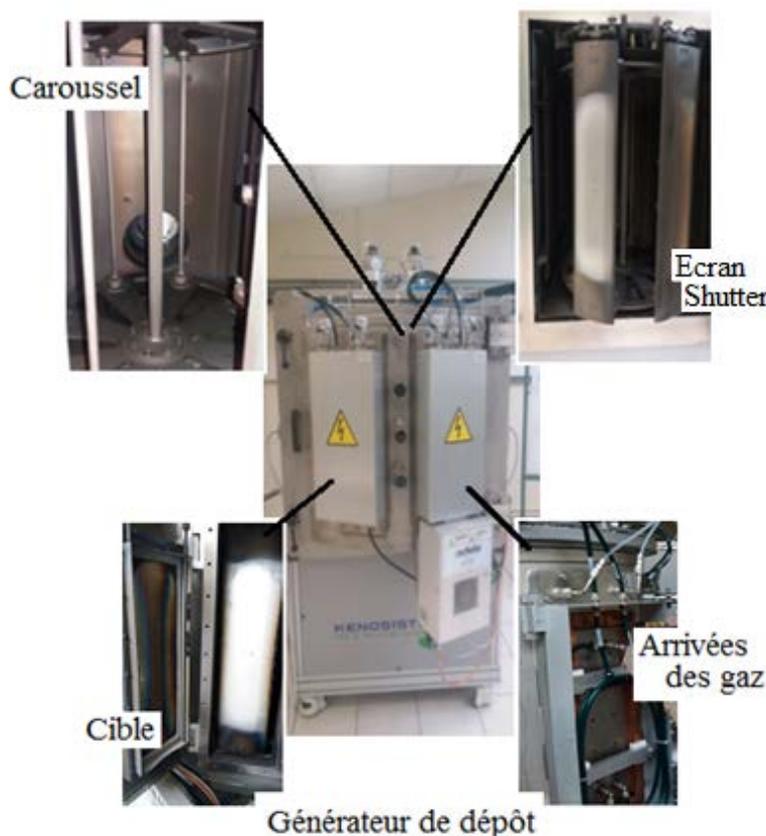
Figure II.6: Système de pompage du générateur de pulvérisation a) Pompe primaire mécanique Scroll et b) Pompe secondaire turbo-moléculaire.

### II.1.2.2 Enceinte de dépôt

Le système de pulvérisation (Figure II.7) est de forme semi-cylindrique avec un diamètre de  $550 \text{ mm}$ , une hauteur de  $600 \text{ mm}$  et un volume de  $370 \text{ litres}$ . Fabriquée en acier inoxydable AISI 304, l'enceinte contient plusieurs brides pour la fixation d'indicateurs visuels des jauges de pression et des outils de diagnostic. Le vide dans l'enceinte est estimé grâce à un ensemble de jauges de Pirani et Penning, des débitmètres massiques permettant de réguler le flux des gaz ( $100 \text{ sccm max}$ ).

Les substrats à revêtir sont placés à l'intérieur de l'enceinte, et sont fixés à une distance cible-substrat de  $120\text{ mm}$ , sur un des porte-substrat (au nombre de huit (08)). L'ensemble est monté sur le carrousel formant ainsi un système planétaire, et permet la rotation individuelle de chaque porte substrat autour de son propre axe, et celle de tout l'ensemble autour de l'axe central de l'enceinte. La double rotation des substrats assure une grande uniformité du revêtement. La rotation se fait devant les cathodes magnétron, au nombre de quatre : aluminium, silicium, chrome et titane ( $400 \times 120 \times 6\text{ mm}^3$  chacune). Celles-ci sont placées sur les parois de la chambre. Les cathodes en Al, Cr et en Ti, travaillent en pulvérisation courant continu *DC* (Direct Current) alors que celle en silicium travaille en pulvérisation cathodique Fréquence Radio *RF* (Radio Fréquence). Il existe devant chaque cible un écran (shutter) rétractable selon les besoins de la procédure de dépôt. Chaque cible est également équipée de deux injecteurs de gaz situés sur le côté et est reliée à un débitmètre pour contrôler leur débit. La précision est de  $0,1\text{ sccm}$  (standard cubic centimeter per minute). Ceci permet d'augmenter l'uniformité des dépôts réalisés.

Pour favoriser la densification du film, l'enceinte est également équipée de deux systèmes de chauffage pouvant atteindre  $400^\circ\text{C}$ .



**Figure II.7: Enceinte de dépôt**

Le porte-substrat (carrousel) est connecté à une alimentation électrique, avec un générateur DC, qui permet au système d'être en mesure de réaliser, non seulement, des dépôts polarisés par application d'une tension de polarisation au substrat, mais également de nettoyer les substrats in situ (etching).

### II.1.2.3 Armoire de contrôle électrique

Un automate programmable PLC (Programmable Logic Controller) assure le contrôle de l'ensemble du système, pendant tout le déroulement des procédures de dépôt, à l'aide d'un logiciel Microsoft Access. Les étapes de dépôt sont introduites dans le système informatique via la page principale ou l'interface du logiciel. Tous les paramètres d'entrée (taux d'azote, taux d'argon, puissance de la cible, vitesse carrousel, etc...) sont donc directement enregistrés dans le programme de la machine (Figure II.8). L'automate assure :

- Le déroulement du cycle de pompage automatique, la gestion de toutes les vannes et les pompes installées,
- L'affichage de la pression résiduelle (avant l'introduction des gaz) ou de travail (après introduction des gaz réactifs) présentés dans l'enceinte de dépôt,
- Le contrôle et le réglage des débits de gaz injecté (Ar, N<sub>2</sub> ou autre) dans la chambre,
- Le contrôle de la température (à l'aide des deux thermocouples),
- L'affichage des paramètres de position et de rotation du carrousel porte-substrat,
- La visualisation des quatre cathodes et leur état de fonctionnement,
- L'affichage des alarmes ainsi que l'enregistrement et le stockage automatique de tous les paramètres de fonctionnement de la machine durant le processus.



*Figure II.8: Armoire de commande associée à l'interface du PLC (Programmable Logic Controller).*

## II.1.3 Substrat, protocole de nettoyage et protocole de dépôt

### II.1.3.1 Préparation des substrats

En fonction de la technique d'analyse des revêtements, nous avons utilisé deux types de substrats de différentes dimensions :

- silicium (100) :
  - ( $10 \times 10 \times 0,38 \text{ mm}^3$ ) pour les analyses physico-chimiques, l'observation au MEB du revêtement après rupture fragile ainsi que la composition chimique EDS,
  - ( $20 \times 10 \times 0,38 \text{ mm}^3$ ) pour mesurer les contraintes résiduelles par la méthode de la courbure selon l'équation de Stoney (Stoney, 1909).
  
- acier XC48 :
  - ( $10 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ ) pour les analyses mécaniques,
  - ( $20 \times 20 \times 4 \text{ mm}^3$ ) pour les essais tribologiques.

#### *Substrat en silicium*

La découpe du silicium a été réalisée minutieusement à l'aide d'une pointe en diamant de façon à éviter la création de contraintes avant le dépôt. Le substrat en Silicium est caractérisé par un état de surface micro-géométrique lisse sans défauts particuliers.

#### *Préparation polissage et nettoyage des Substrat en acier XC48*

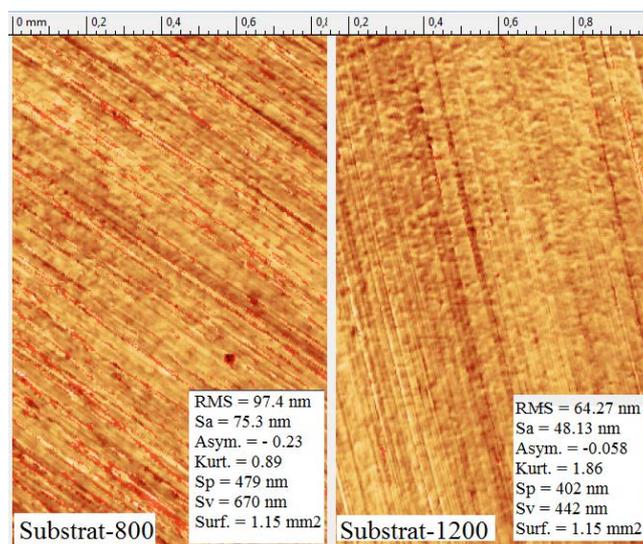
L'acier XC48 est un acier de construction non allié spécial pour le traitement thermique (cf. Tableau II.1). Il est utilisé en mécanique générale pour sa bonne usinabilité et ses caractéristiques mécaniques. Son domaine d'application : pièces soumises aux chocs et nécessitant une bonne résistance (axes, engrenages, vis sans fin, paliers, pignon, boulonnerie, forge, leviers, arbres etc.).

**Tableau II.1 : Composition chimique en pourcentage massique du substrat XC48 (à titre indicatif).**

Eléments % mass.	Fe	C	Cr	Mn	Ni	Si	Mo	P	S
XC48 (NF EN10027-1)	97,8	0,42-0,5	0,4	0,5-0,8	0,4	0,4	traces	traces	traces
C45 (111191)									

La découpe des échantillons a été effectuée à l'aide d'une tronçonneuse de précision. Lors du tronçonnage, le matériau est lubrifié en continu par un jet d'eau couplé à un agent anticorrosion. Ceci a permis de refroidir à la fois le matériau et la meule qui chauffent lors de la découpe, et de les protéger de la corrosion.

Un protocole de polissage a été défini pour l'ensemble des échantillons en acier. Le polissage a été réalisé avec la polisseuse manuelle. Les substrats ont été polis mécaniquement : un premier lot (rugosité Sa1) avec des papiers abrasifs de granulométrie de 120 à 1200 (SiC, Ø 1200) et un second lot (rugosité Sa2) avec des papiers abrasifs de granulométrie 120 à 800 (SiC, Ø800) (Figure II.9).



**Figure II.9: Etat de surface du substrat en acier XC48, pour deux rugosités Sa1~ 0.05µm (Ø 1200) et Sa2~ 0.08 µm (Ø 800).**

Quelque soient les substrats utilisés, leur nettoyage ex-situ fut identique. Une succession de passages dans des bains de solvant de trichloréthylène (à 99,5%), acétone pure (99,5%) et éthanol absolu (99,5%) pendant 5 minutes dans un bac à ultrasons pour chaque passage, a permis d'éliminer toutes les impuretés, qu'elles soient de nature organique (résine, graisses, hydrocarbures, etc.) ou bien solide (poussière, morceaux de Silicium, métaux, etc.). En effet, toute impureté se trouvant à la surface de l'échantillon peut générer une mauvaise adhérence du film.

À la fin de chaque étape, les substrats sont rincés à l'alcool, séchés puis stockés jusqu'à leur utilisation, dans des piluliers contenant de l'éthanol absolu. Par ailleurs, le processus de polissage et de nettoyage des échantillons a été réalisé juste avant leur chargement dans le réacteur. Les substrats ont été fixés sur un support rectangulaire (verticalement sur le porte-substrats) et collés à l'aide d'un adhésif double-face de carbone.

Les échantillons ont subi un second nettoyage in-situ, effectué pendant 10 minutes à basse pression (vide résiduel de  $\sim 2 \times 10^{-5}$  Pa), par un bombardement ionique (ions d'Ar), dans le but d'éliminer davantage les oxydes résiduels qui ont pu se former au niveau des surfaces des substrats, favorisant ainsi l'adhérence.

### II.1.3.2 Protocole de dépôt

Dans l'enceinte du réacteur, des couches successives de TiN et CrN avec différentes épaisseurs ont été déposées sur des substrats de silicium (100) et d'acier XC48. Les multicouches de TiN/CrN ont été alors obtenues par le procédé de pulvérisation cathodique *DC* magnétron en milieu réactif. Les échantillons de silicium et les deux lots de substrat en acier XC48 ( $Sa1 = 0,048 \pm 0,01$  et  $Sa2 = 0,075 \pm 0,01$ ) ont été fixés à une distance cible-substrat de 120 mm, sur un des huit (08) porte-substrat monté sur le carrousel. Grâce au système de pompage, un vide résiduel en-dessous de  $2,2 \times 10^{-5}$  a été atteint (pour les trois dépôts TiN/CrN-1, TiN/CrN-2 et TiN/CrN-3).

Shutters fermés, les cibles de haute pureté de Ti (99,95%) et de Cr (99,99%) ont été mises sous tension de polarisation, et sous un flux d'argon de pureté 99,99% avec un débit de 50 sccm, afin d'assurer leur nettoyage par bombardement ionique (etching). Par ailleurs, pour permettre la densification du film, une température de  $300^\circ\text{C}$  a été maintenue dans l'enceinte de dépôt et le porte substrat a été mis sous tension de polarisation  $T_{sub} = -500$  V.

Après les réglages des puissances cathodiques des cibles de titane et de chrome, et suite au réglage des vitesses de rotation et à l'injection du flux d'azote (40 sccm), la pression de travail ( $\text{Ar} + \text{N}_2$ ) a atteint alors  $3,9 \times 10^{-3}$  mbar. Pendant cette étape de pré-dépôt qui a duré 10 min, tous les paramètres de dépôt se sont stabilisés, et une nitruration de la surface des cibles s'est produite. Nous avons alors ouvert les caches des cibles et avons lancé le processus de comptage des scans (point de départ du début de dépôt). Le porte-substrat a été réglé pour effectuer un balayage d'une zone de  $180^\circ$  entre la cible de chrome et la cible de titane, qui sont décalées de  $110^\circ$  l'une de l'autre (Figure. II.10).

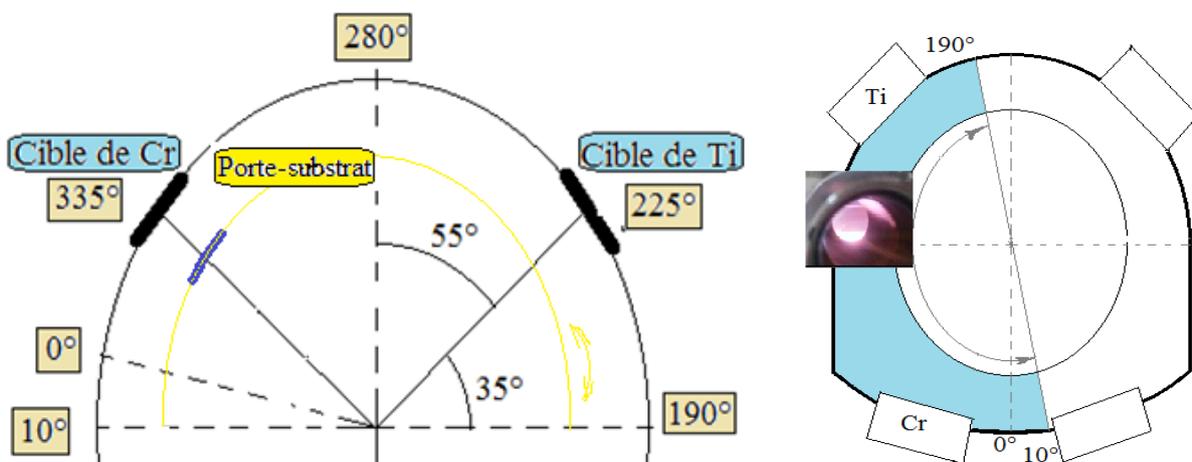


Figure II.10 : Zone de dépôt

Nous avons pu obtenir une succession de dépôts de couche de TiN et de CrN constituant ainsi le revêtement multicouche TiN/CrN. Pour tous les revêtements multicouches, une couche d'accrochage de titane d'environ  $\sim 10$  nm a été déposée au préalable dans le but d'assurer une meilleure adhérence du revêtement au substrat. En outre, la première couche de TiN a été choisie volontairement pour favoriser l'orientation selon la phase dense (200), conformément à ce qui a été fait par d'autres auteurs (Nordin M., 1998; Zhou Y., 1999; Su C.Y., 2008).

Les paramètres d'élaboration propre à chaque dépôt (pression de travail, pression partielle d'Ar et de N<sub>2</sub>, tensions d'autopolarisation et puissances des cibles, vitesse du carrousel, durées de dépôt) ont été choisis au préalable et consignés dans le système PLC (Figure II.8). Les variations de la période ( $\Lambda$ ) et celle du ratio Ti:Cr ont ainsi permis de réaliser les dépôts, TiN/CrN-1 de période  $\Lambda_1 \sim 20$  nm avec le ratio 1:1, TiN/CrN-2 de période  $\Lambda_2 \sim (40, 30, 20, 15 \text{ et } 10 \text{ nm})$  avec le ratio 1:1 et TiN/CrN-3 de période  $\Lambda_3 \sim 12$  nm avec le ratio 1,7:1.

On peut distinguer les trois dépôts multicouches : TiN/CrN-1 (A et B), TiN/CrN-2 (C et D) et TiN/CrN-3 (E et F). Chaque dépôt dispose de deux échantillons de rugosités du substrat différentes (Sa1 et Sa2). Un schéma illustratif est représenté sur la Figure II.11.

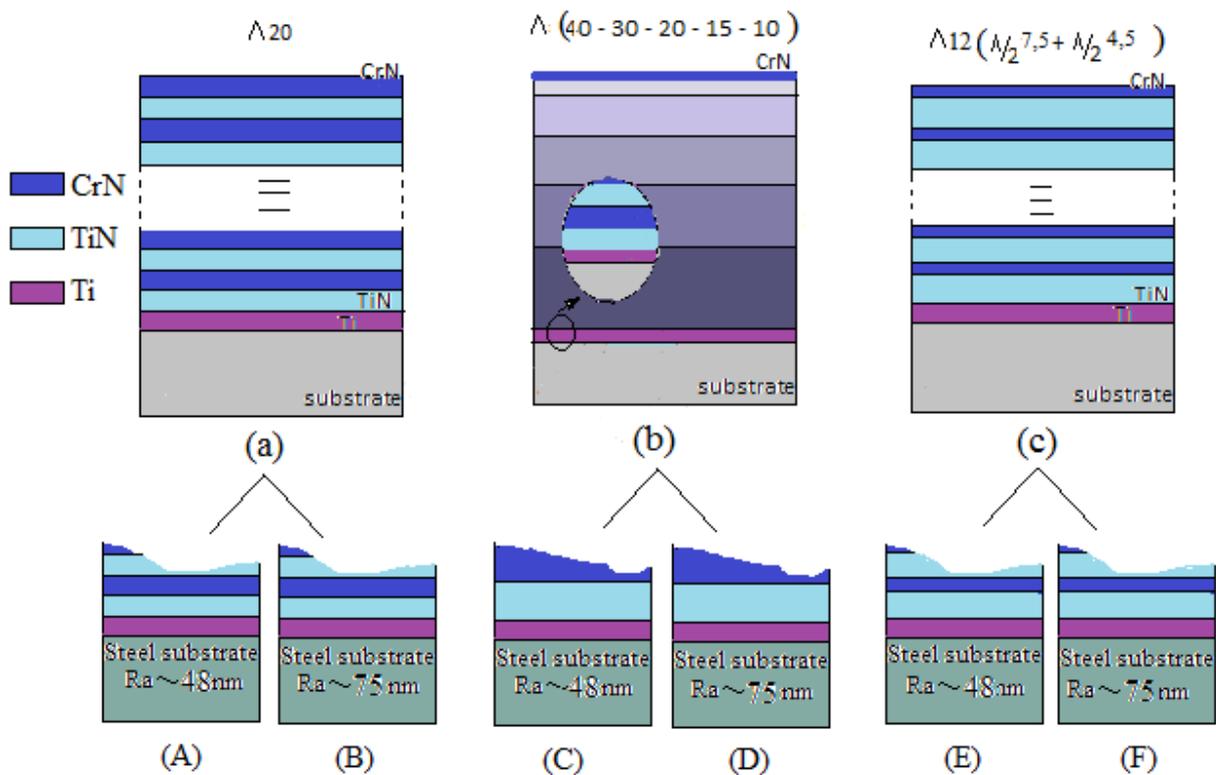


Figure II.11: Représentation des trois dépôts, a) TiN/CrN-1 (A, B), b) TiN/CrN-2 (C, D) et c) TiN/CrN-3 (E, F).

## II.2 Méthodes de caractérisation des couches minces

### II.2.1 Techniques de caractérisations physico-chimiques

Les caractérisations microstructurales des différents revêtements, qui font l'objet de ce chapitre II, sont essentielles dans le cadre de la réalisation de cette étude, dont l'un des objectifs est de relier la microstructure des dépôts à leur comportement macroscopique.

#### II.2.1.1 Etude des phases par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet l'étude cristallographique et l'analyse de la texture des alliages formant les couches minces sur toute leur épaisseur.

Principe : Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique (une seule longueur d'onde  $\lambda$ ) interagit avec un solide (Figure II.12), il n'y a diffraction que si les atomes de ce solide sont ordonnés (cristal). Une partie du faisceau incident est diffractée par les atomes sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Si les rayonnements diffusés sont en phase, l'intensité du rayonnement X réémise sera observable et formera un faisceau diffracté (Labidi, 2006). La condition nécessaire pour cette interférence constructive est donnée par la loi de Bragg :

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (2.1)$$

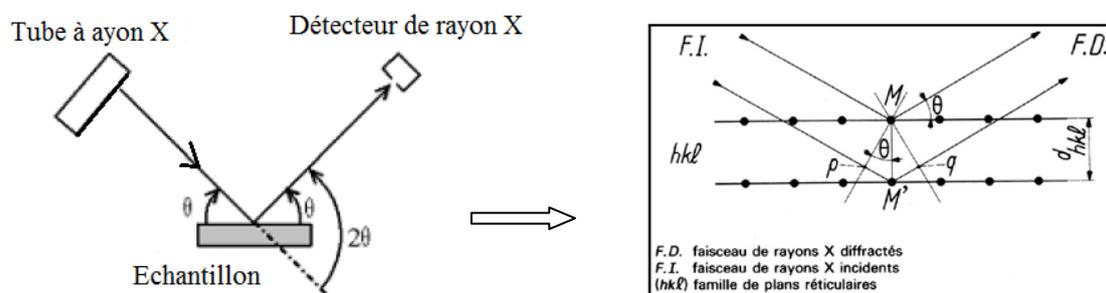
Où :

$d_{hkl}$  : distance inter-réticulaire d'indice de Miller  $hkl$ ,

$\theta$  : angle que forment les rayons incidents ou diffractés avec le plan réticulaire,

$n$  : nombre appelé ordre de réflexion,

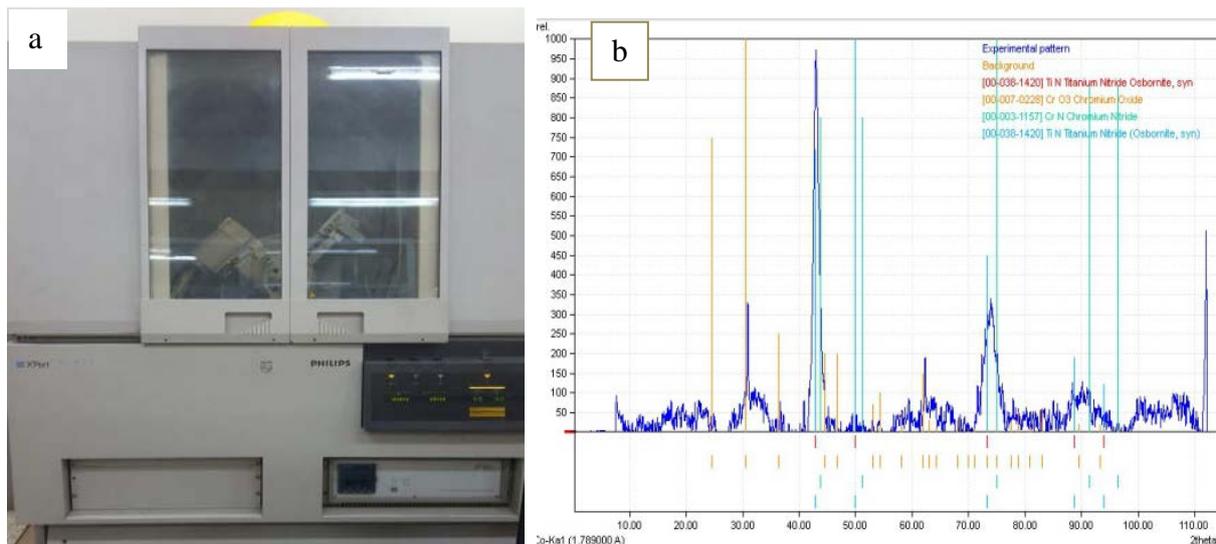
$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau du rayon X incident.



**Figure II.12: Schéma de principe de la technique de diffraction des rayons X associé à la condition de Bragg.**

Le diffractomètre utilisé, dans le cadre de notre étude, est de type Philips X'Pert (Figure II.13.a). La source de rayons X est un tube muni d'une anode en cuivre correspondant à une longueur d'onde  $K\alpha = 1,54056\text{\AA}$ . Ce tube est alimenté par une tension de  $45\text{ kV}$  et un courant de  $40\text{ mA}$ . Nous avons utilisé particulièrement la diffraction des rayons X en mode rasant (GIXD - Grazing Incidence X-Ray Diffraction) avec un angle de  $5^\circ$  (angle compris entre la surface de l'échantillon et le faisceau des RX incidents). Equipé d'un goniomètre Bragg-Brentano, le diffractomètre peut ainsi assurer un balayage en  $2\theta$  de  $0^\circ$  à  $110^\circ$ . Dans notre étude, le spectre a été réalisé en effectuant un balayage sur un intervalle allant de  $20,025$  à  $99,975$ , avec un pas de  $0,05^\circ$  et un temps de  $1$  seconde/pas.

Le diffractogramme (Figure II.13.b) représente l'enregistrement de l'intensité diffractée en nombre de coups reçus par le détecteur en fonction de l'angle  $2\theta$  formé entre le faisceau réfléchi et le faisceau direct. Son analyse permet de remonter à plusieurs informations liées aux caractéristiques structurales de l'échantillon telles que : les structures cristallines des différentes phases formées, leurs proportions, la taille des cristallites, le taux de défauts structuraux, les macro- et micro-contraintes et la présence de la texture. L'identification des phases et de leur structure cristalline se fait alors en indexant le diffractogramme obtenu à une base de données du ICDD (International Center for Diffraction Data). Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques du réseau cristallin. Celles-ci permettent ainsi de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon.



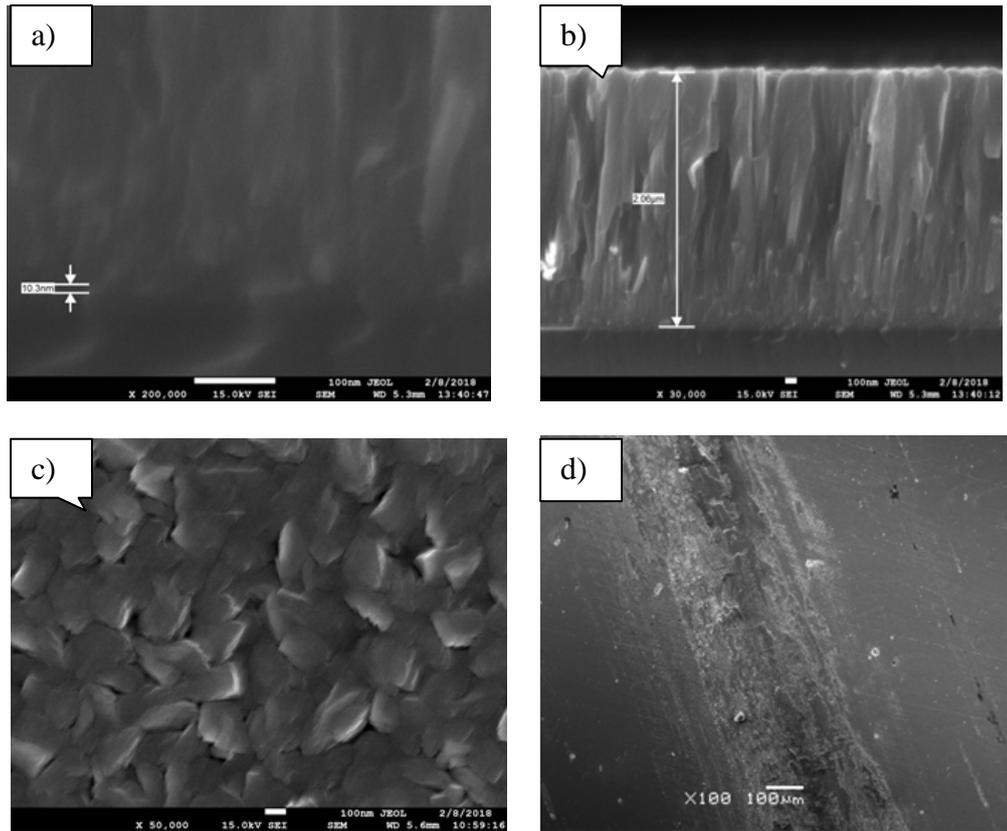
**Figure II.13: a) Diffractomètre (Phillips X'pert) (laboratoire UR-MPE Université M'Hamed BOUGARA) et b) Diffractogramme de multicouche TiN/CrN (obtenu sur un diffractomètre INEL).**

### **II.2.1.2 Observation des revêtements par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

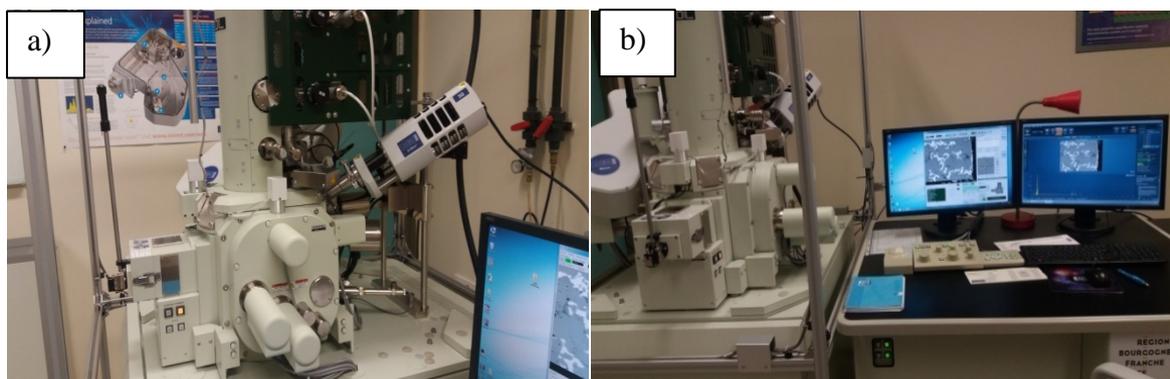
La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique utilisée pour l'imagerie d'analyse. C'est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface d'échantillon sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires quasi parallèle, très fin (jusqu'à quelques nanomètre), d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV. Celui-ci est focalisé sur la surface observée qu'il balaye progressivement. Des détecteurs appropriés, permettent de recueillir des signaux significatifs lors du balayage de la surface et d'en former diverses images significatives, avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ. L'observation des revêtements est réalisée à des grossissements pouvant atteindre  $\times 200\ 000$ , et permet notamment de :

- observer la morphologie de surface et en section transversale du revêtement. Les observations en coupe transversale (cross section) ont été réalisées après clivage des échantillons (revêtement sur Silicium) avec une pointe de diamant,
  - observer la microstructure du revêtement et d'identifier son mode de croissance,
  - observer les interfaces film-substrat (Figure II.14.a).
  - mesurer l'épaisseur du revêtement (Figure II.14.b),
  - déterminer la taille moyenne des grains (Figure II.14.c),
  - observer les traces d'usure du revêtement (Figure II.14.d) et des billes de frottement.
  - déterminer la composition chimique des éléments présents dans le revêtement. Ceci est assuré à la fois par les spectromètres de dispersion d'énergie l'EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) et de dispersion de longueur d'onde le WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry), lesquels sont intégrés au MEB.

Le MEB « Jeol JSM 5900 LV, 10kV » (Figure II.15), du LaBoMaP du CER de Cluny a été utilisé pour l'acquisition des images en électrons secondaires des revêtements de TiN/CrN, permettant ainsi d'obtenir une résolution qualitative de l'ordre d'une dizaine de nanomètres.



**Figure II.14: Micrographies au MEB du revêtement : a) observation de la structure et de l'interface, b) mesure de l'épaisseur, c) Morphologie de surface et d) trace d'usure.**

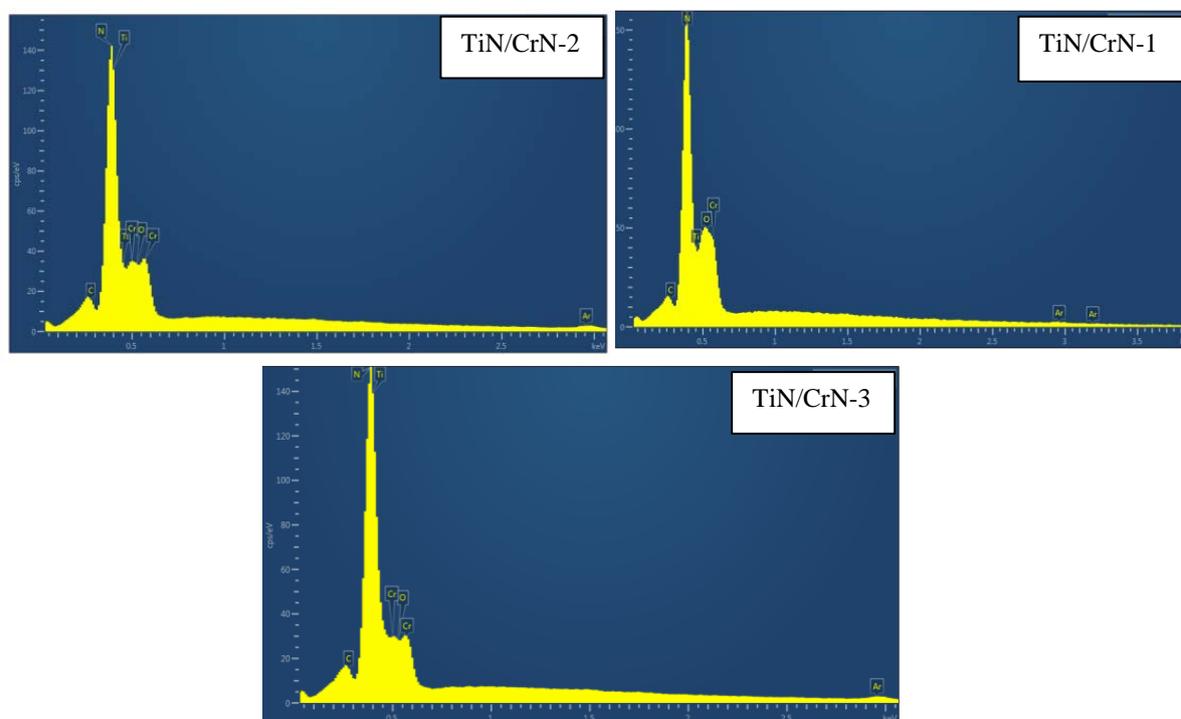


**Figure II.15: MEB (Jeol JSM 5900 LV, 10kV), localisé au LaBoMaP du CER de Cluny**

Les détecteurs EDS-WDS « Oxford INCA x-act », associés au MEB « Jeol JSM 5900 LV », ont permis de réaliser des analyses chimiques de surface, afin de quantifier les teneurs des éléments chimiques présents dans les couches des revêtements élaborés et de déterminer ainsi leur composition chimique.

Le détecteur enregistre l'énergie des photons X émis lorsque le faisceau primaire du microscope impacte l'échantillon. Chaque élément chimique constitue alors une source de photons. Par conséquent, un spectre d'émission des éléments chimiques émis par l'échantillon analysé est obtenu. Ensuite chaque raie d'émission caractéristique de l'élément excité est analysée par le logiciel intégré aux spectromètres. Les proportions massiques et atomiques des éléments sont ainsi déterminées et la stœchiométrie des films a pu être alors obtenue.

Nos travaux ont été réalisés avec des tensions de 5 et 15 kV, afin de localiser le volume d'interaction uniquement dans l'épaisseur du dépôt, et afin de pouvoir détecter les raies  $K\alpha$  des éléments. Les spectres obtenus par EDS-WDS, des différents éléments présents dans les films de TiN/CrN-1, TiN/CrN-2 et TiN/CrN-3, sont représentés sur la Figures II.16.



**Figure II.16: Exemples de spectres EDS (5 kV) des multicouches TiN/CrN.**

Le détecteur EDS a été utilisé principalement pour la quantification des éléments lourds, comme le chrome et le titane, alors que le détecteur WDS a été utilisé pour la quantification des éléments légers comme l'azote, le carbone et l'oxygène. Il est à noter que la quantification du titane, de l'azote, du carbone et de l'oxygène, présents dans les films, a été très délicate à cause de la proximité des positions des pics du Ti, N et du C. Par conséquent, une estimation de l'erreur d'analyse a été faite pour les teneurs du titane, de l'azote et de l'oxygène.

### **II.2.1.3 Mesures de rugosité par profilométrie optique**

La rugosité du substrat est un paramètre prédominant influençant la croissance du film, et les propriétés mécaniques en sont affectées. Quant à la rugosité de surface du dépôt, elle joue un rôle particulièrement important dans le comportement tribologique des revêtements.

En effet, plus la surface du substrat est rugueuse, plus elle sera apte à recevoir un traitement de surface (phénomène d'encrage mécanique). Il ne faut cependant pas que la rugosité soit trop importante, auquel cas, le revêtement ne parviendra pas à recouvrir l'ensemble de la surface (effet d'ombrage des saillies).

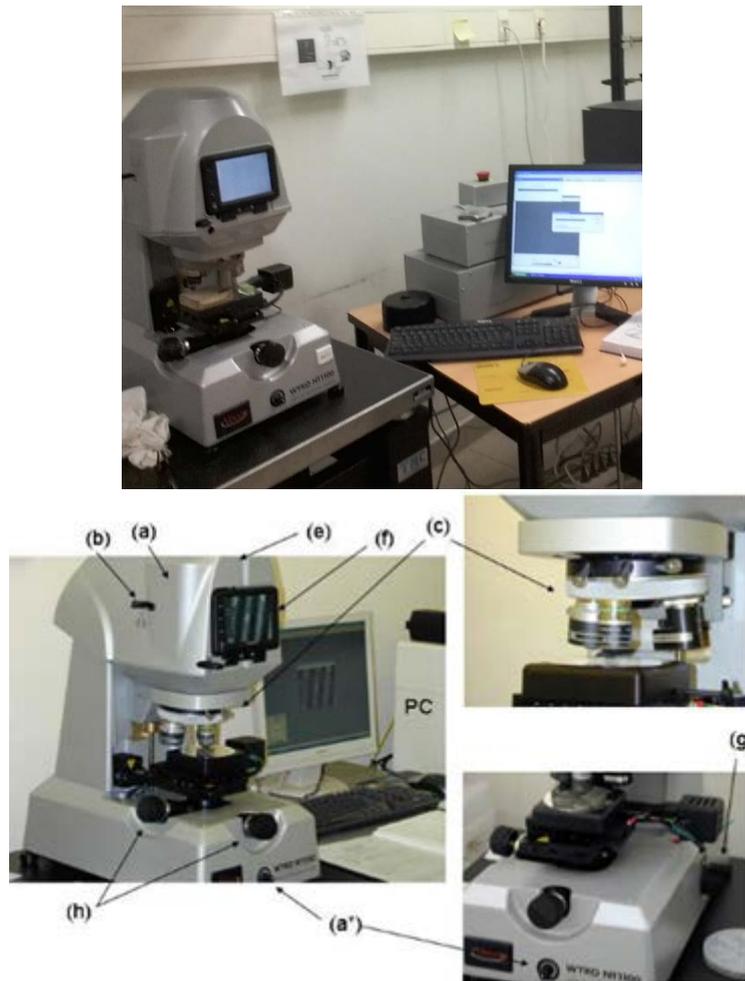
Le profilomètre optique est un instrument de mesure sans contact utilisé pour évaluer, avec une extrême précision, l'état de surface géométrique (profilage en 2D et topographie en 3D), la rugosité ainsi que le contour d'une pièce donnée, et ce quelle que soit sa forme.

Dans le cadre de cette étude, un profilomètre optique VEECO « Wyko NT-1100 » localisé au LaBoMaP du CER de Cluny (Figure II.17) a été utilisé. C'est un outil polyvalent qui permet de caractériser une grande variété de surfaces. Les mesures sont effectuées suivant deux processus : PSI (Phase Shift Interférence) et VSI (Vertical Scanning Interférence). Le principe de fonctionnement est que la lumière est réfléchi sur l'échantillon pour produire des franges d'interférences. L'interférence lumineuse survient quand on observe une différence de trajet lumineux de la surface de l'échantillon à un certain point ; plus les franges sont nettes, mieux est le focus. Durant la mesure, l'objectif interférométrique se déplace verticalement, scannant la surface à différentes hauteurs. Ainsi, plus la rugosité est grande, plus le débattement vertical est important.

En outre, le système est capable de fonctionner en assemblage automatique pour saisir de plus larges champs, grâce au déplacement horizontal motorisé. Ceci a permis la reconstruction de l'aire explorée par le collage de plusieurs rectangles « stitching ». Cette technique a été utilisée pour évaluer les contraintes résiduelles.

Le profilomètre optique utilisé se compose : d'une base, d'un porte-échantillon muni d'un système motorisé suivant les deux axes x et y, ainsi que d'objectifs et d'une tête de mesure montée sur un axe z manuel.

L'équipement comprend également : un ordinateur muni du logiciel « Wyko Vision 32 », d'un boîtier de commande d'éclairage, des étalons et d'une table anti-vibrations stabilisée à l'air comprimé.

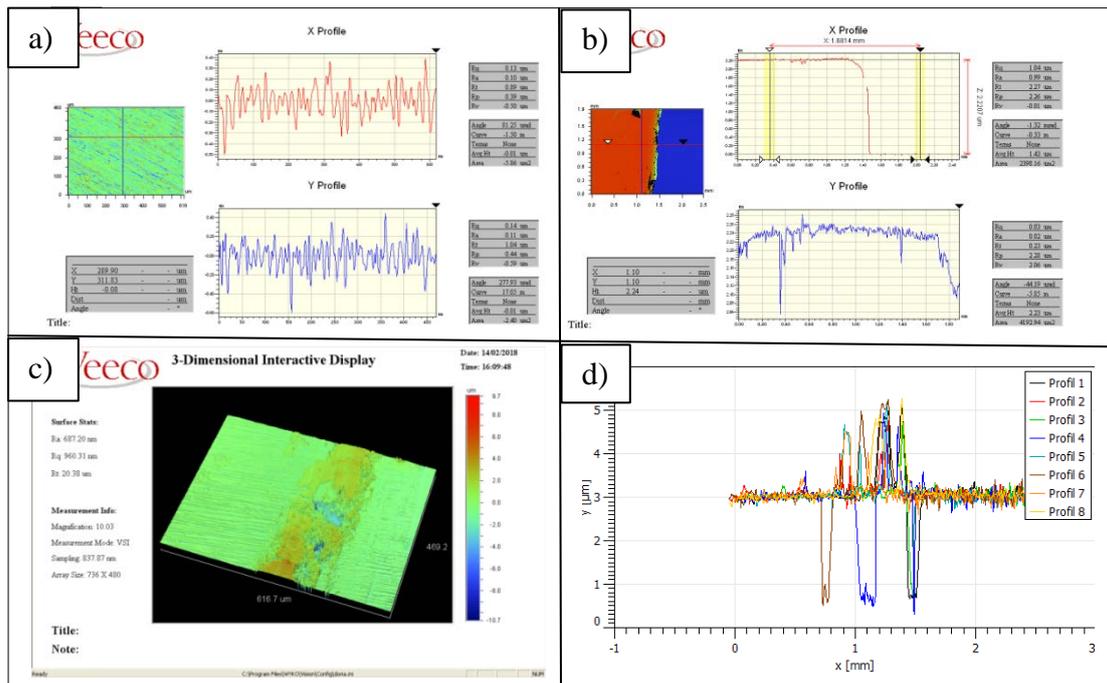


**Figure II.17: Profilomètre optique (Wyko NT-1100).**

*a) Lampe halogène (lumière blanche), (a\*) réglage luminosité ; b) Filtres pour le mode PSI : Hig Mag Filtre (orange) et Low Mag (rouge) ; c) Objectifs ; e) Caméra CCD ; f) Ecran TFT ; g) Levier focal permettant de lever ou de baisser la colonne optique ; h) leviers de réglage manuel de la table.*

Deux objectifs ont été utilisés  $\times 2,5$  et  $\times 10$  pour scanner les surfaces étudiées et ce jusqu'à des dimensions de  $20 \times 10 \text{ mm}^2$ . Grâce à cet équipement, nous avons déterminé :

- les valeurs moyennes des paramètres de rugosité ( $S_a$ ,  $S_t$ ,  $S_{sk}$  et le  $S_{ku}$ ) (Figure II.18.a).
- l'épaisseur des films déposés (Figure II.18.b),
- les rayons de courbure des substrats de Silicium revêtus avant et après dépôt (ce qui a permis de remonter aux contraintes résiduelles macroscopiques dans les films),
- les traces d'endommagement en 3D (Figure II.18.c) obtenues suite à des tests tribologiques (frottement par tribomètre) ainsi que leurs dimensions (profondeur et largeur), grâce aux mesures en 2D (Figure II.18.d),
- les topographies en 3D des traces d'usure au niveau des billes, utilisées lors des tests de frottement.



**Figure II.18: Représentations de l'état de surface des revêtements par profilométrie optique.**

## II.2.2 Techniques de caractérisations mécaniques

### II.2.2.1 Détermination des contraintes résiduelles (CR)

Les contraintes internes ( $\sigma$ ) jouent un rôle particulièrement important dans le comportement mécanique des microsystèmes, bien qu'elles ne constituent pas des propriétés mécaniques intrinsèques au matériau. En effet, les contraintes dépendent en partie des conditions d'élaboration du film, et de sa mise en œuvre, et donc des conditions physiques régissant la croissance du film. Les contraintes internes peuvent induire, au-delà d'une certaine limite à des phénomènes catastrophiques comme une délamination des couches minces. Compte tenu de cette influence déterminante, l'état des contraintes internes doit être pris en compte et mesuré au même titre que le module d'élasticité.

Il existe plusieurs méthodes qui peuvent être exploitées pour la détermination des contraintes résiduelles internes. On peut citer la diffraction des rayons X ou bien l'utilisation du principe développé par Stoney (Stoney, 1909), qui consiste à mesurer le rayon de courbure d'un substrat de Silicium revêtu (cf. Annexe E).

Dans le cadre de notre étude nous avons choisi cette dernière méthode.

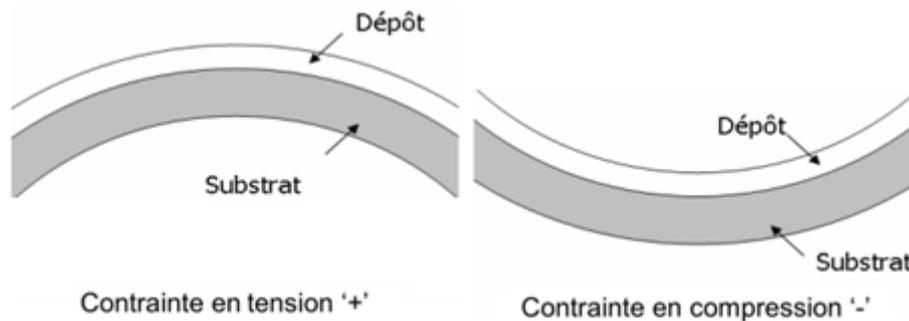
**Principe de STONEY**

La mesure de la contrainte ( $\sigma$ ), par la méthode de la flèche, permet d'estimer le niveau de contrainte dans un film déposé sur un substrat de module élastique  $E_s$  et de coefficient de Poisson  $\nu_s$ . Si l'on considère que la contrainte est isotrope dans le plan du substrat, que le film ainsi produit est une portion de sphère de rayon  $R$ , que la composante  $\sigma_z$  du tenseur de contrainte vaut zéro et que l'épaisseur du film est négligeable devant l'épaisseur du substrat alors la contrainte s'exprime par :

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{e_s^2}{e_f} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (2.2)$$

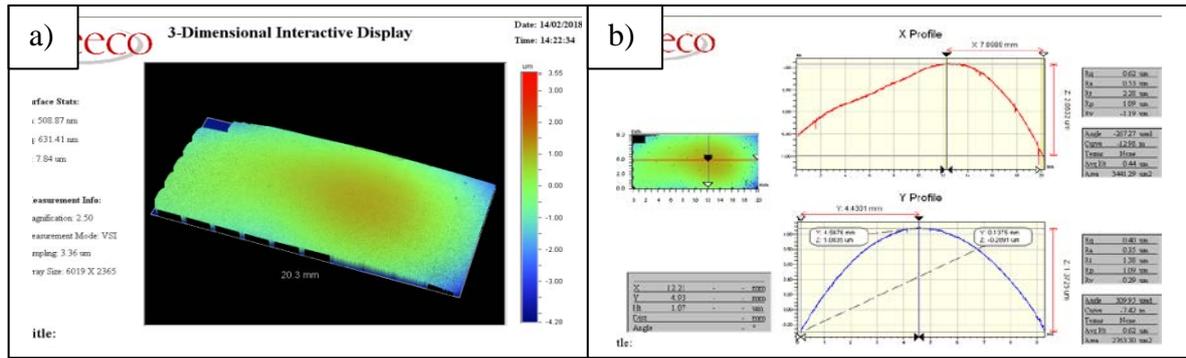
Avec  $\sigma$  : la contrainte macroscopique dans le dépôt,  $e_f$  et  $e_s$  : les épaisseurs respectives du dépôt et du substrat, et  $R_0$ ,  $R$  : les rayons de courbure respectifs du substrat avant et après dépôt. La contrainte est par convention positive en tension (concave) et négative en compression (convexe) (Figure II.19).

$$R_0 \gg R$$



**Figure II.19: Déformations de l'ensemble film/substrat en fonction du type de contrainte**

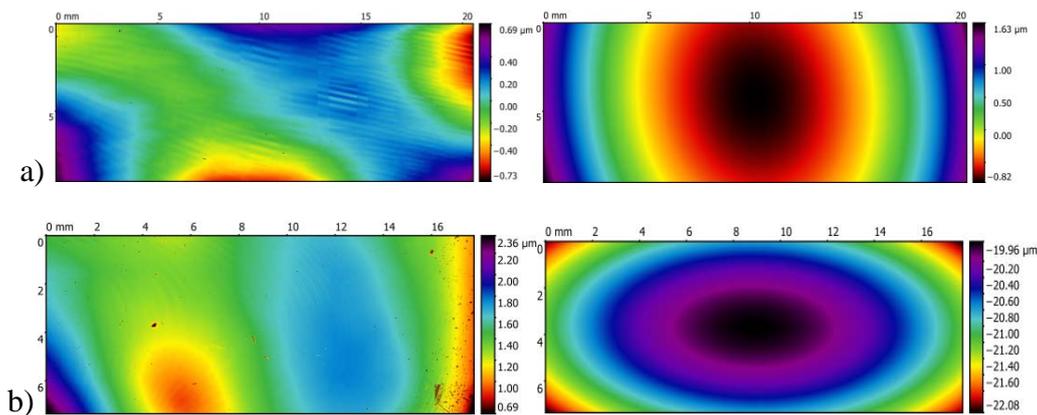
Les échantillons choisis pour le calcul des contraintes résiduelles générées au sein des multicouches TiN/CrN, sont des échantillons de silicium (100) de surface  $10 \times 20 \text{ mm}^2$ . Ils ont été introduits systématiquement dans la chambre de pulvérisation, lors de l'élaboration de ses derniers, et sont revêtus dans les mêmes conditions que les échantillons d'intérêt. La totalité de la surface des substrats de Silicium (100) revêtus de TiN/CrN a été imagée à l'aide du profilomètre optique (Wyko-NT1100 avec un objectif  $\times 2,5$  et en mode VSI) (Figure II.20), avant et après le dépôt. Sous l'effet des revêtements, les échantillons se sont courbés sans aucun décollement des couches et ceci a généré des contraintes dans les films.



**Figure II.20: Imagerie par profilométrie optique de la surface du revêtement de TiN/CrN-2 obtenu sur Si a) en 3D et b) mesure de son rayon de courbure.**

À partir des images obtenues, les rayons  $R_1$  et  $R_2$  correspondant aux directions principales de la courbure ont été déterminés directement à l'aide du logiciel Gwyddion (logiciel d'analyse d'images) par soustraction de l'image initiale à l'image finale. Ceci a permis l'obtention de l'image déformée (Figure II.21). Selon Maria Rosa et al. (Ardigo M.R., 2014), les valeurs des rayons  $R_1$  et  $R_2$  (après dépôt) pris selon les deux directions des diagonales, varient considérablement (formes aléatoires) si on ne prend pas en compte la courbure ( $R_{01}$  et  $R_{02}$ ) du substrat avant le dépôt. Par contre, si on tient compte de la courbure initiale, la différence est minime, et on obtient ainsi une forme clairement sphérique.

