

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mohamed Khider-Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département: Génie mécanique



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم: الهندسة الميكانيكية

Thèse présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de
Doctorat en Sciences en : Génie mécanique

**Effet des traitements de surfaces sur le
comportement microstructural, mécanique et
résistance à l'oxydation des aciers**

Présentée par :

Mr. ATHMANI Moussa

Soutenu publiquement le 17/05/2022

Devant le jury composé de:

M. Z. BOUMERZOUG	Professeur	U. de Biskra	Président
M. A. CHALA	Professeur	U. de Biskra	Rapporteur
M. M. ZIDANI	Professeur	U. de Batna 2	Examineur
M. B. BENHAOUA	Professeur	U. d'El Oued	Examineur

Remerciement

Je remercie tout d'abord le dieu tout puissant « Allah » ; que nul ne peut se faire sans son désir ; de m'avoir guidé vers le droit chemin.

Mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance vont à mon directeur de thèse Chala Abdelouahad, Professeur à l'université de Biskra. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour le bout de chemin qu'on a mené ensemble.

Dans le cadre de notre collaboration avec l'université de Coimbra (Portugal), je tiens à remercier vivement le professeur : A. Cavaleiro, enseignants directeur du Centre de Génie Mécanique, Matériaux et Procédés (CEGMMPR), qui m'a donné l'opportunité d'être membre de son laboratoire de recherche.

Mes sincères remerciements sont adressés aux Dr : F. Fernandes et Dr : A. Al-Rjoub pour leurs discussions détaillées, leurs suggestions constructives et leurs critiques judicieuses pendant la réalisation de ce travail.

Je voudrais remercier, Monsieur E. Evaristo et Monsieur D. Cavaleiro pour toutes les caractérisations microstructurales (MEB, EDS et DRX) et les caractérisations mécaniques (nanoindentation et les tests d'usure) effectuées au niveau de CEGMMPR.

Mes sincères remerciements sont adressés aux membres du jury : M. Z. BOUMERZOUG ; Professeur à l'université de Biskra ; qui m'a fait un grand honneur de présider le jury de ce travail. A M. B. Benhaoua ; Professeur à l'université d'El-Oued et M. S. Zidani ; Professeur à l'université de Batna 2; pour avoir acceptés d'être les examinateurs de cette thèse.

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction générale.....	1
I. Chapitre I : Synthèse bibliographique	3
I.1 Introduction.....	3
I.2 Types et structures des revêtements :	4
I.2.1 Les revêtements monocouche