Par conséquent, on note qu'il est impératif de tenir compte des courbures avant dépôt puis de réaliser la soustraction par la suite. En outre, le logiciel Gwyddion permet de réaliser le calcul des courbes dans une seule direction, puisque les valeurs se rapprochent considérablement.



**Figure II.21: Représentation de la déformation des échantillons de silicium simultanément avant et après dépôts : a) TiN/CrN-1 et b) TiN/CrN-2**

Le rayon de courbure moyen ( $R_{cmoy}$ ) est défini par l'inverse de la courbure moyenne ( $C_{moy}$ ), selon la formule suivante :

$$R_{cmoy} = \frac{1}{C_{moy}} = \frac{1}{\frac{C_1 + C_2}{2}} = \frac{2}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}} = 2 \cdot \frac{R_1 \cdot R_2}{R_1 + R_2} \quad (2.3)$$

### **II.2.2.2 Mesure de la dureté par nano-indentation**

La dureté est considérée aujourd'hui comme nécessaire à la représentation du comportement mécanique d'un matériau. Les essais de micro-dureté par pénétration qui sont maintenant développés depuis plus d'un siècle, consistent à enfoncer un poinçon de géométrie connue dans le matériau pour en évaluer la réponse. Les informations sur le comportement mécanique du matériau se trouvent contenues dans l'observation de l'empreinte résiduelle.

La distinction entre les différents essais de pénétration normalisés réside dans la forme du poinçon et dans la manière dont est estimée cette aire de contact. Cet essai de pénétration ne peut pas s'appliquer universellement à l'ensemble des matériaux. C'est pourquoi Tabor (Tabor, 1970), proposa de définir la dureté non plus comme le ratio de la charge appliquée sur l'aire de l'empreinte résiduelle, mais sur l'aire de contact sous charge. La dureté devient alors une pression moyenne de contact. En parallèle de cette évolution théorique, les progrès de l'instrumentation effectués au cours des quatre dernières décennies ont permis l'émergence d'installations d'indentation instrumentée, ou « nanoindentation ». Une telle technique de caractérisation qui ne se contente plus d'observer l'aire de contact résiduelle laissée par le poinçon, mais qui enregistre en continu son enfoncement en réponse à la force appliquée, amène une diminution d'un ordre de grandeur dans les forces mises en jeu, et donc dans le volume de matière sollicitée. De plus, l'enregistrement continu de la profondeur de contact permet d'obtenir une estimation de l'aire de contact sous charge (la relation entre l'aire de contact sous charge et la profondeur de contact dépend uniquement de la géométrie du poinçon, tant que ce dernier est considéré indéformable), et donc de la pression moyenne de contact effective.

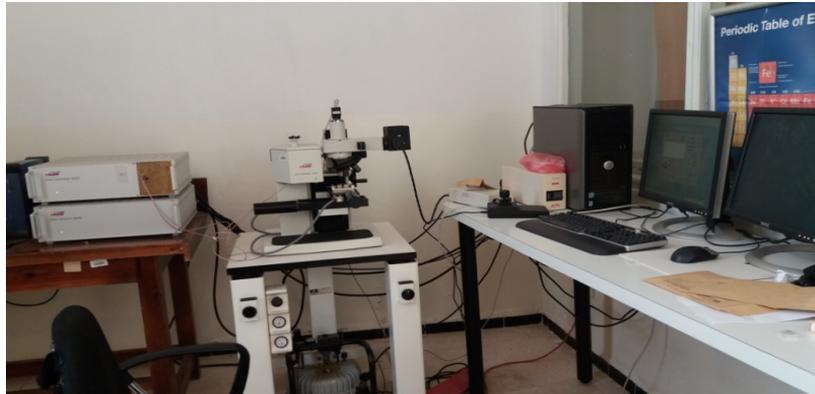
La dureté se définit comme étant le rapport entre une force appliquée  $F$  et l'aire de contact  $A_c$  :

$$H = \frac{F_{max}}{A_c} \quad (2.4)$$

Avec  $F_{max}$  : la charge maximale appliquée (N) et  $A_c$  : l'aire de contact projetée à profondeur et à charge maximales (mm<sup>2</sup>) (surface de la base de la pyramide).

La plate-forme de nanoindentation (couplée à l'AFM) de marque « Nano-Indenter Tester CSM » a été utilisée (Figure II.22 et II.25) pour caractériser les multicouches TiN/CrN élaborées dans cette étude. Cet instrument est équipé d'une pointe Berkovich, une pointe en diamant de forme pyramidale avec une base triangulaire dont l'aire de contact projetée est

proportionnelle à la profondeur de pénétration de l'indenteur  $h_c$ , par la relation  $A_c = 24,494 \times h_c^2$  (pour une pointe Berkovich modifiée).



**Figure II.22: Plate-forme de nanoindentation (couplée à l'AFM) (Nano-Hardnes Tester CSM) du centre de développement des Technologies Avancées (CDTA)**

### *Principe et premières analyses*

Les faibles échelles sollicitées lors de l'essai de nanoindentation en font un essai à priori adapté à la caractérisation des revêtements multicouches sur substrat en acier. Les profondeurs d'indentation ne doivent alors pas dépasser quelques dizaines de nanomètres pour demeurer dans le cadre classique de la nanoindentation.

Contrairement à l'essai de dureté classique, la force enregistrée en continu est appliquée progressivement avec un taux de charge de  $20 \text{ mN/min}$ . Le déplacement du poinçon est également enregistré en continu lors de la mise en charge du matériau éprouvette ( $F_c(h)$ ), et lors de sa décharge ( $F_d(h)$ ), comme illustré sur la Figure II.23.

Cette deuxième étape est représentative d'un comportement principalement élastique de la matière, alors que la charge est gouvernée dès les premiers instants par un régime élasto-plastique. Lors de la mise en charge, la force maximale programmée  $F_{max}$  est atteinte. L'enfoncement maximal est noté  $h_{max}$ . Lors de la décharge, la force diminue jusqu'à sa valeur initiale ; la profondeur résiduelle étant alors  $h_p$ . Dès lors, il n'y a plus de contact entre le poinçon et l'échantillon. Cette profondeur  $h_p$  correspond donc à la profondeur de l'empreinte résiduelle laissée par le poinçon, et est représentative du travail irréversible  $W_{irr}$ , qui est soit dissipé, soit stocké sous forme de contraintes résiduelles dans le matériau sollicité. Ce travail correspond à l'énergie totale  $W_{tot}$  fournie par l'indentation de laquelle est soustrait le travail restitué  $W_{rev}$  lors de la recouvrance élastique à la décharge :

$$W_{tot} = W_{rev} + W_{irr} \quad (2.5)$$

La décharge induit des déformations purement élastiques, il est donc possible d'assimiler la pente de la caractéristique  $F_d(h)$  à une raideur élastique ( $S$ ). C'est cette grandeur physique qui est actuellement à la base des méthodes les plus utilisées (méthode d'O & P (Oliver W.C., 1992)) pour l'obtention du module d'élasticité ( $E$ ).

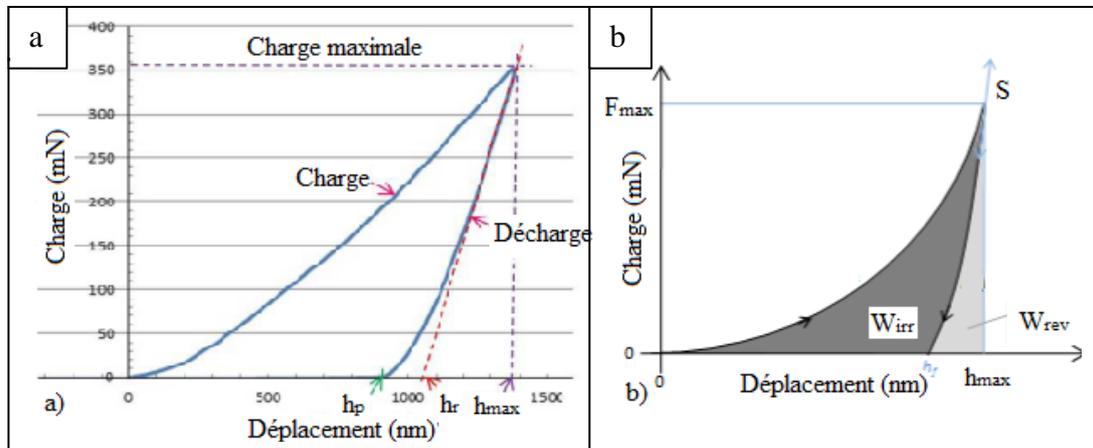


Figure II.23: Représentation schématique d'une courbe de nanoindentation a) charges en fonction des profondeurs et b) énergies fournies.

Le schéma de la Figure II.24 représente ce qui se produit à la surface du matériau lorsqu'une indentation est effectuée, une indentation simple décrivant la géométrie de la surface du matériau selon une force appliquée perpendiculairement.

$h_s$  : correspond au déplacement de la surface lors du contact dû à la dépression élastique.  $h_s$  est nul lorsqu'aucune force n'est appliquée ou lorsque le matériau est dans son domaine plastique,

$h_c$  : correspond à la profondeur d'indentation à la surface du matériau,

$h_p$  : représente la profondeur de l'empreinte après déchargement,

et la profondeur totale d'indentation répond à la relation :  $h = h_c + h_s$ .

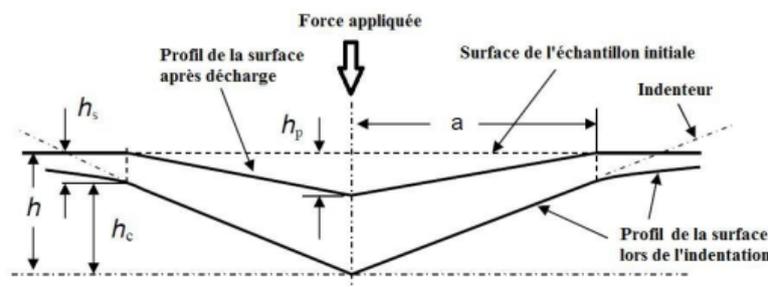
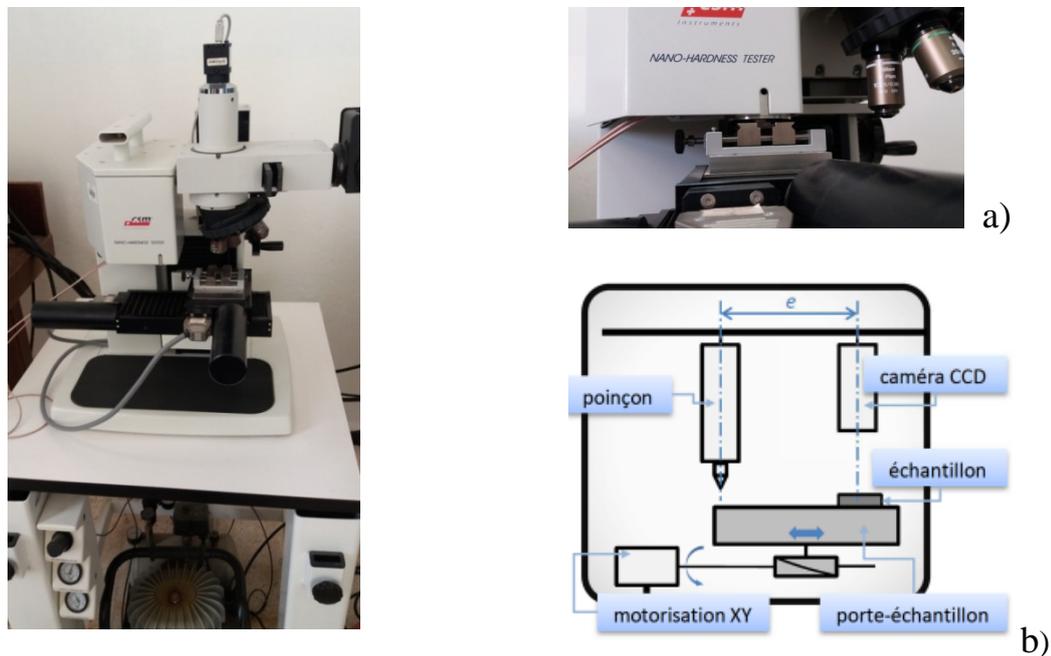


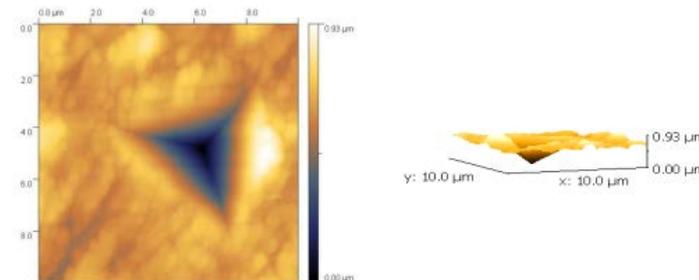
Figure II.24: Schéma représentatif du comportement de la surface du matériau lors d'une indentation.

La Figure II.25 illustre le positionnement de l'échantillon face à l'indenteur et ensuite à la caméra CCD. La table XY translate l'échantillon entre les deux colonnes.



**Figure II.25: Représentation de la colonne d'indentation avec, a) l'échantillon face au poinçon et b) le schéma de positionnement de l'échantillon face à la caméra CCD.**

Grace à l'AFM, il est possible d'observer la topographie d'une indentation. Un exemple est illustré sur la Figure II.26.



**Figure II.26: Observation d'une empreinte de nanoindentation réalisée avec une pointe Berkovich à l'AFM, d'un alliage de titane nitruré (Dupuis, 2014)**

Lors des tests, plusieurs charges (10, 15, 20 et 100 mN) ont été appliquées aux échantillons, avec un taux de chargement de 20 mN/min et un taux d'acquisition de 10 Hz. Pour chaque échantillon, nous avons réalisé au minimum 6 indentations. Les valeurs de dureté et du module d'élasticité des revêtements ont été alors obtenues par la méthode d'Oliver et Pharr (Oliver W.C., 1992), en mesurant la surface réelle de contact et la raideur de la phase de décharge. Tous les tests ont été réalisés en mode CSM (Continuous Stiffness Measurement).

### **II.2.2.3 Détermination de l'adhérence par test de rayage « scratch test »**

Un revêtement ne peut jouer pleinement son rôle dans le contact que s'il adhère parfaitement au substrat. La liaison entre le dépôt et son substrat est traduite par des phénomènes l'adhésion et l'adhérence.

L'adhérence (ou adhésion pratique) est définie comme étant la force, la contrainte, ou le travail nécessaire pour créer la décohésion entre le revêtement et le substrat. La grandeur mesurée caractérise un mécanisme (irréversible) de destruction de la jonction. Cette grandeur est fonction de facteurs dissipatifs autres que l'adhésion, tels que le frottement et les déformations aussi bien du revêtement que du substrat.

Il existe plusieurs méthodes pour la caractérisation de la tenue d'un dépôt sur un substrat. Dans cette étude nous avons appliqué la méthode de rayure mono-passe à charge croissante communément appelée « scratch-test ».

Le but de cet essai est de créer un endommagement de la structure sollicitée, afin d'évaluer la décohésion de l'interface et de déterminer ainsi l'adhérence des revêtements sur leurs substrats.

Les tests de rayages ont été réalisés en utilisant un indenteur Rockwell C muni une pointe en diamant de rayon de courbure de 200  $\mu\text{m}$  et d'un angle au sommet de 120°, monté sur un modèle « Scratch Tester Millennium 200 » (Figure II.28) situé au CER Art et Métiers Paris Tech de Lille. Cet instrument est équipé d'un microscope optique, d'un système de détection de l'émission acoustique, et d'un capteur de force tangentielle. Une charge croissante normale  $F_N$  avec une vitesse de chargement de 10  $N/mm$  et une intensité initiale de 1,0  $N$  est appliquée à la surface du dépôt sur une longueur de rayage de 8  $mm$ , et ce jusqu'à son endommagement. La charge finale est alors de 21,0  $N$ . on note que la charge appliquée, la force tangentielle ainsi que l'émission acoustique ont été enregistrées simultanément. Les évolutions de la force tangentielle et de l'intensité acoustique (réglée à 2  $AE$ ) en fonction de la force normale sont représentées sur un même graphique (Figure II.28).

Lorsque des défaillances apparaissent dans le dépôt testé, une émission acoustique est captée. Elle est due à la libération soudaine d'énergie élastique accumulée pendant la déformation. Pour des charges inférieures à la charge critique, on obtient un faible bruit qui augmente subitement à la charge critique, et qui se maintient à un niveau élevé. Il s'ensuit, une chute de la force tangentielle  $F_T$  ainsi qu'une variation de la force normale  $F_N$ , signes du début de rupture adhésive et de la fracture du revêtement. Ainsi, à partir des émissions acoustiques et des observations optiques, on peut alors qualifier la qualité de l'adhérence du revêtement.

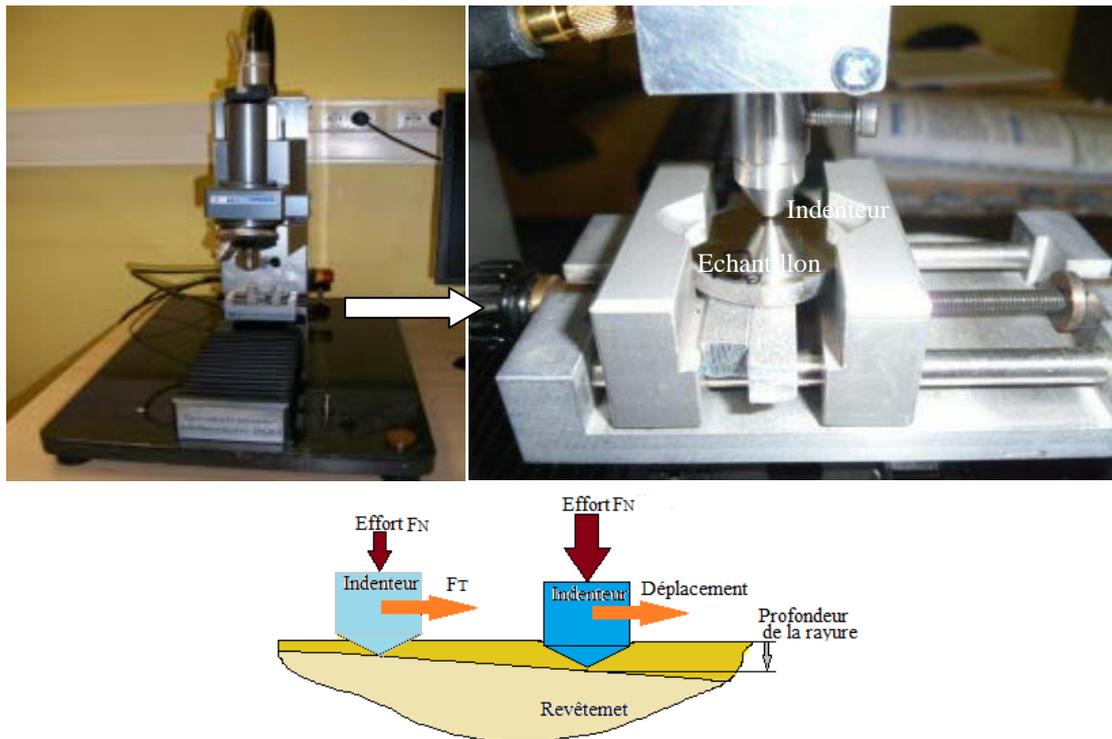


Figure II.27: Scratch Tester (Millenium 200 au CER de Lille) et schéma de principe.

La détermination des charges critiques se fait par :

- détection de l'émission acoustique,
- mesure de la force de frottement et d'enfoncement,
- observation de l'endommagement.

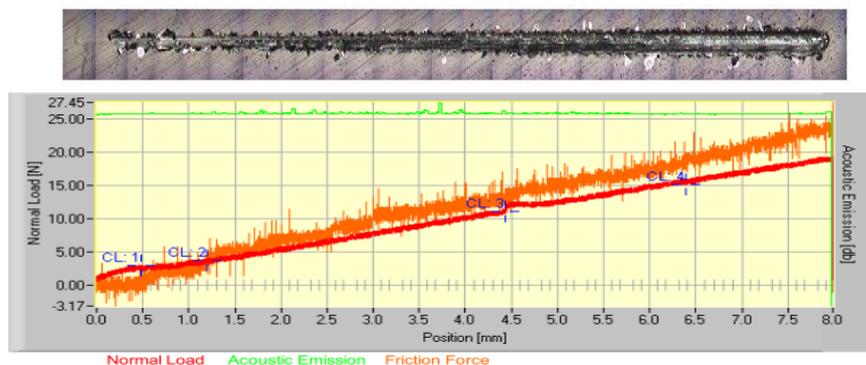
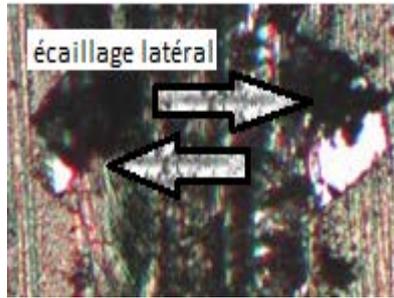


Figure II.28: Courbe typique obtenue après le test de rayure des multicouches de TiN/CrN : Evolution des charges critiques en fonction de la charge normale appliquée

Il convient, en premier lieu, d'identifier les mécanismes d'endommagements générés par la pointe pour distinguer les charges critiques. Un début de fissuration indique une charge critique  $L_{c1}$ , celle-ci donne une information sur la capacité du matériau à pouvoir emmagasiner une certaine quantité d'énergie avant rupture ou détérioration (ténacité). Le premier écaillage cohésif (Figure II.29) est évalué par  $L_{c2}$  alors que la première délamination du film est associée à la charge critique  $L_{c3}$ , et informe sur l'adhésion du film au substrat

puisqu'elle correspond à la charge nécessaire pour produire la rupture de l'interface. Et enfin la charge critique  $L_{c4}$  qui caractérise une délamination massive (50%) du revêtement.



*Figure II.29: Micrographie de l'endommagement d'un film de TiN/CrN.*

#### **II.2.2.4 Technique de caractérisation tribologique**

Dans cette thèse, un des principaux objectifs est de corrélérer l'influence des paramètres structuraux (phase, texture, taille des grains, etc.) des échantillons à leur comportement tribologique. La détermination du coefficient de frottement et du taux d'usure est essentielle pour la compréhension des mécanismes d'endommagement qui régissent le système multicouches TiN/CrN.

La mesure du coefficient de frottement et de l'usure est délicate, et les valeurs obtenues doivent être interprétées en fonction des conditions de test, particulièrement de l'atmosphère (humidité, température, etc.) dans laquelle se déroule chaque test.

Les essais de frottement à sec des échantillons revêtus ont été réalisés à l'aide du tribomètre rotatif continu « TriboX - CSM Instruments », du LaBoMaP du CER de Cluny (Figure II.30), dans les conditions ambiantes du laboratoire. Le partenaire statique utilisé est une bille en acier trempé 100Cr6 dont les caractéristiques sont résumées sur le Tableau II.2.



*Figure II.30: Tribomètre rotatif continu (TriboX-CSM Instruments du LaBoMaP de Cluny).*

Tableau II.2: Caractéristiques du frotteur et de l'environnement des tests tribologiques.

Partenaire (Bille)	Caractéristiques
Matériau	Acier 100Cr6
Géométrie	Sphère
Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	6000
Dureté	700 Hv <sub>0.2</sub>
Module de Young (GPa)	196,2
Coefficient de Poisson	0,29
Température du laboratoire	24 $\pm$ 1°
atmosphère	Aire
Humidité	20%

La bille est montée sur un support fixe alors que l'échantillon est monté sur le plan du tribomètre animé d'un mouvement rotatif (cf. Figure II.31). Les conditions opératoires des tests sont résumées dans le Tableau II.3.

Tableau II.3 : Paramètres d'essais appliqués au tribomètre rotatif.

Tribomètre	Régime
Charge normale (N)	6
Vitesse (cm/s)	5
Longueur totale (m)	40
Nombre total de cycles	~ 1000 et 1500

La bille et l'échantillon sont systématiquement nettoyés avant chaque test afin d'éliminer toute impureté susceptible de modifier la nature du contact entre la surface du revêtement et la bille. À chaque essai, la bille est changée afin de présenter au revêtement une surface non endommagée. Généralement la durée entre deux passages successifs de la bille n'excède pas 5 secondes, l'influence de la couche d'oxyde est donc négligeable.

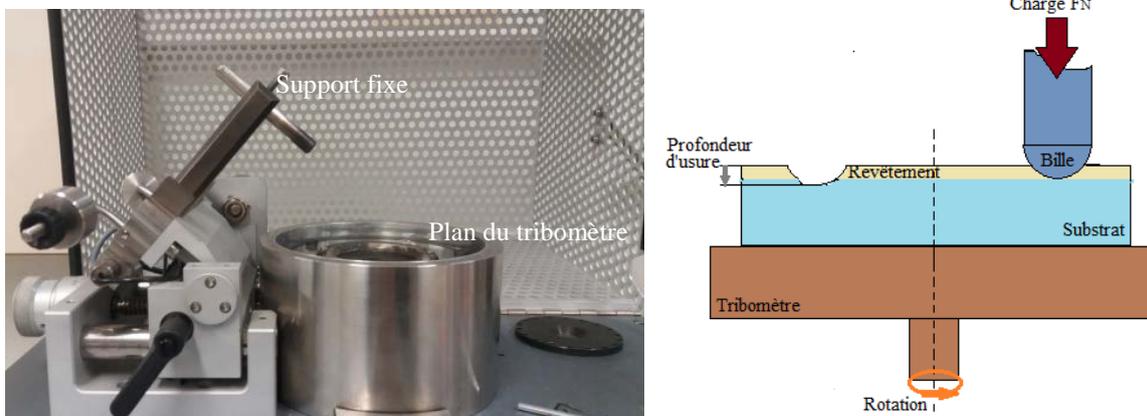
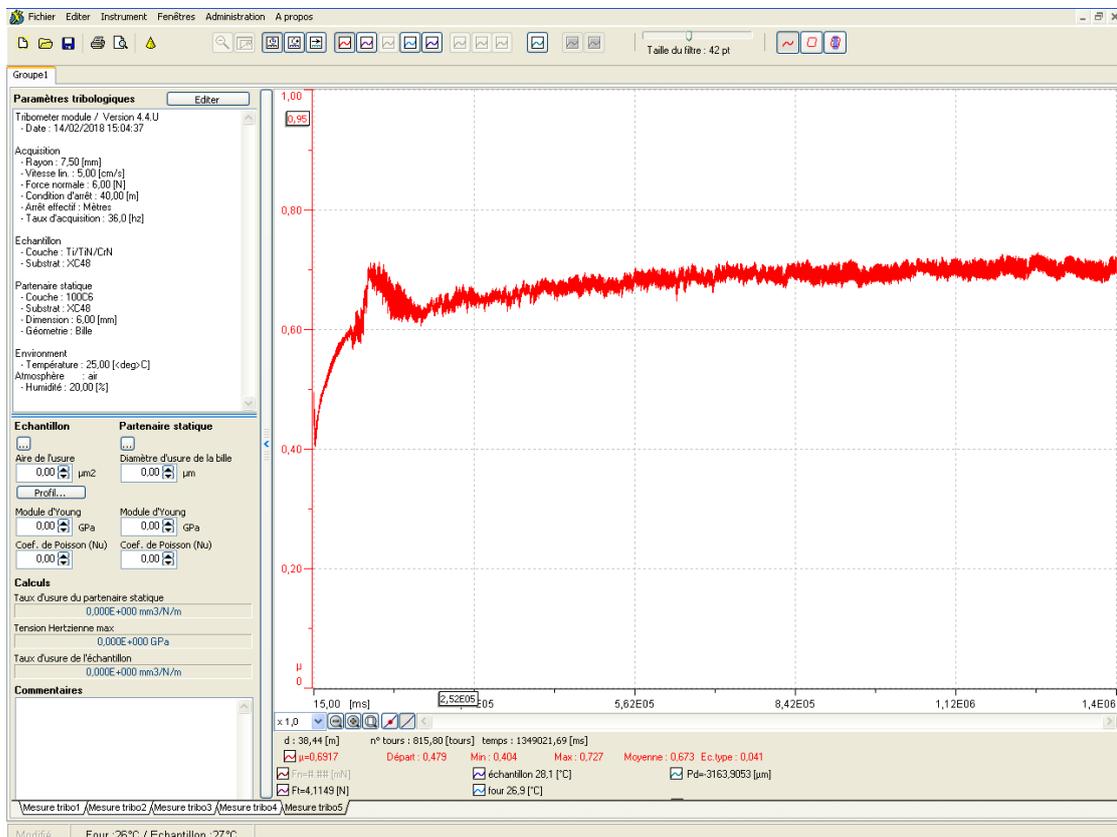


Figure II.31 : Tribomètre rotatif pion sur disque et schéma de principe

Le tribomètre est équipé d'une chaîne d'acquisition numérique qui permet d'enregistrer l'évolution des paramètres du test. Les résultats exploitables sont les courbes du coefficient de frottement correspondant aux matériaux du couple bille-disque, le disque (échantillon revêtu) et la bille usé, qui vont être le point de départ pour l'étude de l'usure. La courbe du coefficient de frottement (Figure II.32) donnée par le logiciel renseigne notamment sur les variations des paramètres tribologiques au cours de l'essai comme la force de frottement, le coefficient de frottement, la profondeur d'usure, la température. Ces paramètres sont donnés en fonction du paramètre choisi, de la distance de frottement, de la durée de frottement ou bien du nombre de cycles. Cette base de données a permis l'identification des différentes phases de l'essai et l'interprétation du comportement tribologique du revêtement pendant l'essai.



**Figure II.32: Courbe de frottement du TiN/CrN-F.**

Tous les tests ont été réalisés dans des conditions atmosphériques similaires (températures, hygrométrie) ainsi que les mêmes conditions de charges et de vitesses

Des observations au MEB et des analyses par EDS et WDS sur les traces d'usure ont également été réalisés en complément aux mesures tribologiques. L'objectif étant de déterminer le comportement des revêtements à l'usure et d'en déduire ainsi leur résistance.

### II.2.2.5 Estimation du taux d'usure

Un des critères les plus couramment employé pour évaluer l'usure est le taux d'usure  $K_v$ , qui est défini comme suit par l'équation d'Archard (Archard, 1953) (équation 1.5):

$$K_v = \frac{V}{L \cdot F_N} \cdot H$$

Avec  $V$  : le volume d'usure,  $F_N$  : la charge normale,  $L$  : la distance de glissement parcourue et  $H$  : la dureté du matériau testé.

Pour calculer le volume d'usure des revêtements, des mesures doivent être effectuées sur l'échantillon à l'aide de la profilométrie optique. Le but étant de calculer le volume d'usure du revêtement.

La perte de volume des échantillons est déterminée par la mesure des sections transversales  $A_i$  effectuées sur une piste d'usure (cf. Figure II.33).

Les données sont :  $x_i$  valeurs transversales,  $y_i$  valeurs longitudinales.

Dans ce cas, l'aire  $A_i$  vaut le produit  $x_i \cdot y_i$  et l'aire de la section transversale vaut la somme de tous les  $A_i$  ; soit :  $A_j = \sum A_i$ .

La perte de volume d'usure est obtenue en multipliant  $A_j$  par la longueur ( $L$ ) de la circonférence nominale de la piste ; la surface transversale totale de la piste est une fonction somme de toutes les surfaces  $A_i$ .

$$V = L \cdot \sum A_i \quad (2.5)$$

L'analyse par profilomètre optique (VEECO, WYKO-NT 1100) a permis l'estimation du volume de matière arrachée sur l'échantillon revêtu par la détermination des abscisses et des ordonnées de la section, en six sections de la trace.

Les tests de tribométrie associés aux mesures des traces d'usure sur le profilomètre a permis de quantifier l'usure du revêtement, et de comparer alors la résistance à l'usure des différents dépôts réalisés. Bien évidemment, tous les tests ont été réalisés dans les mêmes conditions d'essais.

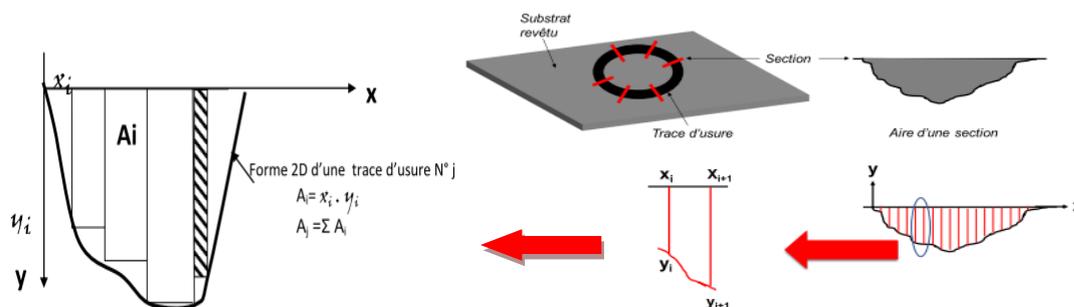


Figure II.33: Schéma explicatif du calcul du volume d'usure (Rahil, 2013; Bouzid, 2015; Aouadi, 2017).

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussion de la caractérisation structurale des multicouches TiN/CrN**

Après avoir posé, dans le chapitre précédent, les bases de l'étude, nous commençons par aborder en première partie, l'analyse des principales caractéristiques structurales et physicochimiques des multicouches qui sont élaborées par le procédé de pulvérisation cathodique magnétron en milieu réactif. Nous nous intéressons tout particulièrement à l'état de surface, à la structure cristallographique ainsi qu'à la composition des couches, en fonction des paramètres physiques caractérisant nos échantillons, les épaisseurs des couches TiN et CrN dans les multicouches TiN/CrN, et la rugosité (Sa1 et Sa2) du substrat.

Nous nous intéressons, en seconde partie, aux caractérisations mécaniques générées de la structure formée dans les films, en analysant le comportement tribologique des multicouches en fonction des mêmes paramètres cités précédemment.

Ces deux analyses sont précédées par une étude préliminaire réalisée en début de ce chapitre pour étalonner les vitesses de dépôt de chaque phase.

### **III.1 Étalonage de la vitesse de dépôt**

La réalisation d'une succession de dépôts monocouche en mode statique et dynamique, sur des substrats en silicium, a été nécessaire avant l'élaboration même des dépôts de multicouches TiN/CrN afin d'estimer les vitesses de dépôt des couches TiN et CrN. Cet ajustement a été effectué en agissant sur les paramètres de dépôt, essentiellement la puissance (tension d'autopolarisation) des cibles ainsi que la vitesse et le nombre de scan du porte substrat.

Ainsi, nous avons dans un premier temps élaboré des dépôts en mode statique en faisant varier la puissance (tension d'autopolarisation) appliquée aux cibles. L'épaisseur des couches individuelles TiN et CrN obtenues, rapportée au temps de dépôt, nous a fourni leurs vitesses de croissance. À partir des graphes dans la Figure III.1, montrant la variation linéaire de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance (Ce constat a été fait dans l'ensemble de la littérature (Labidi, 2006; Rahil, 2013; Zairi, 2014)), une estimation des vitesses de dépôt, en mode statique, en fonction des puissances appliquées aux cibles de titane et de chrome, a été alors définie.

En seconde partie, nous avons appliqué le même protocole d'élaboration de dépôt en mode dynamique, où le porte-substrat effectue au voisinage des cibles, des scans selon une zone d'angle de  $180^\circ$ . Notons que les tests ont été réalisés individuellement pour chaque monocouche.

## Résultats et discussion de la caractérisation structurale des multicouches TiN/CrN

À l'issue de cette étude préliminaire, les vitesses de dépôt des couches de TiN et CrN pour le mode dynamique ont été estimées. Les incertitudes de mesure des vitesses de dépôt sont relativement faibles, et ont été évaluée pour notre étude à moins de 0,04%.

On remarque, sur les graphes de vitesse (Figure III.1), une plus grande vitesse de dépôt des couches de CrN par rapport à celles de TiN. Cette différence est due, principalement, au rendement de pulvérisation du revêtement  $\text{Cr}_x\text{N}_y$ , qui est environ deux fois plus élevé que celui de TiN. Par exemple, une épaisseur de 590 nm est obtenue pour un revêtement de  $\text{Cr}_x\text{N}_y$  élaboré en mode statique sous une puissance de 1000 W pendant 15 min, contre 418 nm pour un revêtement de TiN élaboré sous une puissance de 2500 W. La vitesse de dépôt (39,5 nm/min) est plus élevée pour le  $\text{Cr}_x\text{N}_y$  comparativement au TiN (27,8 nm/min).

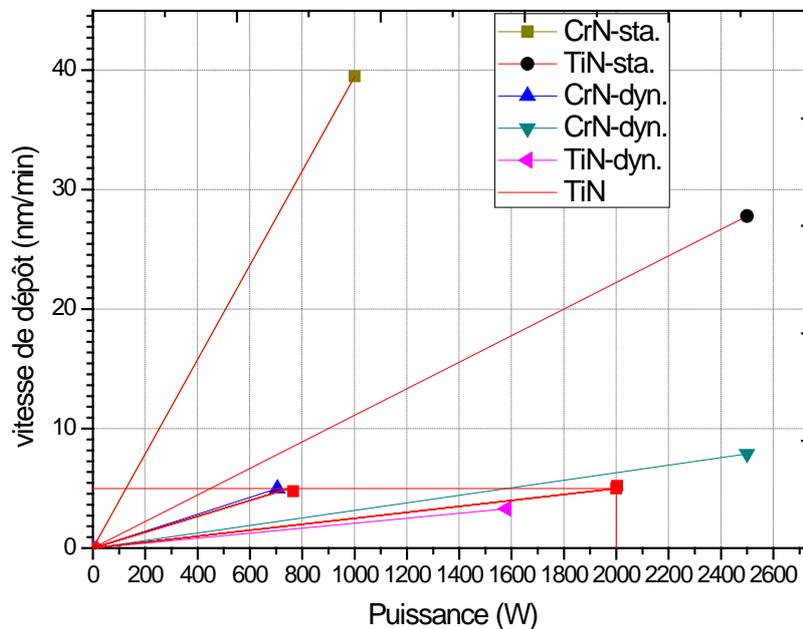


Figure III.1: Estimation de la vitesse de dépôt des monocouches TiN et  $\text{Cr}_x\text{N}_y$

Trois revêtements de multicouche TiN/CrN, correspondant à des variations de l'épaisseur de la période  $\lambda$  et du ratio des couches TiN:CrN déposés sur des substrats en acier XC48 de deux rugosités différentes, ont été réalisés. À des fins de caractérisation, des substrats en silicium ont été utilisés. Les temps de dépôt ont été fixés afin d'obtenir des épaisseurs avoisinant les 2  $\mu\text{m}$ . Le temps étant lié au nombre de scan et avec la vitesse du porte- substrat, il a été difficile d'obtenir des valeurs, exactes, de 2  $\mu\text{m}$ . Les paramètres de dépôt sont représentés dans le Tableau III.1.

**Tableau III.1: Conditions de dépôt**

Dépôts TiN/CrN	Pression vide $10^{-5}$ (mbar)	Pression de travail $10^{-3}$ (mbar)	Puissance (Watt)	Polarisation cible (-V)/ Intensité (A)	Vitesse dépôt (nm/min)	Vitesse carrousel (rpm) (tr/min)	Période $\Lambda$ (nm)	Temps dépôt (min)	Épaisseur ( $\pm 0,05$ ) ( $\mu\text{m}$ )
-1	2	3,8	Ti 2000 TiN2000 CrN 750	388/5,15 388/5,15 346/2,17	- 5,05 5,10	0,5	$\sim 20$	3h20	2,03
-2	2	3,9	Ti 2000 TiN2000 CrN 750	388/5,15 388/5,15 346/2,17	- 5,05 5,10	Entre 0,25 et 1	$\sim 40$ à 10	3h46	2,3
-3	1,6	3,8	Ti 2500 TiN2500 CrN 700	391/6,40 391/6,40 325/2,13	- 7,5 4,5	1	$\sim 12$	2h20	1,78

### III.2 Analyses morphologique et structurale des dépôts

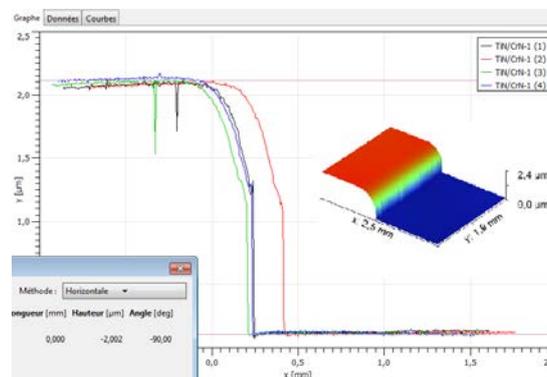
L'analyse des propriétés des dépôts a été effectuée grâce à l'emploi d'outils de caractérisation spécifiques. Certaines techniques sont plus adaptées que d'autres pour obtenir des informations, telles que la composition chimique (concentration et répartition des éléments chimiques), l'état de surface (morphologie, topographie, rugosité) et l'état structural (structure cristallographique).

#### III.2.1 Détermination de l'épaisseur des revêtements

Pour mesurer les épaisseurs des films obtenus sur le substrat de silicium, nous avons utilisé deux techniques :

- Observation au profilomètre optique 2D et 3D de la hauteur de marche du sillon non revêtu sur le substrat. Pour des dépôts d'épaisseur supérieure à 100 nm environ réalisés sur des substrats dont la rugosité est faible, la profilométrie est parfaitement adaptée (Morilhat, 2011)

Un exemple de profil d'épaisseur obtenu par profilométrie et représentatif de la hauteur de la marche est donné sur la Figure III.2.



**Figure III.2: Profil d'épaisseur du dépôt TiN/CrN-Isur Si, obtenu par profilométrie.**

### Résultats et discussion de la caractérisation structurale des multicouches TiN/CrN

- Conforté par l'observation au MEB, de coupes transversales après clivage de l'échantillon (Figure III.3). Cette technique est utilisée pour augmenter la précision de mesure. La résolution est nettement plus fine, et conduit ainsi à une détermination plus précise des épaisseurs des dépôts.

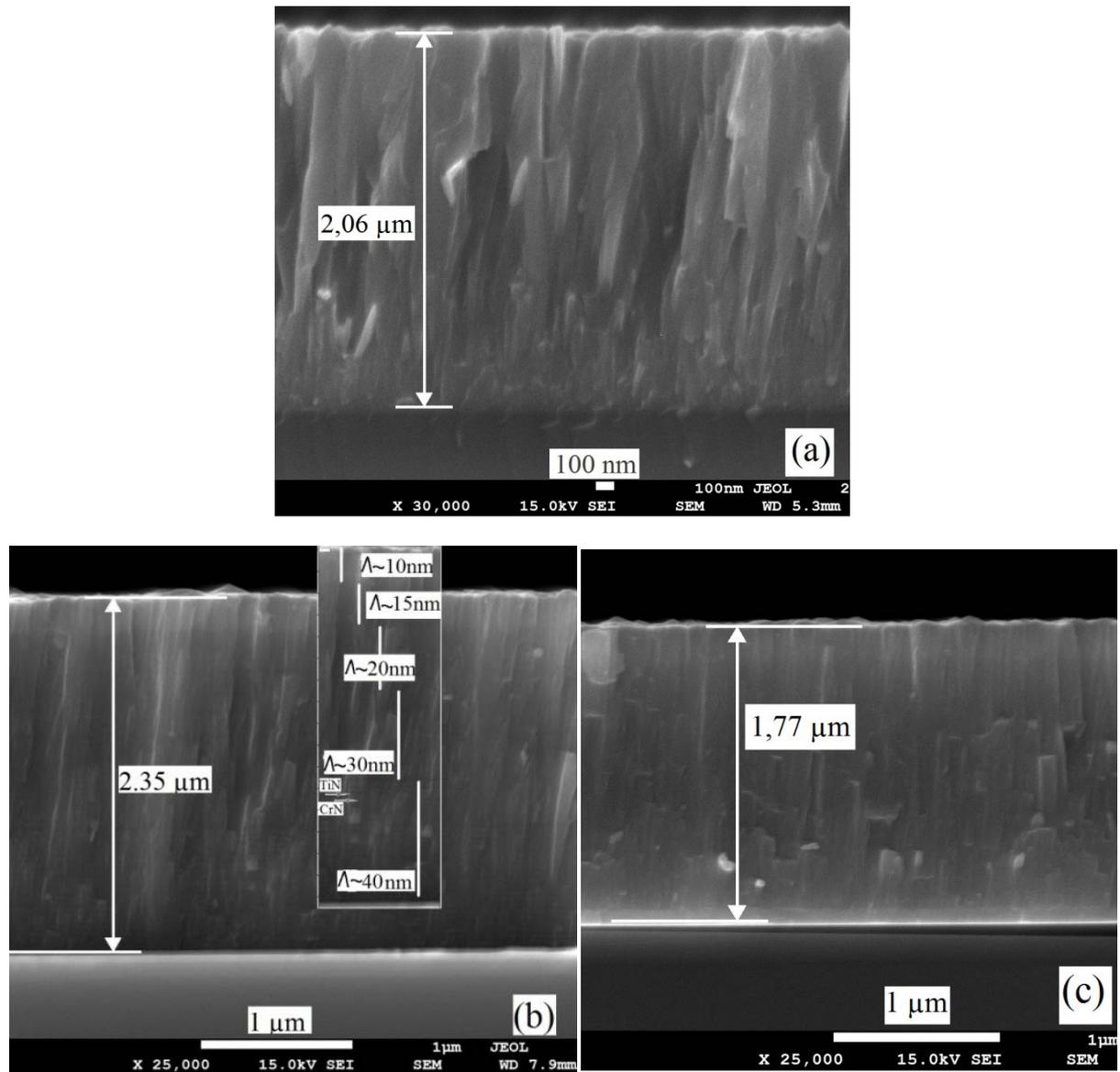


Figure III.3: Mesure de l'épaisseur des revêtements multicouches sur micrographie MEB  
a) TiN/CrN-1, b) TiN/CrN-2, c) TiN/CrN-3.

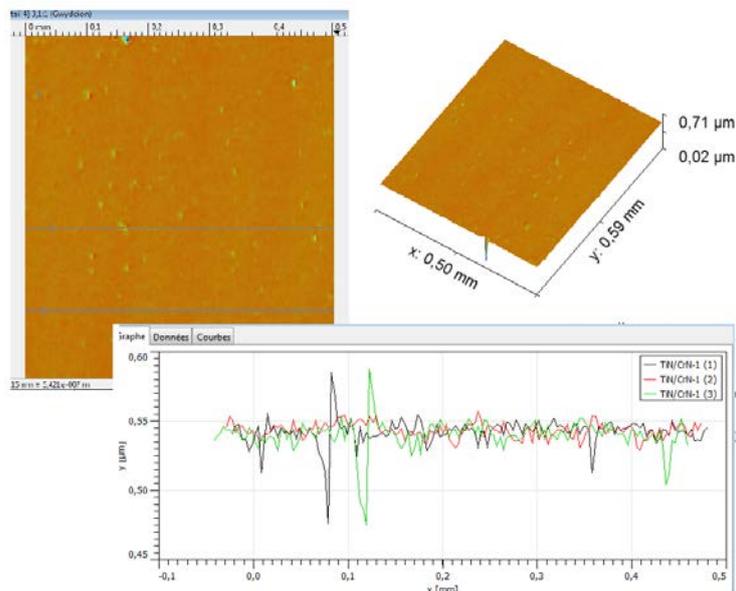
Les résultats de mesure sont représentés dans le Tableau III.2.

### III.2.2 Topographie et profil des dépôts (par profilométrie)

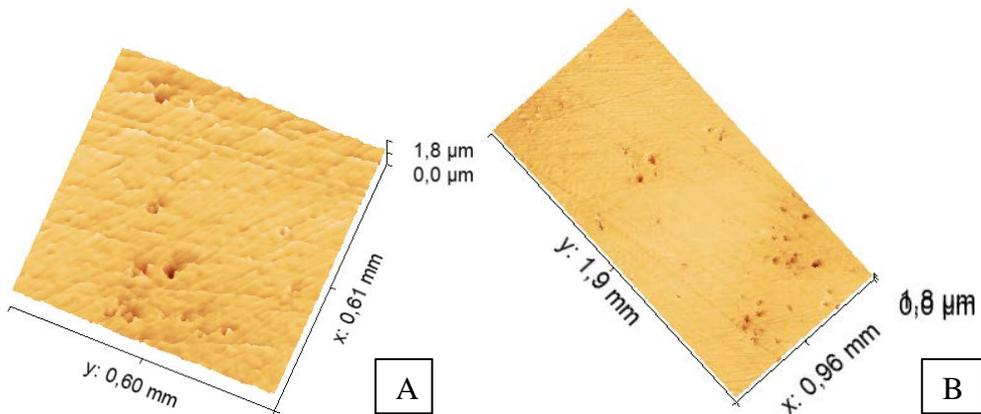
Après couverture des substrats par le revêtement, leur aspect en surface a été observé par profilométrie, et les topographies de surface obtenues sont représentées sur les Figures III.4 à III.6.

#### Dépôt-1

On observe sur le dépôt-1 (A et B) (Figure III.4) une densité de pore importante répartie irrégulièrement sur la surface analysée, ceux-ci proviennent des effets d'ombrage lors de la synthèse des films et/ou du procédé d'élaboration lui-même (Bouزيد, 2015). Toutefois le taux de couverture paraît relativement correct.



(a) Dépôt TiN/CrN-1 sur silicium : présence de pores sur les revêtements.

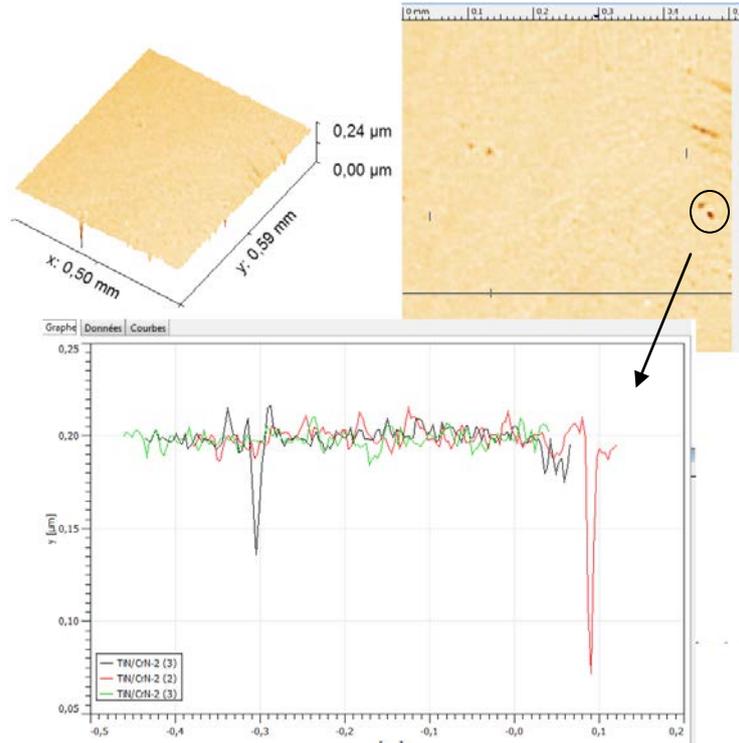


(b) Dépôts TiN/CrN-1 sur substrat en acier : présence de pores

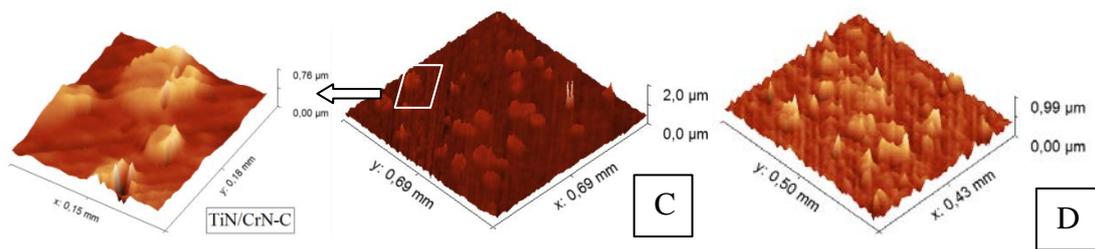
Figure III.4: Topographies et profil de surface, analysés par profilométrie, des revêtements TiN/CrN-1 : a) sur Silicium et b) (A et B) sur substrat en acier.

**Dépôt -2**

Bien que les multicouches obtenues lors de l'élaboration du dépôt-2 attestent d'un taux de recouvrement correct, cependant, on remarque que leurs topographies restent irrégulières. Les revêtements C et D présentent des défauts de surface dus à des hétérogénéités de croissance, avec des saillies pouvant atteindre  $100\text{ nm}$  (Figure III.5.b). Toutefois, cette perturbation n'est pas constatée sur le dépôt élaboré sur du Si (Figure III.5.a), et la présence de porosité est beaucoup moins importante, ce qui suggère un film plus dense.



(a) Dépôt TiN/CrN-2 sur silicium (100)

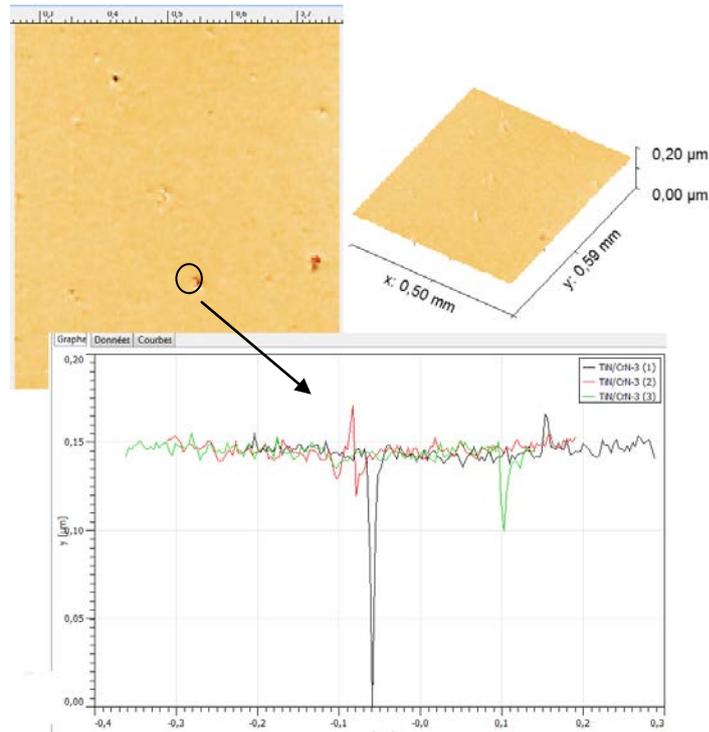


(b) Dépôt TiN/CrN-2 sur acier.

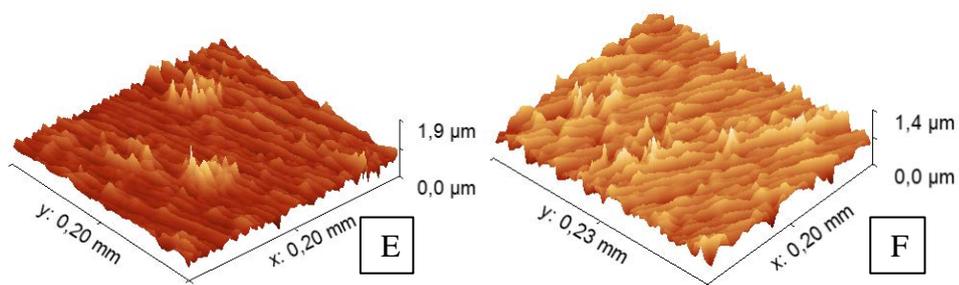
**Figure III.5: Topographies et profil de surface, analysés par profilométrie, des revêtements TiN/CrN-2 : a) sur Si et b) (C et D) sur substrat en acier.**

### Dépôt -3

On constate que les revêtements multicouches obtenues lors du dépôt-3 recouvrent correctement les substrats, et que la topographie de surface est régulière (Figure III.6). Cependant, on observe sur les surfaces des revêtements certaines porosités (Figure III.6.a), ainsi que des saillies pouvant atteindre jusqu'à  $\sim 150$  nm de hauteur.



(a) Dépôt TiN/CrN-3 sur silicium (100)



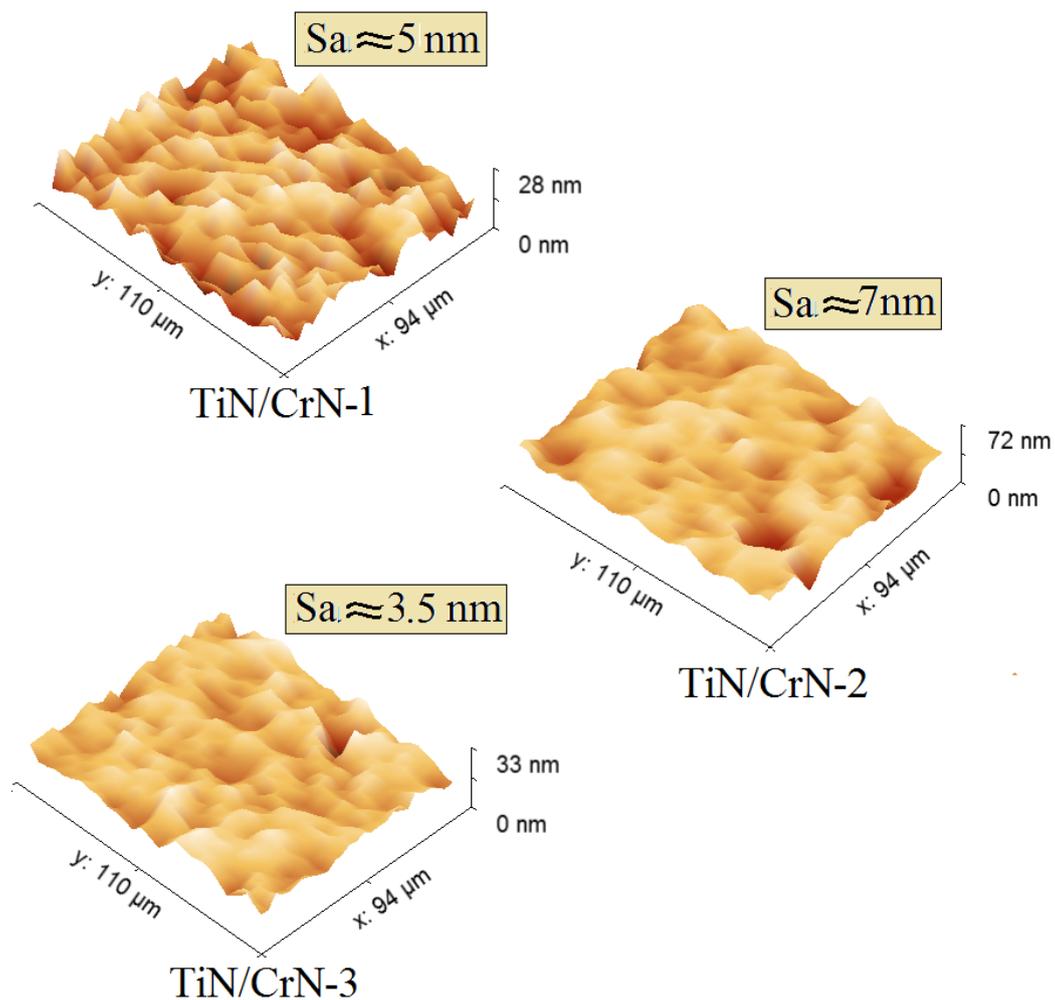
(b) Dépôts TiN/CrN-3 sur substrat en acier.

**Figure III.6: Topographies et profil de surface, analysés par profilométrie, des revêtements TiN/CrN-3 : a) sur Si et b) (E et F) sur substrat en acier.**

### III.2.3 Mesure de la rugosité de surface des revêtements par profilométrie

Grâce aux analyses réalisées sur le profilomètre, nous avons pu observer les évolutions de l'état de surface des dépôts, en fonction de l'épaisseur des périodes  $\lambda$ , ainsi que de la rugosité du substrat.

La Figure III.7 montre les variations de rugosité de surface des revêtements multicouches TiN/CrN déposés sur du silicium.



**Figure III.7:** Etat de surface des revêtements multicouches TiN/CrN-1, TiN/CrN-2 et TiN/CrN-3 déposés sur substrat de Si.

## Résultats et discussion de la caractérisation structurale des multicouches TiN/CrN

Les figures suivantes (Figures III.8 à III.13) représentent l'état de surface des revêtements multicouches déposés sur des substrats en acier. Pour chaque dépôt : TiN/CrN-1, TiN/CrN-2 et TiN/CrN-3, sont représentés les revêtements déposés sur les deux substrats en acier XC48 de rugosité  $Sa1$  et  $Sa2$ .

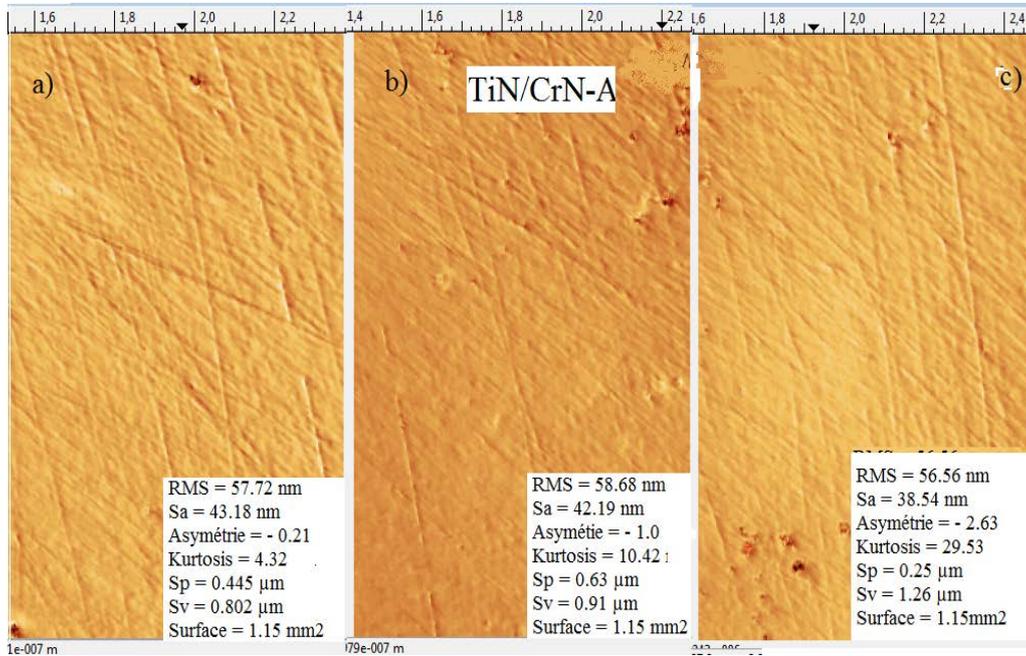


Figure III.8: Etat de surface des revêtements multicouches TiN/CrN-A, déposés sur substrat en acier de rugosité  $Sa1$ . Paramètres de rugosité pour trois zones différentes a, b et c.

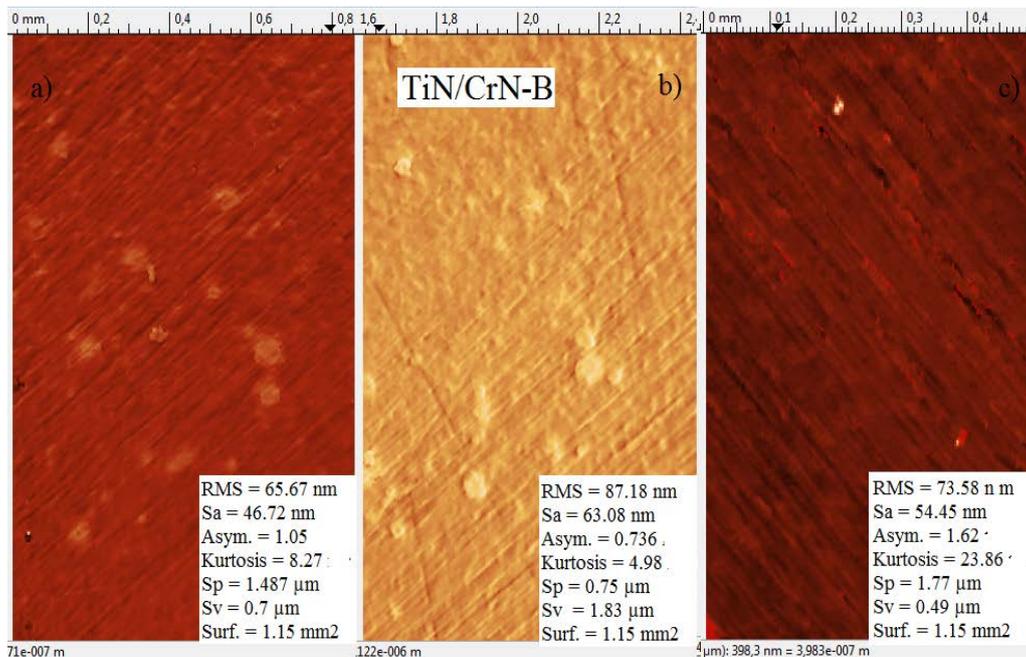
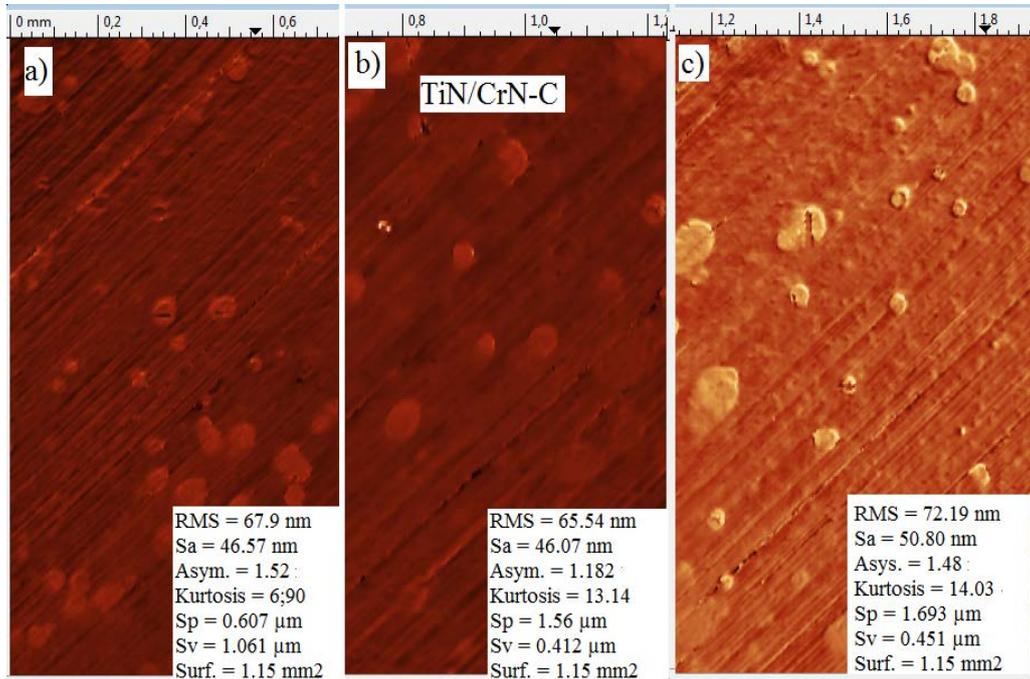
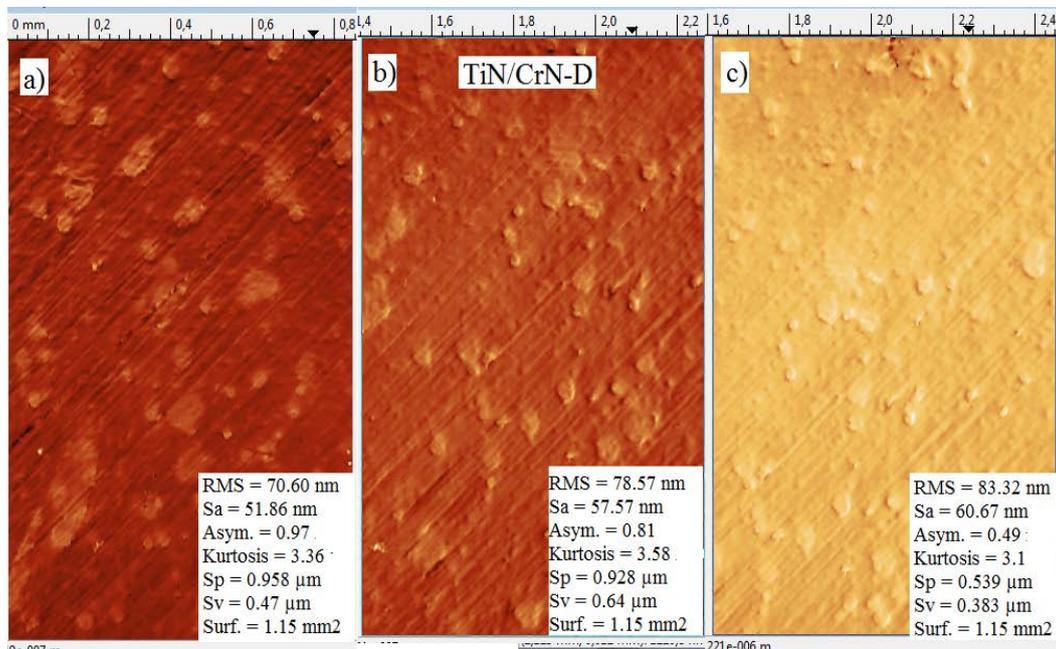


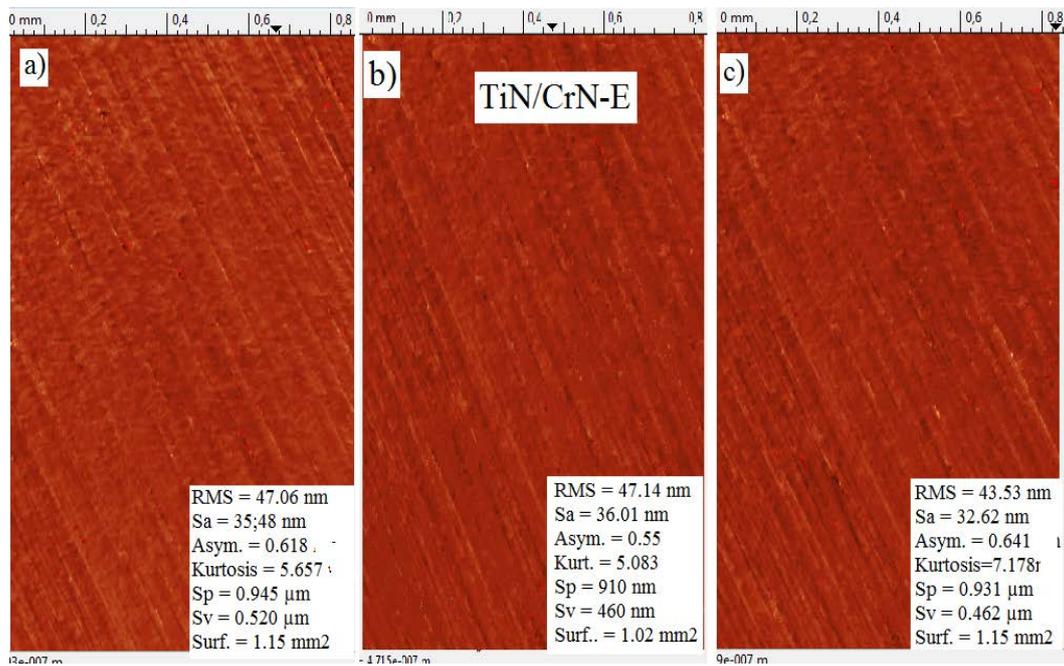
Figure III.9: Etat de surface des revêtements multicouches TiN/CrN-B, déposés sur substrat en acier de rugosité  $Sa2$ . Paramètres de rugosité pour trois zones différentes a, b et c.



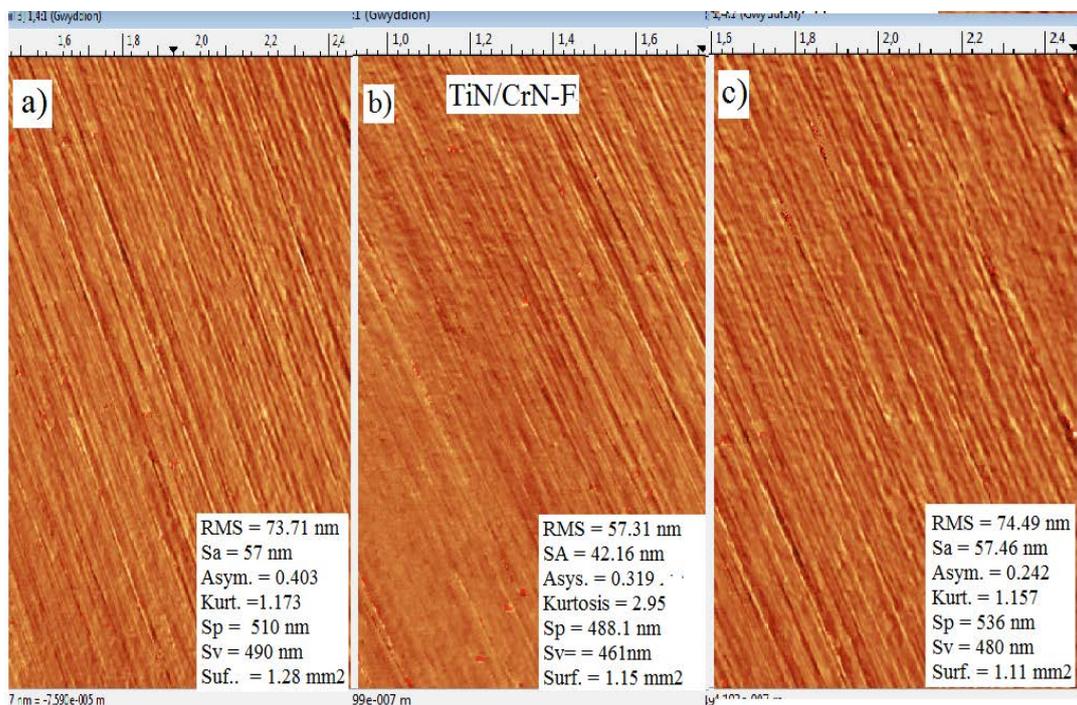
**Figure III.10:** Etat de surface des revêtements multicouches TiN/CrN-C, déposés sur substrat en acier de rugosité Sa1. Paramètres de rugosité pour trois zones différentes a, b et c.



**Figure III.11:** Etat de surface des revêtements multicouches TiN/CrN-D, déposés sur substrat en acier de rugosité Sa2. Paramètre de rugosité pour trois zones différentes a, b et c.



**Figure III.12:** Etat de surface des revêtements multicouches TiN/CrN-E, déposés sur substrat en acier de rugosité Sa1. Paramètre de rugosité pour trois zones différentes a, b et c.



**Figure III.13:** Etat de surface des revêtements multicouches TiN/CrN-F, déposés sur substrat en acier de rugosité Sa2. Paramètre de rugosité pour trois zones différentes a, b et c.

Les valeurs obtenues des rugosités des revêtements sont représentées dans le Tableau III.2.

## **Bilan**

Après couverture des substrats par les revêtements multicouches TiN/CrN, leur aspect en surface a été observé par profilométrie. Les multicouches obtenues attestent d'un taux de recouvrement relativement correct, quel que soit le revêtement considéré. Cependant, on remarque que la topographie est irrégulière et que les revêtements présentent quelques hétérogénéités de surface variant d'un dépôt à un autre. Ceci s'explique par des irrégularités de surface, dues éventuellement à une mauvaise préparation (défauts de polissage) sur certains substrats, qui ont conduit à un défaut d'empilement (croissance) des couches de revêtement. Aussi les résidus de polissage ainsi que les débris et impuretés préexistantes dans l'enceinte de dépôt ont également affecté la croissance des dépôts et la qualité finale de la couche mince.

Sur un autre plan, on observe une différence de rugosité entre les dépôts, et particulièrement pour ceux déposés sur des substrats en Si. Par ailleurs, les valeurs de rugosité relevées sur les dépôts sur les substrats en acier sont très éparses et non homogènes sur le revêtement. Ceci est certainement dû à la répartition aléatoire des défauts de surface. Certains dépôts présentent en effet une densité de pores plus importante que d'autres, en l'occurrence le dépôt-1. Aussi, on observe également sur les revêtements des saillies pouvant atteindre le *micromètre* de hauteur. La densité de ces défauts reste néanmoins faible, ce qui permet d'assurer une continuité physique de la couche mince. D'un autre côté, on observe des valeurs de rugosités plus faibles aux centres des échantillons, et ceci est dû à la mauvaise répartition de la charge pendant le polissage mécanique. Dans pareil cas, il est difficile de donner un écart type pour l'ensemble du revêtement. Cependant, la différence de rugosité moyenne entre les revêtements est claire.

Enfin, on observe une nette différence entre les revêtements, que ce soit d'une part entre les films déposés sur des substrats de silicium TiN/CrN-1, TiN/CrN-2 et TiN/CrN-3 (respectivement  $5\text{ nm}$ ,  $7\text{ nm}$  et  $3,5\text{ nm}$  pour une surface mesurée de  $100 \times 100\ \mu\text{m}^2$ ), ou d'autre part, entre les films déposés sur les substrats en acier de rugosité  $Sa1$  ou  $Sa2$  (cf. Tableau III.2).

En général, on peut dire que la surface polie ne peut être considérée comme Gaussienne. En effet, le polissage élimine les pics de la surface sans pour autant affecter les vallées, et de ce fait, la distribution n'est alors plus symétrique. Par conséquent cela conduit à une diminution de  $S_q$ , et de  $S_{Sk}$  qui devient alors négatif, et s'accompagne généralement d'une augmentation du  $S_{Ku}$ .

### **III.2.4 Morphologie de surface et microstructure des revêtements analysés par microscopie électronique à balayage (MEB)**

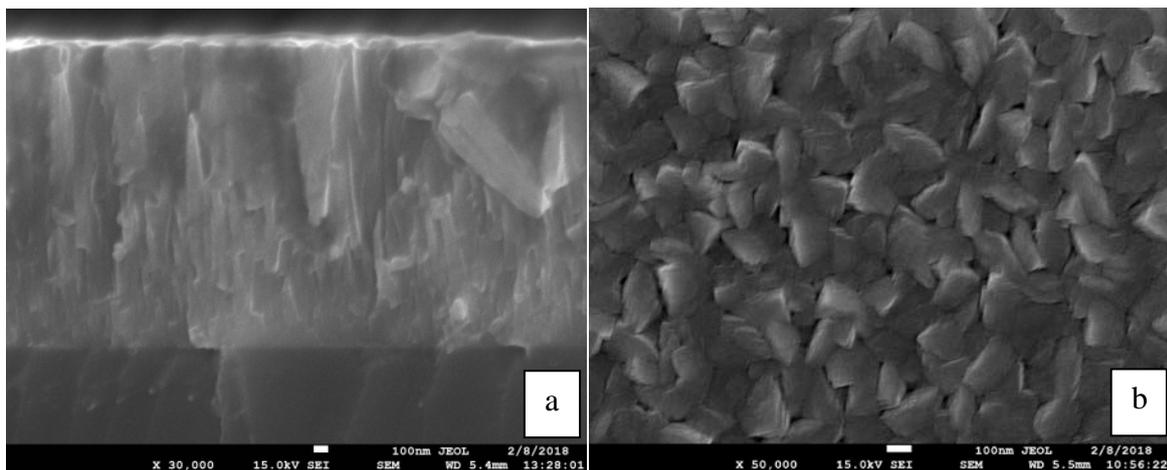
Grâce aux analyses effectuées sur le MEB, les micrographies des coupes transversales et de surface des revêtements multicouches TiN/CrN ont été obtenues afin d'apprécier la morphologie générale des couches et de déterminer la taille des grains. Toutefois, les images en coupe sont très sensibles aux conditions de clivage de l'échantillon (Quanshun, 2018) rendant les zones de rupture difficiles à observer.

Dans un souci de représentativité de l'état général du revêtement analysé, trois échantillons ont été sélectionnés à différentes positions du porte-substrat : gauche, centre et droite.

#### ***Microstructure et morphologie de surface du revêtement TiN/CrN-1***

La Figure III.14 montre les micrographies respectives de la coupe transversale et de la surface du revêtement multicouche TiN/CrN-1 élaboré avec une période constante de  $\lambda \sim 20 \text{ nm}$  et un ratio de  $1:1$ , et déposé sur un substrat de silicium.

On observe sur la Figure III.14.a la même structure colonnaire et dense, qui présente en début de dépôt des colonnes fines et courtes, puis qui continuent en s'élargissant vers la surface (effet d'ombrage lors de la croissance des films). Aussi, les épaisseurs de la sous couche et de celle du revêtement sont évaluées respectivement à  $10,3 \text{ nm}$  et  $2,03 \pm 0,05 \mu\text{m}$ . Ces valeurs confortent celles trouvées sur le profilomètre.



**Figure III.14: Micrographies au MEB du film TiN/CrN-1 a) en coupe transversale et b) la morphologie de surface.**

En se référant au modèle de Mahieu, la morphologie de surface du revêtement TiN/CrN-1 (Figure III.14.b) est attribuée à la zone Ic. Cette zone est caractérisée par des grains à facettes sur la surface. Entre les grains (colonnes) des pores peuvent exister à cause

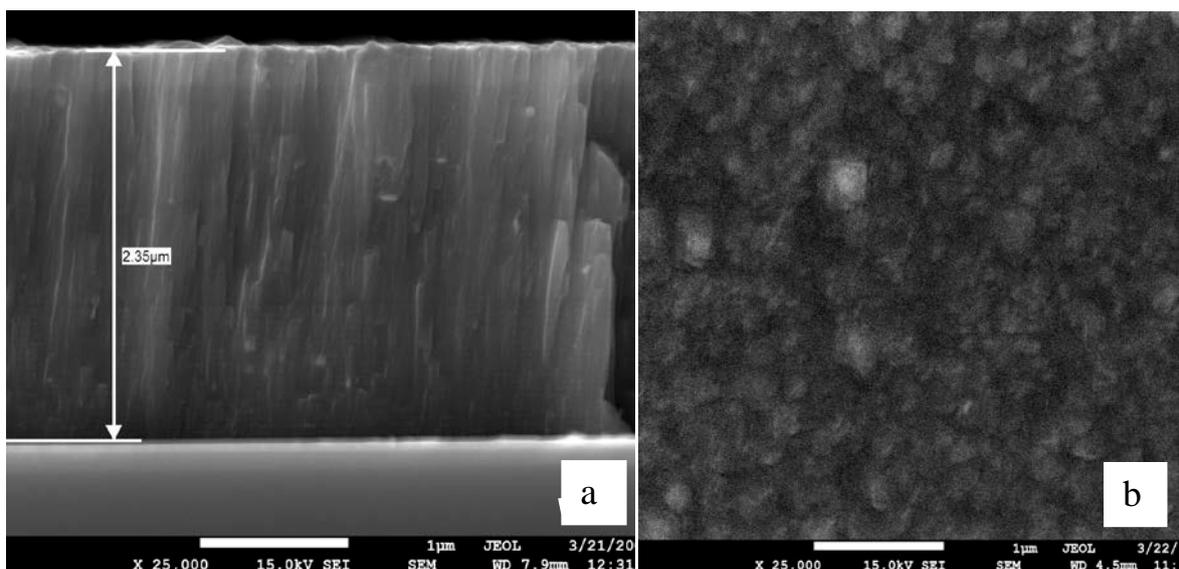
de l'effet d'ombrage, celui-ci est engendré par les hautes colonnes qui peuvent couvrir les petites colonnes.

***Microstructure et morphologie de surface du revêtement TiN/CrN-2***

La Figure III.15 montre les micrographies de la coupe transversale et de la surface du revêtement multicouche TiN/CrN-2, avec une période variable de  $\lambda \sim (40, 30, 20, 15 \text{ et } 10 \text{ nm})$  et un ratio de  $1:1$ , et déposé sur un substrat de silicium.

On observe sur la Figure III.15.a les couches successives de TiN et de CrN jusqu'à une hauteur du revêtement de  $\sim 800 \text{ nm}$ , et qui correspond à la période de  $\sim 40 \text{ nm}$ . Au-delà de cette hauteur, les épaisseurs des couches individuelles de TiN et de CrN sont plus faibles, et l'observation des successions de couches devient de moins en moins visible. Les valeurs décroissantes de la période (successivement  $40, 30, 20, 15 \text{ et } 10 \text{ nm}$ ), ainsi que de l'épaisseur des couches (respectivement  $20, 15, 10, 7.5 \text{ et } 5 \text{ nm}$ ), sont trop faibles pour pouvoir être observées à une telle résolution ( $\times 25000$ ). Par ailleurs, la répartition du dépôt paraît uniforme et l'épaisseur du revêtement est alors évaluée à  $2,35 \pm 0,05 \mu\text{m}$ . On constate également que la structure du revêtement est dense et homogène avec l'épaisseur du film, et que ses colonnes sont droites. Cette structure correspond donc à la zone de structure II selon le modèle de Mahieu.

La Figure III.15.b montre la morphologie de la surface du revêtement multicouche TiN/CrN-2, sur laquelle on observe une structure composée d'un ensemble de grains de dimensions variables.



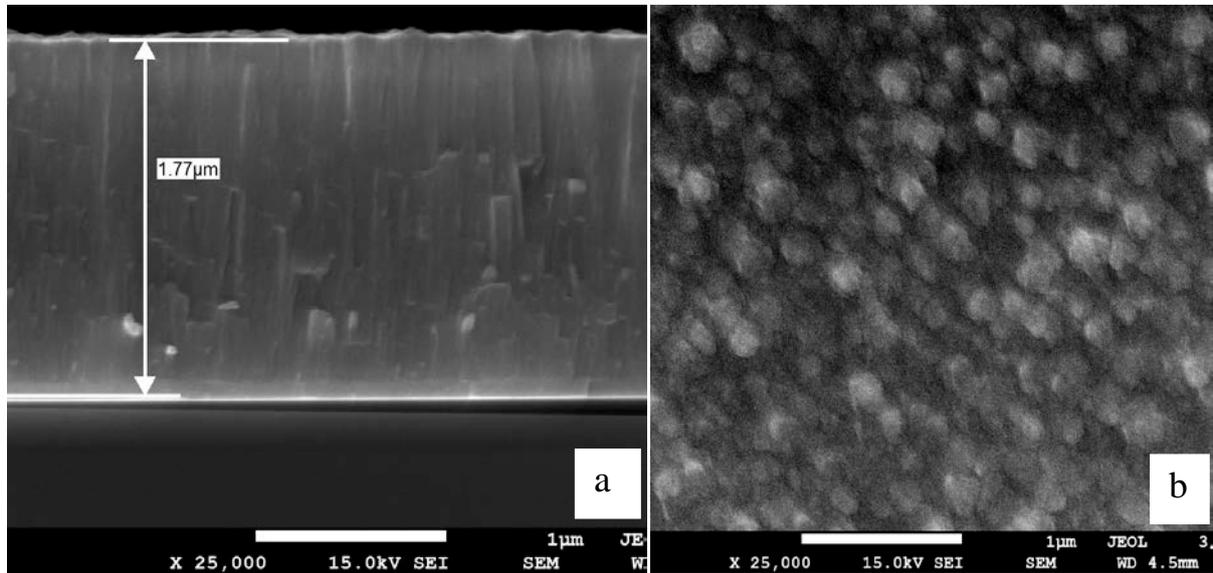
**Figure III.15: Micrographies au MEB du film TiN/CrN-2 a) en coupe transversale et b) la morphologie de surface.**

***Microstructure du revêtement et morphologie de surface du revêtement TiN/CrN-3***

La Figure III.16 montre les micrographies obtenues des coupes transversales et de surface du revêtement multicouche TiN/CrN-3, avec une période constante de  $\lambda \sim 12 \text{ nm}$  et un ratio de 1,7:1 (TiN  $\sim 7,5 \text{ nm}$  et CrN  $\sim 4,5 \text{ nm}$ ), et déposé sur un substrat de Si.

On observe sur la Figure III.16.a une structure colonnaire, dense et homogène avec l'épaisseur du film. Cette structure correspond donc à la zone de structure II selon le modèle de Mahieu. Aussi, on observe également un manque d'adhérence du revêtement au substrat, ce qui témoigne de la présence d'une contrainte résiduelle.

La Figure III.16.b montre la morphologie de surface du revêtement multicouche TiN/CrN-3, sur laquelle on observe des grains de taille plus ou moins homogène.

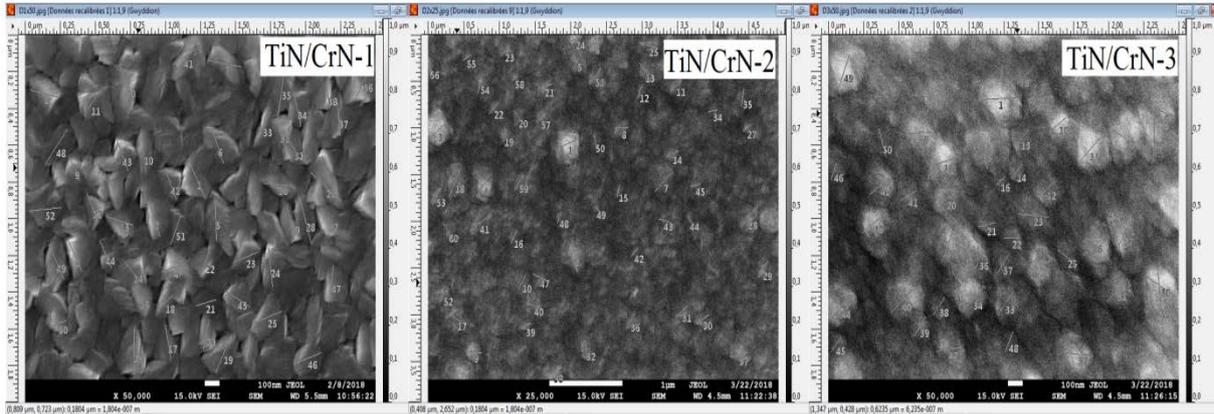


***Figure III.16 : Micrographies MEB du film TiN/CrN-3 a) en coupe transversale et b) la morphologie de surface.***

Les morphologies des revêtements multicouches TiN/CrN, élaborés dans notre étude par le procédé de pulvérisation cathodique *DC* magnétron, présentent des colonnes droites et continues et également plus denses, avec des sommets plus arrondis pour les dépôts -2 et -3 comparativement au dépôt-1.

### III.2.5 Estimation de la taille des grains des revêtements multicouches TiN/CrN

Une estimation moyenne de la taille des grains a été obtenue à l'aide du logiciel de traitement d'image Gwyddion, sur la base d'une soixantaine de mesures sur les revêtements multicouches (Figure III.17). Les valeurs de la taille des colonnes (grains) des trois revêtements multicouches TiN/CrN-1, TiN/CrN-2 et TiN/CrN-3 déposés sur substrats en silicium sont ainsi résumées dans le Tableau III.3.



**Figure III.17: Estimation de la taille des grains des revêtements multicouches TiN/CrN-1, TiN/CrN-2 et TiN/CrN-3.**

On constate que la taille des grains du dépôt-1 est plus large comparativement à celles des dépôts -2 et -3 qui sont aussi plus denses et avec des colonnes plus droites. Cela peut être expliqué par le modèle adopté par Nouveau (Nouveau, 2001), combinant les modèles de structure de Rickerby et de Hones (cf. Figure III.18).

D'après le modèle de structure de Rickerby (Rickerby D.S., 1989), la présence de colonnes relativement identiques avec peu d'espaces vides est observée pour les faibles épaisseurs de revêtement ; à ce stade de croissance les couches sont relativement denses. D'autre part selon le modèle de Hones (Hones P., 2000), la croissance du revêtement induit par la suite, et sous l'effet d'ombrage, un développement de colonnes avec différents diamètres (cf. Figure I.10) générant des espaces vides entre les colonnes. La densité du revêtement est ainsi réduite, et la taille des grains est par conséquent plus large. En effet, les croissances des couches dans les dépôts-1 et -3 sont en corrélation avec ces modèles, du fait que les épaisseurs des couches du dépôt-3 ( $A/2_{TiN} \sim 7,5 \text{ nm}$  et  $A/2_{CrN} \sim 4,5 \text{ nm}$ ) sont plus petites que celles du dépôt-1 ( $A/2 \sim 20 \text{ nm}$ ). Pareillement pour les épaisseurs des revêtements, le dépôt-3 montre une épaisseur ( $1,78 \mu\text{m}$ ) moins importante que celle du dépôt-1 ( $2,03 \mu\text{m}$ ).

## Résultats et discussion de la caractérisation structurale des multicouches TiN/CrN

Cette comparaison ne peut être appliquée au dépôt-2 ( $2.3 \mu m$ ), en effet, celui-ci présente une importante variation de la période ( $\Lambda$  varie de 40 à 10 nm). On observe cependant, sur le dépôt-2, une taille de colonnes plus proche de celle du dépôt-3 qui possède une période assez voisine.

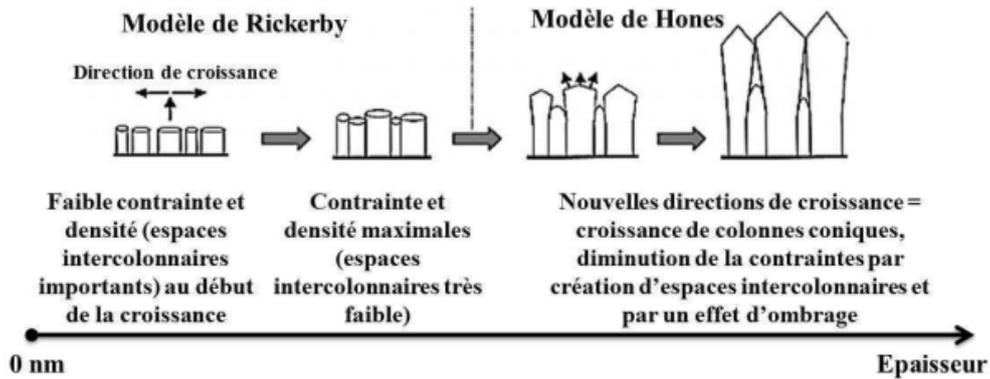


Figure III.18 : Modèle de croissance des couches de CrN par pulvérisation magnétron adopté par Nouveau (Nouveau, 2001).

Tableau III.2 : Taille des colonnes et paramètres de rugosité des revêtements multicouches.

Dépôts/Si	Epaisseur du dépôt ( $\pm 0,05 \mu m$ )	Taille de grains (nm)	Sa (Si) (nm)	Sq (RMS) (Si) (nm)	Dépôts (acier)	Sa (acier) (nm)
TiN/CrN-1 $\Lambda = 20$ nm Ratio 1:1	2,03	215 $\pm$ 40	5 $\pm$ 0,25	6,5 $\pm$ 0,7	TiN/CrN-A	40,9 $\pm$ 2
					TiN/CrN-B	54,9 $\pm$ 8,2
TiN/CrN-2 $\Lambda = 40-10$ nm Ratio 1:1	2,35	198 $\pm$ 62	7 $\pm$ 1,28	9 $\pm$ 1,5	TiN/CrN-C	48,5 $\pm$ 2,4
					TiN/CrN-D	56,3 $\pm$ 4,5
TiN/CrN-3 $\Lambda = 12$ nm Ratio 1,7:1	1,78	190 $\pm$ 44	3,5 $\pm$ 1,1	5,2 $\pm$ 1,7	TiN/CrN-E	34,3 $\pm$ 1,7
					TiN/CrN-F	44,8 $\pm$ 7,7

## **Bilan**

Pour les trois multicouches TiN/CrN-1, TiN/CrN-2, et TiN/CrN-3 observées en microscopie (MEB), le revêtement montre un aspect régulier, sans anomalie apparente sur la surface. Une croissance colonnaire fibreuse et dense, caractéristique des revêtements PVD, est observée sur la totalité des revêtements. Aussi, il n'y a pas de différence marquée de leur structure. Cependant, une structure légèrement moins dense du revêtement TiN/CrN-1 est observée avec des nano-porosités et une largeur des colonnes ( $215 \pm 40$  nm) légèrement plus grande que celles des deux autres dépôts ( $198 \pm 62$  et  $190 \pm 44$  nm). Ceci est dû à la variation de l'épaisseur des couches et aux contraintes résiduelles générées dans les films (confirmé dans ce qui suit).

En comparant la structure du dépôt-1 au modèle de Thornton, il s'avère qu'elle se situe dans la zone *I*. Toutefois, j'ai jugé plus judicieux de la comparer aux modèles d'Anders ou de Mahieu, ceux-ci fournissent plus de détails sur le revêtement. Selon le modèle d'Anders, cette structure aux grains fibreux et denses avec des facettes coniques en surface (en présence de contraintes en tension) se situe plus à la frontière de la zone *I* et *T*. Par contre, selon le modèle de Mahieu, cela équivaut à la zone *Ic*. La présence de colonne à facette polycristalline ne présentant aucune orientation préférentielle (montrée par l'analyse DRX) confirme bien ce constat.

On observe pour les dépôts TiN/CrN-2, et TiN/CrN -3 une structure plus dense avec des grains légèrement plus fin (en présence de contrainte en compression), ainsi que des colonnes dont la croissance s'est déroulée selon une direction bien prononcée (droite) et avec une orientation préférentielle (selon (200) dans notre cas). Ces structures correspondent certainement à la zone II selon le modèle de Mahieu, et ceci équivaut à la zone 2 du modèle d'Anders.

Les interfaces revêtement/substrat paraissent nettes sans défauts apparents, excepté pour le dépôt TiN/CrN-3 qui présente une moindre adhésion au substrat, et cela est probablement dû à la présence de fortes contraintes résiduelles en compression.

Les épaisseurs des films déposés varient entre  $\sim 1,73$  et  $2,35 \mu\text{m}$ . Cette variation est justifiée par la difficulté de trouver un compromis entre les paramètres de dépôt, tels que la vitesse du porte-substrat, le nombre de scan, la période choisie et la vitesse de dépôt.

### **III.3 Analyse chimique par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) et de longueur d'onde (WDS)**

Pour déterminer la composition chimique des revêtements, nous avons réalisé des analyses élémentaires semi-quantitatives par les techniques de spectrométrie EDS et WDS. Ces techniques nous ont permis de réaliser l'analyse des espèces chimiques de surface.

Notons que, les échantillons analysés ont été choisis à différentes positions du porte-substrat (à gauche, au centre et à droite) afin d'obtenir une meilleure statistique. Les spectres ainsi obtenus sur les films de TiN/CrN-1, TiN/CrN-2 et TiN/CrN-3 nous informent sur la présence des éléments N, Ti et Cr. Par ailleurs, même si l'évaluation de la composition des films n'est que qualitative, la distribution identique de ces éléments indique leur étroite liaison.

Nous observons sur les spectres obtenus pour une tension de 5kV (Figure.III.19) la présence de : la raie  $K\alpha$  de l'azote à  $0,3924\text{ keV}$ , la raie  $L\alpha_{1,2}$  du titane à  $0,4522\text{ keV}$ , la raie  $L\alpha_{1,2}$  du chrome à  $0,573\text{ keV}$ , la raie  $K\alpha$  de l'oxygène à  $0,53\text{ keV}$  ainsi que la raie  $K$  du carbone à  $0,28\text{ keV}$ .

Nous observons également sur les spectres obtenus pour une tension de 15 kV (Figures III.20 et III.21) la présence des raies :  $K\alpha_{1,2}$  à  $5,4\text{ keV}$  (la plus probable et donc la plus intense),  $L\alpha_{1,2}$  à  $0,573\text{ keV}$  (de faible probabilité donc de faible intensité) ainsi que  $M\alpha$  à  $5,87\text{ keV}$  (dont l'intensité est faible) du chrome. Aussi, on observe également la présence des raies :  $K\alpha_{1,2}$  à  $4,5\text{ keV}$  (la plus probable et donc la plus intense),  $L\alpha_{1,2}$  à  $0,4522\text{ keV}$  (de faible probabilité donc de faible intensité) et  $M\alpha$  à  $4,95\text{ keV}$  (dont l'intensité est faible) du titane. Les raies  $K\alpha$  de l'azote et celle de l'oxygène ont été observées respectivement à  $0,3924\text{ keV}$  et à  $0,53\text{ keV}$ .

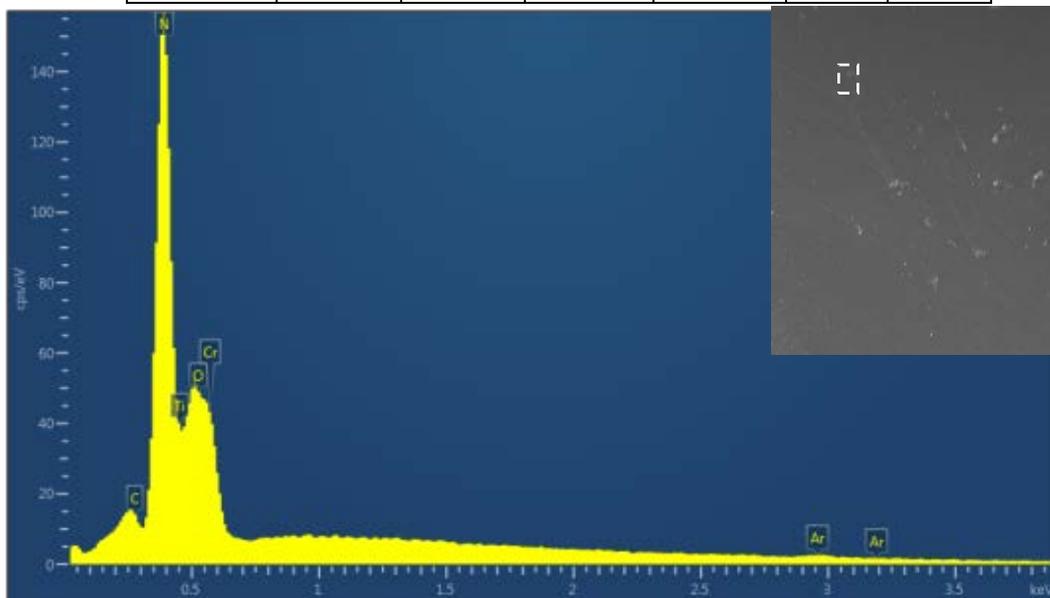
Les proportions des éléments (Ti, Cr, N, et O) présents dans les revêtements multicouches TiN/CrN ont été quantifiées. Toutefois, à cause de la proximité des positions des pics du titane ( $L\alpha_{1,2}$  à  $0,4522\text{ keV}$ ) et de l'azote ( $K\alpha$  à  $0,3924\text{ keV}$ ), l'analyse quantitative reste problématique malgré l'utilisation très large de ce matériau. La plupart des méthodes d'analyse de surface classiques, telles que l'EDS ou la WDS, ne permettent pas la quantification exacte du ratio  $N/Ti$ . Une estimation de l'erreur d'analyse est généralement appliquée dans la littérature (Zairi, 2014; Aouadi, 2017), pouvant atteindre les  $10\% \text{ atm.}$  pour la teneur en Ti, N et le C, et environ  $5\% \text{ atm.}$  pour la teneur en oxygène.

**Teneurs des éléments chimiques dans le revêtement TiN/CrN-1**

Les analyses EDS-WDS (Figure III.19) effectuées sur les trois échantillons du revêtement multicouche TiN/CrN-1 de période constante  $\lambda \sim 20 \text{ nm}$  et de ratio de 1:1, situés à différentes positions sur le porte-substrat, nous ont révélé exactement les mêmes spectres. Par conséquent, la position des échantillons sur le porte substrat n'influe pas sur la quantité d'espèces chimiques contenues dans le revêtement. Ainsi, les teneurs moyennes des éléments chimiques identifiés dans les films sont données dans le tableau III.3, et la dispersion de leur stoechiométrie est alors évaluée à 0.054.

**Tableau III.3: Teneurs moyennes des éléments chimiques identifiés dans TiN/CrN-1**

Dépôt-1	N% atom.	O% atom.	Ti% atom.	Cr% atom.	Ti/Cr	N/Me
Moyenne	36	6,5	29,4	28,1	1,048	0,635



**Figure III.19: Exemple de spectre EDS (5 kV) du TiN/CrN-1 déposé sur un substrat de Si.**

**Teneurs des éléments chimiques dans le revêtement TiN/CrN-2**

Les analyses EDS-WDS (Figure III.20) effectuées sur trois échantillons du revêtement multicouche TiN/CrN-2 de période variable  $\lambda \sim (40, 30, 20, 15 \text{ et } 10 \text{ nm})$  et de ratio de 1:1, situés à différentes positions sur le porte-substrat, nous révèlent exactement les mêmes spectres pour les trois échantillons. Les pics des éléments chimiques N, Cr et Ti, identifiés dans les films, ont des intensités quasiment pareilles, et leurs teneurs moyennes sont ainsi résumées dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Teneurs moyennes des éléments chimiques identifiés dans TiN/CrN-2.

Dépôt-2	N % atom.	O % atom.	Ti % atom.	Cr % atom.	Ti/Cr	N/Me
Moyenne	38,13	3,33	30,13	28,4	0,977	0,653

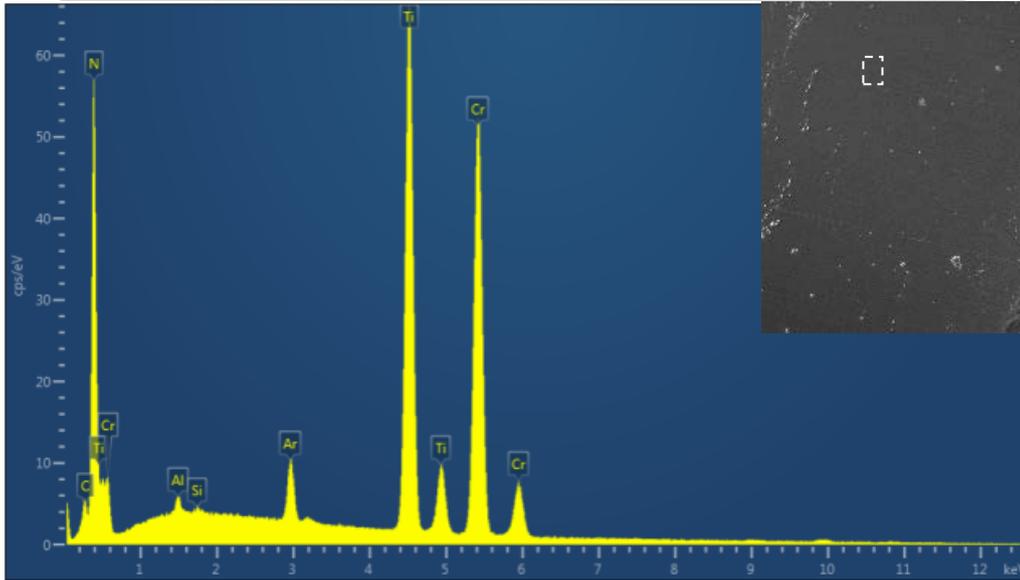


Figure III.20: Exemple de spectre EDS (15 kV) du TiN/CrN-2 déposé sur un substrat de Si.

L'observation des résultats indique que la répartition chimique du revêtement métallique est homogène puisque la quantité des éléments ne varie quasiment pas d'une analyse à l'autre et la dispersion de leur stœchiométrie est évaluée à  $8,6 \times 10^{-3}$ .

### Teneurs des éléments chimiques dans le revêtement TiN/CrN-3

Les analyses EDS-WDS (Figure III.21) effectuées sur trois échantillons du revêtement multicouche TiN/CrN-3 de période constante ( $\lambda \sim 12 \text{ nm}$ ) et de ratio de 1,7:1, situés à différentes positions sur le porte-substrat, nous révèlent les mêmes spectres pour les trois échantillons. Les pics des éléments N, Cr et Ti des spectres EDS ont des intensités très peu variables, et leurs teneurs moyennes sont résumées dans le tableau III.4. Le taux de couverture du revêtement paraît donc optimal et la couche métallique est répartie uniformément.

Les résultats du rapport N/Me du dépôt-3 indiquent que la répartition chimique du revêtement métallique est quasi homogène puisque la dispersion est évaluée à moins de 0,06.

Tableau III.5: Teneurs moyennes des éléments chimiques identifiés dans TiN/CrN-3

Dépôt 3	N % atom.	O % atom.	Ti % atom.	Cr % atom.	Ti/Cr	N/Me
Moyenne	39,1	3,1	33,7	24,1	1,293	0,677

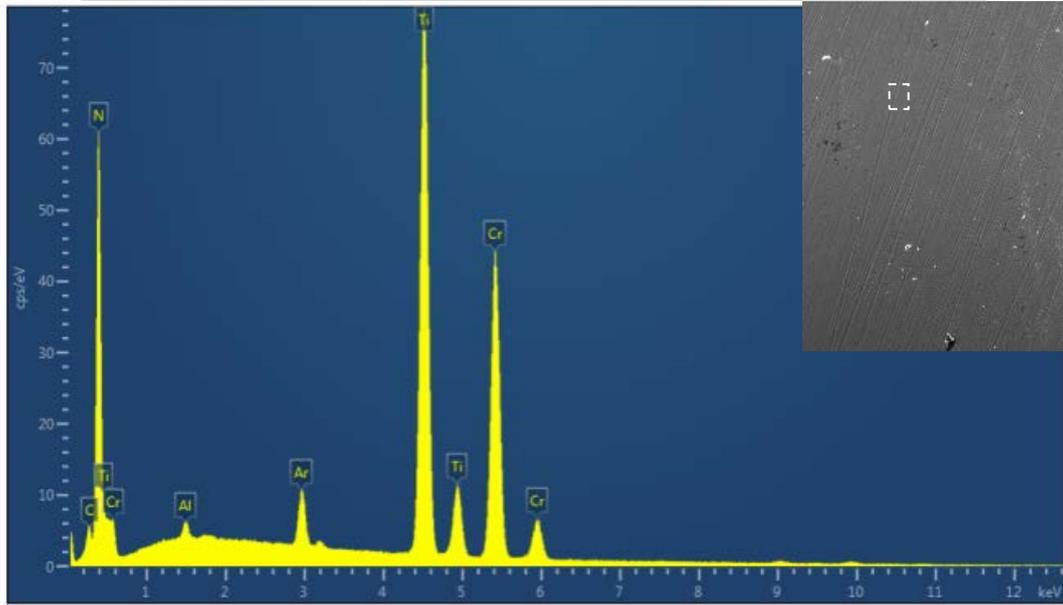


Figure III.21: Exemple de spectre EDS (15 kV) du TiN/CrN-3 déposé sur un substrat de Si.

### Stœchiométrie des films

Sur la Figure III.22 sont représentées les statistiques des ratios Ti/Me et N/Me, ces paramètres indiquent la stœchiométrie des phases Ti-N et Cr-N des revêtements multicouche TiN/CrN élaborés dans notre étude.

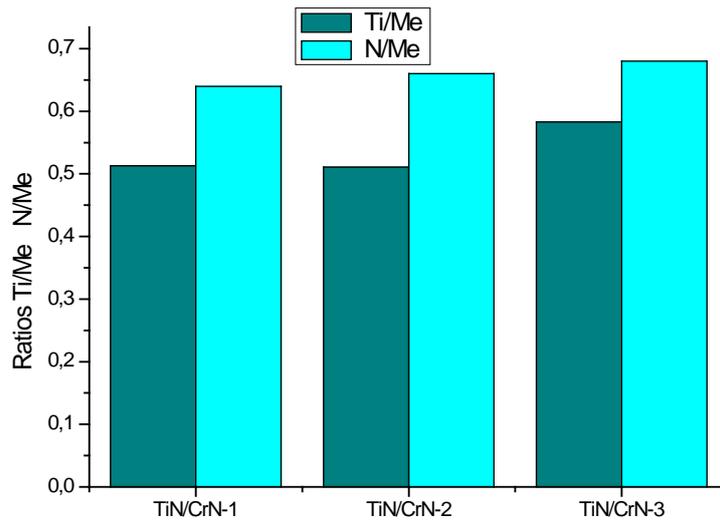


Figure III.22: Histogrammes des ratios Ti/Me et N/Me représentatifs de la stœchiométrie des phases Ti-N et Cr-N dans les multicouches TiN/CrN.

## **Bilan**

Les micro-analyses EDS et WDS révèlent la présence de composés chimiques : l'azote, le titane, le chrome et une certaine quantité d'oxygène (3,1 – 6,5 %*atm.* selon les dépôts). Bien que les analyses EDS-WDS ne procurent que la composition chimique des revêtements, la même distribution, observée dans tous les revêtements, justifie leur étroite liaison. Le calcul des ratios N/(Ti+Cr) (0,64 ; 0,66 et 0,68 respectivement TiN/CrN-1, TiN/CrN -2 et TiN/CrN -3) a révélé leur sous-stœchiométrie, alors que le même débit d'azote, évalué à 40 *sccm* (44,44%) pour les trois dépôts, a été introduit dans l'enceinte de dépôt. C'est en effet le débit nécessaire pour atteindre une stœchiométrie des phases cubiques du TiN et CrN conformément à la quasi-totalité des études réalisées dans ce domaine (Wei G., 2001; Zairi, 2014; Aouadi, 2017), et qui est validé par les diagrammes des phases du TiN et du CrN (cf. Figure I.15). Néanmoins, Nordin et Larsson (Nordin M., 1999) ont démontré qu'il était possible de stabiliser la phase cubique NaCl du CrN, pour des stœchiométries faibles, si l'épaisseur du film est suffisamment fine. En outre, il a été établi que la stœchiométrie du  $TiN_x$ , avec  $x$  variant entre 0,4 et 1,2, est thermodynamiquement stable (Toth, 1971; Wriedt H.A., 1987; Lengauer, 1991). On signale que l'évolution du ratio Ti/(Ti+Cr) de ~ 0,51 à 0,58 avec l'augmentation de la puissance de la cible de titane de 2000 à 2500 W a été observée, et ceci est en accord avec les travaux réalisés par Nordin et Larsson (Nordin M., 1999). Cette différence de composition influencera par la suite les propriétés mécaniques des films déposés.

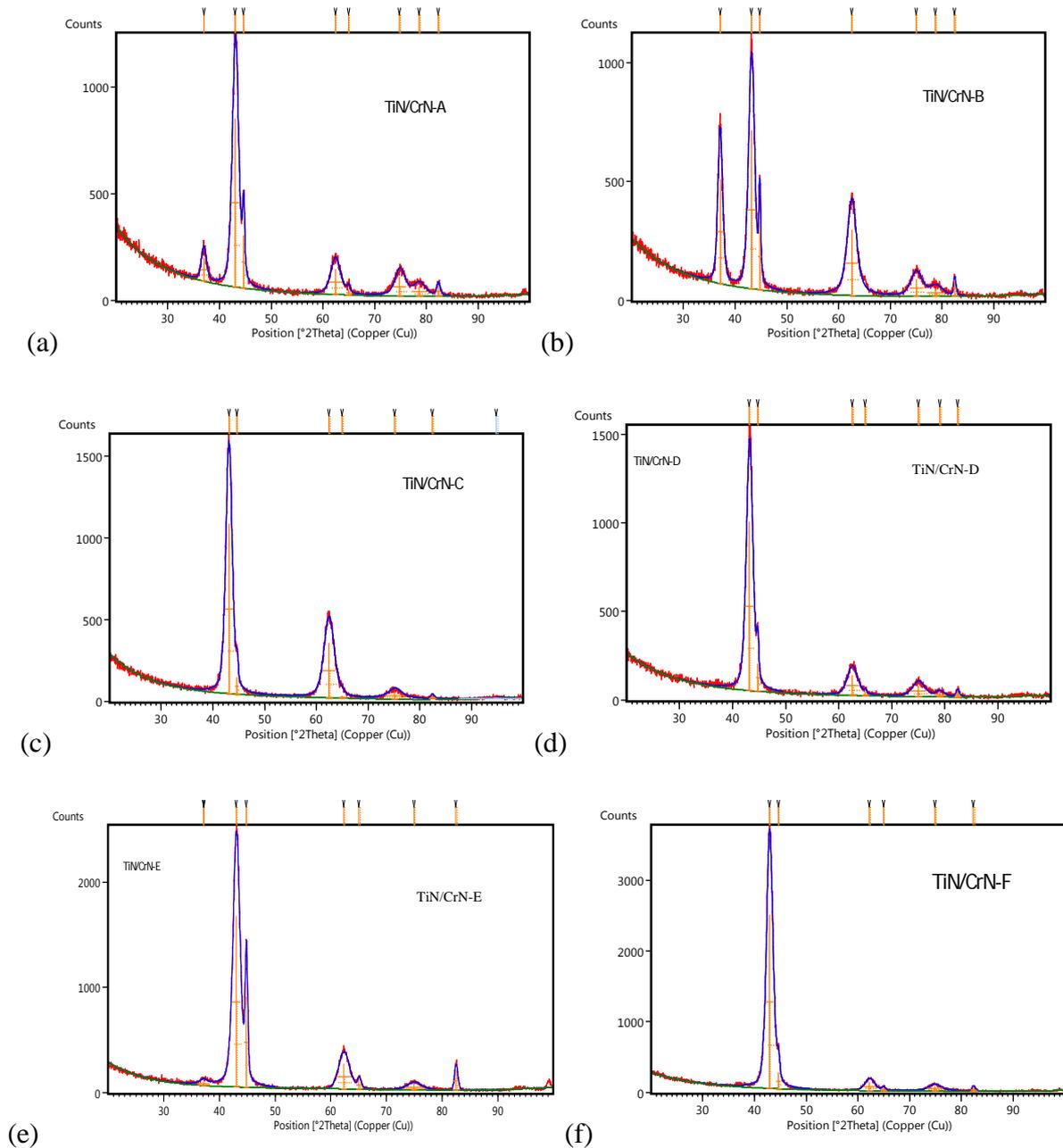
Nous observons également, sur les trois dépôts, la présence d'impuretés : le carbone (due à l'adhésif permettant la fixation des échantillons sur le substrat) et l'aluminium (due aux traces d'aluminium se trouvant dans l'enceinte du générateur, laissées par les dépôts précédents).

### **III.4 Analyse DRX des revêtements TiN/CrN**

Les analyses DRX ont permis l'identification des différentes phases susceptibles d'être présentes dans les films élaborés dans cette étude.

Les spectres de diffraction (Figure III.23) obtenus sur les revêtements multicouches TiN/CrN-A, -B, -C, -D, -E et -F ont été analysés, et les positions des pics observés ont été comparées avec les fichiers de diffraction répertoriés dans la base de Données du Centre International de Diffraction (ICDD).

## Résultats et discussion de la caractérisation structurale des multicouches TiN/CrN



**Figure III.23: Diffractogrammes de rayon X des multicouches a) TiN/CrN-A, b) TiN/CrN-B, c) TiN/CrN-C, d) TiN/CrN-D, e) TiN/CrN-E et f) TiN/CrN-F élaborées par pulvérisation cathodique DC magnétron sur des substrats en acier.**

La microstructure des revêtements multicouches TiN/CrN déposés sur les échantillons de silicium (100) et d'acier XC48 révèle la présence des structures cubiques à face centrée NaCl du TiN et du CrN, et celles-ci sont en accord avec leurs fiches JCPDS respectives n° 00-38-1420 et n° 00-003-1157. Une prédominance de la texture selon la direction [100] est observée dans tous les échantillons, avec des intensités variables (Nordin M., 1999; Zhou Y., 1999; Su C.Y., 2008). En effet, le choix du titane, comme pré-couche, a favorisé la croissance

## *Résultats et discussion de la caractérisation structurale des multicouches TiN/CrN*

des films selon l'orientation (200), ce qui est en accord avec la littérature (Nordin M., 1999; Yang Q., 2002). Nordin et Larsson ont également noté l'influence de l'épaisseur des couches individuelles, constituant les multicouches, sur la texture. Dans notre cas et pour des épaisseurs suffisamment fines, la texture (200) est systématiquement observée. Ce même constat a été également observé par Yang et al. (Yang Q., 2002). Comme suggéré par Pelleg et al. (Pelleg J., 1991), l'orientation préférentielle des dépôts est contrôlée par leur compétition pour minimiser leur énergie de surface.

On observe sur la Figure III.24, un pic d'orientation (111) autour de  $37^\circ$  pour les dépôts-1 (A et B), mais qui est très peu visible pour les dépôts-2 (C et D) et dépôt-3 (E et F). Un pic d'orientation (200), intense et étroit, constitué d'une réflexion primaire et secondaire, est observé autour de  $43^\circ$  sur la totalité des diffractogrammes (avec différentes intensités). Aussi, un autre pic mineur, large et d'orientation (220), est également visible autour de  $63^\circ$  dans la totalité des diffractogrammes (avec différentes intensités). Cependant, un pic mineur très large d'orientation (311), est observé autour de  $75^\circ$ . Ce dernier est très peu visible pour certain dépôt, signe de la disparition de cette phase qui est moins bien cristallisée. Un autre pic mineur est également observé vers  $80^\circ$ , visible pour certain dépôt et est beaucoup moins visible pour le reste des dépôts. En effet, le pic apparent vers  $97^\circ$ , pourrait être aussi la contribution de CrN cubique d'orientation (222).

Les structures des revêtements multicouches TiN/CrN-2 (Cet D), aussi bien que les structures des revêtements multicouches TiN/CrN-3 (E et F), sont composées d'un pic de diffraction principal centré, approximativement à  $43,078^\circ$ ;  $43,171^\circ$ ;  $43,037^\circ$  et  $42,91^\circ$ , respectivement. Celui-ci est localisé entre les angles de réflexion théoriques du TiN(200) et CrN(200) (respectivement  $42,8^\circ$  et  $43,8^\circ$ ), et est associé à des réflexions secondaire, symbolisé sur la Figure III.24 par des flèches. Les pics cumulatifs situés entre les pics de Bragg de TiN et CrN, indiquent l'éventuelle présence de superréseaux, et la croissance continue entre les couches de TiN et de CrN empilées est signe d'une croissance épitaxiale (Hahn R., 2016). En effet, la présence à la fois de la structure cubique à face centrée et de la forte texture (200) peut révéler une croissance en épitaxie des couches de TiN et de CrN. Ce phénomène a été rapporté par plusieurs auteurs (Yang Q., 2002; Barshilia H.C., 2003; Zeng X.T., 2003; Lomello F., 2014; Ou Y.X., 2016). Ils expliquent la formation de superréseaux, en liant ce phénomène à la diminution de l'épaisseur de la période. Ces pics sont légèrement décalés vers les grands angles, et cela est lié au développement de contrainte en compression (confirmée dans le chapitre IV).

### Résultats et discussion de la caractérisation structurale des multicouches TiN/CrN

Les dépôts TiN/CrN-1, quant à eux, sont moins texturés. Les pics de diffractions cumulatives observés pour les dépôts TiN/CrN-A (Figure III.24.a) et TiN/CrN-B (Figure III.24.b), et positionnés respectivement à  $36,91^\circ$  et  $37,085^\circ$ , sont localisés entre les angles théoriques ( $36,8^\circ$  et  $37,53^\circ$ ) respectifs du TiN(111) et CrN(111). Le pic (111) devient ainsi plus apparent pour les dépôts de période plus large. La diminution de la texture [111] est liée au changement de l'état de contraintes internes dans les nitrures (Mendibide C., 2005). Des résultats similaires ont été rapportés dans des études ultérieures (Zhou Y.M., 2000; Zeng X.T., 2003; Mendibide C., 2005; Su C.Y., 2008; Kumar D.D., 2018). En ce qui concerne la structure des multicouches TiN/CrN-1 (A et B), la réflexion principale de TiN(200) localisée respectivement à  $43,051^\circ$  et  $43,125^\circ$ , et suivie par la réflexion secondaire de CrN(200) localisée respectivement à  $44,634^\circ$  et  $44,73^\circ$ , sont toutes les deux observées sur les diffractogrammes des Figures respectives III.24.a et III.24.b. Malgré qu'elles soient très proches, on peut les distinguer grâce à leur large période ( $\lambda \sim 20 \text{ nm}$ ). En effet, ce phénomène révèle la disparition graduelle de la croissance épitaxiale, d'après les observations rapportées par Harish et al. (Barshilia H.C., 2003) et Zeng et al. (Zeng X.T., 2003).

La variation des épaisseurs des couches de TiN et de CrN ont influencé la microstructure des multicouches TiN/CrN. En effet, les films ne présentent pas la même taille des cristallites.

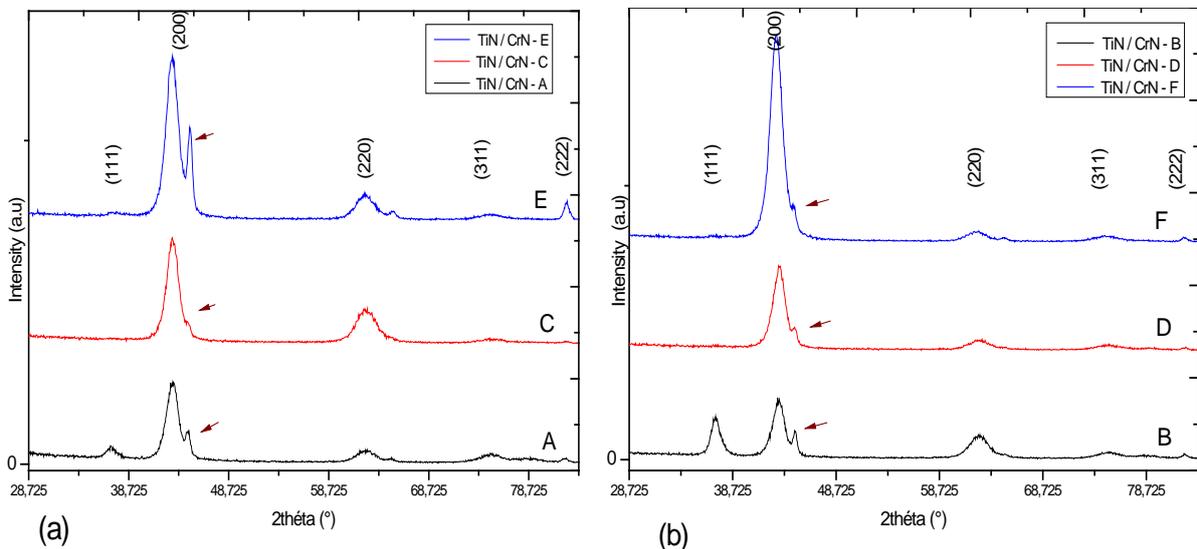


Figure III.24: Diffraction rayon X des multicouche TiN/CrN déposées sur des substrats en acier a) de rugosité Sa1 (TiN/CrN-A, -C et -E) et b) de rugosité Sa2 (TiN/CrN-B, -D et -F).

## ***Résultats et discussion de la caractérisation structurale des multicouches TiN/CrN***

On observe (cf. Figure III.24.b) une plus forte texturation (200) pour les films TiN/CrN-2 et TiN/CrN-3, déposés sur des substrats plus rugueux (Sa2), correspondant respectivement à TiN/CrN-D et TiN/CrN-F.

Toutefois, dans le cas du dépôt TiN/CrN -1, la relative préférence de l'orientation (200) est observée pour les films déposés sur le substrat le moins rugueux correspondant à TiN/CrN-A (Figure III.24.a). Ceci s'explique : par la présence de contraintes résiduelles en tension dans les films TiN/CrN-1 plus épais ( $2,03 \pm 0,05 \mu\text{m}$ ) et de période plus importante, par la plus faible stœchiométrie (0,64), et par la taille plus élevée des cristallites (17 – 28 nm). À l'inverse des dépôts TiN/CrN-3, qui sont de plus faible épaisseur ( $1,78 \pm 0,05 \mu\text{m}$ ), sous contraintes résiduelles en compression, avec une stœchiométrie légèrement plus élevée (0,68), et une taille des cristallites plus faible (6,9 -11,5nm). En effet, Kumar et al. (Kumar D.D., 2018) ont observé des contraintes résiduelles en compression, générées dans des films de TiN de plus faibles épaisseurs, avec une orientation préférentielle (200), et des tailles de cristallites plus petites. Les paramètres de mailles des films plus épais avec des orientations préférentielles (111) et des tailles de cristallites plus grandes, étaient alors plus proche des valeurs rapportées sur les fiches JCPDS. Mendibide et al. ont également rapporté que l'orientation préférentielle des couches est due à l'intensité des contraintes résiduelles.

En outre, il a été rapporté par Kumar et al. (Kumar D.D., 2018) qu'une légère diminution de la taille des grains est observée pour des films déposés sur un substrat en acier par rapport à la taille des grains des films déposées sur un substrat en silicium. Quelques paramètres, comme par exemple la déviation de la stœchiométrie ou bien les défauts de croissance des couches pendant le dépôt, peuvent alors influencer la taille des cristallites.

La taille des cristallites obtenue, à l'aide de la diffraction des rayons X et calculée par le logiciel High Score Plus<sup>2</sup> en utilisant le modèle de calcul Williamson-Hall<sup>3</sup>, est plus grande pour les films déposés sur le substrat rugueux comparativement à celle des films déposés sur le substrat moins rugueux. La valeur des tailles de cristallite ainsi obtenue, est comprise entre 7 et 28 nm.

Nous pouvons alors déduire d'après l'analyse qui précède, que l'épaisseur des couches et la rugosité des substrats peuvent largement influencer la cristallinité des films.

---

<sup>2</sup>Logiciel High Score Plus est un outil d'analyse permettant de déterminer la microstructure des matériaux, analysé par DRX.

<sup>3</sup>Trace Williamson-Hall est une méthode d'analyse microstructurale pour extraire des informations à partir d'un diffractogramme.

# **Chapitre IV**

## **Résultats et discussion des caractérisations mécanique et tribologique des multicouches TiN/CrN**

## *Résultats et discussion de la caractérisation mécanique et tribologique des multicouches TiN/CrN*

Dans cette seconde partie, nous nous intéressons aux caractérisations tribomécaniques des revêtements multicouches obtenus dans cette étude.

### **IV.1 Techniques de caractérisations mécaniques**

#### **IV.1.1 Contraintes résiduelles**

Les échantillons de silicium contraint, sous l'effet des dépôts de TiN/CrN, se sont courbés sans décollement des couches de leur substrat. Les rayons de courbure ainsi que les contraintes résiduelles générées dans les revêtements ont été alors calculés par la méthode de Stoney, et les valeurs sont portées dans le Tableau IV.1.

**Tableau IV.1: Rayons de courbure obtenus et contraintes générées dans les multicouches.**

échantillon	R1 [m]	R2 [m]	$\sigma$ [MPa]	Contrainte	Ra (nm)
<b>TiN/CrN-1</b>	55,78	24,59	66,874	Tension	177
<b>TiN/CrN-2</b>	-8,23	-31,62	-155,552	compression	187
<b>TiN/CrN-3</b>	-50	-9	-162,779	compression	62

Les résultats de calculs des contraintes résiduelles nous révèlent que les revêtements multicouches ont des contraintes en compression, à l'exception du revêtement de période  $A \sim 20 \text{ nm}$  et de ratio de 1:1 (TiN/CrN-1). Notons que les multicouches en compression (TiN/CrN-2 et TiN/CrN-3) présentent une orientation préférentielle de (200), comparativement aux multicouches en tension (TiN/CrN-1). Cette transition est attribuée à la compétition entre les différentes orientations lors de la croissance du film, ainsi qu'à la densification du film. En effet, nous constatons que la valeur de contrainte résiduelle la plus importante est générée dans le dépôt le plus dense (TiN/CrN-3), et cela est tout à fait en accord avec la littérature (Chou W.-J., 2002; Lomello F., 2014; Aissani L., 2021). Ces résultats peuvent être expliqués en partie : par la diminution de la taille des cristallites, et par l'augmentation des contraintes de déformation.

D'autre part, les contraintes résiduelles ont évolué de +66,88, -155,55 vers -162,78 MPa avec l'augmentation de la stœchiométrie (respectivement 0,64 ; 0,66 et 0,68), ceci est une conséquence de la diminution de la densité de lacunes.

#### **IV.1.2 Détermination de la dureté des multicouches TiN/CrN**

Pour comprendre l'évolution des caractéristiques mécaniques des revêtements multicouches TiN/CrN élaborés avec des couches d'épaisseur différentes, nous avons utilisé un nano-indenteur qui applique des charges adaptées de l'ordre du millinewton. Les courbes *charge-décharge* obtenues se distinguent par deux phases :

- *La charge* : correspondant à l'enfoncement de l'indenteur jusqu'à  $h_{max}$ , elle représente à la fois les contributions élastiques et plastiques, et ne peut être exploitée à ce niveau.

Après une pause de 10 secondes (pour éviter l'effet du fluage),

- *La décharge* : représente la restitution élastique du matériau lors du retrait de la pointe, en laissant une empreinte résiduelle de profondeur  $h_p$ , dont la pente initiale au début de la décharge représente la raideur de contact :  $S = dP/dh$ .

##### **IV.1.2.1 Détermination de la dureté des revêtements multicouches TiN/CrN-1**

Nous pouvons déduire des courbes charges-décharge, des revêtements multicouches TiN/CrN-A et TiN/CrN-B (respectivement les Figures IV.1 et IV.2), les résultats suivants :

###### **Pour le revêtement TiN/CrN-A**

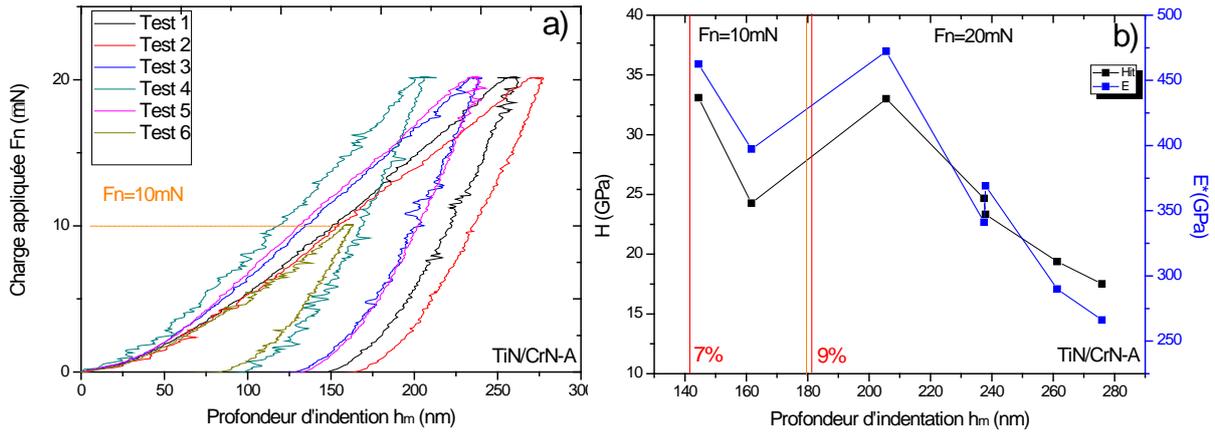
- Pour une force appliquée  $F_N = 10 \text{ mN}$ , la dureté la plus élevée de  $33,090 \text{ GPa}$  correspond à une profondeur d'indentation maximale de  $144,414 \text{ nm}$ , c'est la plus petite profondeur d'indentation observée lors des essais réalisés sur le revêtement TiN/CrN-A. Le même constat est fait pour le module d'élasticité équivalent  $E^* = 462,52 \text{ GPa}$  ;

- Pour une force appliquée  $F_N = 20 \text{ mN}$ , la dureté la plus élevée de  $33,002 \text{ GPa}$  correspond à une profondeur de  $205,607 \text{ nm}$ , avec un module d'élasticité équivalent  $E^* = 472,26 \text{ GPa}$ .

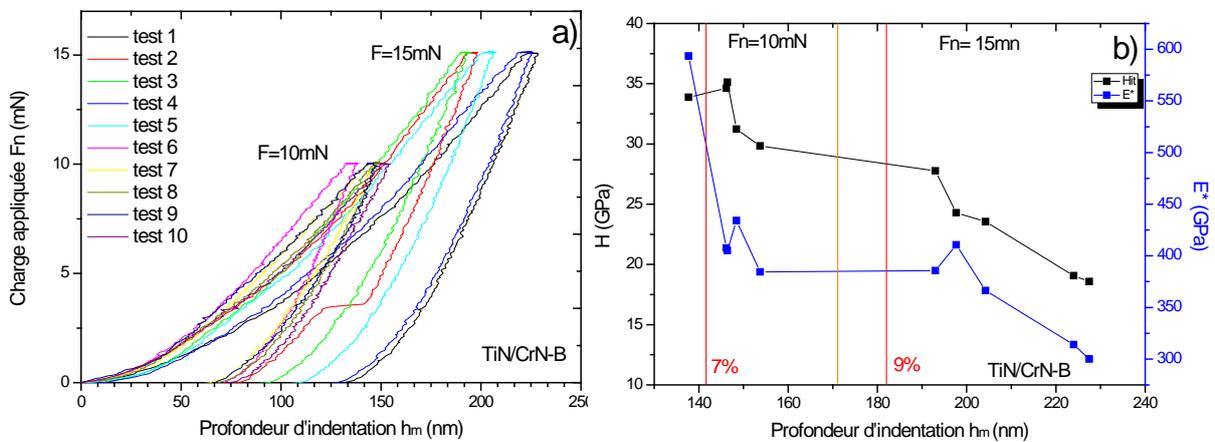
###### **Pour le revêtement TiN/CrN-B**

- Pour une force appliquée  $F_N = 10 \text{ mN}$ , la dureté la plus élevée de  $35,12 \text{ GPa}$  correspond à une profondeur d'indentation maximale de  $146,38 \text{ nm}$  et le module d'élasticité équivaut à  $E^* = 405,04 \text{ GPa}$  ;

- Pour une force appliquée  $F_N = 15 \text{ mN}$ , la dureté la plus élevée de  $27,77 \text{ GPa}$  correspond à une profondeur d'indentation maximale de  $192,98 \text{ nm}$  et le module d'élasticité équivaut à  $E^* = 385,7 \text{ GPa}$ .



**Figure IV.1:** a) Courbes « charge-décharge » du revêtement TiN/CrN-A et b) évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation, pour  $F_N = 10$  et  $20 \text{ mN}$ .



**Figure IV.2:** a) Courbes « charge-décharge » du revêtement TiN/CrN-B et b) évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation, pour  $F_N = 10$  et  $15 \text{ mN}$ .

#### IV.1.2.2 Détermination de la dureté des revêtements multicouches TiN/CrN-2

Nous signalons que le revêtement multicouche TiN/CrN-C fut le premier échantillon à être testé, ceci justifie le grand nombre de mesures (pour  $F_N = 10 \text{ mN}$ ,  $20 \text{ mN}$  et  $100 \text{ mN}$ ) réalisé. Il a fallu ajuster les paramètres de mesure, pour respecter les profondeurs d'indentation selon la règle de Buckel.

Nous pouvons déduire des courbes charges-décharge, des revêtements multicouches TiN/CrN-C et TiN/CrN-D (respectivement les Figures IV.3 et IV.4), les résultats suivants :

##### Pour le revêtement TiN/CrN-C

- Pour une force appliquée  $F_N = 10 \text{ mN}$ , la dureté la plus élevée de  $43,26 \text{ GPa}$  correspond à une profondeur d'indentation de  $131,4 \text{ nm}$ , c'est la plus petite profondeur d'indentation observée lors des essais réalisés sur le revêtement TiN/CrN-C. Le même constat est fait pour le module d'élasticité équivalent  $E^* = 544,89 \text{ GPa}$  ;

## Résultats et discussion de la caractérisation mécanique et tribologique des multicouches TiN/CrN

- Pour une force maximale appliquée  $F_N=100\text{ mN}$ , la plus faible dureté de  $12,201\text{ GPa}$  correspond à une profondeur de  $753,8\text{ nm}$ , c'est la plus grande profondeur d'indentation observée, pour tous les essais réalisés sur les revêtements multicouches TiN/CrN (manifestation de l'effet du substrat sur la dureté).

### Pour le revêtement TiN/CrN-D

- Pour une force appliquée  $F_N=10\text{ mN}$ , la dureté la plus élevée de  $37,96\text{ GPa}$  correspond à une profondeur d'indentation de  $147,32\text{ nm}$ , c'est la plus petite profondeur d'indentation observée lors des essais réalisés sur le revêtement TiN/CrN-D. Le module d'élasticité équivalent  $E^*=380,81\text{ GPa}$ , n'est pas la valeur maximale enregistrée ;

- Pour une force appliquée  $F_N=15\text{ mN}$ , la dureté la plus élevée de  $24,56\text{ GPa}$  correspond à une profondeur d'indentation maximale de  $207,42\text{ nm}$  avec un module d'élasticité équivalent à  $E^*=322,37\text{ GPa}$ .

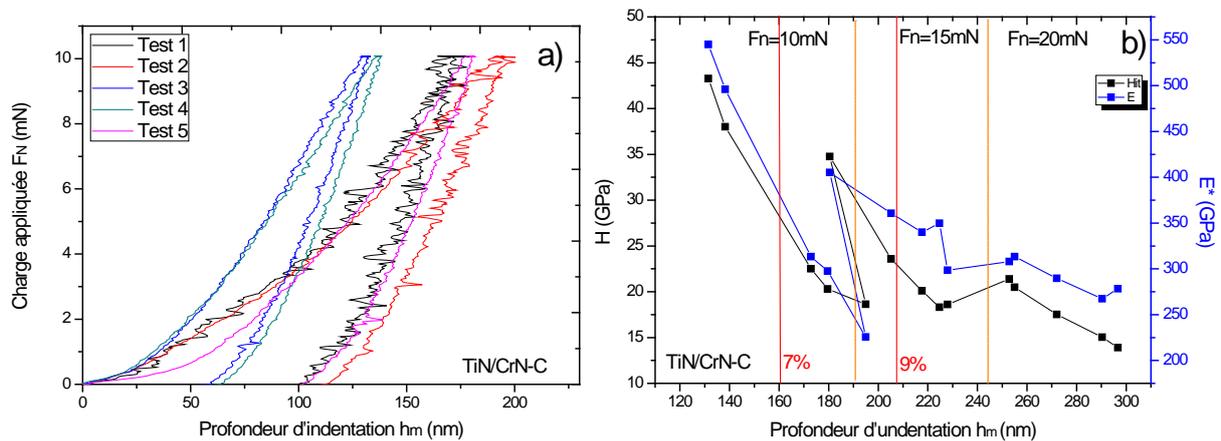


Figure IV.3: a) Courbes « charge-décharge » du revêtement TiN/CrN-C et b) évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation, pour  $F_N=10\text{ mN}$ ,  $F_N=15\text{ mN}$ , et  $F_N=20\text{ mN}$ .

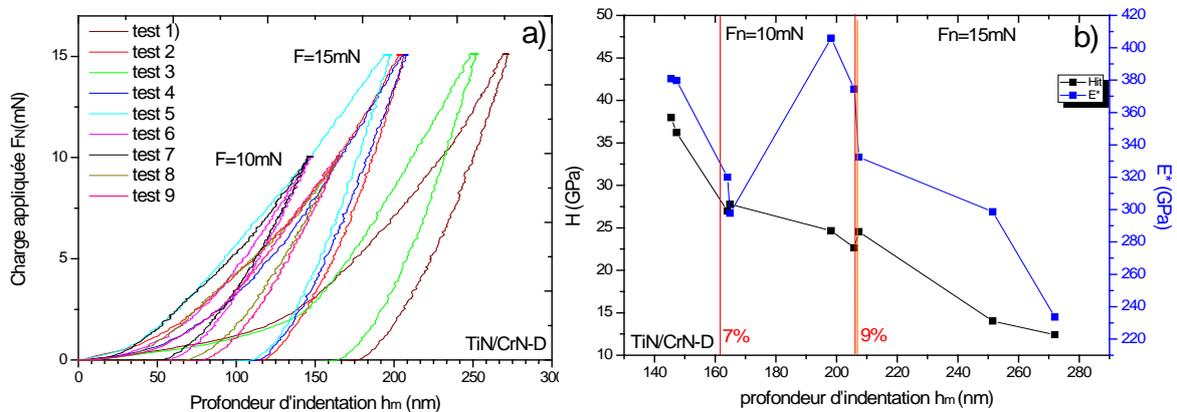


Figure IV.4: a) Courbes « charge-décharge » du revêtement TiN/CrN-D et b) évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation, pour  $F_N=10$  et  $15\text{ mN}$ .

### IV.1.2.3 Détermination de la dureté des revêtements multicouches TiN/CrN-3

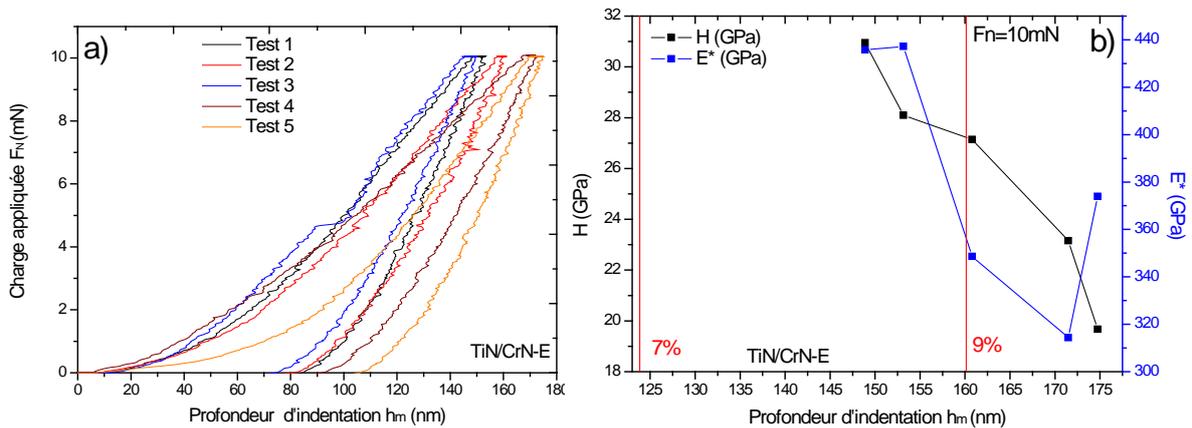
Nous pouvons déduire des courbes charges-décharge, des revêtements multicouches TiN/CrN-E et TiN/CrN-F (respectivement les Figures IV.5 et IV.6), les résultats suivants :

#### Pour le revêtement TiN/CrN-E

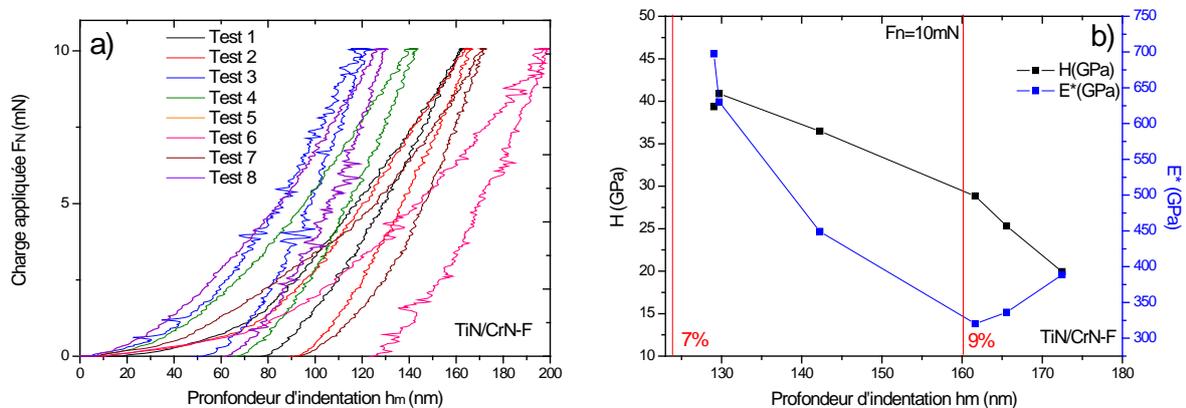
- Pour une force appliquée  $F_N=10\text{ mN}$ , la dureté la plus élevée de  $30,95\text{ GPa}$  correspond à une profondeur d'indentation de  $148,9\text{ nm}$ , c'est la plus petite profondeur d'indentation observée lors des essais réalisés sur le revêtement TiN/CrN-E. Le même constat est fait pour le module d'élasticité équivalent  $E^*=435,7\text{ GPa}$ .

#### Pour le revêtement TiN/CrN-F

- Pour une force appliquée  $F_N=10\text{ mN}$ , la dureté la plus élevée de  $40,88\text{ GPa}$  correspond à une profondeur d'indentation de  $129,72\text{ nm}$ . Avec un module d'élasticité équivalent  $E^*=630,2\text{ GPa}$ .



**Figure IV.5:** a) Courbes « charge-décharge » du revêtement TiN/CrN-E et b) évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation, pour  $F_N = 10\text{ mN}$ .



**Figure IV.6 :** a) Courbes « charge-décharge » du revêtement TiN/CrN-F et b) évolution de la dureté et du module d'élasticité en fonction de la profondeur d'indentation, pour  $F_N = 10\text{ mN}$ .

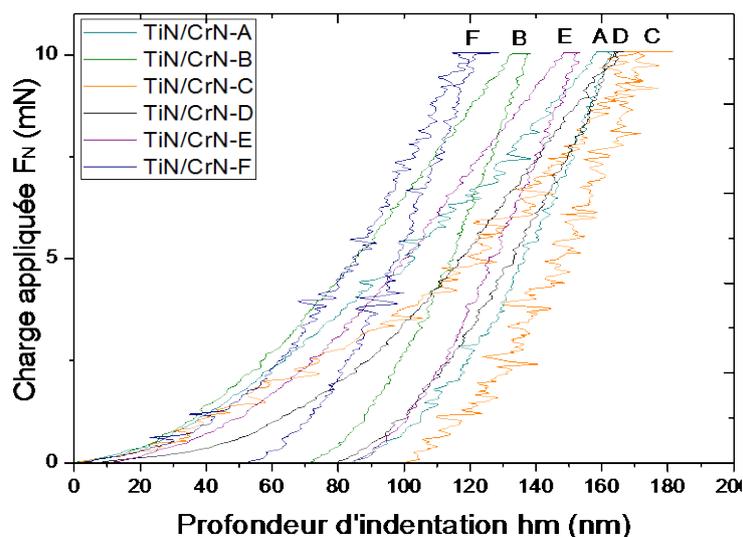
## **Bilan**

Compte tenu de la règle de Buckel (Büchel H., 1953) qui stipule que pour avoir une mesure correspondant uniquement aux propriétés du revêtement, on ne doit pas dépasser une profondeur égale au dixième de l'épaisseur du revêtement, et qu'au-delà de cette valeur, on risque en effet de solliciter le substrat et par conséquent de fausser la mesure intrinsèque de la dureté du film. Ce qui est largement vérifié dans nos essais. En tenant compte également, de l'effet de rugosité et de l'évolution des courbes en nanoindentation des revêtements multicouches TiN/CrN, nous avons choisis de garder les moyennes des valeurs, de duretés et de modules d'élasticité obtenus, entre 7 et 9 % de profondeur d'indentation des revêtements. Nous pouvons donc évaluer la zone de profondeur d'indentation pour chaque dépôt à :

- Dépôt 1 : 142 nm  $\langle hm \rangle$  < 183 nm,
- Dépôt 2 : 161 nm  $\langle hm \rangle$  < 207 nm,
- Dépôt 3 : 124 nm  $\langle hm \rangle$  < 160 nm.

Mesurées par nanoindentation en mode CSM selon le modèle d'Oliver et Pharr, et déduites des résultats des tests, les valeurs moyennes de la dureté ( $H$ ) et du module d'élasticité équivalent ( $E^*$ ) des revêtements TiN/CrN, sont résumées dans le Tableau IV.2.

Sur les courbes moyennes de nanoindentation des revêtements multicouches testés, comme illustrées sur la Figure IV.7, on peut donc observer la plus petite profondeur d'indentation de 129 nm sur le revêtement TiN/CrN-F le plus dur, et la plus grande profondeur d'indentation de 180 nm sur le revêtement TiN/CrN-C le moins dur.



*Figure IV.7: Courbes « charge-décharge » des valeurs moyennes d'indentation des multicouches TiN/CrN.*

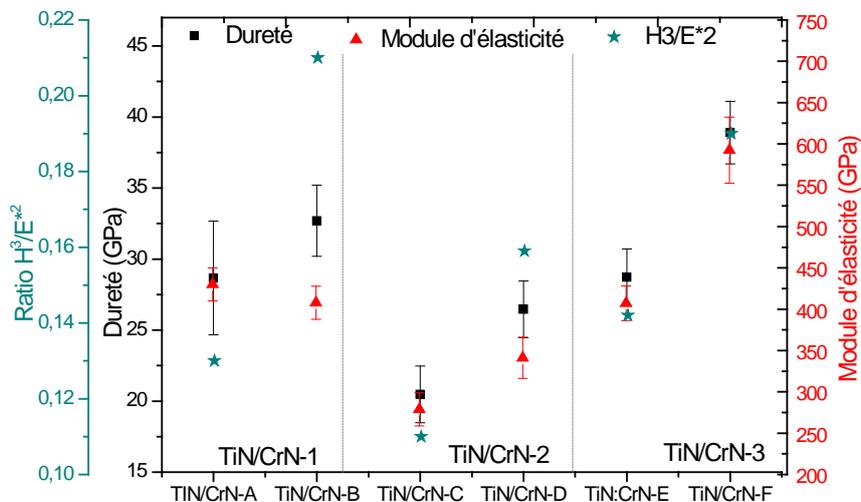
**Résultats et discussion de la caractérisation mécanique et tribologique des multicouches TiN/CrN**

Par la suite, les énergies de déformation ( $W_p$ ) ont été déduites des courbes d'indentation obtenues (cf. Figure IV.7), grâce au logiciel associé à la machine « Nano-Hardness Tester CSM ». Les ratios  $H^3/E^{*2}$  ont été également calculés, afin de caractériser la résistance à la déformation plastique des revêtements obtenus. Les résultats sont résumés dans le Tableau IV.2.

**Tableau IV.2 : Caractéristiques mécaniques  $H$ ,  $E^*$  et ratio  $H^3/E^{*2}$  des revêtements multicouches TiN/CrN (Valeurs moyennes déterminées pour les mêmes conditions d'essai:  $F_N = 10$  mN, vitesse de charge-décharge 20 mN/min.**

Dépôts		H (GPa)	$E^*$ (GPa)	$H^3/E^{*2}$ (GPa)	$W_p$ (pJ)
TiN/CrN-1	A	28,676 ±4	429,9 ±20	0,13	~ 310
	B	32,7 ±2,5	407,8 ±20	0,21	~ 285
TiN/CrN-2	C	20,47 ±2	276,2 ±20	0,11	1227,2
	D	26,46 ±2	341,2 ±25	0,16	~185,5
TiN/CrN-3	E	28,09 ±2	437,2±21	0,14	294,13
	F	38,9 ±2,2	592,3 ±40	0,19	156,98

Une nette amélioration de la dureté a été observée pour les revêtements déposés sur les substrats en acier plus rugueux (Figure IV.8). On constate une évolution des valeurs moyennes de dureté dans un ordre décroissant 38.9 GPa, 32.7 GPa, et 26.46 GPa, ainsi que pour le module de Young 592,3 GPa, 407,8 GPa et 341,2 GPa, et ce respectivement pour les multicouches TiN/CrN-F, TiN/CrN-B et TiN/CrN-D.



**Figure IV.8: Évolutions de la dureté, du module d'élasticité et du ratio  $H^3/E^{*2}$  dans les multicouches TiN/CrN.**

## *Résultats et discussion de la caractérisation mécanique et tribologique des multicouches TiN/CrN*

Le revêtement multicouche TiN/CrN-F a montré des caractéristiques plus élevées en dureté et module d'élasticité, et cela en accord avec la plus petite énergie de déformation ( $W_p = 156 \text{ pJ}$ ) et une grande résistance à la déformation plastique  $H^3/E^{*2} = 0,19 \text{ GPa}$ . Similairement, le revêtement multicouche TiN/CrN-B a montré la plus grande résistance à la déformation plastique  $H^3/E^{*2} = 0,21 \text{ GPa}$ , associée à la faible énergie de déformation ( $W_p = 285 \text{ pJ}$ ).

Par ailleurs, Yang et al. (Yang Q., 2002) ont rapporté que des superréseaux de TiN/CrN de  $\lambda = 10 \text{ nm}$ , orientés préférentiellement selon les plans (200), étaient plus durs que ceux orientés selon les plans (111), et cela est dû à une meilleure interaction des dislocations aux interfaces. En effet, l'augmentation de la résistance à la déformation plastique est associée à la diminution de l'énergie de déformation  $W_p$  lorsque la dureté augmente (Yang Q., 2003; Barshilia H.C., 2003). Il a été largement démontré que l'amélioration de la dureté est due au blocage des dislocations aux interfaces. Ainsi, la littérature est variée en interprétation sur les mécanismes gouvernant le mouvement des dislocations à travers les interfaces des revêtements multicouches, comme l'effet Hall-Petch et la théorie de Köhler, où les interfaces (grains ou couches) agissent comme barrières à la propagation des dislocations. De plus, Chu et Barnett (Chu X., 1994) ont suggéré l'effet de la différence des modules de cisaillement comme explication de l'amélioration de la dureté des superréseaux. Mendibide *et al* (Mendibide C., 2006) ont également proposé l'effet de la variation des contraintes de déformation aux interfaces des couches de TiN et CrN. En effet, le changement de l'épaisseur des couches engendre, aux interfaces, des variations dans les mécanismes de dislocation.

L'amélioration des propriétés mécaniques du dépôt-3, particulièrement du revêtement multicouche déposé sur un substrat en acier plus rugueux (TiN/CrN-F), peut être attribuée à : la faible période ( $\lambda_3 \sim 12 \text{ nm}$ ) associée au nombre élevé d'interfaces (300) et à la réduction de la taille des cristallites ( $11,5 \text{ nm}$ ) qui ont généré des contraintes résiduelles en compression plus élevées ( $-163 \text{ MPa}$ ), une conséquence de la densification des films. Il a été constaté par Mayrhofer *et al.* (Mayrhofer P.H., 2009), que la dureté pouvait augmenter avec un très faible changement de contraintes résiduelles en compression. Il s'avère que, la taille des cristallites du revêtement a une relation directe avec la dureté du revêtement. À l'issue de leur étude, Falsafein *et al.* (Falsafein M., 2018) ont rapporté que la variation de la dureté des revêtements industriels dépendait des variations de la microstructure, de la texture et de la stoechiométrie. En outre, Kumar *et al.* (Kumar D.D., 2018) ont observé que les films déposés sur un substrat en acier, exhibaient des paramètres de maille inférieurs à ceux déposés, dans les mêmes conditions, sur un substrat en silicium moins rugueux.

## *Résultats et discussion de la caractérisation mécanique et tribologique des multicouches TiN/CrN*

Les résultats trouvés dans notre étude, sur l'évolution des propriétés mécaniques des revêtements multicouches TiN/CrN, sont directement liés à l'épaisseur des couches. Ils sont tout à fait en corrélation et conforme avec les résultats trouvés dans la littérature. L'amélioration des propriétés mécaniques est intimement liée à l'épaisseur des couches, et indépendamment de leur orientation préférentielle, que ce soit pour les multicouches TiN/CrN ou CrN/TiN, comme il a été démontré pour les films texturés selon (111) (Barshilia H.C., 2003; Lomello F., 2014; Ou Y.X., 2015), ou bien les films texturés selon (200) (Zhou Y.M., 2000; Su C.Y., 2008; Kumar D.D., 2017) ou tout simplement sans orientation préférentielle (Yang Q., 2002; Yang Q., 2003).

Les propriétés mécaniques les plus défavorables,  $H = 20,5 \text{ GPa}$ ,  $E^* = 279 \text{ GPa}$ , et  $H^3/E^{*2} = 0,11 \text{ GPa}$ , associées à la plus haute  $Wp = 328 \text{ pJ}$ , correspondent au revêtement multicouche TiN/CrN-C. Ces faibles résultats laissent supposer que le comportement des premières couches de périodes élevées ( $\lambda \sim 40 \text{ nm}$ ) (effet Hall-Petch associé à la taille des cristallites  $18,6 \text{ nm}$ ), ainsi que le plus faible nombre d'interfaces (150 interfaces) et les contraintes résiduelles plus faibles (- 1,55 GPa) (comparativement au revêtement TiN/CrN-3), ont eu des effets défavorables sur ce revêtement. Néanmoins, si on considère la dureté du revêtement TiN/CrN-C aux plus faibles épaisseurs, en faisant abstraction des couches de grande période ( $\lambda = 40 \text{ nm}$ ), on peut observer la présence de la dureté moyenne de  $41,5 \pm 2 \text{ GPa}$  et du module d'élasticité de  $544,8 \text{ GPa}$ .

Pour mieux évaluer les caractéristiques mécaniques des revêtements élaborés, des tests de rayage ont été effectués pour tester la tenue du revêtement sur son substrat. Ces tests présentent l'avantage de simuler le contact entre une aspérité modèle représentée par l'indenteur et l'échantillon. L'ensemble constitue de ce fait une première étape, dans l'étude de la dégradation des revêtements en sollicitation de contact, qui est nécessaire à la compréhension des mécanismes d'usure.

### IV.1.3 Adhérence des revêtements multicouches TiN/CrN

#### IV.1.3.1 Mesure de l'adhérence

Afin de caractériser l'adhérence des films TiN/CrN en fonction de la variation de l'épaisseur des couches de TiN et de CrN ainsi que de la rugosité du substrat, des tests de rayage mono-passe à charge croissante ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires. Grâce au logiciel relié à la machine, les valeurs des charges critiques ( $L_{c1}$ ,  $L_{c2}$ ,  $L_{c3}$  et  $L_{c4}$ ) ont été alors enregistrées, les rayures générées ont été également observées au microscope optique de façon à déterminer le comportement global du revêtement.

L'analyse quantitative a été effectuée par la mesure des charges critiques ( $L_c$ ), dans le but d'estimer le travail d'adhésion  $W_{ad}$ , en utilisant l'équation (4.1) de Bull et Rickerby (Bull S.J., 1990) :

$$W_{ad} = \frac{8^2}{2\pi^2} \times \frac{h \times L_c^2}{E^* \times d^4} \quad (4.1)$$

Avec  $W_{ad}$  : le travail d'adhésion nécessaire à la délamination du revêtement,  $h$  : l'épaisseur du revêtement,  $L_c$  : la charge critique de la délamination ( $L_{c3}$ ) du revêtement de son substrat,  $E^*$  : le module d'élasticité du revêtement et  $d$  : la largeur de la piste de rayage mesurée à la charge critique  $L_{c3}$ .

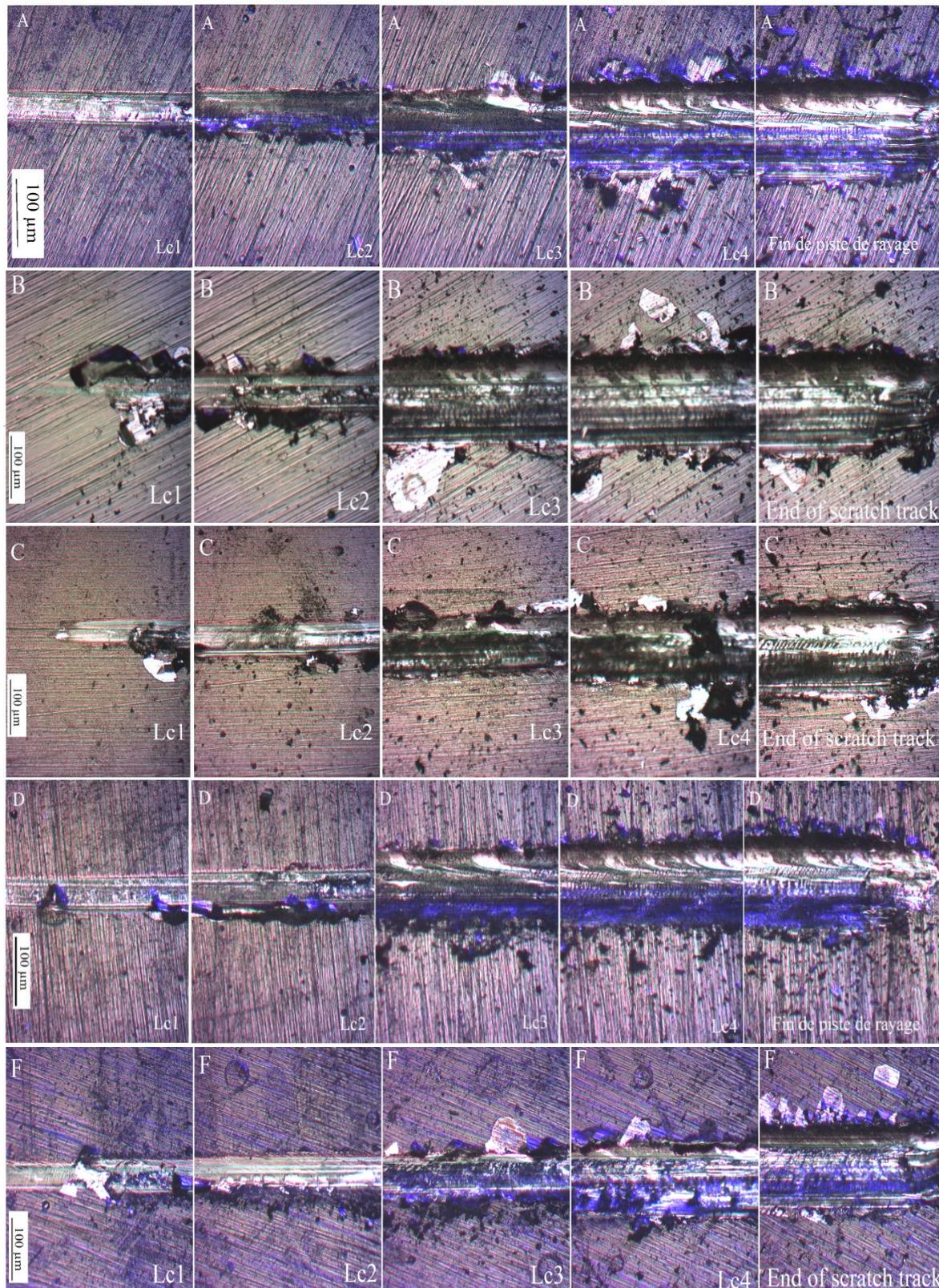
#### IV.1.3.1.1 Evaluation des valeurs moyennes des résultats expérimentaux $L_{c1}$ , $L_{c2}$ , $L_{c3}$ et

##### $L_{c4}$

Les charges critiques correspondant à l'évolution des mécanismes d'endommagement (cf. Figure IV.9) du revêtement ont été enregistrées. Elles nous renseignent sur le comportement du film vis-à-vis de son adhérence au substrat. On distingue les charges critiques :

- $L_{c1}$  : début de fissuration semi-circulaire dans la piste de rayage, représentative de la ténacité du revêtement;
- $L_{c2}$  : apparition du premier écaillage cohésif sur les bords de piste ;
- $L_{c3}$  : première délamination (adhésive) dans la piste de rayage ;
- $L_{c4}$  : délamination massive.

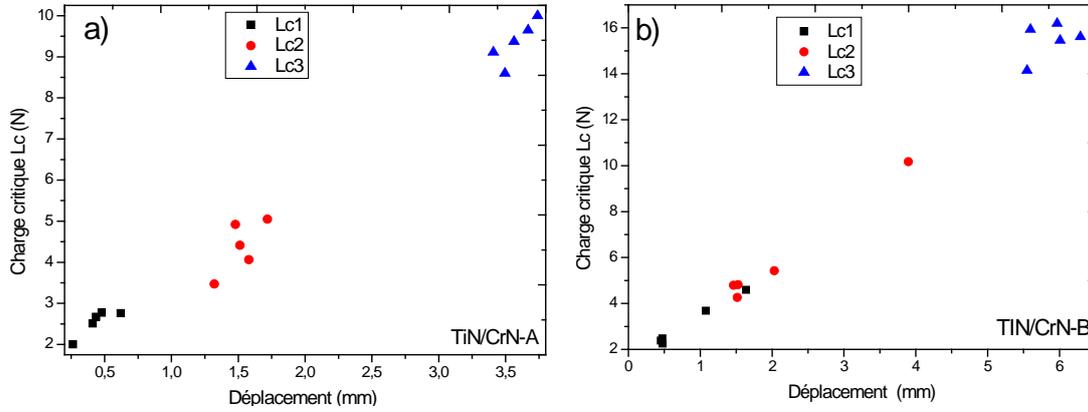
Il faut tout de même signaler que, l'ordre d'apparition des mécanismes d'endommagement n'est pas toujours respecté.



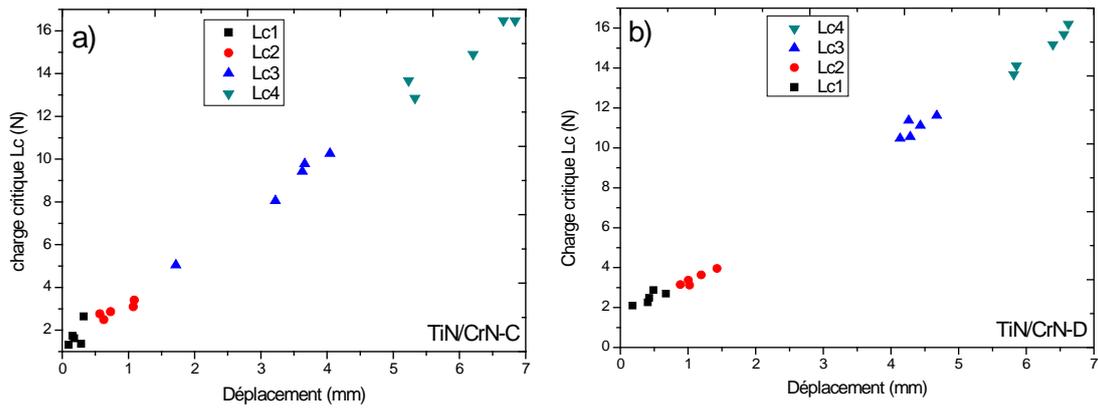
**Figure IV.9 :** *Micrographies des pistes de rayage des revêtements TiN/CrN (représentation des zones critiques de décohésion et de délamination correspondant aux charges critiques).*

**Résultats et discussion de la caractérisation mécanique et tribologique des multicouches TiN/CrN**

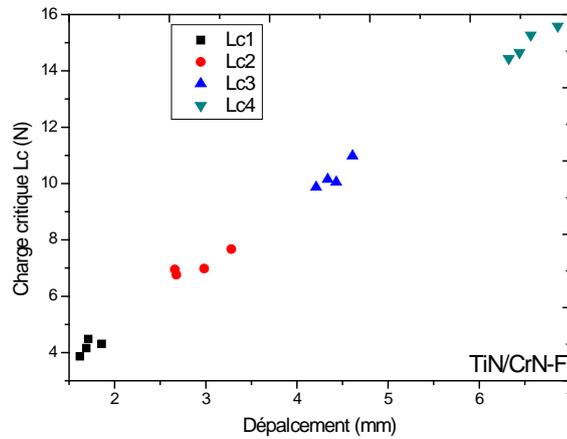
Les Figures IV.10 à IV.12 illustrent l'évolution des charges critiques des revêtements multicouches TiN/CrN, en fonction du déplacement de l'indenteur.



**Figure IV.10: Evolution de la charge critique  $L_c$  en fonction du déplacement de l'indenteur pour le revêtement TiN/CrN-1, a) TiN/CrN-A et b) TiN/CrN-B.**



**Figure IV.11: Evolution de la charge critique  $L_c$  en fonction du déplacement de l'indenteur pour le revêtement TiN/CrN-2, a) TiN/CrN-C et b) TiN/CrN-D.**



**Figure IV.12: Evolution de la charge critique  $L_c$  en fonction du déplacement de l'indenteur pour le revêtement TiN/CrN-3, TiN/CrN-F.**

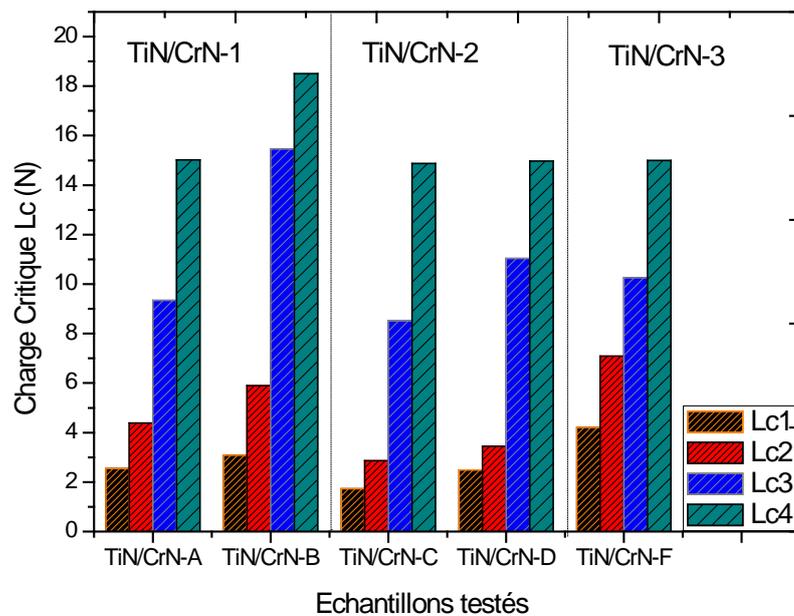
**Résultats et discussion de la caractérisation mécanique et tribologique des multicouches  
TiN/CrN**

Les valeurs moyennes des résultats expérimentaux  $L_{c1}$ ,  $L_{c2}$ ,  $L_{c3}$  et  $L_{c4}$  sont résumées dans le Tableau IV.3.

**Tableau IV.3: Valeurs moyennes des charges critiques  $L_c$  des multicouches TiN/CrN, à l'issue de l'analyse quantitative du test de rayage.**

	$L_{c1}$ (N)	$L_{c2}$ (N)	$L_{c3}$ (N)	$L_{c4}$ (N)
<b>TiN/CrN-1</b>	2,54 ±0,32	4,38 ±0,65	9,35 ±0,53	15,02 ±1,1
	3,08 ±1,02	5,89 ±2,43	15,07 ±0,78	18,5 ±1
<b>TiN/CrN-2</b>	1,73 ±0,53	2,86 ±0,4	8,52 ±2,1	14,87 ±1,6
	2,48 ±0,31	3,45 ±0,36	11,03 ±0,5	14,97 ±1,05
<b>TiN/CrN-3</b>	-	-	-	-
	4,21 ±0,26	7,09 ±0,4	10,26 ±0,5	14,99 ±0,53

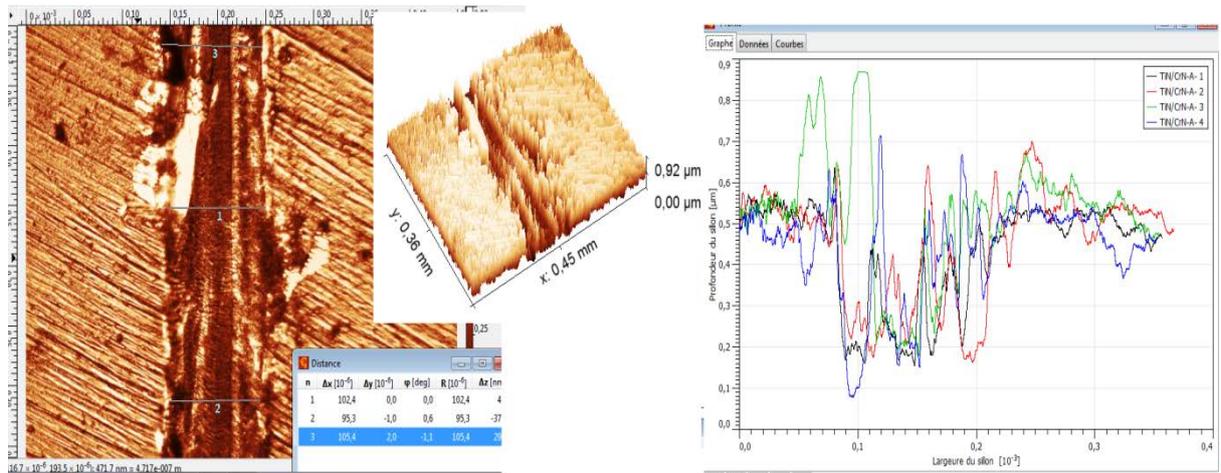
Sur la Figure IV.13 sont représentées les charges critiques  $L_c$  des échantillons testés. Il apparaît clairement que les revêtements déposés sur les substrats plus rugueux TiN/CrN-B et TiN/CrN-D montrent de plus grandes charges critiques cohésives/adhésives que les revêtements déposés sur les substrats moins rugueux TiN/CrN-A et TiN/CrN-C. En effet, leurs rugosités plus élevées ont permis de créer des sites d'encrages mécaniques, renforçant ainsi leur adhérence au substrat.



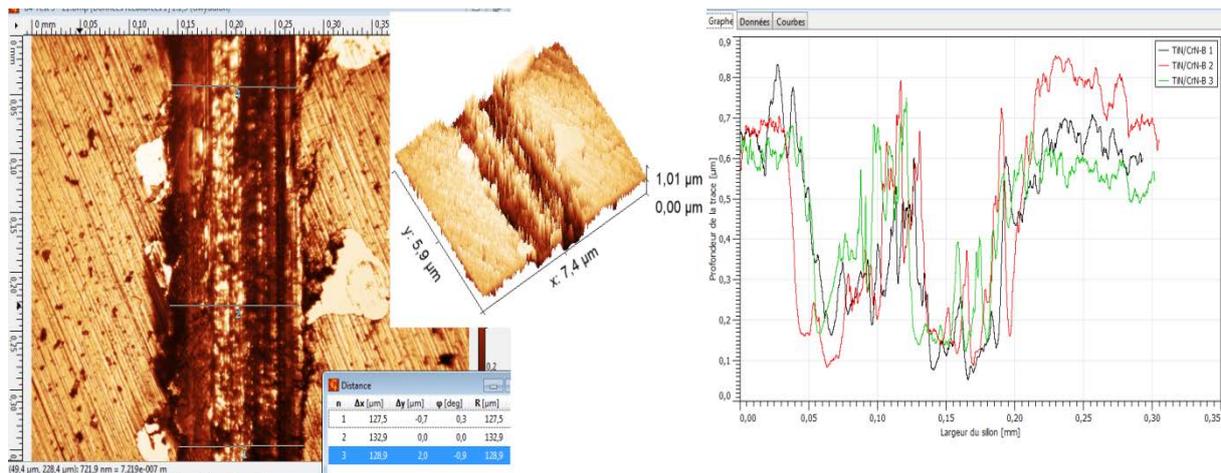
**Figure IV.13: Représentation des charges critiques des multicouches TiN/CrN déposées sur les substrats en acier XC48 avec deux différentes rugosités.**

**IV.1.3.1.2 Mesure de la largeur de la trace de rayage correspondant au début de la  
délamination du revêtement ( $L_{c3}$ ).**

Une estimation de la largeur des traces d'usure laissées par l'indenteur en diamant a été effectuée sur les profils des rayures générées, dans la zone de *premières délaminations* du revêtement de son substrat. Cette estimation a été réalisée à l'aide du logiciel de traitement d'image Gwyddion (Figures IV.14 à IV.18).

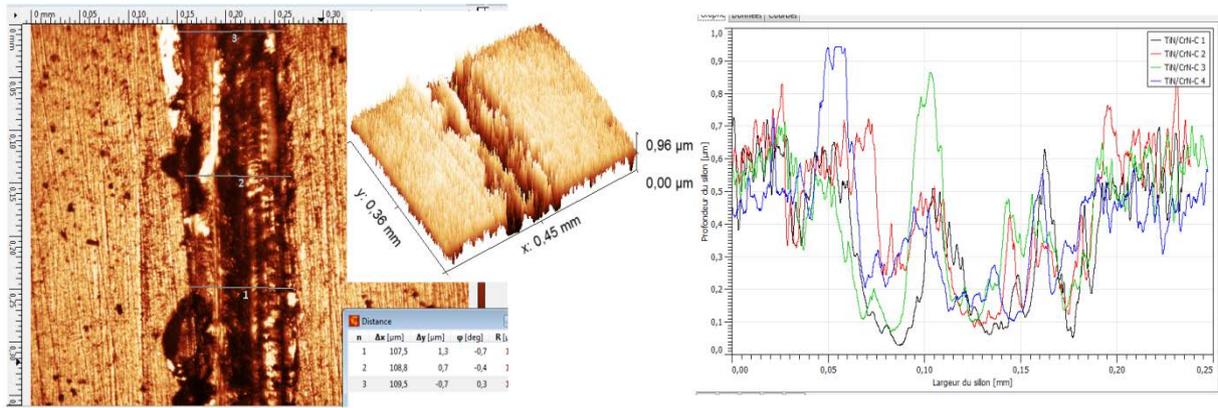


**Figure IV.14: Représentations micrographiques des traces de rayage en 2D et 3D avec mesure du profil du TiN/CrN-A**

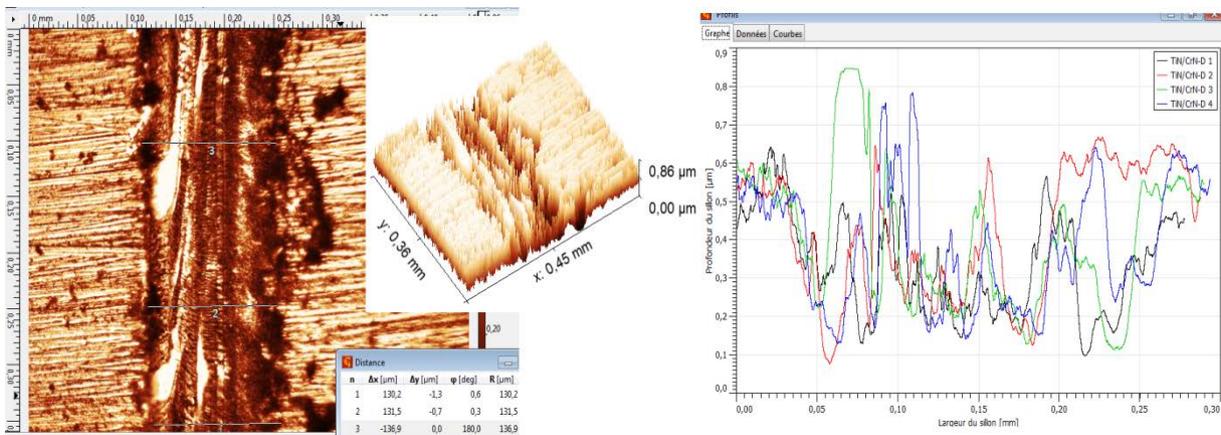


**Figure IV.15: Représentations micrographiques des traces de rayage en 2D et 3D avec mesure du profil du TiN/CrN-B**

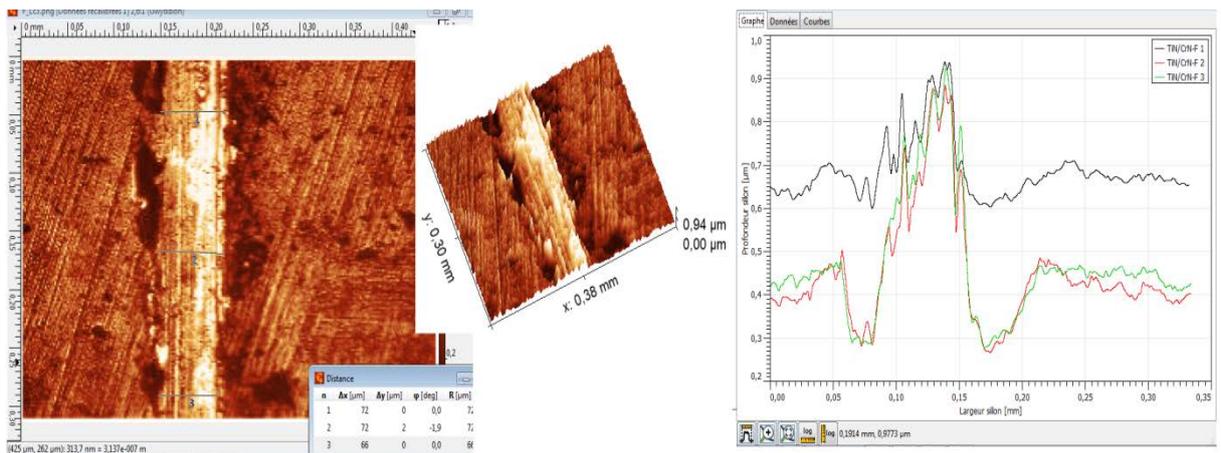
**Résultats et discussion de la caractérisation mécanique et tribologique des multicouches  
TiN/CrN**



**Figure IV.16: Représentations micrographiques des traces de rayage en 2D et 3D avec mesure du profil du TiN/CrN-C**



**Figure IV.17: Représentations micrographiques des traces de rayage en 2D et 3D avec mesure du profil du TiN/CrN-D**

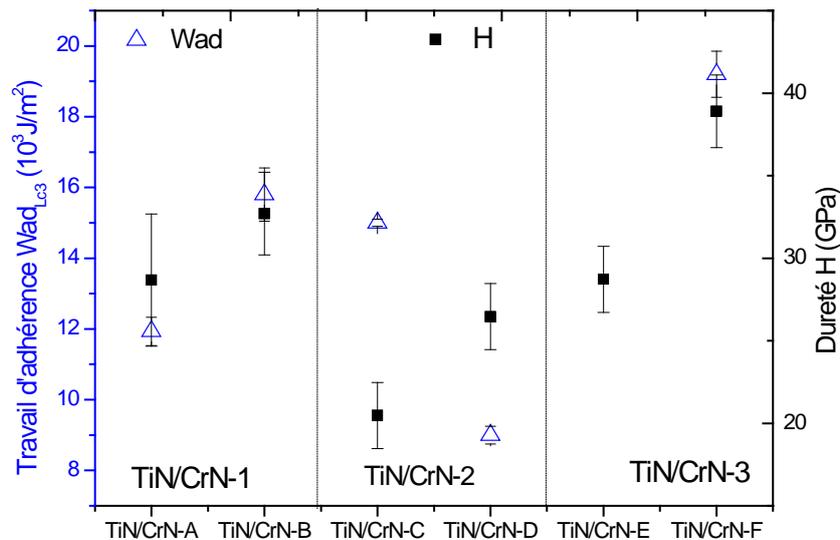


**Figure IV.18: Représentations micrographiques des traces de rayage en 2D et 3D avec mesure du profil du TiN/CrN- F.**

Il est important de signaler que le choix des tests a été fait selon la valeur moyenne des charges critiques  $L_{c3}$ , pour toutes les multicouches.

#### IV.1.3.1.3 Estimation du travail d'adhérence

À l'issue des estimations des largeurs de rayure, les calculs du travail d'adhérence ont été effectués selon le modèle (équation.4.1) proposé par Bull et Rikerby (Bull S.J., 1990). Nous pouvons ainsi observer sur la Figure IV.19 les valeurs estimées du travail d'adhésion  $W_{ad}$ , celui-ci augmente avec la dureté dans le revêtement TiN/CrN-1 et diminue avec l'augmentation de la dureté dans le revêtement TiN/CrN-2. Notons que la faible valeur de  $W_{ad}$  signifie que le comportement du matériau est fragile, et qu'il se manifeste par l'étalement de la rayure.



**Figure IV.19 : Evolution du travail d'adhérence avec la dureté des revêtements multicouches TiN/CrN.**

#### Bilan

Le revêtement TiN/CrN-F a montré les charges critiques  $L_{c1} \sim 4,2 \text{ N}$  et  $L_{c2} \sim 7,09 \text{ N}$  les plus élevées, qui sont en accord avec ses propriétés mécaniques améliorées. Ceci témoigne de sa bonne ténacité comparativement aux autres revêtements. Grâce à la meilleure interaction des dislocations dans les multicouches orientées selon les plans (200) (Yang Q., 2002), les fissurations ont été stoppées aux différentes interfaces (300 interfaces), et une délamination s'est produite dans les couches supérieures des revêtements multicouches. Ces résultats sont tout à fait en accord avec ceux de la littérature (Kohler, 1970; Zeng X.T., 2003; Lomello F., 2014). De plus, le revêtement TiN/CrN-F a manifesté une faible rugosité de surface ; il est bien connu qu'une faible rugosité de surface contribue à l'amélioration de l'adhérence (Bull S.J., 1990; He J.W., 1995; Ou Y.X., 2016).

## ***Résultats et discussion de la caractérisation mécanique et tribologique des multicouches TiN/CrN***

Cependant, aux plus hautes charges, le revêtement TiN/CrN-F a montré de faibles charges critiques  $L_{c3} \sim 10,26 N$  et  $L_{c4} \sim 14,99 N$ . Ceci est certainement dû à l'augmentation des contraintes résiduelles en compression à l'interface revêtement-substrat. En effet, Bull (Bull J. , 1991) a montré que les charges critiques de délamination du revêtement diminuaient avec l'augmentation des contraintes de compression générées dans le revêtement. Bien que la présence de contraintes de compression améliore la dureté et augmente la résistance à l'usure, elles ont, toutefois, un effet négatif sur l'adhérence du revêtement à son substrat (Falsafein M., 2018).

Contrairement au revêtement TiN/CrN-F, le revêtement TiN/CrN-B a montré les plus hautes charges adhésives ( $L_{c3} > 15 N$  et  $L_{c4} > 18 N$ ). Ceci est certainement liées à sa résistance à la déformation plastique ( $0,21 GPa$ ) ainsi qu'à la présence, dans le film, de contraintes résiduelles en tension ( $+ 66,88 MPa$ ). En effet, Lomello *et al* (Lomello F., 2014) ont rapporté que les multicouches avec une orientation préférentielle (200) étaient plus dures, mais toutefois plus fragiles que ceux orientées selon les plans (111) ; ce même constat, a été également confirmé dans d'autres études (Zeng X.T., 2003; Yin D., 2012). D'autre part, la faible épaisseur ( $1,78 \pm 0,05 \mu m$ ) du dépôt TiN/CrN-3 comparativement à celles des dépôts TiN/CrN-1 et TiN/CrN-2 (respectivement  $2,03 \pm 0,05 \mu m$  et  $2,3 \pm 0,05 \mu m$ ) a pu défavoriser la résistance du revêtement. En effet, l'effet de l'épaisseur du revêtement a été largement rapporté par plusieurs auteurs (Bull, 1999; Khlifi K., 2015; Falsafein M., 2018).

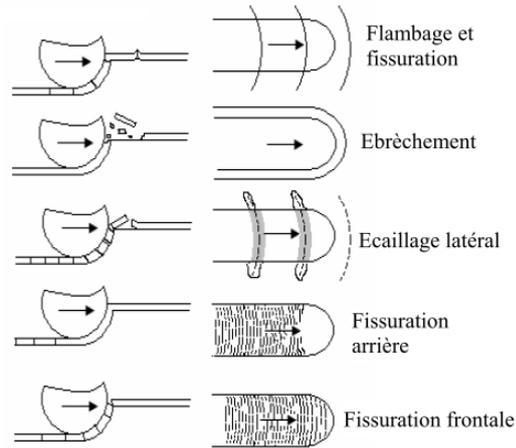
Les revêtements TiN/CrN-A, -C, et -D, ont montré une importante diminution des charges critiques  $L_{c1} < 3 N$  et  $L_{c2} < 5.5 N$ , et ceci témoigne de leur plus faible ténacité. Toutefois, leur adhérence, représentée par la charge critique  $L_{c3}$ , semble similaire à celle du revêtement TiN/CrN-F. Les plus faibles charges critiques  $L_{c1} \sim 1,73 N$  et  $L_{c2} \sim 2,86 N$ , se sont manifestées pour le revêtement TiN/CrN-C. Ces faibles valeurs peuvent être dues à la faible résistance du film à la déformation plastique ( $0,11$ ) (cf. Figure IV.19).

### **IV.1.3.2 Analyse de l'endommagement des revêtements par test de rayage**

Les mécanismes d'endommagement sur les traces de rayure des revêtements multicouches TiN/CrN, observés au microscope optique, ont été identifiés selon les modes de rupture par écaillage et par flambage du film. Ce comportement est en accord avec les modèles proposés par Burnett et Rickerby (Burnett P.J., 1987) (cf. Figure IV.21). Bull *et al.* (Bull J. , 1991) ont également catégorisés les endommagements des revêtements selon quatre comportements majeurs, en fonction des duretés du substrat et du revêtement. Parmi eux, les dépôts durs sur

## *Résultats et discussion de la caractérisation mécanique et tribologique des multicouches TiN/CrN*

substrats ductiles. Dans cette catégorie, la déformation du substrat est majoritairement plastique, et se manifeste soit par la déformation élastique du dépôt, soit par sa rupture sous les contraintes induites par la déformation plastique du substrat. Il a été également rapporté par Etcheverry (Etcheverry, 2006), que l'essai de rayage se comporte comme un essai d'abrasion pour les revêtements ductiles, et d'adhérence pour les revêtements fragiles.



**Figure IV.20: Profil d'endommagement après le test de rayage, proposé par Burnett et Rickerby (Burnett P.J., 1987).**

Lors du test en début de rayage, l'indenteur a provoqué une micro-fracturation de la zone sous-jacente au contact, celle-ci est associée à des fractures latérales non débouchantes. Ces fractures se traduisent par des fissurations à travers l'épaisseur du revêtement, et comprennent la fissuration de traction derrière l'indenteur ainsi que la fissuration frontale lorsque le dépôt se déforme dans la rayure. Pour des sollicitations plus sévères, ces fractures latérales laissent partir des écailles ou des ébrèchements dans le dépôt (cf. Figure IV.21). Un écaillage de compression à l'avant de l'indenteur (flambage) ainsi qu'un écaillage induit par le retour élastique à l'arrière de l'indenteur ont été ainsi observés. Ces phénomènes ont engendré une morphologie de rayures irrégulières.

Les revêtements TiN/CrN-B, TiN/CrN-D et TiN/CrN-F, déposés sur les substrats plus rugueux, montrent une légère amélioration aux comportements cohésif/adhésif, et ce comparativement aux autres revêtements (cf. Figure IV.22.a). Cette variation est certainement due aux rugosités du substrat, qui agissent comme des sites d'encrage mécanique des revêtements à leur interface (Kumar D.D., 2017).

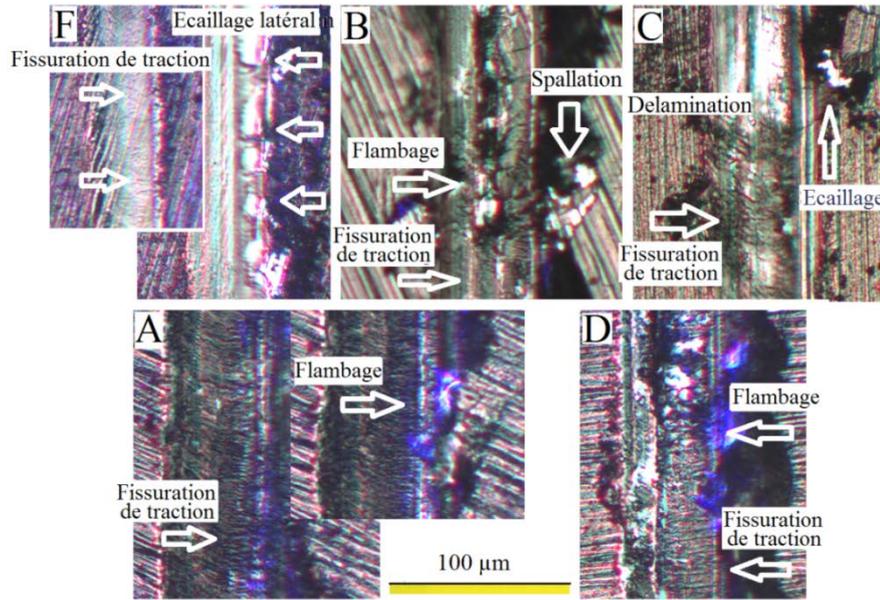


Figure IV.21 : Micrographies de l'endommagement au test de rayage des revêtements multicouches TiN/CrN.

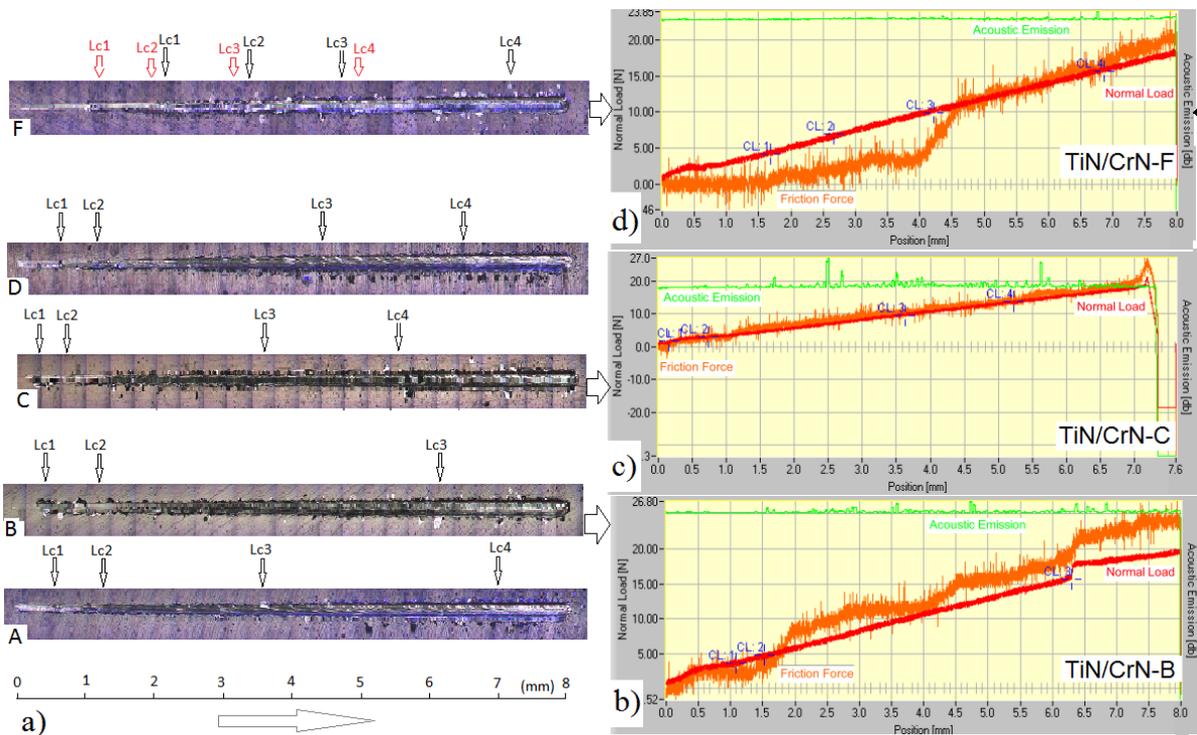


Figure IV.22: a) Micrographies des pistes de rayages et évolution des paramètres du test, correspondants à b) TiN/CrN-B, c) TiN/CrN-C et d) TiN/CrN-F. (les flèches rouges correspondent aux charges critiques du test le plus défaillant de l'échantillon F)

Par ailleurs, le revêtement TiN/CrN-F (Figure IV.22.a) a montré la plus haute résistance à la fracturation au cours du rayage. Aux faibles charges (cf. Figure IV.9), un aspect lissé du sillon est observé. Toutefois, en augmentant la charge, on voit disparaître cet aspect lissé au profit d'un aspect fracturé, puis des petites fissures allongées révèlent alors le début de décohésion de la matière. Un autre mécanisme intervient dans cette gamme de charge plus élevée, qui se manifeste par le détachement cohésif de petites écailles (cf. Figure IV.21.F) à l'extérieur du sillon lissé, et qui est accompagné par des petites émissions du signal acoustique (cf. Figure IV.22.d). Aux plus hautes charges, des fractures apparaissent dans le sillon. Ce comportement au test de rayage est expliqué par Bull et al. (Bull J. , 1991). Les auteurs révèlent que, des fracturations individuelles par flambage du revêtement sont provoquées par la contrainte de compression générée en avant de l'indenteur et ajoutée aux contraintes résiduelles générées dans le revêtement lors de son élaboration. Il en résulte alors un écaillage derrière le contact de l'indenteur, qui est dû à l'apparition de fissures à travers l'épaisseur du revêtement, et en réponse aux contraintes de tension générées. Sous sollicitation sévère de l'indenteur, le revêtement s'est fracturé brutalement sur les côtés. Il a alors formé des écailles, tout en laissant dans le sillon une quantité de matière qui a été directement écrasée par l'indenteur et collée au massif sous-jacent. Une certaine cohésion lie cette matière déformée à la base du sillon qui paraît fracturé. En fin de piste, certaines zones laissent entrevoir le substrat (Figure IV.23.e).

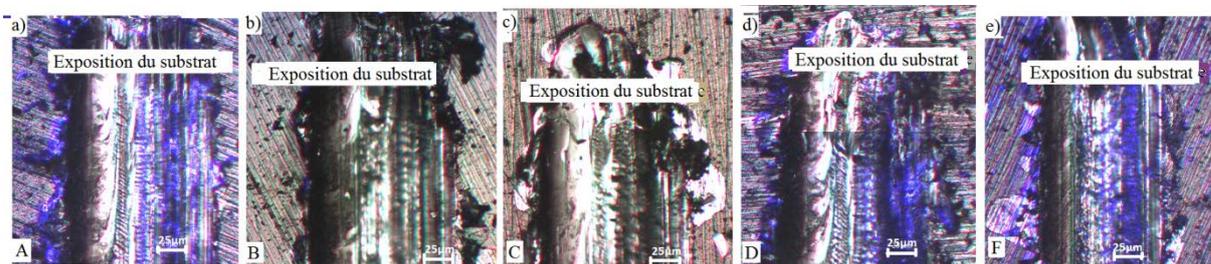
Le revêtement TiN/CrN-B (Figures IV.22.a, b et IV.21.B) a montré, pour de faibles charges, des similitudes avec le revêtement TiN/CrN-F, malgré les quelques ébrèchements développés en début de rayage. Cet endommagement du film est certainement dû à la rugosité de surface qui est plus élevée, induisant ainsi une contrainte de cisaillement sous l'effet d'un coefficient de frottement plus important entre l'indenteur et le revêtement (Bull S. , 1999). Cependant, les charges critiques d'adhésion du revêtement TiN/CrN-B, ont manifesté des valeurs plus élevées, et on a pu observer que peu d'endommagement en fin de piste (Figure IV.23.b).

Le comportement du dépôt TiN/CrN-2 est, d'une certaine façon, différent ; le revêtement TiN/CrN-C a montré la plus faible résistance adhésive (Figure IV.22.a). Un grand nombre de fractures ont été générées en début de test, et se sont poursuivies tout au long de la trace de rayure. À mesure que le nombre de ruptures augmentait avec la charge appliquée, le signal acoustique augmentait simultanément (Figure IV.22.c). En revanche, TiN/CrN-A et

## *Résultats et discussion de la caractérisation mécanique et tribologique des multicouches TiN/CrN*

TiN/CrN-D ont montré approximativement le même comportement aux tests d'adhérence ; comme le montrent les Figures IV.22.a, IV.21.A et IV.21.D.

Néanmoins, on ne peut observer que peu de délamination en fin de piste, signe d'une bonne adhérence du film au substrat. Ce même constat est fait pour tous les revêtements multicouches TiN/CrN élaborés (Figure I.V.23). Nous signalons que les mêmes morphologies des traces de rayures ont été observées dans des études antérieures, faites sur le revêtement TiN déposé par le procédé de pulvérisation magnétron (Khlifi K., 2015) ainsi que par le procédé par évaporation à l'arc électrique (Lepicka M., 2017).



**Figure IV.23 : Micrographies de l'endommagement au test de rayage (fin de piste) des revêtements multicouches a) TiN/CrN-A, b) TiN/CrN-B, c) TiN/CrN-C, d) TiN/CrN-D et e) TiN/CrN-F.**

On conclut que les caractérisations structurales et mécaniques des revêtements multicouches TiN/CrN, élaborés par la technique de pulvérisation cathodique DC magnétron en milieu réactif sur des substrats en acier XC48, ont ainsi révélé une évolution de leurs structures et de leurs propriétés mécaniques en fonction des épaisseurs des couches de TiN et de CrN et des rugosités du substrat. Par la suite, nous nous proposons de compléter cette étude, par une analyse de leur comportement tribologique afin de corrélérer les propriétés structurales et mécaniques des revêtements avec leurs propriétés tribologiques, pour ainsi finaliser cette investigation.

## **IV.2 Caractérisations tribologiques des multicouches TiN/CrN**

Cette partie est consacrée à l'étude du comportement à l'usure des revêtements multicouches TiN/CrN. Des tests tribologiques effectués sur les dépôts TiN/CrN-1, -2 et -3 ont été réalisés sur un tribomètre rotatif. Lequel est équipé d'une chaîne d'acquisition numérique qui permet d'enregistrer les évolutions : de la force de frottement, du coefficient de frottement, de la profondeur d'indentation de la bille dans l'échantillon ainsi que des conditions environnementales du laboratoire (température et hygrométrie), et ceux-là en fonction de la distance, de la durée ainsi que du nombre de cycles de frottement (nombre de rotation de l'échantillon).

En première analyse, nous avons réalisé une évaluation du coefficient de frottement des trois différents dépôts avec leurs deux cas de rugosité du substrat afin de distinguer leur comportement au frottement. Nous l'avons complété par une seconde analyse, sur l'évolution de leur endommagement

### **IV.2.1 Analyse de l'évolution du coefficient de frottement des différents films**

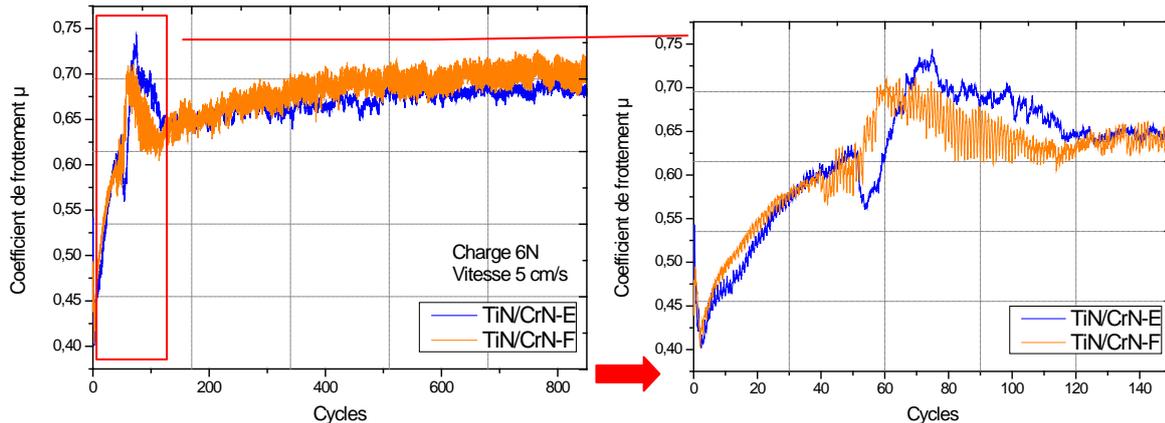
Sur les Figures IV.24 et IV.25, sont représentées les évolutions du coefficient de frottement ( $\mu$ ) en fonction du nombre de cycles (nombre de tour lié à la distance parcourue). Nous pouvons ainsi observer, pour l'ensemble des essais, le comportement du coefficient de frottement se distinguer par trois phases :

- Une première période initiale très courte, généralement de quelques dizaines de cycles. Cet état transitoire correspond aux contacts des aspérités entre les deux antagonistes, c'est une phase d'accommodation des deux matériaux bille/revêtement (rodage) ;
- Il s'ensuit une augmentation du coefficient de frottement, qui peut être progressive ou brutale, caractérisée par des pics d'intensité variable, annonçant la phase d'usure. Cette période se manifeste par une perturbation sur une certaine distance ;
- Au-delà d'une certaine distance parcourue, le coefficient de frottement tend vers une stabilisation, variant d'un dépôt à un autre.

Pour mieux comprendre l'évolution du coefficient de frottement, nous avons analysé le comportement tribologique des échantillons testés en fonction de deux paramètres :

#### **IV.2.1.1 Influence de la rugosité du substrat sur le coefficient de frottement**

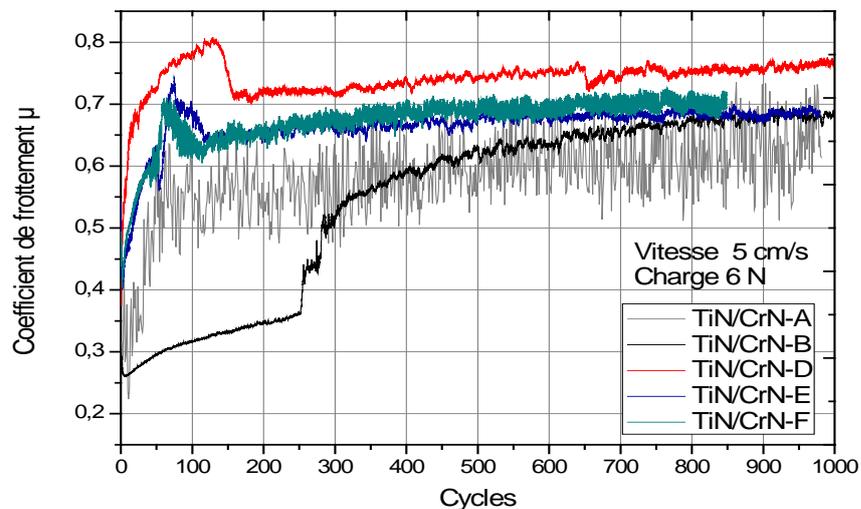
On observe sur les courbes de frottement (Figures IV.24) des revêtements multicouches TiN/CrN -3, déposés sur deux substrats de rugosités différentes, une évolution du  $\mu$  selon les trois phases déjà suscitées. Il est ainsi clairement observé un coefficient de frottement plus élevé pour les revêtements déposés sur les substrats plus rugueux, également pour les revêtements -1 et -2 (Figures IV.25) ; cela est justifié par leur rugosité de surface plus élevée.



*Figure IV.24: Evolution du coefficient de frottement avec la rugosité du substrat, pour les dépôts TiN/CrN-3.*

#### **IV.2.1.2 Influence de l'épaisseur des couches sur le coefficient de frottement**

On observe sur la Figure IV.25, les multicouches TiN/CrN-2 se démarquant par un coefficient de frottement plus important que ceux des dépôts TiN/CrN-1 et TiN/CrN-3, et cela pour les deux cas de rugosité du substrat. Les valeurs obtenues sont en adéquation avec leur rugosité de surface plus élevée, ainsi que leur dureté plus faible.



*Figure IV.25: Evolution du coefficient de frottement avec la variation des épaisseurs des couches dans les multicouches TiN/CrN.*

## Bilan

Nous résumons l'évolution du coefficient de frottement des différents échantillons testés comme suit :

### **Dépôt-1**

Les tests tribologiques, réalisés sur l'échantillon *A*, ont montré un coefficient de frottement de départ d'environ 0,32. Ensuite, il a augmenté progressivement pendant la première centaine de cycles, pour atteindre un coefficient de 0,62. Il a augmenté, au-delà, progressivement pour enfin se stabiliser en fin de cycle à 0,65.

L'échantillon *B* a montré un coefficient de frottement de 0,274 en début de frottement, qui a progressé pendant une phase d'accommodation très lente, sans manifestation de pic pendant les 250 premiers cycles. Une brusque progression vers un coefficient de frottement de 0,36, entre 250 et 400 cycles a été observée, signe de l'usure du revêtement. Enfin, le coefficient de frottement s'est stabilisé à 0,68.

### **Dépôt-2**

L'échantillon a débuté par un coefficient de frottement de 0,25, suivie par une augmentation progressive du  $\mu$  pendant les premières centaines de cycles, pour enfin atteindre des valeurs maximales de  $\sim 0,62$ . L'échantillon a montré des perturbations dues à l'usure, mais aucun pic n'a été observé. Le coefficient de frottement a été évalué à 0,61 en fin de cycles.

L'échantillon *D* a débuté avec un coefficient de frottement de 0,473, et a ensuite atteint un pic de 0,8 aux 125<sup>ième</sup> cycles, signe de l'endommagement du revêtement, pour enfin se stabiliser à 0,775 en fin de cycles.

### **Dépôt-3**

L'échantillon *E* a débuté avec un coefficient de 0,45, dans la zone I, ensuite il a progressé pendant une centaine de cycles pour atteindre un pic de 0,74, puis, il a fini par se stabiliser en fin de cycles à 0,68.

L'échantillon *F* a manifesté le même comportement que celui de l'échantillon *E*, avec des valeurs légèrement supérieures. Il s'est stabilisé en fin de cycles à 0,69, similairement au comportement de l'échantillon *B*.

#### **IV.2.2 Analyse de l'endommagement des multicouches TiN/CrN**

L'effet de la période des multicouches est incontestablement prouvé et son influence sur la dureté, entre autres, a largement été rapportée dans la littérature (Chu X., 1994; Barshilia H.C., 2004; Hahn R., 2016; Kumar D.D., 2018; Falsafein M., 2018). Ceci étant dit, les trois dépôts multicouches TiN/CrN de périodes  $A_1$  ( $\sim 20$  nm, ratio 1:1),  $A_2$  ( $\sim 40-10$  nm, ratio 1:1) et  $A_3$  ( $\sim 12$  nm, ratio 1,7:1), élaborées dans notre étude par la technique de pulvérisation cathodique DC magnétron, ont été testés pour évaluer l'influence des épaisseurs de couches TiN et CrN sur la résistance à l'usure des revêtements ainsi formés.

Les figures ci-dessous illustrent des micrographies MEB, après le test d'usure, des différents revêtements multicouches TiN/CrN élaborés. L'analyse qualitative des pistes d'usure a montré un endommagement du revêtement pour tous les films testés. Par ailleurs, nous avons observé des endommagements localisés, et non uniformes, sur l'intégralité de la piste d'usure des revêtements. Cependant, l'intensité de l'usure varie pour chacun des revêtements.

Les micrographies MEB ont également montré des débris d'usure accumulés sur les bords de piste d'usure. Révélés par l'analyse EDS, ces débris étaient composés des éléments chimiques de la bille (Fe et Cr), des éléments du dépôt (Ti, Cr, N et des traces d'Ar), et de l'oxygène. La présence de ce dernier est signe d'oxydation des éléments présents dans la piste d'usure. Les oxydes ainsi formés, éventuellement le  $TiO_2$  et surtout le  $Cr_2O_3$ , peuvent jouer un rôle de lubrifiant solide, comme indiqué dans la littérature (Wu P.Q., 1999; Mendibide, 2003; Bouzid K., 2015). En outre, dans les pistes d'usure, quelques traces d'écaillage cohésif sont réparties aléatoirement et côtoient des taches lissées qui indiquent un transfert de matière, adhérent au substrat délaminé.

L'analyse EDS réalisée dans la couche de transfert a révélé qu'elle était constituée de fer, tandis que l'analyse réalisée dans la piste d'usure a révélé qu'elle contenait majoritairement du titane et du chrome.

Par ailleurs, l'analyse topographique (au profilomètre) a indiqué que le revêtement délaminé a mis le substrat à nu. Ceci a engendré un frottement acier contre acier conduisant, au transfert de particules de Fe du partenaire statique (bille de 100Cr6) vers le substrat, et à son soudage sur la piste d'usure sous l'effet de la température élevée générée par le frottement.

## Résultats et discussion de la caractérisation mécanique et tribologique des multicouches TiN/CrN

Sur la Figure IV.26, est représenté le profil d'usure du partenaire statique de l'échantillon TiN/CrN-A sur lequel on observe une quantité importante de matière arrachée. Ceci justifie donc la présence de la quantité de fer transférée sur les sites de délamination des revêtements.

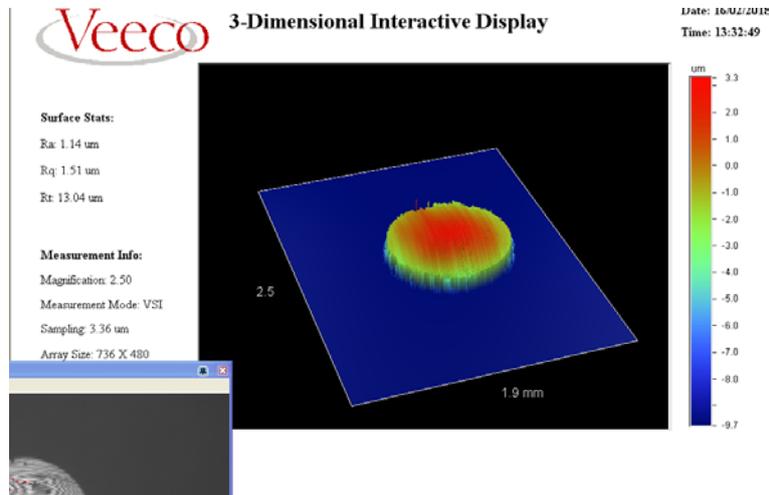


Figure IV.26 : Profil d'usure en 3D du frotteur statique de l'échantillon TiN/CrN-A<sub>1</sub>

Nous pouvons alors résumer l'ensemble des endommagements des revêtements multicouches élaborés dans cette étude, par l'action cyclique qui accentue l'effet de fatigue et affecte l'endurance du revêtement ; il y a une progression dans l'élimination du film qui est immédiatement comblée par un transfert de matière sous l'action de l'usure adhésive. Le fer arraché du partenaire statique adhère au fer du substrat mis à nu sous l'effet de la compatibilité chimique ; il y est fortement lié. D'autre part les oxydes formés à partir des débris d'usure sont adsorbés dans les zones d'écaillage cohésif formant un important amas (Figure IV.27). En revanche, l'endommagement reste toujours localisé dans certaines zones de la piste d'usure.

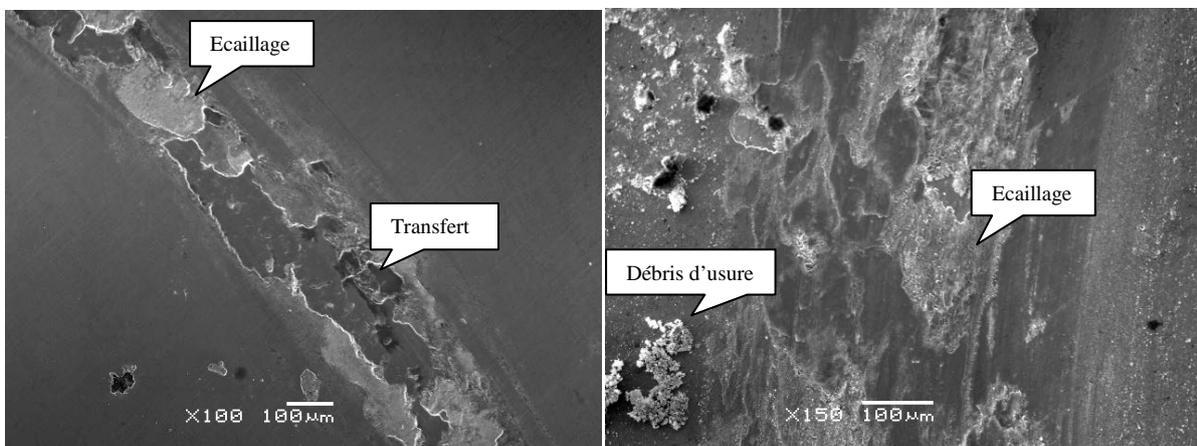


Figure IV.27 : Micrographies au MEB des pistes d'usure sur le revêtements multicouches TiN/CrN-B.

## *Résultats et discussion de la caractérisation mécanique et tribologique des multicouches TiN/CrN*

Pour mieux comprendre l'évolution de l'usure, nous avons abordé l'analyse du comportement des revêtements en fonction des paramètres de rugosité et de l'épaisseur des couches :

### **Dépôt -1**

L'observation au MEB (Figures IV.27), l'analyse chimique (Figures IV.28-IV.30) ainsi que l'analyse de la topographie, montrent une meilleure résistance du revêtement TiN/CrN-B comparativement au revêtement TiN/CrN-A (Figures IV.29). Il présente une densité d'endommagement moindre bien que la délamination soit plus profonde. Les profils d'usure, des deux revêtements TiN/CrN-A et TiN/CrN-B (cf. Figures IV.39), montrent clairement cette différence. La largeur de la trace laissée après le test et la quantité de matière transférée révèlent l'usure du frotteur statique. La dureté plus élevée du revêtement TiN/CrN-B a contribué à sa meilleure résistance à l'usure, malgré sa rugosité plus élevée. En outre son coefficient de frottement présente une courbe plus stable sans progression brutale indiquant la rupture du revêtement.

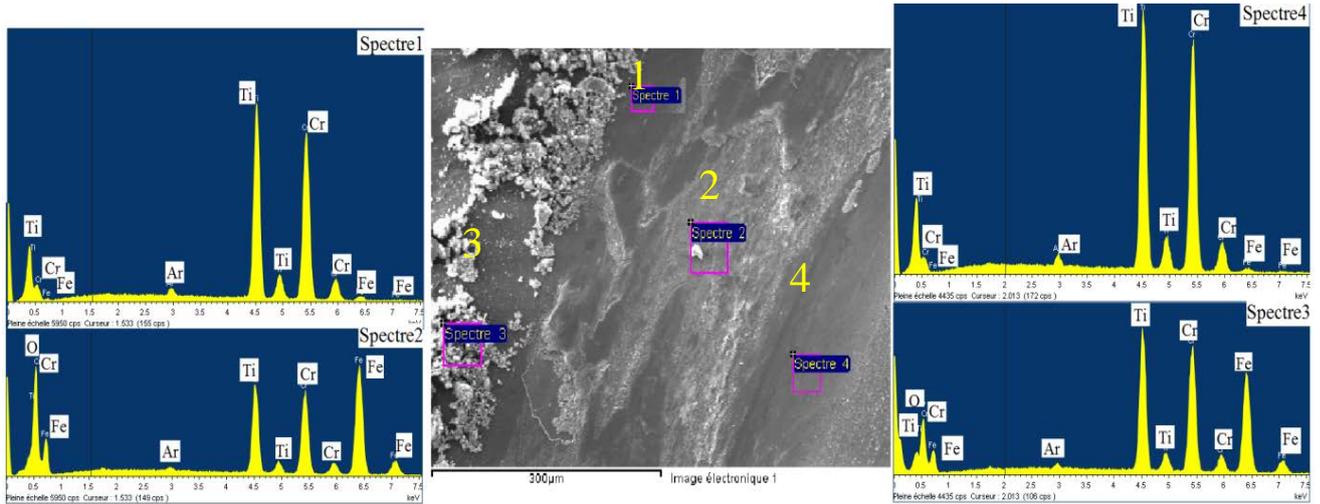
### **Dépôt -2**

Le même constat est fait pour les revêtements TiN/CrN-C et TiN/CrN-D. La trace d'usure des revêtements présente une détérioration du film au niveau du contact entre les deux antagonistes, la bille et l'échantillon. On observe sur les spectres EDS (Figures IV.31-IV.33), au niveau des écaillages, la disparition progressive du chrome et du titane. En revanche le niveau de fer et d'oxygène a augmenté, résultant d'une oxydation des débris d'usure. L'analyse EDS des taches sombres montre un taux de fer très élevé et la quasi disparition du chrome et du titane. Le film a été donc éliminé et le fer issu du frotteur statique a été ainsi transféré sur le substrat mis à nu. Le revêtement a été localement endommagé.

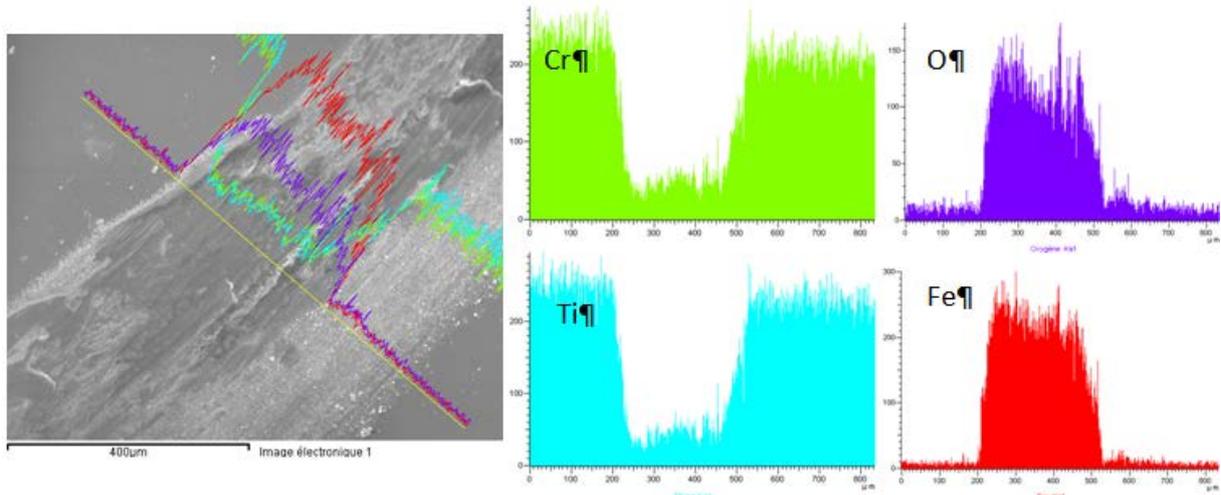
### **Dépôt-3**

On observe une plus faible délamination de surface des revêtements TiN/CrN-3 (Figure IV.34-IV.38), et cela est également constaté par profilométrie (Figures IV.36). Néanmoins, on observe plus de délaminations sur les profils d'usure du revêtement TiN/CrN-E. En effet, on constate une meilleure résistance du revêtement TiN/CrN-F comparativement au revêtement TiN/CrN-E.

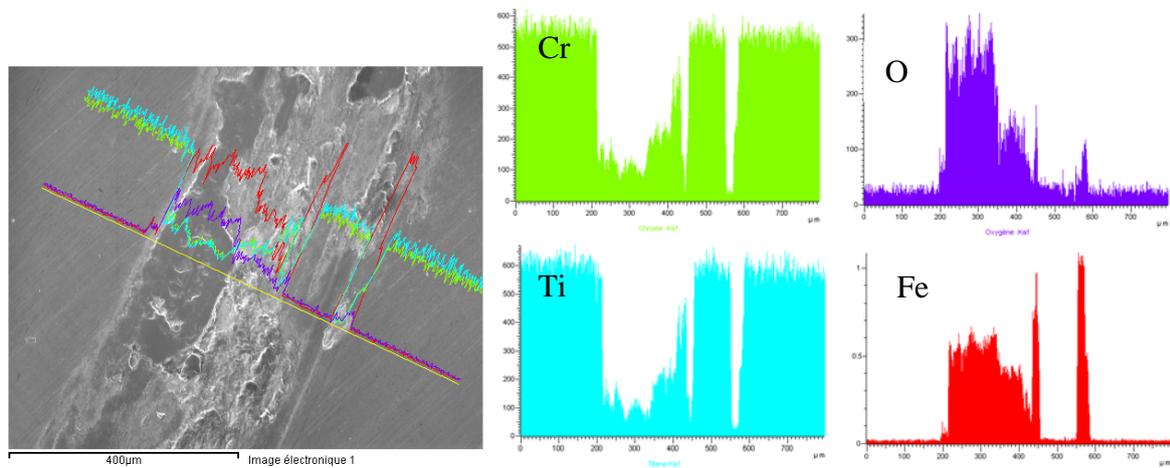
**Résultats et discussion de la caractérisation mécanique et tribologique des multicouches TiN/CrN**



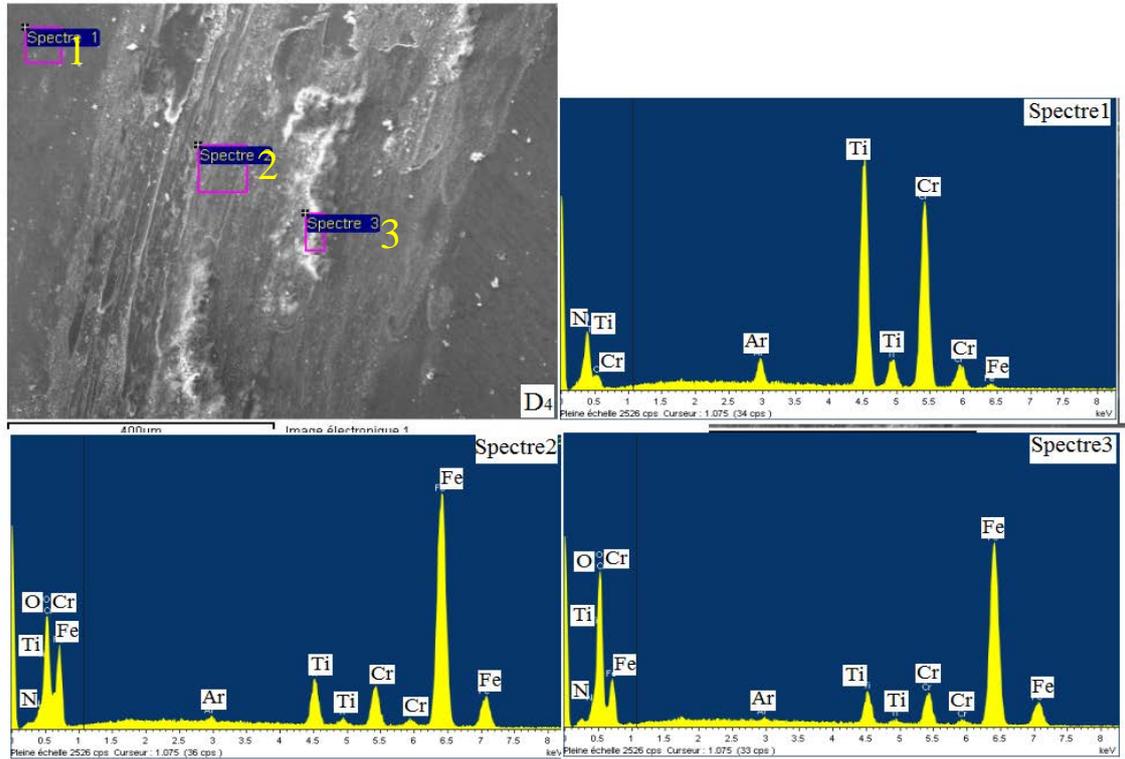
**Figure IV.28: Analyse EDS du revêtement TiN/CrN-B.**



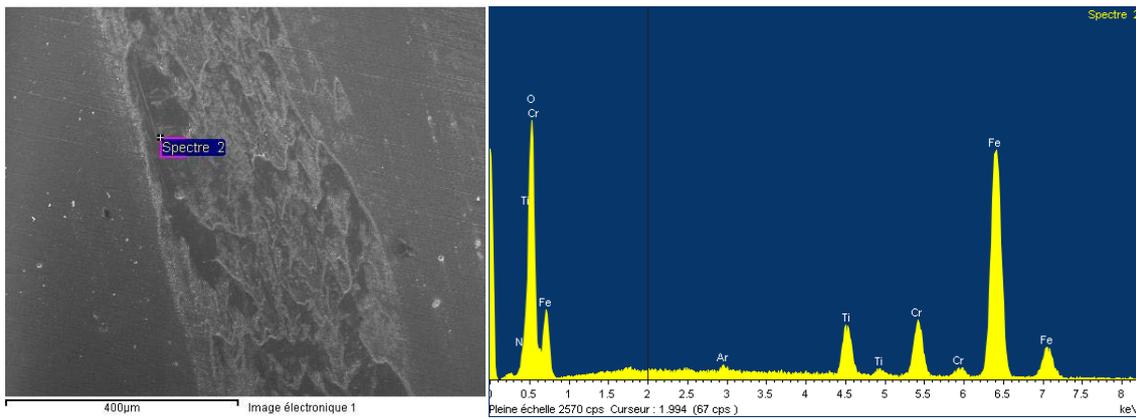
**Figure IV.29 : Cartographie des éléments chimiques présents dans la piste d'usure du revêtement TiN/CrN-A.**



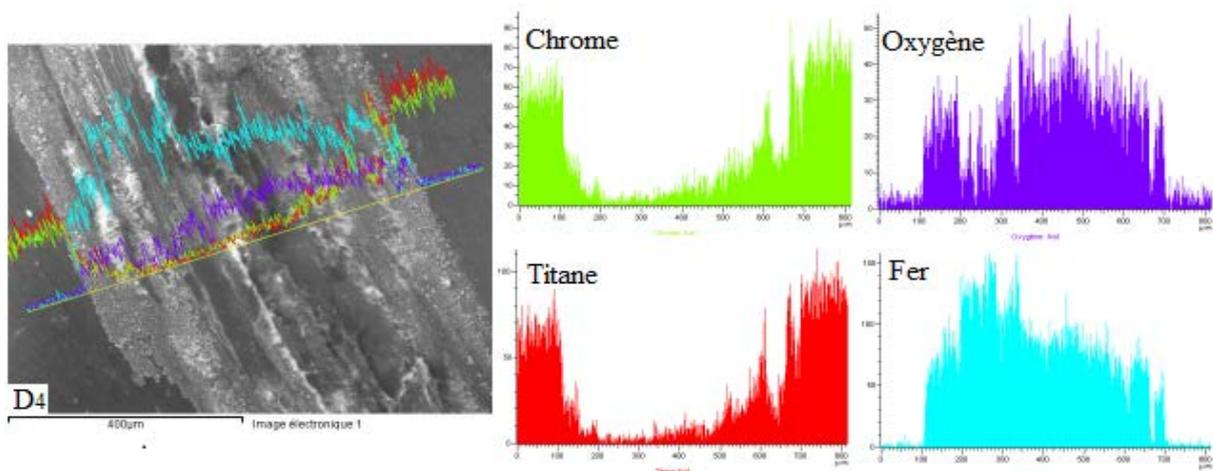
**Figure IV.30 : Cartographie des éléments chimiques présents dans la piste d'usure du revêtement TiN/CrN-B.**



*Figure IV.31: Analyse EDS du revêtement TiN/CrN-D.*

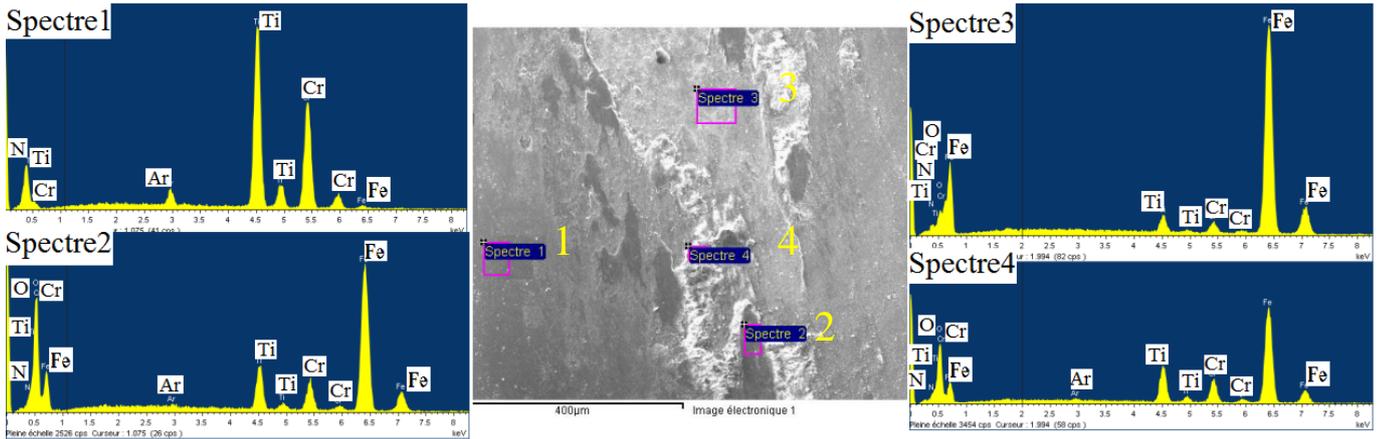


*Figure IV.32 : Analyse EDS du revêtement TiN/CrN-C.*

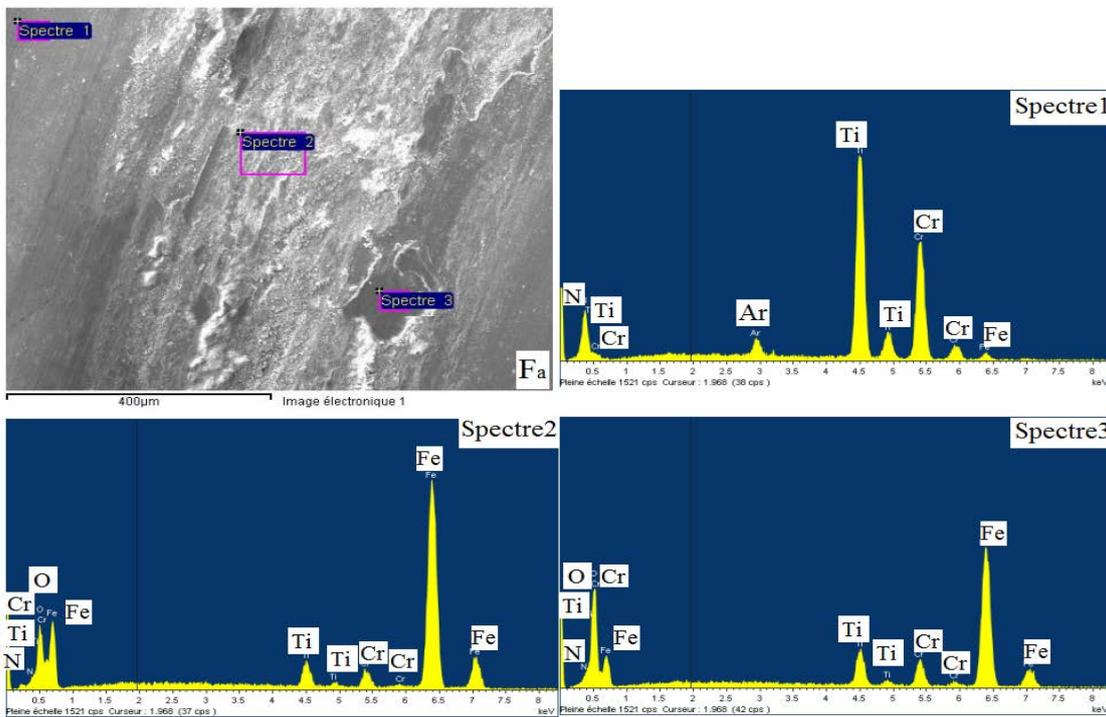


*Figure IV.33: Cartographie des éléments chimiques du revêtement TiN/CrN-D.*

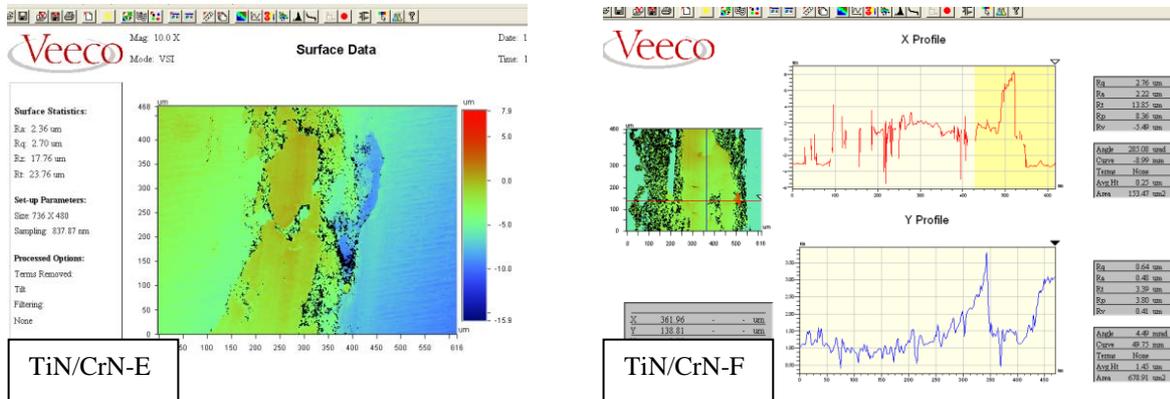
**Résultats et discussion de la caractérisation mécanique et tribologique des multicouches  
TiN/CrN**



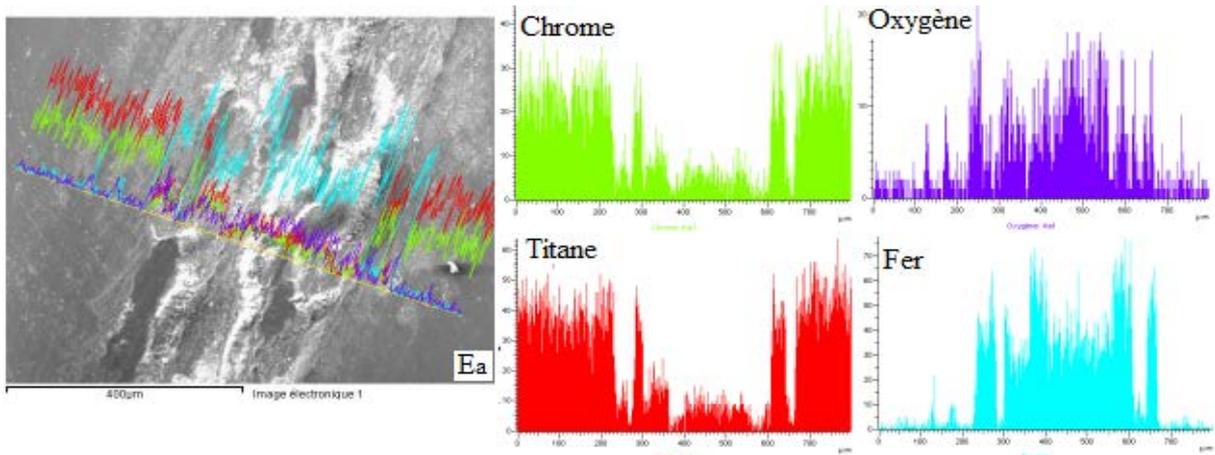
**Figure IV.34: Analyse EDS du revêtement TiN/CrN-E.**



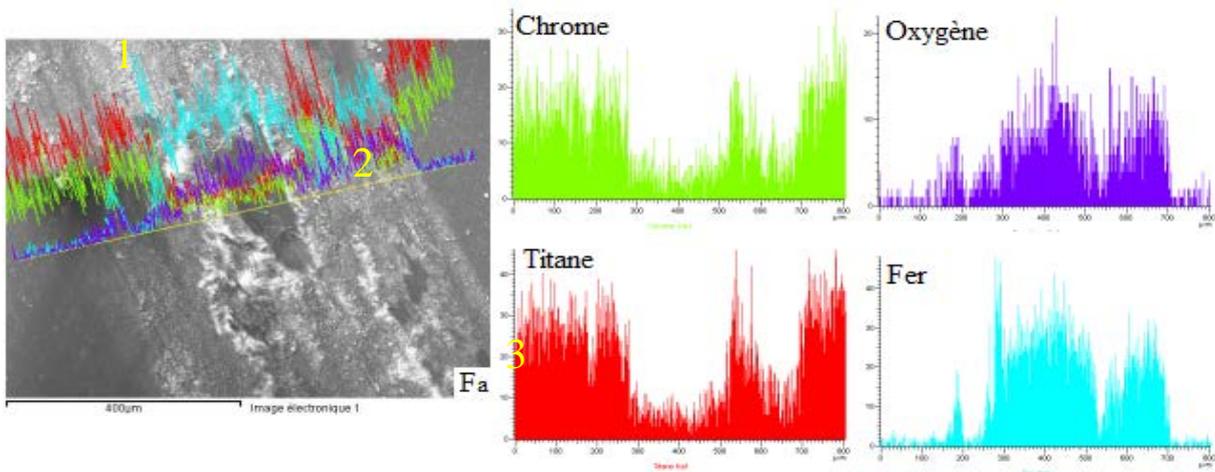
**Figure IV.35: Analyse EDS du revêtement TiN/CrN-F.**



**Figure IV.36 : Topographies de surface et profil d'usure des revêtements TiN/CrN-E et TiN/CrN-F.**



**Figure IV.37: Cartographie des éléments chimiques du revêtement TiN/CrN-E.**



**Figure IV.38: Cartographie des éléments chimiques du revêtement TiN/CrN-F.**

L'analyse du comportement des revêtements multicouches, par EDS et par observation des micrographies et cartographie chimique, montre une bonne résistance du revêtement TiN/CrN-B. On observe une grande quantité de revêtement présent dans la piste d'usure malgré la présence de débris de Ti, de Cr, de Fe et d'oxygène aux bords de la piste d'usure. Le même comportement a été observé au cours du test de rayage, bien qu'il ait manifesté une rupture fragile aux petites charges, le revêtement TiN/CrN-B a montré une bonne résistance au scratch-test. En outre, son bas coefficient de frottement, comparativement aux autres revêtements, a évolué progressivement vers une valeur stable et toujours plus basse. Il n'a pas montré de pic, signe d'une rupture marquée du revêtement. En revanche le revêtement TiN/CrN-D a manifesté la plus faible résistance aux sollicitations, très peu de Ti et de Cr restent présents dans la piste d'usure, et une forte oxydation est constaté, par la présence de l'oxygène. Par ailleurs, les revêtements TiN/CrN-2 ont manifesté des détériorations moins marquées que celle du revêtement TiN/CrN-D, tout particulièrement le revêtement TiN/CrN-F.

## **Bilan**

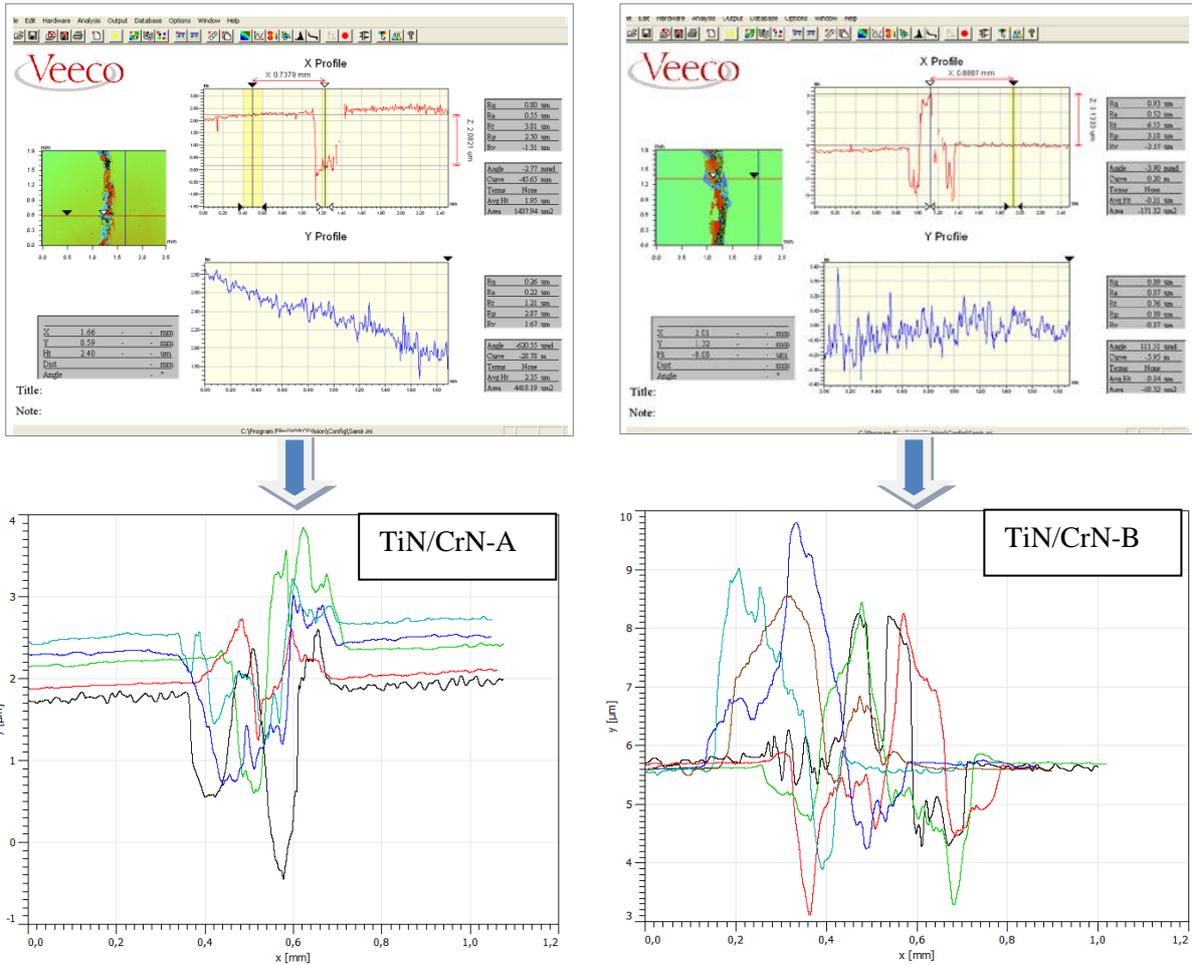
Suite aux tests tribologiques réalisés sur les revêtements multicouches TiN/CrN de périodes  $A_1$  (~ 20 nm, ratio 1:1),  $A_2$  (~ 40 à 10 nm, ratio 1:1) et  $A_3$  (~ 12 nm, ratio 1,7:1), et élaborés dans notre étude par la technique de pulvérisation cathodique DC magnétron, sur des substrats en acier de deux rugosités différentes, nous avons constaté une meilleure résistance du dépôt-3 à l'usure. Bien que les revêtements du dépôt-3 aient été soumis à une plus grande distance de frottement, l'usure est restée localisée sur des points plus restreints dans la piste d'usure, certainement au niveau des défauts de croissances. La résistance élevée du dépôt-3, comparativement aux autres dépôts, peut être expliquée par son nombre d'interfaces plus élevé (300 interfaces) et sa structure plus dense (taille des cristallites 6,9 et 11,5 nm, respectivement TiN/CrN-E et TiN/CrN-F). Ceux-ci ont engendré une meilleure résistance à la déformation et une meilleure ténacité. En effet, il a été rapporté qu'une meilleure résistance à la fissuration des multicouches est attribuée à la structure stratifiée, qui limiterait la propagation de fissures par décohésion des couches successives aux interfaces et augmenterait ainsi la résistance des dépôts (Barshilia H.C., 2003; Mendibide, 2006; Kumar D.D., 2018) (cf. Annexe F). Le revêtement TiN/CrN-F déposé sur le substrat plus rugueux a manifesté tout particulièrement une meilleure résistance à l'usure. Sa dureté plus élevée ( $38,9 \pm 2,2$  GPa) a contribué à cette amélioration malgré que son coefficient de frottement présente des valeurs supérieures à celles du revêtement TiN/CrN-E déposé sur le substrat moins rugueux (effet de la rugosité de surface).

Nous avons par ailleurs observé, sur les cartographies chimiques, le comportement du revêtement TiN/CrN-B qui a manifesté une bonne résistance à l'usure. Toutefois, l'observation des pistes d'usure en intégralité permet de constater un endommagement plus important, bien qu'il soit localisé sur peu de zones. Ceci peut s'expliquer par le fait que sa plus grande période ( $A_1 \sim 20$  nm) a engendré des débris de plus grandes dimensions, contrairement au revêtement TiN/CrN-F de plus petite période ( $A_3 \sim 12$  nm) qui a engendré de plus petit débris. En effet, pour les multicouches de plus grande période, la diminution des contraintes ainsi que des liens cohésifs entre les multicouches induisent le détachement entre ceux-ci, générant de grandes particules d'usure. Ces larges débris génèrent un plus grand volume d'usure (Zhou Y., 1999).

L'amélioration de la résistance à l'usure des revêtements élaborés sur des substrats plus rugueux est également attribuée à l'effet d'ancrage mécanique du revêtement aux aspérités du substrat qui agit sur l'adhésion des couches, renforçant ainsi leur résistance à la fissuration et à la rupture.

**IV.2.3 Analyse quantitative de l'usure**

La quantification de l'usure est réalisée par le traitement des profils d'usures obtenus sur le profilomètre optique et traités par le logiciel Gwyddion (Figure IV.39). Ce taux d'usure est évalué par la quantité de matière usée ( $V$ ) rapportée à la charge appliquée ( $F_N$ ) et à la distance parcourue ( $L$ ), et est défini par la loi d'Archard (équation 2.5) :  $K_v = \frac{V}{L.F_N} \cdot H$



**Figure IV.39 : Topographies de surface (sur le profilomètre optique) et profil d'usure des revêtements TiN/CrN-A et TiN/CrN-B.**

Notons qu'il a été difficile d'évaluer le taux d'usure des revêtements, étant donné que les endommagements ne sont pas uniformes sur toute la piste d'usure, avec des transferts de matières importants. La répartition des délaminations est aléatoire, de dimension et d'intensité variables. Toutefois une estimation des volumes d'usure des revêtements multicouches TiN/CrN analysés a été donnée et les résultats de calcul des taux d'usure sont représentés dans le Tableau IV.4.

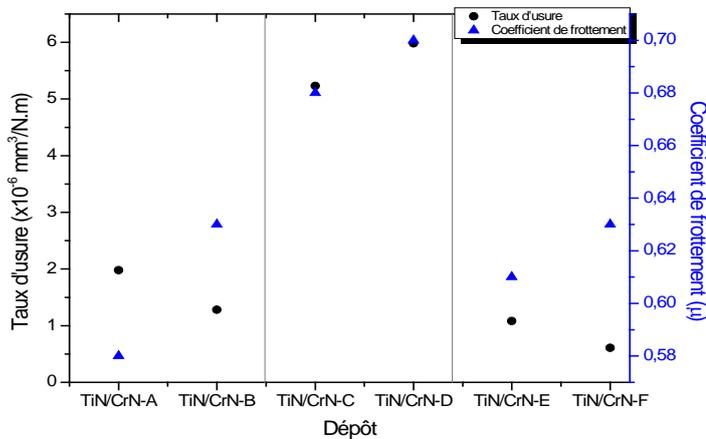
**Tableau IV.4 : Taux d'usure des revêtements multicouches TiN/CrN.**

TiN/CrN-	A	B	C	D	E	F
<b>Taux d'usure (<math>\times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}</math>)</b>	1,98	1,28	5,23	5,98	1,08	0,61

A l'issue de cette analyse, on peut observer que le revêtement TiN/CrN-D a montré le taux d'usure le plus élevé, estimé à  $5,98 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ , suivi dans un ordre décroissant des revêtements TiN/CrN-C, -A, -B et -E. Le plus faible taux d'usure estimé à  $0,61 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  est attribué au revêtement TiN/CrN-F. Cette estimation nous a permis de constater la meilleure résistance à l'usure du dépôt-3 comparativement aux autres dépôts. Et ceci conforte les résultats d'analyse mécanique réalisés dans cette étude

Plus le coefficient de frottement est important plus le taux d'usure est important, ceci a été rapporté par de nombreux auteurs (Zhou Y., 1999; Ou Y.X., 2015; Aouadi, 2017; Kumar D.D., 2017) qui ont affirmé que l'usure des revêtements est en bonne corrélation avec les performances du frottement. En effet, cela peut être observé sur le dépôt-2 qui manifeste les coefficients de frottement les plus élevés. Toutefois, bien que les coefficients de frottement des revêtements TiN/CrN-B et -F soient plus important comparativement aux revêtements respectifs déposés sur des substrats moins rugueux TiN/CrN-A et -E, nous pouvons tout de même observer sur la Figure IV.40 que leurs taux d'usure sont plus faibles. En effet, le taux d'usure ne dépend pas seulement du coefficient de frottement mais également de la dureté.

Par ailleurs, la taille du grain du dépôts 3 étant plus fine, associée à la plus petite dimension des particules libérées lors du frottement due à l'épaisseur des couches individuelles, les particules délaminées sont plus petites et le taux d'usure se trouve donc inférieur à celui du dépôt 2.



**Figure IV.40: Evolution du taux d'usure et du coefficient de frottement en fonction des revêtements TiN/CrN**

# **Conclusion générale**

Nous avons réalisé cette étude dans les laboratoires : LaBoMap et MSMP (Arts et Métiers ParisTech Cluny et Lille) ainsi que UR-MPE, LFEPM (Université M'Hamed Bougara) et la Division Milieux ionisés du CDTA. Notre objectif était de mener des investigations pour l'amélioration des caractéristiques mécaniques et la résistance au frottement des systèmes mécaniques. L'étude bibliographique réalisée a permis d'orienter notre choix sur des revêtements de couches minces. Nous nous sommes alors intéressés particulièrement à la caractérisation de couches minces architecturées de nitrure de titane et de nitrure de chrome, dont la combinaison permet d'allier la résistance du titane avec la ductilité du chrome.

L'objectif principal de cette thèse était d'étudier et de comprendre les effets de la stratification des dépôts, et de la rugosité du substrat sur les caractéristiques physico-chimiques des revêtements de TiN/CrN. Celles-ci ont été élaborées par le procédé de pulvérisation cathodique *DC* magnétron en milieu réactif qui offre une efficacité de dépôt et une adaptabilité industrielle.

Les dépôts multicouches TiN/CrN de périodes :  $A_1 = 20 \mu m$  (ratio 1:1),  $A_2 = (40-10 \mu m)$  (ratio 1:1) ainsi que  $A_3 = 12 \mu m$  (ratio 1,7:1) ont été élaborés avec succès sur des substrats de silicium et d'acier XC48. Une pré-couche de Ti a été nécessaire pour améliorer l'adhérence des revêtements et pour favoriser leur orientation préférentielle selon le plan dense (200).

Puis, un vaste champ d'investigations a été mis en place pour permettre la caractérisation des propriétés des revêtements obtenus, comme par exemple, l'analyse au MEB/EDS pour la caractérisation microstructurale et la détermination des composés chimique des revêtements. Ceci a permis alors de révéler leur microstructure colonnaire et dense, et d'en déduire la taille des grains. L'analyse topographique au profilomètre, quant à elle, a permis d'observer les défauts de surface ainsi que de déterminer la rugosité de surface des revêtements. De plus, les analyses DRX ont confirmé la présence des phases *cfc* de TiN et de CrN, et ont également révélé l'orientation cristallographique préférentielle des revêtements.

Les résultats de calcul de contrainte des revêtements ont montré que les multicouches avaient des contraintes en compression, à l'exception de celle avec une période  $A_1 = 20 \mu m$  et un ratio 1:1. Les multicouches en compression présentaient une orientation préférentielle de (200) par rapport aux multicouches en tension, et la valeur de la contrainte résiduelle la plus importante était générée dans le dépôt le plus dense. Ces résultats peuvent être expliqués, en partie, par la diminution de la taille des cristallites et par l'augmentation des contraintes de

déformation. D'autre part, les contraintes résiduelles ont évolué avec l'augmentation de la stoechiométrie, ce qui laisse supposer une diminution de la densité de lacunes.

Une nette amélioration de la dureté, observée pour les revêtements déposés sur les substrats en acier plus rugueux, a été observée après les tests de nanoindentation.

Ainsi, le revêtement multicouche de  $A_3 = 12 \text{ nm}$  (ratio 1,7:1) a montré une plus grande dureté ( $38.9 \text{ GPa}$ ) avec un module d'élasticité ( $592,3 \text{ GPa}$ ) en accord avec la plus petite énergie de déformation ( $W_p = 156 \text{ pJ}$ ), ainsi qu'une résistance à la déformation plastique ( $H^3/E^{*2} = 0,19 \text{ GPa}$ ) élevée. Similairement le revêtement multicouche de  $A_1 = 20 \text{ }\mu\text{m}$  (ratio 1:1) a montré une dureté de  $32.7 \text{ GPa}$  et un module d'élasticité de  $407,8 \text{ GPa}$  avec la plus grande résistance à la déformation plastique ( $H^3/E^{*2} = 0,21 \text{ GPa}$ ), associée à une faible énergie de déformation ( $W_p = 285 \text{ pJ}$ ). En effet, l'augmentation de la résistance à la déformation plastique est associée à la diminution de l'énergie de déformation  $W_p$  lorsque la dureté augmente.

Les propriétés mécaniques les plus défavorables  $H = 20,5 \text{ GPa}$ ,  $E^* = 279 \text{ GPa}$  et  $H^3/E^{*2} = 0,11 \text{ GPa}$ , associé au plus haut  $W_p = 328 \text{ pJ}$ , correspondent au revêtement multicouche moins rugueux de  $A_2 = (40-10 \text{ }\mu\text{m})$ .

Les tests de rayage ont été effectués pour tester la tenue du revêtement sur son substrat. Ceux-ci simulent le contact entre une aspérité modèle, représentée par l'indenteur, et l'échantillon. Ils constituent de ce fait une première étape dans l'étude de la dégradation des revêtements en sollicitation de contact, une étape nécessaire à la compréhension des mécanismes d'usure.

Le revêtement sur substrat plus rugueux de  $A_3 = 12 \text{ nm}$  a montré les charges critiques cohésives ( $L_{c1} \sim 4,2 \text{ N}$  et  $L_{c2} \sim 7,09 \text{ N}$ ) plus élevée. Ces résultats sont effectivement cohérents et en accord avec les expériences de nanoindentation. Ceci témoigne donc de sa bonne ténacité comparativement aux autres revêtements. Cependant, à plus hautes charges, le revêtement a montré une faible adhérence qui certainement due à la présence des contraintes résiduelles en compression plus élevées à l'interfaces-substrat. Par contre, le revêtement de  $A_1 = 20 \text{ }\mu\text{m}$  a montré les plus hautes charges adhésives ( $L_{c3} > 15 \text{ N}$  et  $L_{c4} > 18 \text{ N}$ ). Ce phénomène est lié à sa meilleure résistance à la déformation plastique ( $0,21 \text{ GPa}$ ) ainsi qu'à la présence de contraintes résiduelles en tension ( $+ 66,88 \text{ MPa}$ ) générées dans le film. Les plus faibles charge critiques se sont manifestées pour le revêtement de  $A_2 = (40-10 \text{ }\mu\text{m})$ .

Enfin, l'étude tribologique a montré que l'endommagement des revêtements était un ensemble, d'écaillage cohésif dû à la fissuration par fatigue, associée à une usure oxydative des débris d'usure (du Ti et du Cr ainsi que du Fe) qui ont subi, par la suite, un transfert dans les pistes d'usure (usure adhésive). Néanmoins, l'endommagement était localisé sur certaines

zones et non uniforme sur l'intégralité des pistes d'usure. Par ailleurs, l'intensité de l'usure variait d'un revêtement à l'autre.

Le revêtement sur substrat plus rugueux de  $A_3 = 12 \text{ nm}$  a manifesté la meilleure résistance à l'usure, et a présenté le plus faible taux d'usure confirmé par l'analyse quantitative. Son coefficient de frottement était en cohérence avec les résultats. Son nombre d'interfaces (300 interfaces) plus élevé et sa structure plus dense (taille des cristallites  $11,5 \text{ nm}$ ), ont permis une meilleure résistance à la fissuration.

Nous avons, par ailleurs, observé une bonne résistance à l'usure du revêtement de  $A_1 = 20 \mu\text{m}$  déposé sur un substrat plus rugueux. Toutefois, l'endommagement était plus intense bien qu'il soit localisé sur peu de zones. Pour les multicouches de plus grande période, la diminution des contraintes ainsi que des liens cohésifs entre les multicouches ont induit le détachement entre ceux-ci, générant ainsi de grandes particules d'usure.

A l'issue de cette étude, nous pouvons remarquer que l'amélioration des propriétés mécaniques et tribologiques du revêtement multicouche peut être attribuée à :

- (i) la faible période associée au nombre élevé d'interfaces,
- (ii) à l'augmentation des contraintes résiduelles en compression générées par la densification des films (réduction de la taille des cristallites),
- (iii) et à une amélioration de l'ancrage mécanique du revêtement favorisé par une meilleure rugosité de substrat.

Par ailleurs, nous pouvons aussi noter que la variation de l'épaisseur de la période dans le revêtement n'a pas eu d'effet positif, comparativement aux autres dépôts avec des périodes constantes. Les résultats observés laissent supposer que l'effet des premières couches, de périodes élevées, (effet Hall-Petch associé à la taille des cristallites) et le faible nombre d'interfaces ainsi que les faibles contraintes résiduelles, ont eu un effet défavorable sur le comportement du revêtement. Néanmoins, les résultats obtenus sont largement supérieurs aux valeurs des monocouches trouvées dans la littérature.

A l'issue de ce travail, Il est évident que d'autres pistes restent à explorer dans le domaine des multicouches. L'architecture des multicouche n'a pas encore tout révélé sur ces capacités à améliorer la résistance des revêtements aux sollicitations externes.

On recommande d'élargir le spectre des couches minces, vers une nouvelle génération, en tenant compte des avancées notables dans le domaine des caractérisations.

# **Références Bibliographiques**

## Références Bibliographiques

**Abadias G.**, *Stress and preferred orientation in nitride-based PVD coatings*, Surf.Coat. Technol, 202 (2008) 2223–2235. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.08.029..

**Affinito J., Pearsons R.R.**, *Mecanism of voltage controlled reactive planar magnetron sputtering of Al in Ar/N<sub>2</sub> and Ar/O<sub>2</sub> atmospheres*, J. Vac. Sci. Technol., A.2 (3) (1984) 1275.

**Aissani L. Alhussein A., Ayad A., Nouveau C., Zgheib E., Belgroune A., Zaabat M., Barille R.**, *Relationship between structure, surface topography and tribomécanical behavior of Ti-N thin films elaborated at different N<sub>2</sub> flow rates*, Thin Solid Films 724 (2021) 138598

**Aknouche H.**, *Etude de l'usure des outils de coupe traités dans le domaine de l'usinage du bois*, Thèse de Doctorat en Mécanique / Université M'Hamed BOUGARA, 2009, p.178.

**Anders A.**, *A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching*, Thin Solid Film, 518(15) (2010) 4087-4090.

**Aouadi K.**, *Développement d'une nouvelle génération de revêtements ultra-durs. Etude de leur comportement tribologique et anticorrosif*, Thèse de doctorat en Science des Métiers de L'Ingénieur / Ecole polytechnique de la Tunisie - Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, n° 2017-ENAM-0041, 2017, p. 236.

**Archard J.F.**, *Contact and rubbing of flat surfaces*, J. Appl. Phys., 24 (1953) 981-988.

**Ardigo M.R., Ahmed M., Besnard A.**, *Stoney formula: Investigation of curvature measurements by optical profilometer*, Advanced in Material research. 996 (2014) 361-366. <http://hdl.handle.net/10985/8408>.

**Barrau O.**, *Etude du frottement et de l'usure d'acier à outils de travail à chaud*, Thèse de Doctorat en Science et Génie des Matériaux / Institut National Polytechnique de Toulouse. 2004, p.177.

**Barshilia H.C., Rajam K.S.**, *Deposition of TiN/CrN hard superlattices by reactiv d.c. magnetron sputtering*, Bull. Matter. Sci., 26(2) (2003) 233-237.

**Barshilia H.C., Rajam K.S.**, *Nanoindentation and atomic force microscopy measurements on reactively sputtered TiN*, Bull. Mater. Sci., 27(1) (2004) 35-41.

**Berg S., Blom H.O., Larsson T., Mender C.**, *Modeling of reactive sputtering of compound materials*, J. Vac. Sc.Technol., A 5 (1987) 202-207. <https://doi.org/10.1116/1.574104>.

**Berger M., Wiklund U., Engqvist H., Jacobson S.**, *The multilayer effect in abrasion-optimising the combination of hard and tough phase*, Surf. Coat. Technol., 116-119 (1999) 1138-1144.

**Bouamerene M.S., Nouveau C., Aknouche H., Zerizer A., Atmani T.D, Challali M.**, *A Study of Cr/CrN and Cr/CrN/CrAlN Multilayer Coatings for Permanent Mold Castings of Aluminum Alloys: Wear and Soldering Tendency*, Journal of Material and Eginerring Structure 8 (2021) 83-94.

**Bouزيد K., Beliardouh N. E., Nouveau C.**, *Wear and Corrosion Resistance of CrN-based Coatings Deposited by R.F Magnetron Sputtering*, Tribology in Industry, 57 (2015) 60-65.

**Bouزيد K.**, *Comportement à l'usure et à la corrosion dans différents milieux de systèmes*, Thèse de Doctorat 3ème Cycle LMD en Génie des Matériaux - Université Badji Mokhtar-Annaba 2015 p. 147.

**Brunetière N.**, *Introduction à la TRIBOLOGIE*, Institut Pprime - Futuroscope, 2016, 118.

**Büchel H., Westbrook J.H., Conrad H.,** *The science of hardness testing and its reaserch application*, American Society of Metals, Metals Park, OH. (1953) 453.

**Bull J.S.,** *Failure modes in scratch adhesion testing*, Surf. Coat. Technol., 50 (1991) 25-32. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(91\)90188](https://doi.org/10.1016/0257-8972(91)90188).

**Bull S.J.,** *Can scratch testing be used as a model for the abrasive wear of hard coatings*, Wear. 233-235 (1999) 412-421. <https://doi.org/10.1016/S0043-1648>. .

**Bull S.J., Rickerby D.S.,** *The inter-relationship between coating microstructure and the tribological performance of PVD coatings*, in: Proceedings of the 16th Leeds-Lyon Symposium on Tribology held at The Institut National des Sciences Appliqués, 17 (1990) 337-349.

**Burnett P.J., Rickerby D.S.,** *The relationsheap between hardness and scratch adhesion*, Thin Solid Films, 154 (1-2) (1987) 403-416.

**Cherng-Yuh Su Cheng-Tang Pan, Tai-Pin Liou, Po-Ta Chen, Chung-Kwei Lin,** *Investigation of the microstructure and characterizations of TiN/CrN nanomultilayer deposited by unbalanced magnetron sputter process*, Surf. Coat. Technol., 203 (2008) 657-660.

**Chou W.-J., Yu G.-P., Huang J.-H.,** *Mechanical properties of TiN thin film coatings on 304 stainless steel substrates*, Surf. Coat. Technol., 149 (2002) 7-13 doi:10.1016/S0257-8972(01)01382-2.

**Chu X., Barnett S.A.,** *Model of superlattice yield stress and hardness inhancements*, Journal of applied Physics, 77(9) (1994) 4403-4411.

**Chu X., Wong M.S., Sproul W.D., Rohde S.L., Barnett S.A.,** *Deposition and properties of cristallyne TiN/NBN superlattice coatings*, J. Vac. Sci. Technol., A10 (1992) 1604-1609.

**Coulomb C.A.,** *Théorie des machines simples*, 10 (1785) 161-342.

**Dôrfel I., Ôsterle W., Urban I., Bouzy E.,** *Microstructural characterization of Binary and Ternary hard coating system for wear protection. Part I: PVD coating*, Surface and Coating Technology, 111 (1999) 199-209.

**Ducros C., Benevent V., Sanchette F.,** *Deposition, characterization and machining performance of multilayer PVD coatings on cemented carbide cutting tools*, Surface and Coatings Technology, 163-164 (2003) 681-688.

**Dupuis J.,** *Investigation d'alliages à base de titane de types métastables pour applications marines : cas particulier d'un winch innovant*, Thèse de Doctorat en Science des Matériaux / Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, (2014) p.218.

**Etcheverry B.,** *Adhérence, mécanique et tribologie des revêtements composites NiP – Talc multifonctionnels à empreinte écologique réduite*, Thèse de doctorat en Science et Génie des Matériaux / Institut National Polytechnique de Toulouse, (2006) p.153.

**Falsafein M., Ashrafizadeh F., Kheirandish A.,** *Influence of thickness on adhesion of nano-structured multilayer CrN/CrAlN coatings to stainless steel substrate*, Surfaces and Interfaces, 13 (2018) 178-185. doi:10.1007/s11771-018-3755.

**Frêne J., Zaïdi H.,** *Frottement, usure et lubrification : Introduction à la tribologie*, Technique de l'Ingénieur, 3ie ti574 (2018) p. 11. Réf. Internet 42464.

**Godet M.** *The third body approach: a mechanical view of wear*, (1984) 437-452.

**Greenwood J.A., Williamson J.B.P.,** *Contact of nominally flat surfaces*, A 295 (1966) 300-319.

**Griffith A.A.**, *The phenomena of rupture and flow in solids*, Philosophical transactions of the royal society of london. containing papers of a mathematical or physical character, 221 A (1921) 163–198.

**Grosso S.**, *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*, Thèse de Doctorat en Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie / Université Grenoble Alpes, (2017) p. 258.

**Guillais J.C., Leroux C., Daures P.**, *Procédés électriques dans les traitements et revêtements de surface - 1: Approche d'un problème de traitement de surface, présentation de quelques cas industriels*, DOPEE/85, 7 (1989) p. 440.

**Hollek H., Shier V.**, *Multilayer PVD coating for wear protection*, Surface and Coating Technology, 76-77 (1995) 328-336.

**Hahn R., Bartosik M., Solar R., Kurchlechner C., Dehn G., Mayrhofer P.H.**, *Superlattice effect for enhanced fracture toughness of hard coatings*. Scripta Materialia, 124 (2016) 67-70.

**Han Z.H., Tian J.W., Lai Q.X., Yu X.J., Li G.Y.**, *Effect of N<sub>2</sub> partial pressure on the microhardness and mechanical properties of magnetron sputtered CrN<sub>x</sub> films*, Surface and Coatings Technology, 162 (2003) 189-193.

**He J.W., Bai C.D., Xu K.W., Hu N.S.**, *Improving the anticorrosion and mechanical behaviour of PACVD TiN*, Surf. Coat. Technol, 74–75 (1995) 387–393. doi:10.1016/0257-8972(95)08371-5.

**Heller J.**, *Reactive sputtering of metals in oxidizing*, Thin Solid Film, 17 (2) (1973) 163-176.

**Helmerson U., Todorova S., Barnett S.A., Sandgren J.E., market L.C., Greene J.E.**, *Growth of single-crystal TiN/VN stained-layer superlattices with extremely high mechanical hardnes*, J. Appl. Phy, 62 (1987) 481-484.

**Holmberg K., Andersson P., Erdemir A.**, *Global energy consumption due to friction in passenger cars*, Tribology International, 47 (2012) 221–234.

**Hones P.**, *Structural and electronic properties of transition metal nitrid with emphasis on chromium nitrid based thin films*, Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechniques Fédérale de Lausanne EPFL n° 2116 (2000).

**Huang M.D., Lui Y., Meng I.Y., Tong L.N., Li P.**, *Thick CrN/TiN multilayers deposited by arc ion plating*, Vacuum, 89 (2013) 101-104.

**RAHIL I.**, *Elaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome, carbonitrure et carbure de titane élaborés par pulvérisation magnétron*, Thèse de Doctorat Mécanique et Matériaux / Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM. (2013) p. 248. NNT : 2013EN.

**Jones M.I., Mccoll I.R., Grant D.M.**, *Effect of substrate preparation end deposition conditions on the preferred orientation of TiN coatings deposited by RF reactive sputtering*, Surface and Coatings Technology, 132 (2000) 143-151.

**Khelifi K., Dhiflaoui H., Zoghلامي L., BenChekhLarbi A.**, *Study of mechanical behavior, deformation, and fracture of nanomultilayer coatings during microindentation and scratch test*, J. Coat. Technol. Res, 12 (2015) 513 – 524. <https://doi.org/10.1007/s1199801596627>.

**Knotek O., Elsing R., Kramer G., Jungblut F.I.**, *On the origin of compressive stress in PVD coatings – an explicative model*, Surface and Coatings Technology, 46 (1991) 265-274.

**Kohler J.S.**, *Attempt to design a strong solid*, Phys. Rev, B2 (1970) 547-551.

**Kumar D.D., Kumar N., Kalaiselvam S., Dash S., Jayavel R.,** *Wear resistant super-hard multilayer transition metal-nitride coatings, Surfaces and Interfaces, Surfaces and Interfaces, 7 (2017) 74-82.*

**Kumar D.D., Kumar N., Kalaiselvam S., Thangapan R., Jayael R.,** *Film thickness effect and substrate dependent tribo-mechanical, Surfaces and Interfaces, 12 (2018) 78-85.*

**Labidi C.,** *Amélioration de la durée de service d'outils d'usinage du bois par traitement de surface et préparation de l'arête de coupe, Thèse de Doctorat en Mécaniques et Matériaux / L'école d'Arts et Métiers ParisTech, (2006) 209. NNT : 2006ENAM0058.*

**Lengauer W.,** *The titanium-nitride system: a study of phase reactions in the subnitrideregion by means of diffusion couples, Acta.Metall. and Mater, 39 (12) (1991) 2985-2996.*

**Lepicka M., Gradzka-Dahlke M., Pieniak D., Pasierbiewicz K., Niewczas A.,** *Effect of mechanical properties of substrate and coating on wear performance of TiN- or DLC-coated 316LVM stainless steel, Wear, 382-383 (2017) 62-70.*

**Lomello F., Arab Pour Yazid M., Sanchette F., Schuster F., Tabaraut M., Billard A.,** *Temperature dependence of the residual stresses and mechanical properties in TiN/CrN nanolayered coatings processed by cathodic arc deposition, Surface & Coating Technology, 238 (2014) 216-222.*

**Luo Q., Rainforth W.M., Münz W.D.,** *TEM observation of wear mechanism of TiAlN/CrN coating grown by combined steered-arc/umbalanced magnetron deposition, Wear, 225-229 (1999) 74-82.*

**Mahieu S., Ghekiere P., Depla D., De Gryse R.,** *Biaxial alignment in sputter deposited thin films, Thin Solid Films, 515 (2006) 1229-1249.*

**Mammeri F.Z., Benlatreche Y., Berkane H., Chekour L., Rouag N., Nouveau C.,** *Analyse morphologique de films CrN. Corrélation entre contrainte résiduelle et résistivité de films de chrome, In: 2ème Congrès International Conception et Modélisation des Systèmes Mécaniques CMSM'2008, Tunisie (2008) p. 7.*

**Mayrhofer P.H., Mitterer C.,** *Structure/Property relations in PVD hard coatings, Recent Res. Devel. Vacuum Sci. & Tech, 4 (2003) 71-97. ISBN:81-7895-067-7.*

**Mayrhofer P.H., Geir M., Locker C., Chen L.,** *Influence of deposition conditions on texture development and mechanical properties of TiN coatings, Int. J. of Mater.Res. 100 (8) (2009) 1052-1058. <https://doi.org/10.3139/146.110159>.*

**Mayrhofer P.H., Tischler G., Mitterer C.,** *Microstructure and mechanical/thermal properties of Cr-N coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering, Surface and coatings technology, 142-44 (2001) 78-84.*

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

**Mazuyer D.,** *La force de frottement limite, Thèse de Doctorat en Mécanique / Ecole centrale de Lyon, (1989) 90. ECL 89.005.*

**Mege A.,** *Comportement à l'oxydation haute température de films nanocomposites du système Me-Si-N (Me = Ti, Cr) déposés par procédés sous vide sur acier, Thèse de doctorat en Génie des matériaux: Microstructure, Comportement Mécanique, Durabilité / Institut National des Sciences appliquées de Lyon (2008). N° d'ordre 2008-ISAL-0079.*

**Mendibide C.,** *Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique. Aspects chimiques, mécaniques et tribologiques, Thèse de doctorat en Microstructure et comportement mécanique et macroscopique des matériaux-Génie des matériaux / Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2003) p. 178. n° 03 ISAL 0039.*

**Mendibide C., Steyer P., Fontaine J., Goudeau P.,** *Improvement of the tribological behavior of PVD nanostratified TiN/CrN coatings – An explanation*, Surf. Coat. Technol, 201 (2006) 4119-4124. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.013>.

**Mendibide C., Steyer P.,** *X-Ray diffraction analysis of the residual stress state in PVD TiN/CrN multilayer coatings deposited on tool steel*, Surf. Coat. Technol, 200 (2005) 165-169.

**Meng H.C., Ludema K.C.,** *Wear models and predictive equations: their form and content*, Wear 181-183 (1995) 443-457.

**Messier R., Giri A.P., Roy R.A.,** *Revised structure zone model for thin film physical structure*, J. Vac. Sci. Technol A2, (1984) 500-503.

**Mirkarimi P.B., Hultman L., Barnett S.A.,** *Enhanced hardness in lattice matched single crystal TiN/V<sub>0.6</sub>Nb<sub>0.4</sub>N superlattices*, Applied Physic Letters, 57 n°25. (1990) 2654-2656.

**Montes-De-Oca-Valero J.A.,** *Elaboration du carbure et du nitrure de titane par des procédés physiques et chimiques en phase vapeur: caractérisation de la microstructure*, Thèse de Doctorat en Physico-Chimie de la matière condensée / Université de BORDEAUX I, 160 (2002) p. 160. n° d'ordre:2582.

**Morilhat A.,** *Synthèse de couches minces résistives par pulvérisation cathodique magnétron pour l'élaboration de résistances étalons calculables en courant alternatif*, Thèse de Doctorat en Sciences pour l'ingénieur / Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, (2011) p.134. NNT: 2011BELF0154.

**Movchan B.A., Demchishin A.V.,** *Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide*, Phys. Met. Metallogr, 28 (1969) 83-90.

**Musil j., Bardos L., Rajski A., Vyskocil J., Dolzal B., Loncar G., Dadourek K., Kubicek V.,** *Thin solid film*, Thin Solid Film, (136) (2) (1986) 229-239.

**Navinsek B., Panjan P.,** *Novel applications of CrN (PVD) coatings deposited at 200°C*, Surface and Coatings Technology, 74-75 (1995) 919-926.

**Nordin M., Larsson M.,** *Deposition and characterization of multilayered PVD TiN/CrN coatings on cemented carbide*, Surf. Coat. Technol, 116-119 (1999) 108-115.

**Nordin M., Larsson M., Hogmark S.,** *Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN coatings on cemented carbide*, Surf. Coat. Technol, 106 (1998) 234-241. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00489-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00489-7).

**Nouveau C.,** *Etude de revêtements durs (Cr<sub>x</sub> N<sub>y</sub>) obtenus par méthodes PVD: réalisation et caractérisations*, Thèse de Doctorat / Arts et Métiers ParisTech, (2001) N° 2001-21.

**Oh S., Suh D., Lee S.,** *Microstructure of TiN / carbon steel functionally gradient materials processed by high-energy electron beam irradiation*, Nucl. Phys, 248 (1998) 245-255.

**Oliver W.C., Pharr G.M.,** *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, J. Mater. Res, 7 (1992) 1564-1587.

**Ou Y.X., Lin J., Che H.I., Sproul W.D., Lei M.K.,** *Mechanical and tribological properties of CrN/TiN superlattice coatings deposited by a combination of arc free deep oscillation magnetron sputtering with pulsed dc magnetron sputtering*, Thin Solid Films, 594 (2015) 147-155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.09.067>.

**Ou Y.X., Lin J., Tong S., Sproul W.D., Lei M.K.,** *Structure adhesion and corrosion behaviour of CrN/TiN superlattice coatings deposited by the combined deep oscillation magnetron sputtering and pulsed dc magnetron sputtering*, Surf. Coat. Technol, 293 (2016) 21-27. <http://dx.doi.org/10.1016/J.surfcoat.2015.10.009>.

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

**Paulitch J., Schenkel M., Schintlmeister A., Hutter H., Mayrhofer P.H.,** *Low friction CrN/TiN multilayer coatings prepared by a hybrid power impulse magnetron sputtering / DC magnetron sputtering deposition technique*, 518 (2010) 5553-5557.

**Pelleg J., Zevin L.Z., Lungo S.,** *Reactive sputter-deposited thin film on glass substrates*, Thin Solid Film, 197 (1991) 117-128. [https://doi.org/10.1016/0040.6090\(91\).90225](https://doi.org/10.1016/0040.6090(91).90225).

**Peng Y.C., Chen L.J., Hsieh W.Y., Yang Y.R., Hsieh Y.F.,** *J. Vac. Sci. Technol. B (USA) vol.16 (1998) p.2013-18.*

**Perry F.,** *Diagnostic d'un plasma de pulvérisation cathodique magnétron: contribution à l'étude des possibilités de contrôle d'un procédé de dépôt d'alumine en conditions réactives*, Thèse de Doctorat en Physique des plasma et optoélectronique / Université Henri Poincaré Nancy 1, (1996) p. 195. SCD\_T\_1996-03224-PERRY.

**Pierson H.O.,** *Handbook of refractory carbides and nitrides. properties characteristics, processing and applications*, Noyes Publication : New Jersey, USA, (1996) 362. ISBN: 9780815517702.

**Pinot Y.,** *Micro- et nanostructure des revêtements (Ti, Al)N et comportement tribologique au voisinage de la transition structurale*, Thèse de doctorat en Milieux denses et matériaux / Université de Haute-Alsace, Mulhouse, (2015) p. 174. NNT : 2015MULH0719.

**Precht W., Sterma F.,** *The influence of surface topography on the adhesion of a TiN layers as hard coating on different materials*, Vacuum, 41 (1990) p. 2223-2225. [https://doi.org/10.1016/0042-207x\(90\)94230N](https://doi.org/10.1016/0042-207x(90)94230N).

**Rachpech V.,** *Synthèse et caractérisations structurale, physicochimique et de résistance à l'oxydation à chaud de revêtements de nitrures de chrome enrichis en silicium obtenus par un procédé hybride arc-magnétron*, Thèse de doctorat Institut en Science et Ingénierie des Matériaux / National Polytechnique de Lorraine, (2007) p.126. NNT : 2007INPL052N

**Rahil I.,** *Elaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome, carbonitrure et carbure de titane élaborés par pulvérisation magnétron*, Thèse de Doctorat Mécanique et Matériaux / Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, (2013) p. 248. NNT : 2013EN.

**Rickerby D.S., Jones A.M., Bellamy B.A.,** *X-ray diffraction of physically vapour-deposited coatings*, Surface and Coatings Technology, 37 (1989) 111-137.

**Robbe-Valoire F., Baffoni B., Progrid R.** *Load transmission by elastic, elasto-plastic or fullyplastic deformation of rough interface asperities*, Mechanics of Materials, 11 (33) (2001) 617-633. ISSN:0167-6636.

**Rostislav D., Meindlhumer M., Zalesak J., Sartory B., Zeilinger A., Mitterer C., keckes J.,** *Fracture toughness enhancement of brittle nanostructured materials by spatial heterogeneity: A micromechanical proof for CrN/Cr and TiN/SiO<sub>x</sub> multilayers*, Materials and Design, 104 (2016) 227-234.

**Roy S.,** *Mesure de l'adhérence et des propriétés mécaniques de couches minces par des essais dérivés de la nanoindentation : application à la microélectronique et au biomédical*. Mechanics, Thèse de

Doctorat en Science et Génie des Matériaux / Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (2008) p. 191. NNT: 2008ENMP1535.

**Mahieu S., Ghekiere P., Depla D., De Gryse R.,** *Biaxial alignment in sputter deposited thin films*, Thin Solid Films, 515 (2006) 1229–1249.

**Salhi F., Aissani L., Fellah M., Abdelhakim A., Chadli A., Cheriet A., Belgroune A., Nouveau C., Obrosof A., Abdul Samad M., Alhussein A.,** *Experimental investigation of structural, wetting, mechanical and Tribological properties of TiZrN thin films deposited by magnetron sputtering*, Surfaces and Interfaces, 27 (2021)101516.

**Saoula N.,** *Caractérisation des phases durcissantes des métaux de transition obtenus par plasma froid sur des substrats métalliques*, Thèse de Doctorat en Chimie / Université de la Science et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE, (2011) p. 155. n° d'ordre : 2008ENMP1535

**Schiller S., Heisig U., Beister G., Steinfelder K., Strümpfel J., Korndörfer C., Sieber W.,** *Deposition of hard wear-resistant coatings by reactive D.C. Plasmatron sputtering*, Thin Solid Films, 118 (1984) 255-270. <https://doi:10.1016/0040-6>.

**Senhadji S.,** *Etude expérimentale du comportement au frottement et à l'usure en contact plan du laiton et du bronze en milieu lubrifié*, Thèse de Doctorat en Science / Université d'Oran Sciences et Technologie Mohamed BOUDIAF, (2018) p. 112.

**Sproul W.D., Rudnik P.J., Graham M.E.,** *The effect of N<sub>2</sub> partial pressure, deposition rate and substrate bias potential on the hardness and texture of reactively sputtered TiN coatings*, Surf. Coatings Technol, 39-40 (1989) 355-363. [https://doi:10.1016/0257-8972\(89\)](https://doi:10.1016/0257-8972(89)).

**Stachowiak G.W., Batchelor A.W.,** *Engineering Tribology*, Elsevier, 1st Edition (1993) p. 871. ISBN:9780080875880.

**Stadtmüller M.,** *Mechanical stress of CVD-dielectrics*, Journal of Electrochemical Society, 139 n° 112 (1992) 3669-3674.

**Stoney G.G.,** *The tension of metallic films deposited by electrolysis*, Proceeding in the Royal Society A82 (1909) 172-175.

**Su C.Y., Pan C.T., Liou T.P., Chen P.T., Lin K.T.,** *Investigation of the microstructure and characterizations of TiN/CrN nano-multilayer deposited by unbalanced magnetron sputter process*, Surf. Coat. Technol, 203 (2008) 657-660. <https://doi:10.1016/j>.

**Subramaniana C., Strafforda K.N., Wilksa T.P., Warda L.P., McMillana W.,** *Influence of substrate roughness on the scratch adhesion of titanium nitride coatings*, Surface and Coatings Technology, 62 (1993) 529-535.

**Sundgren J.-E.,** *Structure and properties of TiN coatings*, Thin Solid Films, 128 (1985) 21-44. [https://doi:10.1016/0040-6090\(85\)90333-5](https://doi:10.1016/0040-6090(85)90333-5).

**Tabor D., Bowden F.P.,** *The friction and lubrication of solids*, Oxford University Press Revised édition (1986), (1950) p. 388. ISBN-10.0198520263.

**Tabor D.,** *The hardness of solids*, Reviews of Physics in Technology,1-3 (1970) 145-179.

**Tabor D.,** *Friction and wear developments over the last fifty years*, I. Mech. E, C245 (1987) 157-172.

**Thornton J.A.,** *High rate thick film growth*, Annual Review of Materials Science, 7 (1977) 239-260.

**Tlili B., Nouveau C., Guillemot G.,** *Elaboration, characterization of Cr-N based coatings*, In: International conference on Advances in Materials and Processing Technologies (AMPT), France, (2010). <http://hdl.handle.net/10985/7627> .

**Tlili B., Nouveau C., Guillemot G., Besnard A., Barkaoui A.,** *Investigation of the Effect of Residual Stress Gradient on the Wear Behavior of PVD Thin Films*, Journal of Materials Engineering and Performance, 27(2) (2018) 457-470. <http://hdl.handle.net/10985/12775>.

**Todoran A. M.,** *Magnetron sputtering in inverted cylindrical configuration : 3D deposition on moving substrate*, Thèse de doctorat en mécanique des fluides, Procédés, Energétique / Laboratoire de physique subatomique et de cosmologie-Grenoble, (2014). 2014GRENI082.

**Toth L.E.,** *Transition metal carbides and nitrides*, Academic Press, London, (1971) 296. ISBN: 9780323157223.

**Valli J., Mäkelä U.,** *Applications of the scratch test method for coating adhesion assessment*, Wear, 115 (1987) 215-221.

**Veprek S., Reiprich S., Li S.,** *Superhard nanocrystalline composite materials : the TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> system*, Appl. Phys. Lett, 66 (1995) 2640-2642.

**Vera E.E., Vite M., Lewis R., Galardo E.A., Laguna-Camacho J.R.,** *A study of the wear performance of TiN, CrN and WC/C coatings on different steel*. Wear, 271 (2011) 2116-2124.

**Wang S., Bai X., Wang B., Fan Y.,** *Preparation of TiN film on brass by CAPD as a decoration system*, system, 278 (1996) 67-73.

**Wei G., Rar A., Barnard J.A.,** *Composition, structure, and nanomechanical properties of DC-sputtered CrN<sub>x</sub> (0 ≤ x ≤ 1) thin films*, Thin Solid Films, 398-399 (2001) 460-464.

**Wriedt H.A., Murray J.L.,** *The N-Ti (Nitrogen-Titanium) system*, Bull. Alloy Phase Diagrams, 8 (1987) 378-388. <https://doi:10.1007/BF02868274>.

**Yang Q., He C., Zhao L.R. , Immarigeon J.P.,** *Preferred orientation and hardness enhancement of TiN/CrN superlattice coatings deposited by reactive magnetron sputtering*, Scripta Materialia, 46 (2002) 293-297. [https://doi:10.1016/S1359-6462\(02\)00154-9](https://doi:10.1016/S1359-6462(02)00154-9).

**Yang Q., Zhao L.R.,** *Dry sliding wear of magnetron sputtered TiNyCrN superlattice coatings*, Surf. Coat. Technol, 173 (2003) 58-66. [https://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01003](https://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01003) .

**Yang S., Lewis D.B., Wadsworth I., Cawley J., Brooks J.S., Munz W.D.,** *Investigation of substoichiometric titanium nitride grown by unbalanced magnetron sputtering*, Surf. Coat. Technol, (131) (1-3) (2000) 228-233.

**Yashar P.C., Sproul W.D.,** *Nanometer scale multilayered hard coatings*, Vacuum, 55 (1999) 179-190.

**Yin D., Peng X., Quin Y., Wong Z.,** *Impact of residual stress on the adhesion and tensile fracture of TiN/CrN multilayered coatings from first principles*, Phys. E, 44 (2012) 1838-1845. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2012.05.008>.

**Zairi A.,** *Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : propriétés mécaniques et tribologiques*, Thèse de Doctorat / Ecole nationale supérieure d'arts et métiers, (2014) p. 233. NNT : 2013ENAM0052.

**Zambéli G., Vincent L.,** *Matériaux et contact - Une approche tribologique*, Traité des Matériaux-Presses Polytechnique et Universitaires Romandes, (1998) 320.

**Zeng X.T., Mridha S., Chai U.,** *Properties of unbalanced magnetron sputtered TiN/NbN multilayer coatings*, Journal of Materials Processing Technology, 89-90 (1999) 528-531.

**Zeng X.T., Zhang S., Sun C.Q., Liu Y.C.,** *Nanometric-layered CrN/TiN thin films: mechanical strength and thermal stability*, Thin Solid Films, C424 (2003) 99-102. [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(02\)00921](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(02)00921).

**Zhang S., Sun D., Fu Y., Du H.,** *Toughening of hardness nanostructural nano-films : a critical review*, Surf. Coat. Technol, 198 (2005) 2-8.

**Zhou Y.M., Azaki R., Soe W.H., Yamamoto R., Chen R.,** *Hardness anomaly, plastic deformation work and fretting wear properties of polycrystalline TiN/CrN multilayers*, Wear, 236 (1999) 159-164.

**Zhou Y.M., Asaki U.R., Higashi K., Soe W.H., Yamamoto R.,** *Sliding wear behavior of polycrystalline TiN/CrN multilayers against an alumina ball*, Surf. Coat. Technol, 130 (2000) 9-14. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00673-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00673-3).

# **Annexes**

- A. Méthodes générales de dépôts de couches minces par procédés physiques.
- B. Modèles de zones de structure.
- C. Modèle de Knoteck.
- D. Durcissement superficiel.
- E. Méthodologie de calcul de la dureté et du module d'élasticité. selon le modèle d'O & P.
- F. Modèles de fissuration.
- G. Classification des types d'usure selon Stachowiak.

## A. Méthodes générales de dépôts de couches minces par procédés physiques <sup>(A. Billard,</sup>

2005) (Audisio, 1985) (D. Grevey, 2002) (Zairi, 2014) (Mege, 2008) (P. Laurens, 1996) (Perrin, 1998) (Reymond, 2006)

L'industrialisation des dépôts PVD a démarrée dans les années 80. À l'origine ces technologies de dépôt sous vide se sont développées à des fins d'application dans le domaine de la microélectronique. Grâce aux efforts de recherche, ils se sont développés par la suite, de manières notables. Et représentent actuellement, un fort potentiel pour l'amélioration des performances tribologiques des pièces mécaniques (protéger les surfaces contre les agressions tribologiques conduisant à l'usure, la dissipation d'énergie de corrosion, ou d'adhésion).

Il existe différents moyens pour produire une vapeur :

- dans le cas où elle résulte d'une réaction chimique, le dépôt est un dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ;
- si au contraire elle est produite par un phénomène purement physique, tel que l'évaporation thermique ou la pulvérisation par des ions, le dépôt est un dépôt physique en phase vapeur (PVD).

### Principe de déposition CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur CVD est basé sur une série de réactions chimiques mettant en jeu des précurseurs gazeux composés des éléments du dépôt, avec un apport d'énergie (calorifique ou rayonnant), sous une pression quelconque.

On peut distinguer plusieurs variantes en CVD en fonction de l'énergie d'activation des réactions (cf. Figure I.9.a)

### Principe d'une installation CVD

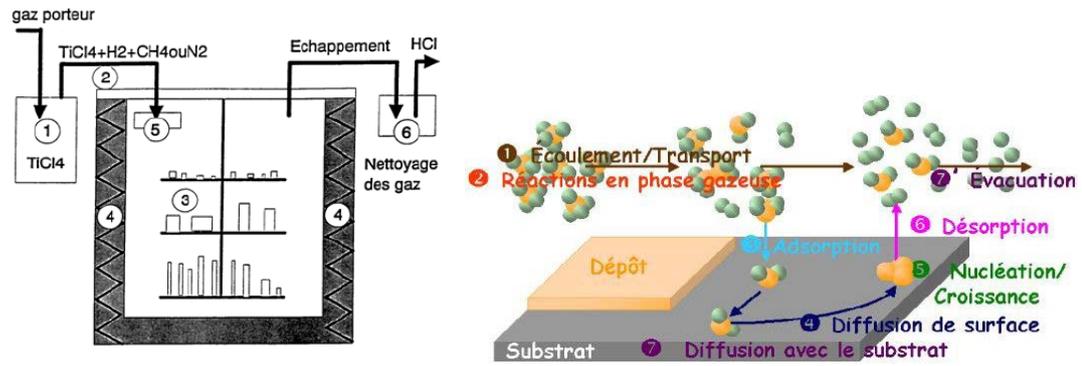
Sur la Figure A.1 est représenté le schéma d'un dispositif de dépôt CVD, ce dispositif se compose des éléments suivants :

- 1 – générateur de gaz porteur, 2 – centrale de régulation des gaz + mélangeur, 3 – enceinte de dépôt à parois chaudes en acier réfractaire inoxydable, 4 – dispositif de chauffage régulé en plusieurs zones, 5 – ensemble de distribution des gaz, 6 – système de neutralisation des gaz corrosifs piégés par des absorbants.

### Processus de base d'une opération de dépôt CVD

Les composés volatils du matériau à déposer sont éventuellement dilués dans un gaz porteur (gaz précurseurs :  $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 + \text{CH}_4$  ou  $\text{N}_2$ ) et introduits dans une enceinte où sont placés les substrats. Les processus élémentaires décrivant une opération de dépôt CVD activée thermiquement, sont alors :

- transport (convection libre et forcée des réactants gazeux) vers le substrat et réaction en phase gazeuse des espèces réactives (1 et 2),
- adsorption des réactifs suivit d'une diffusion de surface des espèces sur le substrat (3 et 4),
- réactions de formation et croissance du film (5),
- désorption des produits secondaires gazeux de réaction (6),
- transport de ces produits volatils de la réaction secondaires, du substrat vers la phase gazeuse et seront évacués du réacteur (7).



**Figure A.1 : Principe d'une installation CVD et étapes d'une opération de CVD activée thermiquement.**

Afin de diminuer la température d'élaboration, variant de 600 à 1400°C pour un CVD dit classique, et donc, de limiter les modifications structurales et les variations dimensionnelles des pièces, différentes variantes se sont développées en faisant appel à l'utilisation de précurseurs plus réactifs tels que les organométalliques (MOCVD) réagissant à basses températures (300-800 °C) ou à des espèces activées chimiquement par un plasma froid et/ou un rayonnement (CVD assistée par plasma (PACVD) ou par laser (LCVD)). L'idée de base est de remplacer l'activation par chauffage de la réaction chimique, par une activation sous plasma ou laser.

Dans le cas du plasma PACVD, les espèces actives sont produites dans la phase gazeuse et sont accélérées par le champ électrique. Ils permettent de transférer leur énergie cinétique par des collisions inélastiques des espèces électrons/molécules, ou sur la surface du solide lors de l'impact d'ions, d'électrons ou de photons produits dans le plasma. On peut citer les procédés plasmas DC, RF capacitif ou RF inductif, micro-ondes.

Dans le cas du laser LCVD, les espèces sont produites via l'absorption des photons du laser par les espèces neutres introduites dans le réacteur. Dans ce cas, le choix de la longueur d'ondes est déterminant pour assurer l'efficacité du transfert d'énergie entre la source lumineuse et les espèces neutres.

### Principes de dépôts PVD

Les procédés de dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Déposition) forment un ensemble de techniques de revêtements métallurgiques ou films céramiques, regroupant une quantité importante de procédés. Le principe des procédés PVD consiste, d'une façon générale, en trois étapes essentielles à :

- la création ou génération d'une vapeur métallique à partir d'une source (cible),
- son transport au sein d'un réacteur, en combinant éventuellement, la vapeur métallique avec un gaz dans une enceinte sous vide assez poussé (de  $10^{-5}$  à  $10^{-10}$  Pa) pour éviter la formation de poudre liée à une condensation en phase homogène,
- sa condensation, et dépôt de quelques microns d'épaisseur à la surface d'un substrat à revêtir ; le revêtement croit ainsi par accumulation de matière provenant de la source érodée.

Le dépôt en phase vapeur physique (PVD) présente beaucoup d'avantages par rapport au dépôt en phase vapeur chimique, par exemple :

- les films sont denses,
- le processus est facile à contrôler.

### Principales variantes des dépôts physiques en phase vapeur

Les différentes catégories de dépôts physiques en phase vapeur se caractérisent par:

- le mode ou mécanisme par lequel le matériau de base est vaporisé,
- l'état électrique du substrat au moment où s'effectue la condensation,
- la nature du gaz constituant le milieu et l'interaction avec les éléments présents.

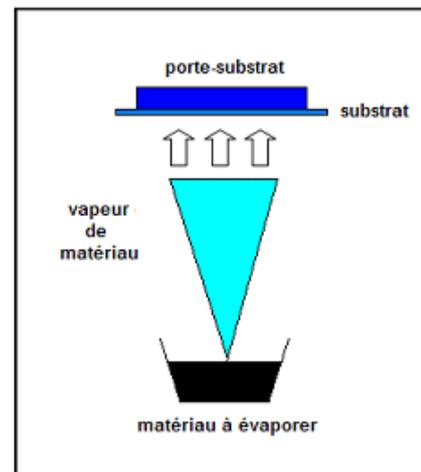
### Classement par mode de production de vapeur

En fonction de la méthode d'attaque de la cible source pour la production de la vapeur métallique, plusieurs techniques (cf. Figure I.9.b) permettent de mettre en œuvre le dépôt par PVD.

#### 1. Dépôt par évaporation sous vide

Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer en le chauffant à haute température (Figure A.2). Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle soit : substrat, paroi de l'enceinte, un atome, une molécule se déplaçant dans l'espace. Dans le cas de rencontre d'une surface solide, il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie et condensation définitive, si la surface est sensiblement plus froide que l'atome, il y a formation du dépôt. La rencontre avec une molécule résiduelle se traduit généralement par une déviation (choc élastique) de l'atome d'évaporant.

La pression du gaz conditionne le comportement et les déplacements des particules entre la source et le substrat, pour augmenter le libre parcours moyen, il est indispensable que la pression dans l'enceinte soit suffisamment faible pour que la probabilité de rencontre d'un atome résiduel soit quasi nulle et les atomes éjectés conservent leur trajectoire rectiligne. Cela est réalisé dans les systèmes courants dès que la pression est de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa car alors, le libre parcours moyen d'un atome dans l'enceinte est statistiquement supérieur aux dimensions de celle-ci.



*Figure A.2: Schéma de principe de l'évaporation.*

### Procédure de chauffage du matériau à évaporer

Il existe de nombreux types de source standard, allant d'une construction simple à des réalisations complexes. Leurs choix est fonction de critères de qualité du dépôt.

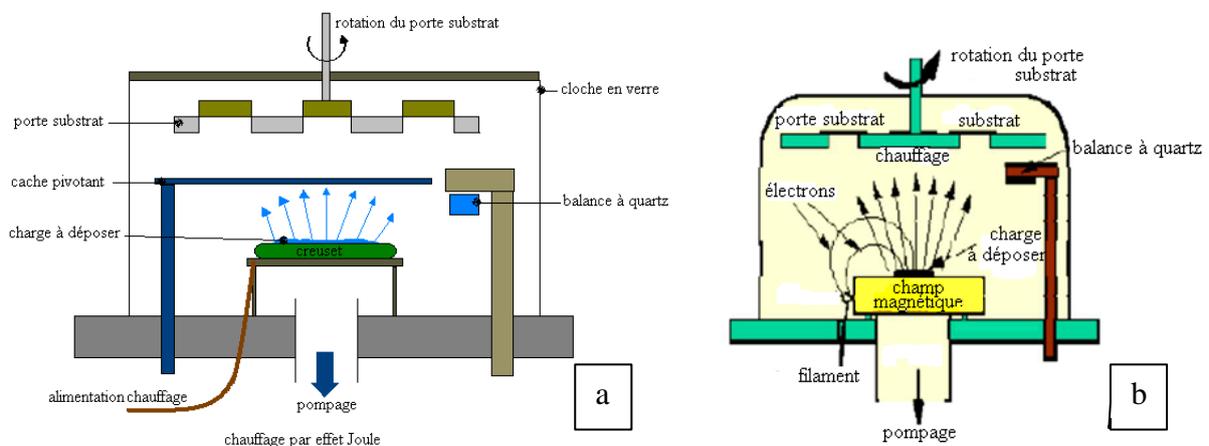
- **Par effet joule**

Le matériau est disposé dans des creusets, paniers, nacelles (pour évaporer de petites quantités de matériaux) (Figure A.3.a) ou bien sous forme de filament ou de feuilles métalliques), chauffé par passage de courant (effet Joule) jusqu'à l'obtention d'une vapeur suffisante, immergé dans un vide de  $10^{-1}$  à  $10^{-5}$  mbar), limité aux matériaux s'évaporant à des températures en dessous du point de fusion des éléments supports.

- **Par canon à électrons**

La technique *BE* consiste à réaliser une évaporation du matériau à déposer à l'aide d'un canon à électron à déflexion électromagnétique. Il existe deux types de canons, les canons thermoïoniques et les canons à plasma.

Dans les canons *BE* à filament (Figure A.3.b) le matériau à évaporer (sous forme de poudre, granules, morceau ou cônes) est placé dans un creuset refroidi par une circulation d'eau afin d'éviter qu'elle ne s'évapore, un faisceau d'électron émis par un filament en tungstène est défléchi par un aimant permanent ou électroaimant, est focalisé sur le matériau solide. Au point d'impact l'énergie des électrons de bombardement entraîne la fusion locale du matériau et son évaporation. Les canons *BE* permettent de déposer divers types de matériaux.



**Figure A.3: a) Evaporation par effet Joule. b) Evaporation par bombardement électronique (filament).**

- **Par faisceau laser (ablation laser)**

Le matériau à déposer est vaporisé à partir de la surface d'une cible (constituée du matériau à déposer) irradiée par un faisceau laser PLD (Pulsed Laser Deposition) ; l'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée, (typiquement laser Eximere ou laser YAG) (Figure A.4). Un avantage considérable est de pouvoir utiliser des cibles de très petites dimensions.

Les films obtenus sont denses, cristallins ou amorphes et les substrats peuvent être maintenus à basse température au cours du traitement.

Les principales applications du dépôt assisté par laser concernent le dépôt de céramiques (nitrure, carbure, oxyde), de supraconducteurs, de pseudo-diamant, de couche magnétique ou piézo-électrique.

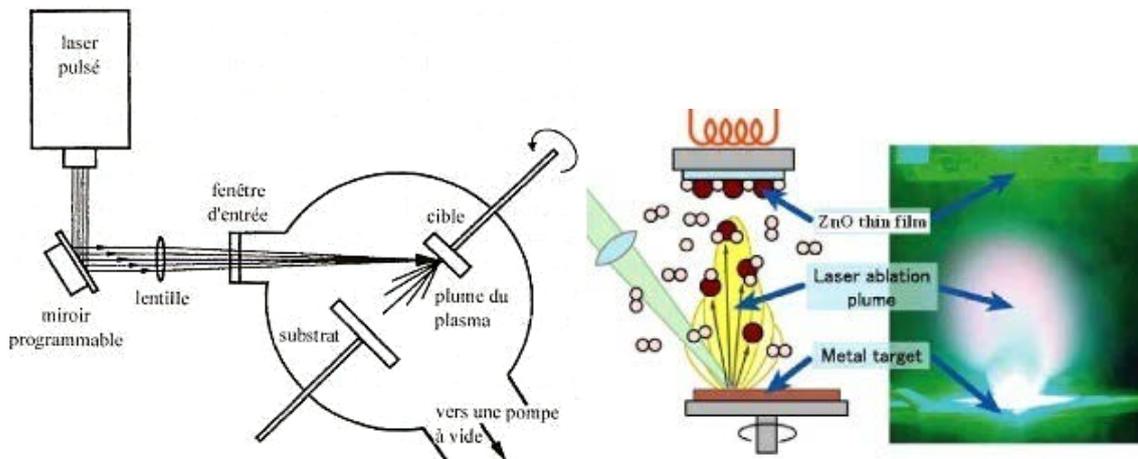


Figure A. 4: Schéma PLD et principe de l'évaporation sous laser pulsé PLD

#### Evaporation cathodique par arc

Cette technique consiste, comme son nom l'indique, à évaporer la matière de la cible source à partir d'arcs électriques générés entre la cible et une électrode auxiliaire. Les atomes ainsi arrachés sont ionisés puis accélérés grâce à un champ électrique appliqué entre les parois du réacteur et le porte-substrat, polarisé négativement, pour finalement s'accumuler à la surface du substrat. Cette polarisation est à l'origine de la très bonne adhérence qui caractérise cette technique de dépôt.

Le procédé industriel est plus complexe dans la mesure où de nombreuses cibles sont réparties sur les parois du réacteur, les substrats étant disposés au centre. Cela permet de revêtir efficacement des pièces à la géométrie plus irrégulière. L'homogénéité du revêtement dans l'épaisseur est en outre encore améliorée par le mouvement planétaire des pièces (triple rotation) en regard des différentes cibles. De manière générale, ce procédé est considéré comme étant très énergétique et conduit à des vitesses de dépôt de l'ordre de  $0,01$  à  $2 \mu\text{m}/\text{min}$ . Il

existe deux types d'évaporation à arc cathodique : pulsés et continus. Une représentation schématique est proposée Figure A.5:

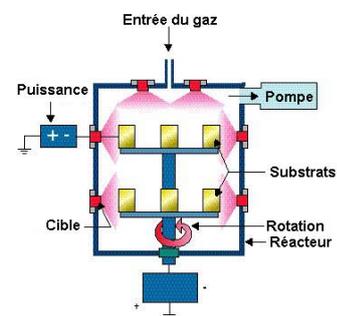


Figure A.5 : Schéma d'une installation PVD d'évaporation par arc.

## 2. Procédés par pulvérisation

Une définition assez large de la pulvérisation est « l'érosion de la surface d'un matériau à l'échelle atomique sous l'impact d'une particule ».

Nous nous proposons de citer les principes de fonctionnement de quelques-uns d'entre eux :

- **Principe de Pulvérisation par faisceau d'ion** (*Ion-beam Sputtering* - IBS)

Dans une source Kaufman des ions sont générés par la collision avec des électrons qui sont confinés dans un champ magnétique comme dans un magnétron. Ils sont alors accélérés par le champ électrique émanant d'une grille, vers une cible. Lorsque les ions quittent la source ils sont neutralisés par les électrons provenant d'un second filament. Comme le flux qui frappe la cible se compose d'atomes neutres, des cibles conductrices ou isolantes peuvent être pulvérisées. L'IBS concerne particulièrement les revêtements très exigeants. Grâce à la forte répétabilité de l'IBS et à sa faible vitesse de dépôt, les épaisseurs de couches nécessaires peuvent être fabriquées avec une grande précision. De plus, le processus produit des revêtements très compacts, insensibles aux changements de température et présentant une très faible diffusion.

- **Principe de pulvérisation à cathode creuse** (*Glow Flow Sputtering* - GFS)

Cette technique est basée sur l'utilisation d'une configuration géométrique particulière de la cathode, une cible creuse sous forme de tube, ou de deux plaques parallèles rectangulaires placées en vis-à-vis, perpendiculairement au substrat. Cette forme favorise le confinement des électrons secondaires au voisinage de la cible le courant de décharge peut atteindre des valeurs trois fois plus élevées. Un accroissement du taux d'ionisation de la décharge est obtenu engendrant un plasma dense donc une importante érosion de la cible et une vitesse de dépôt élevé.

Dans le cas de dépôt en atmosphère réactive de revêtements d'oxydes par exemple, le gaz réactif est introduit à la sortie de la cathode creuse, ce qui permet de limiter les réactions au niveau de la cible et donc la formation d'une couche isolante.

- **Pulvérisation cathodique**

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide fonctionnant à froid, en plasma luminescent, dans un gaz maintenu à pression réduite. Le caractère mécanique du processus fait que la source de dépôt reste froide.

Cette technique présente l'avantage de pouvoir fournir des espèces réactives sans avoir à chauffer ni le substrat, ni la cible, ce qui permet de déposer en films minces toutes sortes de matériaux simples ou composés (un matériau cible composé de plusieurs éléments se pulvérise aussi bien qu'un corps simple), notamment les matériaux réfractaires ou non, alliés ou non, conducteur ou diélectriques puisqu'il s'agit d'un processus mécanique. Tous types de substrats (conducteurs ou diélectriques) qui acceptent une mise sous vide et un léger échauffement (60 à 70°C), peuvent être traités par ce procédé.

Suivant la nature de la tension appliquée entre les deux électrodes (cible et substrat), deux méthodes de pulvérisation se distinguent :

### ➤ Pulvérisation cathodique diode en courant continu (DC)

Le dispositif de pulvérisation cathodique diode (pulvérisation D.C) (cf. Figure II.1) est composé d'une enceinte à vide qui est raccordée à un groupe de pompage destiné à évacuer l'air jusqu'à un vide inférieur à  $10^{-1}$  Pa. Dans l'enceinte est disposée une cathode plane reliée au pôle négatif d'un générateur de tension, l'anode, portant le substrat et distante de quelques centimètres de la cathode froide, est reliée à la masse.

La tension appliquée au cours de la pulvérisation DC est une tension continue de l'ordre de 3 à 5kV. Si la cathode est équipée d'un cache (configuration dans les bâtis multi-cibles pour éviter une pollution inter-cible), il faut impérativement veiller à ce que celui-ci ne se trouve pas dans la gaine cathodique sous peine d'éteindre la décharge. Cette méthode est restreinte à une utilisation pour des dépôts de couches métalliques (métaux et alliages) ou semi-conductrices (carbone silicium germanium ou carbure de silicium), pour cause, les charges électriques positives apportées par les ions sur la cible ne peuvent être évacuées par le matériau isolant. Par conséquent le plasma s'éteint et le dépôt ne peut se produire.

Sur le substrat tout type de matériaux conducteurs ou isolants peuvent être recouvert en tenant compte des limitations à la tenue au vide et surtout la résistance à l'échauffement.

### ➤ Pulvérisation radio fréquence (RF)

La pulvérisation radiofréquence a été développée pour pouvoir pulvériser des cibles isolantes, ce qui n'est pas possible en diode continue puisqu'aucun courant ne traverse l'isolant.

En appliquant aux bornes des électrodes (Figure A.6) une tension alternative à fréquence élevée RF, la polarisation alternative de la cible fait que pendant l'alternance négative, la cathode attire les ions qui la pulvérisent en la chargeant positivement. Pendant l'alternance positive, elle attire les électrons qui la déchargent. De plus, l'inversion de polarité à chaque demi-période permet aux électrons d'effectuer un va-et-vient entre les électrodes, ce qui est un facteur ionisant important.

La fréquence du signal utilisé en mode RF est de 13,56 MHz (d'où l'appellation RF : Radio Fréquence). Vu leur taille, les ions d'argon apparaissent immobiles par comparaison aux électrons qui jouissent d'une grande mobilité et peuvent suivre les variations du signal. Par conséquent, la cible se voit en permanence bombardée par des électrons ; de ce fait elle s'autopolarise négativement. Cette tension d'autopolarisation est un paramètre important pour le dépôt car elle joue le rôle de la tension accélératrice pour les ions qui vont pulvériser le matériau de la cible : elle influence directement sur leur énergie par suite sur la vitesse de dépôt de la couche.

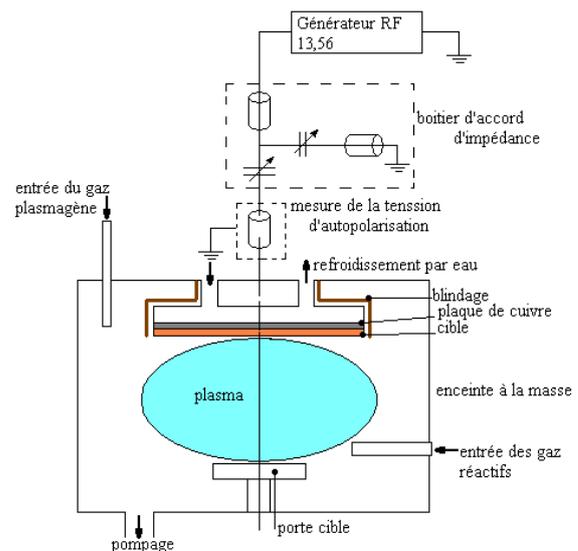


Schéma d'un bâti de dépôt RF à couplage capacitif

**Figure A.6: schéma d'un bâti de dépôt RF à couplage capacitif**

### Procédés de dépôt par pulvérisation à basse pression

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour augmenter l'ionisation du gaz tout en diminuant la pression dans l'enceinte de dépôt :

#### Pulvérisation en configuration triode en courant continu

Dans ce système une nouvelle configuration est établie en ajoutant une cathode chaude (filament en tungstène) qui émet des électrons par effet thermoïonique (effet joule) et qui sont accélérés vers une anode (Figure A.7). Si leur énergie est suffisante, ils ionisent le gaz à basse pression ( $0,1$  à  $0,6 Pa$ ) au cours des collisions avec les molécules. Cible et porte substrat sont portés à un potentiel négatif pour éviter d'attirer les électrons émis par le filament. Avec ce dispositif de pulvérisation, la vitesse de pulvérisation d'un métal peut atteindre  $40 nm/mn$ , sous une pression de  $0,1 Pa$ .

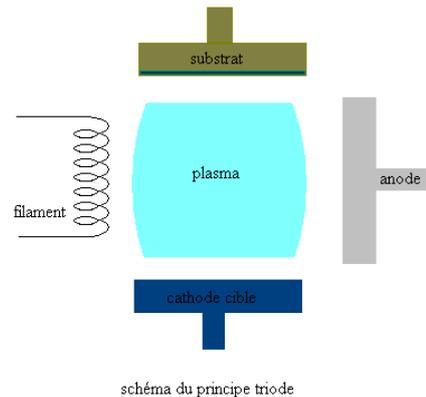


schéma du principe triode  
**Figure A.7: schéma de principe de la pulvérisation triode**

#### Pulvérisation magnétron (cf. II.1.1)

Le système magnétron est un système de pulvérisation classique en mode diode ou RF équipé d'un dispositif magnétron spécial permettant d'accroître la densité du plasma pour pallier aux principaux inconvénients issus du système classique DC ou RF : le faible taux d'ionisation de la décharge et la synthèse de revêtements poreux dû à la forte thermalisation des atomes pulvérisés.

## B. Modèles de zone de structure

Afin de démontrer l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés du revêtement (orientations cristallographiques et les détails topographiques), plusieurs chercheurs ont établi des modèles de zone de structure (MSZ) représentant le mode de croissance des films minces en fonction de certains paramètres de dépôt (température du substrat, nature du substrat, caractéristiques du gaz).

Movchan et Demchisin (Movchan B.A., 1969) sont les premiers (en 1969) à avoir présenté un modèle morphologique, pour des structures de couches épaisses élaborées par évaporation (PVD), en fonction du rapport de la température du substrat  $T_s$  à la température de fusion du matériau déposé  $T_f$  (Figure B.1.a). Une température de substrat élevée a des effets sur la structure morphologique de la couche en augmentant la mobilité de surface, ainsi que les phénomènes de diffusion et de recristallisation. En s'appuyant sur le modèle de Movchan et Demchisin, Thornton (Thornton, 1977) a proposé une classification schématique plus complète, en exprimant la morphologie du film (élaborés par pulvérisation cathodique) en fonction du rapport des températures  $T_s / T_f$  et de la pression de dépôt (Figure B.1.b) ; son modèle est le plus connu. Il a en effet constaté les mêmes phénomènes que ceux de Movchan et Demchisin, avec toutefois une zone supplémentaire mise en évidence, qui est la zone de transition. La dépendance en température traduit l'influence des processus de diffusion de surface et de volume engendrant des phénomènes de recristallisation et de réarrangement atomique sur la morphologie des couches obtenues. La pression de dépôt caractérise, via le taux de collisions dans le plasma, l'énergie et l'angle d'incidence des atomes qui arrivent sur le substrat (l'augmentation de la pression accroît le caractère aléatoire de l'angle d'incidence). Thornton a ainsi classé la microstructure du film en différentes zones morphologiques :

*Zone 1* ( $T_s / T_f < 0,25$ ) : La diffusion des adatoms est insuffisante pour compenser les effets d'ombrage ; ce qui donne une morphologie colonnaire avec une faible densité aux joints de grains et un film poreux.

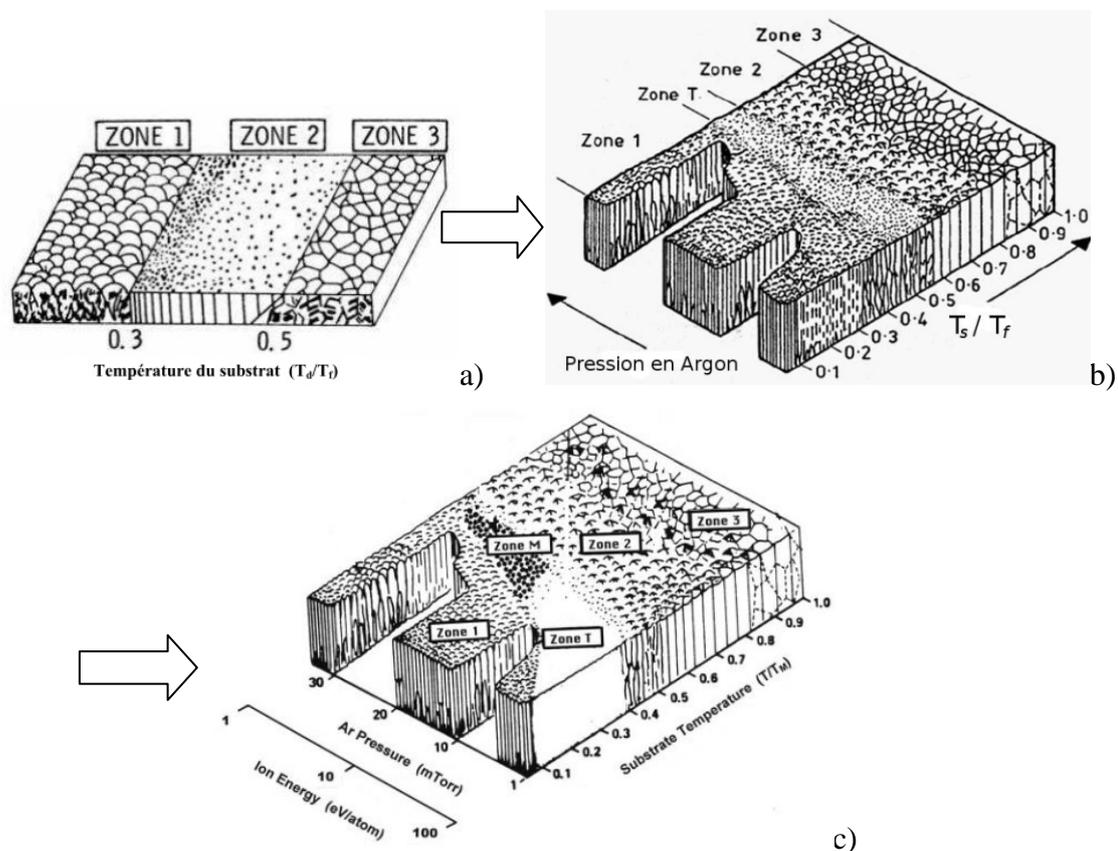
*Zone T* ou de transition ( $T_s / T_f \sim 0,25$ ) : Cette zone apparaît dans le cas d'un substrat avec une rugosité faible limitant les effets d'ombrage et facilitant la diffusion de surface ; ce qui donne une morphologie plus dense que dans la zone I, à grains fins en forme de fibres arrangées. Cela est dû à l'énergie de bombardement qui permet de déplacer les atomes dans les directions latérales.

*Zone 2* ( $0,25 < T_s / T_f < 0,5$ ) : la diffusion de surface des adatoms domine dans ce cas ; ce qui donne une morphologie dense à grains colonnaires.

*Zone 3* ( $T_s / T_f > 0,5$ ) : La diffusion de volume et le phénomène de recristallisation sont prépondérants, ce qui donne des grains qui ne sont plus colonnaires mais équiaxes.

D'autres auteurs ont aussi développé des modèles de diagrammes de zones, mais en prenant en compte d'autres paramètres :

Messier et al. (Messier R., 1984) rapportent une dépendance similaire à celle présentée dans le diagramme de Thornton, toujours en fonction de  $T_s / T_f$  (Figure B.1.c), mais en remplaçant l'influence de la pression par celle de la polarisation du substrat, et qui permet également d'agir sur l'énergie et la direction des espèces déposées.



**Figure B.1: Modèle morphologique proposés par a) Movchan et Demchisin** (Movchan B.A., 1969), **b) Thornton** (Thornton, 1977), **c) Messier et al.** (Messier R., 1984).

Mahieu (S. Mahieu, 2006) a publié un modèle encore plus précis (cf. Figure I.12). Il a subdivisé la zone I en trois zones, *Ia*, *Ib* et *Ic* selon la densité et la présence de pores dans la structure du film (Rahil, 2013):

La zone *Ia* est quasi-amorphe, ne montrant aucune orientation préférentielle ;

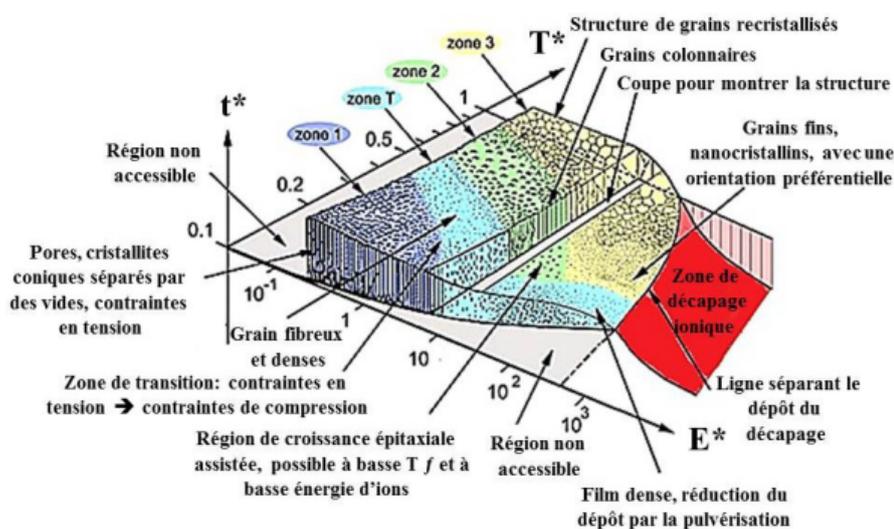
La zone *Ib* (zone *T* selon Thornton) est constituée de colonnes séparées par des joints de grains. La structure est plus dense grâce à l'énergie importante des atomes arrivant sur le substrat ;

La zone *Ic* a été introduite dans ce modèle, et est caractérisé par des colonnes à facettes généralement polycristallines ne présentant aucune orientation préférentielle ;

La zone *T* qui est dense grâce à la grande mobilité des adatoms polycristalline, et est caractérisée par des colonnes à facettes en forme de « V » présentant une orientation préférentielle. La croissance des colonnes s'est déroulée selon une direction bien prononcée ;

La zone II qui est plus dense, plus cristallisée, et plus homogène que la zone T dont les colonnes sont bien droites.

Quant à Anders (A., 2010), il a publié un modèle plus élargi (Figure B.2) à partir du modèle de Thornton. Il y a apporté des modifications en remplaçant le ratio  $T_s/T_f$  par la température  $T^*$  généralisée, qui inclut la température homologuée et le décalage de température induit par l'énergie potentielle des particules arrivant sur le substrat, l'auteur a remplacé également la pression linéaire par un axe logarithmique représentant l'énergie normalisée  $E^*$  décrivant l'énergie de déplacement et d'échauffement induits par l'énergie cinétique des particules qui bombardent la cible. Enfin, il a remplacé l'axe  $z$  par l'épaisseur nette du film  $t^*$  qui peut être négative en cas de décapage ionique.



**Figure B.2 : Modèle de zone de structure selon Anders (Anders, 2010) en fonction de l'énergie cinétique du flux des particules arrivant sur le substrat, la température du plasma, et l'épaisseur totale du film.**

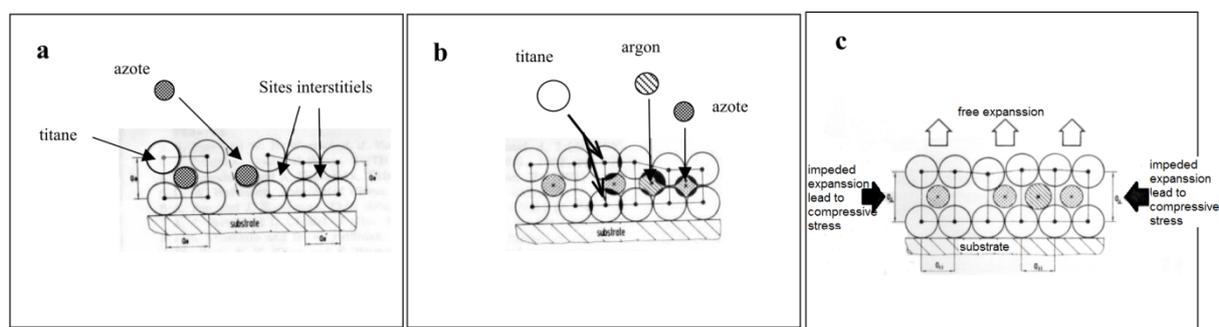
### C. Modèle de Knotek

Knotek et al. (Knotek O., 1991) ont été très actifs dans la détermination de l'origine des contraintes internes qui sont basées sur des défauts d'empilement cristallographiques. Ils ont proposé un modèle de croissance de dépôts de TiN synthétisés par PVD (Figure C.1). Ce modèle comporte trois phases :

*Phase I* : Agglomération des constituants du revêtement à la surface du substrat selon une croissance classique (Figure C.1.a).

*Phase II* : sous l'effet de la différence de potentiel appliquée entre la cathode et l'anode, les atomes sont dotés d'une énergie cinétique, telle qu'ils peuvent venir occuper des sites trop petits pour eux (Ti). De même, les gaz réactifs, tels que l'argon et l'azote, peuvent aussi s'implanter dans les sites interstitiels. Dans le cas d'un dépôt de TiN, les derniers atomes viennent s'implanter dans les sites octaédriques du réseau cubique à faces centrées (Figure C.1.b), causant ainsi une perturbation de la croissance par implantation d'atomes.

*Phase III* : Cette structure primaire (phase II) très dense ralentit la croissance latérale du film. Cependant, elle va favoriser sa croissance normale. La réorganisation des atomes dans le réseau favorise la formation de contraintes en compression dans le film parallèlement à la surface du substrat (Figure C.1.c).



**Figure C.: Modèle de Knotek et al. (Knotek O., 1991) des origines des contraintes intrinsèques de compression.**

## D. Durcissement des couches

### D.1 Effet Hall-Petch (Labidi, 2006) (Mendibide, 2003)

La contrainte critique à partir de laquelle la déformation qu'elle génère quitte le domaine élastique est usuellement décrite par la relation de Hall-Petch :

$$\sigma_c = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}}$$

$\sigma_0$  et  $k$  : sont des constantes dépendantes de la température pour un même matériau et  $d$  : la taille moyenne des grains.

Elle indique que la résistance à la déformation d'un matériau augmente quand la taille de grains diminue. Cela provient de l'augmentation de la densité de joints de grains.

De plus, comme la dureté  $H$  d'un matériau est usuellement approximée par  $H \sim 3\sigma_c$ , elle augmente donc si la taille des grains diminue.

Cette relation n'est toutefois valable que jusqu'à des tailles de grains de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Pour des tailles de grains inférieures, la résistance à la déformation diminue jusqu'à ce que le matériau devienne complètement amorphe (Figure D.1). Pour un matériau massif, lorsque la taille de grain est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres ou inférieure, le volume des joints de grains devient comparable à celui des grains. Par conséquent, les propriétés d'un tel matériau sont contrôlées par les joints de grains. Le mécanisme de glissement aux joints de grains devient alors dominant car la formation de dislocations n'est plus possible à cette échelle. Ce phénomène est nommé effet *Hall-Petch inversé*. Il favorise la ductilité et la plasticité du matériau.

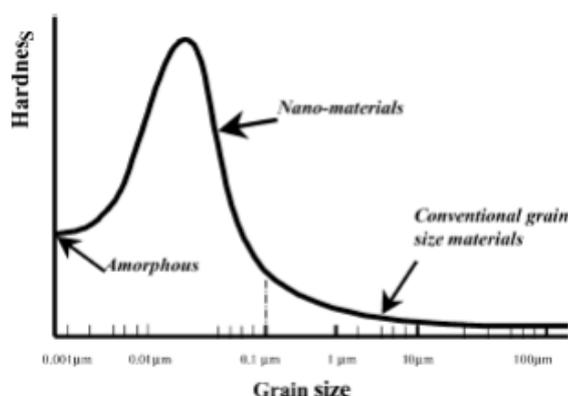


Figure D.1: Evolution de la dureté en fonction de la taille de grain.

## D.2 Effet des variations du module d'élasticité (Labidi, 2006) (Mendibide, 2003) (Helmerson U., 1987)

Dans les matériaux en couches minces, une des premières études sur les nanomatériaux en multicouches (nanocouches) a été publiée par (Kohler, 1970). Il proposait des couches cristallines successives de A et B croissant en épitaxie, la continuité cristallographique aux interfaces est respectée. Le choix des éléments A et B se fait en respectant les critères : paramètres de mailles proches pour minimiser les contraintes aux l'interfaces ; les coefficients de dilatation thermique les plus proches possibles pour qu'une élévation de température ne cause pas des ruptures à l'interface ; la différence des modules d'Young est la plus grande possible car les dislocations sont confinées dans les couches de constante élastique la plus faible (les dislocations ont besoin d'une forte énergie pour traverser l'interface) ; la liaison entre A et B devrait être forte pour avoir une interface forte ; l'épaisseur de chaque monocouche faible, notamment pour les couches de module d'élasticité faible, pour limiter ou éviter la génération de dislocations. La dimension critique supérieure à laquelle la source de dislocations Frank-Read peut exister est estimée par la relation :

$$D = \frac{G \cdot b}{\tau} = \frac{E}{2(1 + \nu)} \cdot b \cdot \frac{1}{\mu \cdot \sigma}$$

Où  $E$  : module d'Young ( $Pa$ ),  $\nu$  : coefficient de Poisson,  $\mu$  : coefficient de frottement,  $\sigma$  et  $\tau$  : contraintes normales et de scission ( $Pa$ ) et  $b$  : vecteur de Burgers ( $m$ ).

Il est constaté que la taille critique est différente selon la valeur de la constante élastique du matériau et la charge appliquée. Pour chaque système, une période optimale est à déterminée.

J.S. Koehler a recommandé dans son travail que l'épaisseur des couches soit de l'ordre de 100 couches atomique ( $\sim 30 \text{ nm}$ ).

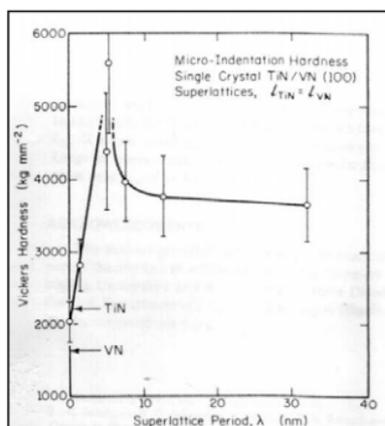


Figure D. 2 : Evolution de la dureté Vickers d'un superréseau TiN/VN en fonction de la période (Helmerson U., 1987)

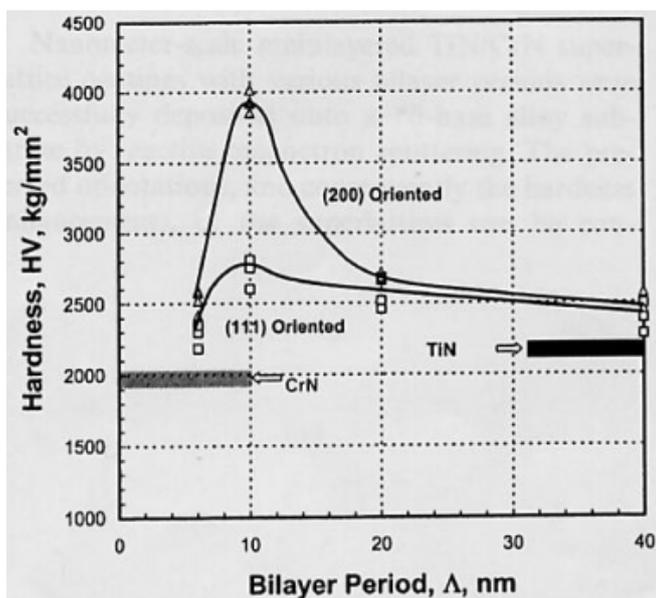
### D.3 Effet de la texture <sup>(Mendibide, 2003)</sup>

Chu et Barnett (Chu X., 1994) ont démontré que le durcissement maximal d'un superréseau est obtenu par l'équation suivante :

$$H_{max} - H_A = \frac{3 \cdot \Delta G \cdot \sin \theta}{m \cdot \pi^2}$$

Où  $H_A$  : est la dureté de la couche la plus tendre,  $\theta$  : l'angle entre le plan de glissement des dislocations et le plan des couches et  $\Delta G$  : la différence entre les modules de cisaillement de chacune des couches.

Cette équation montre donc que la texture des revêtements influe sur la dureté, puisqu'elle fait intervenir l'orientation des plans de glissement des dislocations. Cette hypothèse a été démontrée par Yang et al. (Yang Q., 2002), dans le cas d'un superréseau TiN/CrN pour lequel la dureté maximale est atteinte pour une période de 10 nm et une texture (200) (Figure D.3). Zhou et al. (Zhou Y., 1999) quant à eux, la période optimale serait autour de 15 à 20 nm.



**Figure D.3:** Evolution de la dureté d'un superréseau TiN/CrN élaboré par pulvérisation cathodique magnétron. Mise en évidence de l'effet de texture (Yang Q., 2002).

#### D.4 Effet des contraintes internes (Mendibide, 2003)

Une dernière explication de l'origine du durcissement important rencontré pour les structures superréseaux réside selon Mirkarimi et al. (Mirkarimi P.B., 1990) et Yashar et Sproul (Yashar P.C., 1999) dans l'intervention d'un champ de contraintes alternatif au sein du revêtement lorsque les couches sont en épitaxie. En effet, la cohérence des couches entraîne, de par la différence entre les paramètres de maille des deux matériaux, une couche (celle de plus petit paramètre) soumise à une contrainte en tension imposée par les deux couches qui l'entourent, tandis que la couche de paramètre plus grand subit une compression. Ce phénomène conduit à un durcissement du revêtement, mais les deux auteurs affirment qu'il a un effet beaucoup plus faible que les phénomènes présentés précédemment (effet Hall-Petch, texture, modules d'élasticité).

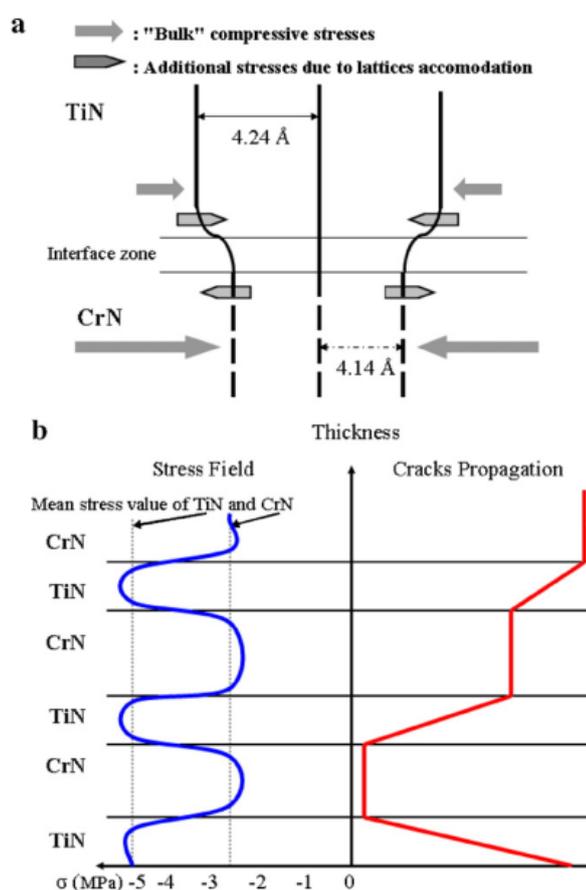
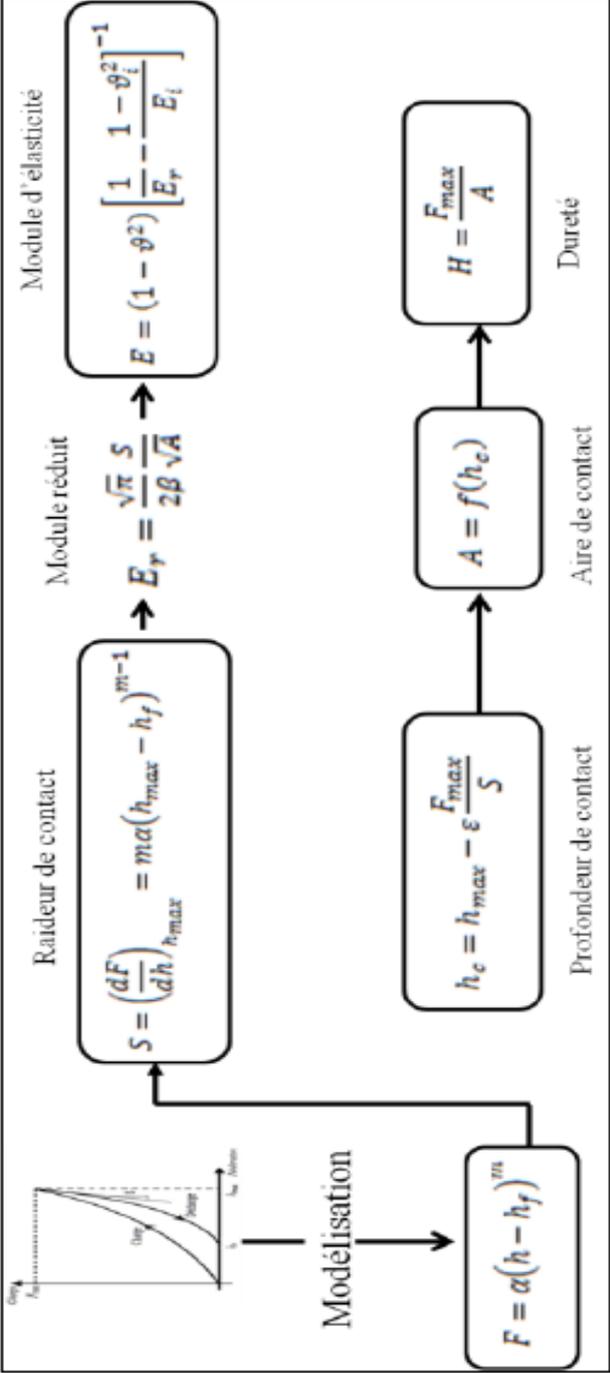


Fig. 6. Origin of the fluctuating stress field along the coating thickness (a), and its consequences regarding cracks propagation (b).

**Figure D.4 : Evolution des contraintes internes dans les interfaces des multicouches TiN/CrN**

E. Méthodologie de calcul de la dureté et du module d'élasticité selon la modélisation d'OLIVER et PHARR (O&P)



## F. Modèle de fissuration pour des dépôts monocouche et multicouche <sup>(Mendibide, 2003)</sup>

La croissance épitaxiale des multicouches TiN/CrN (continuité cristallographique entre le réseau cristallin *cfc* de TiN et celui de CrN de paramètres de maille respectifs 4,24 et 4,14 Å), génère un champ alternatif de contraintes au sein du revêtement 2D. En effet, chaque couche individuelle de TiN, de paramètre de maille le plus important, est soumise à une contrainte compressive par les couches de CrN environnantes, parallèlement au plan de l'interface substrat /revêtement. Inversement, CrN est quant à lui soumis à une telle contrainte en traction. Cette différence entre les deux dépôts peut expliquer les deux modes de fissuration observés (Figure F.1) Dans son état initial avant frottement, la couche mince TiN est soumise à une contrainte en compression (Figure F.1.a). La contrainte maximale  $\sigma_m$  se situe au voisinage de l'interface substrat /revêtement. Cette contrainte compressive entraîne non seulement une déformation longitudinale  $\varepsilon_l$ , dans la direction des contraintes, mais par voie de conséquence, une déformation transversale  $\varepsilon_t$ , orthogonalement à l'interface, dont l'importance est régie par le coefficient de Poisson  $\nu$  du dépôt ( $\varepsilon_t = \nu \cdot \varepsilon_l$ ). Une contrainte transversale  $\sigma'$  en tension est ainsi générée facilitant la propagation éventuelle d'une fissure parallèlement à l'interface substrat/revêtement, conformément au concept de Griffith (Griffith, 1921)

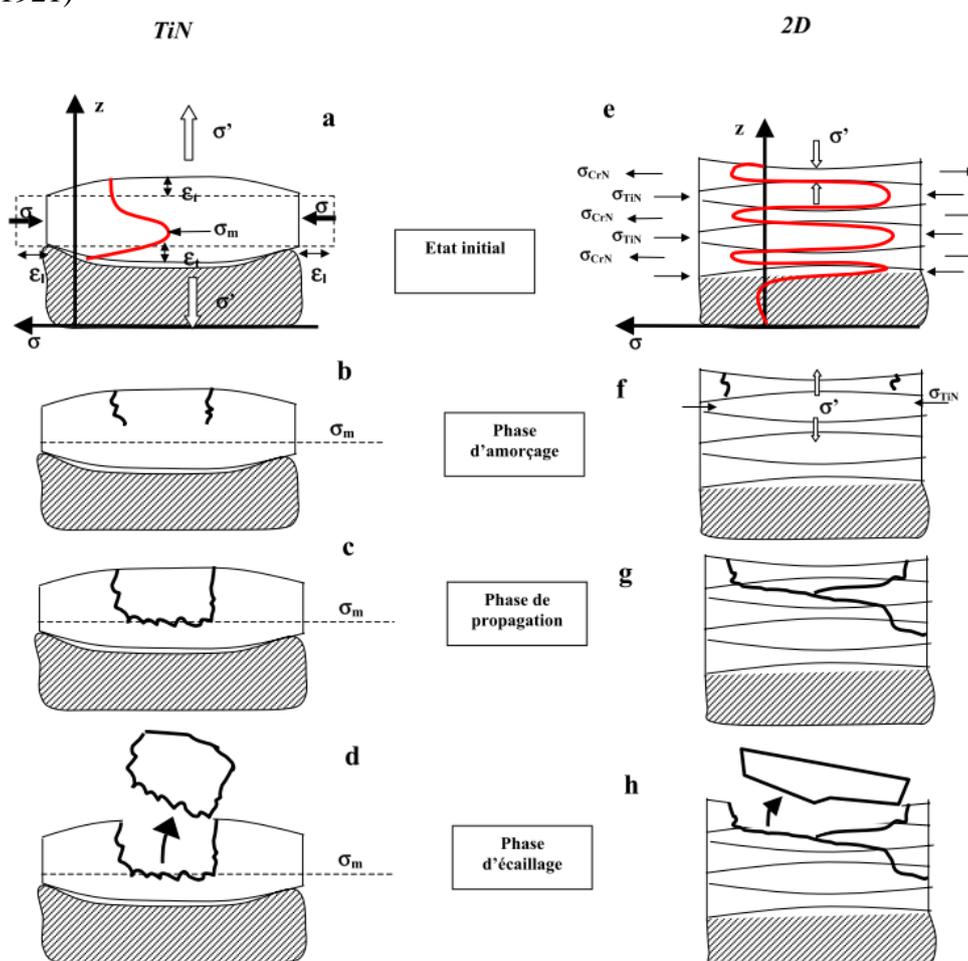


Figure F.1 : Modèles de fissuration pour un dépôt de TiN monocouche (a-d) et un dépôt multicouche (e-h).

G. Classification des types d'usure selon Stachowiak

Illustration de l'usure abrasive

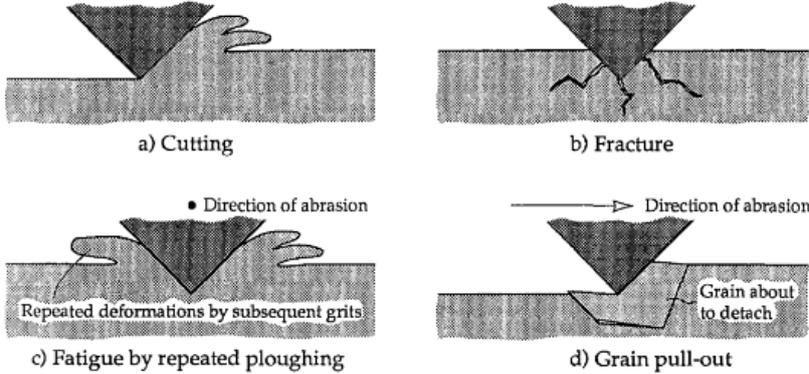


FIGURE 11.1 Mechanisms of abrasive wear: microcutting, fracture, fatigue and grain pull-out.

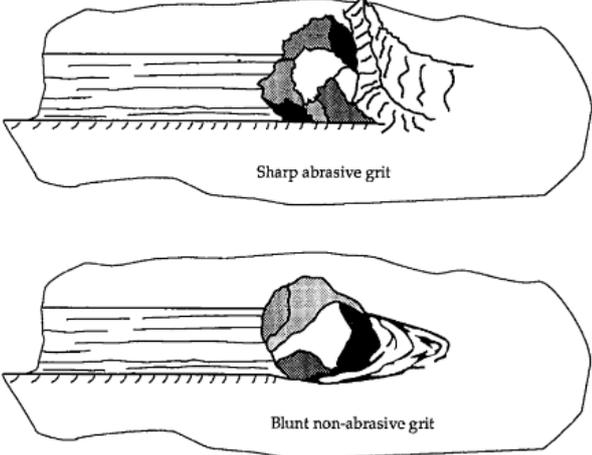


FIGURE 11.9 Cessation of abrasion with increasing grit bluntness.

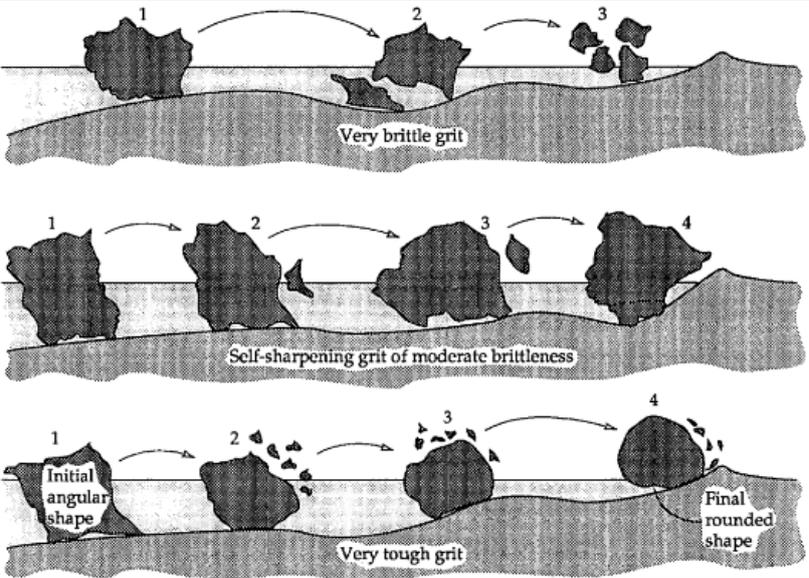


FIGURE 11.12 Effect of grit brittleness and toughness on its efficiency to abrade.

Illustration de l'usure adhésive

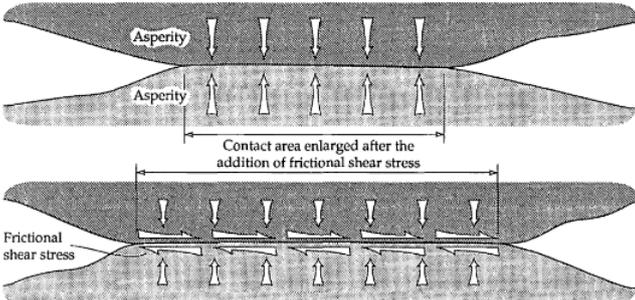


FIGURE 12.7 Schematic diagram of asperity junction growth under frictional force.

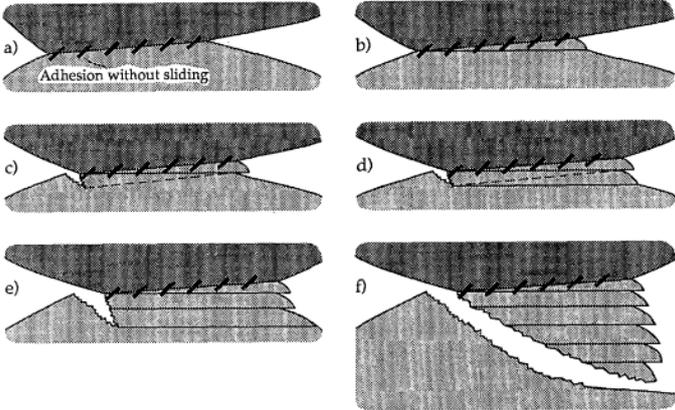


FIGURE 12.10 Schematic diagram of the formation of an adhesive transfer particle [22]

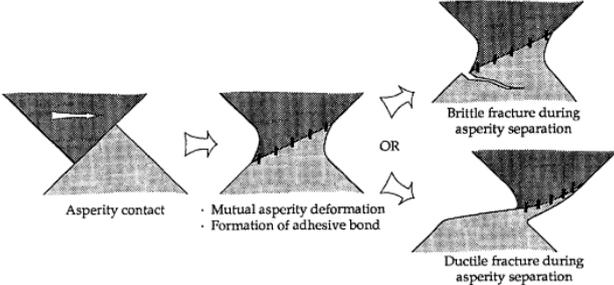


FIGURE 12.11 Alternative model of deformation in adhesive asperity contact [23].

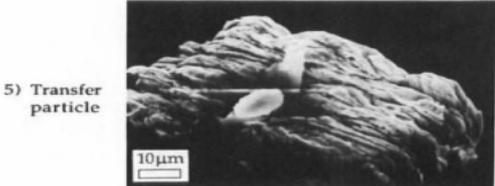
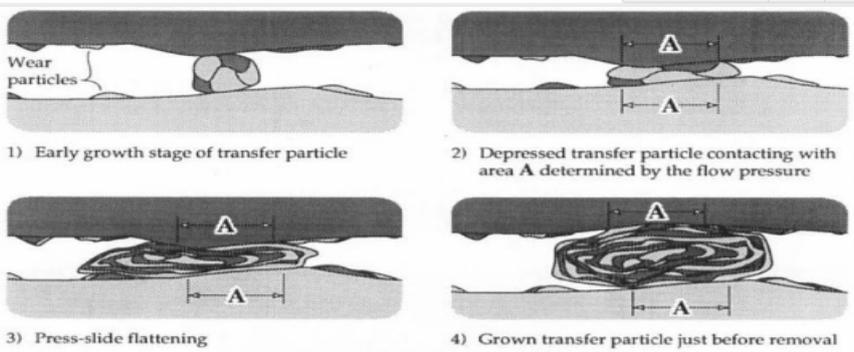


Illustration de l'usure par fatigue

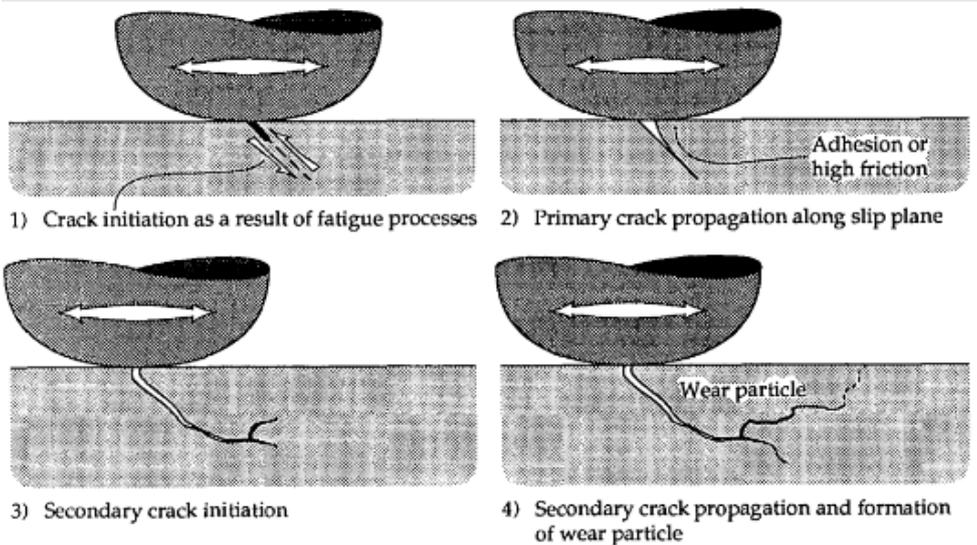


FIGURE 14.3 Schematic illustration of the process of surface crack initiation and propagation.

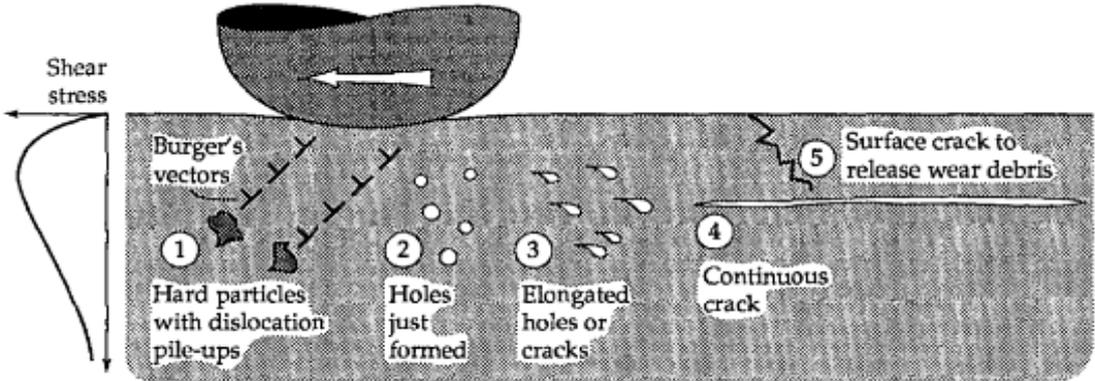


FIGURE 14.9 Illustration of a process of subsurface crack formation by growth and link up of voids (adapted from [12]).

Illustration de l'usure des céramiques par contrainte thermique

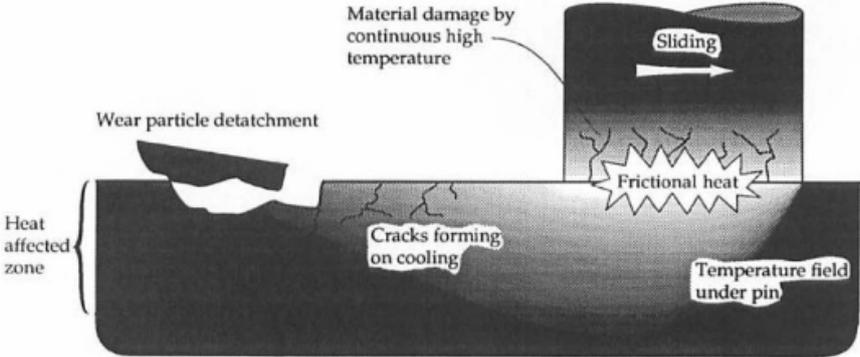


FIGURE 16.37 Wear mechanisms of ceramics by thermal stress.

Illustration de l'usure oxydative

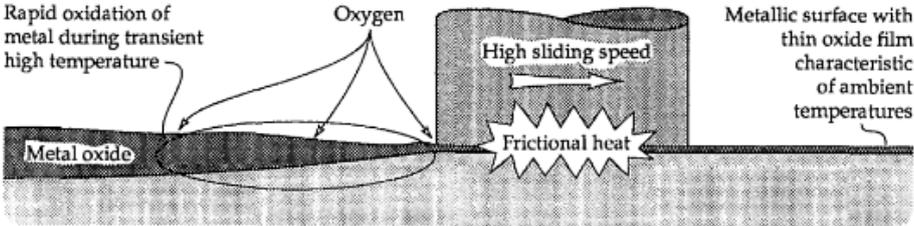
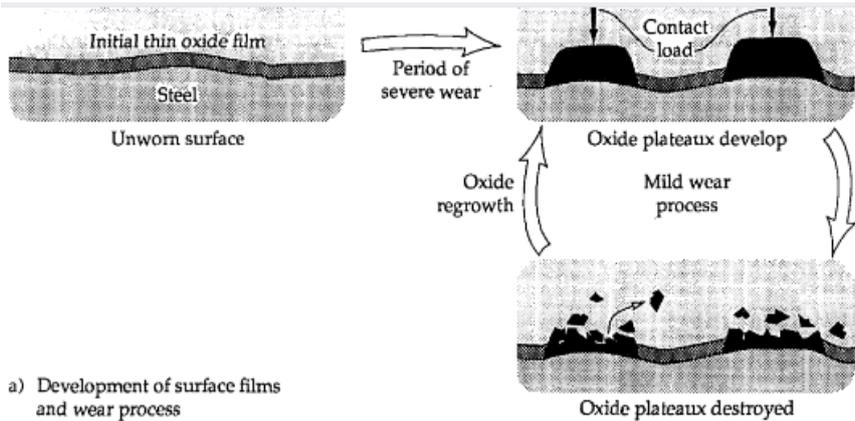
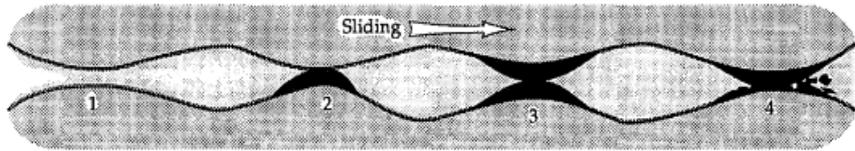


FIGURE 13.12 Rapid oxidation of metallic surfaces at high contact temperatures.



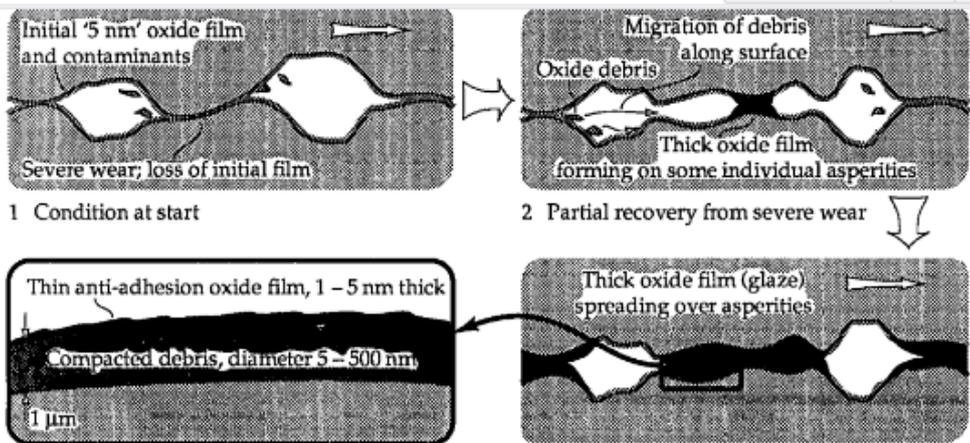
a) Development of surface films and wear process



1 No asperity contact, so no thick film formation  
 2 Early stage of film formation on 'high spot'  
 3 Mature film  
 4 Thick film fracture

b) Film morphology under steady-state wear

FIGURE 13.13 Mechanism of oxidative wear at high sliding speeds (adapted from ...)



Detail of thick oxide film (glaze)

FIGURE 13.15 Mechanism of oxidative wear at low sliding speeds (adapted from ...)

# **Valorisation de la thèse**

### ***Publications Internationales***

**Taous Doria Atmani**, Mohamed Gaceb, Hamid Aknouche, Corrine Nouveau, Mohammed Said Bouamrene, *Parametric study of the mechanical properties of nanocrystalline TiN/CrN multilayer coatings with a special focus on the effect of coating thickness and substrate roughness*. Surfaces and Interfaces, Volume 23 April (2021). <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.10.1001>.

Mohammed Said Bouamrene, Corinne Nouveau, Hamid Aknouche, Abdelatif Zerizer, **Taous Doria Atmani**, Mohand Oulhadj Challali. *A study of Cr/CrN and Cr/CrN/CrAlN Multilayer Coatings for permanent, Mold Castings of Aluminium Alloys: Wear and Soldering Tendency*. Journal of Materials and Engineering Structures 8 (2021) 83-94.

### ***Communications Internationales***

**T.D. Atmani**, M. Gaceb, H. Aknouche, C. Nouveau, M.S. Bouamrene, Study of nanocrystalline TiN/CrN multilayer coatings obtained by the reactive magnetron sputtering technique. The 8<sup>th</sup> International Symposium on Hydrocarbons and Chemistry ISHC Boumerdes 2019. Université de Boumerdes, du 08 au 10 Avril 2019.

**T.D. Atmani**, M. Gaceb, H. Aknouche, C. Nouveau, M.S. Bouamrene, *Investigation on the tribological behavior of TiN/CrN multilayers deposited by PVD process*. Page 608. Acte du 4<sup>th</sup> International Symposium on Materials and sustainable Development ISMSD Boumerdes 2019. ISBN 978-9931-9090-6-2, Université de Boumerdes, du 12 au 14 Novembre 2019.

M. Bouamrene, H. Aknouche, A. Zerizer, **T.D. Atmani**, W. Banouh, *Apport des couches minces en tribologie*. Page 92. Acte du 2<sup>nd</sup> International Symposium on Materials and sustainable Development ISMSD Boumerdes 2015. ISBN 978-9931-9090-6-2, Université de Boumerdes, du 09 au 10 Novembre 2015.

### ***Communication Nationale***

M.S. Bouamrene, H. Aknouche, A. Zerizer, **T.D. Atmani**, C. Nouveau, *Etude, prospective et perspective de l'apport des couches minces en tribologie*. Page 109. Actes du Séminaire National sur les Matériaux, Procédés et Environnement, SNMPE 2014, ISBN 978-9931-9090-2-6, Université de Boumerdes, 11 et 12 Mai 2014. <https://WWW.urmpe.dz/valorisation-scientifique/livres.html>.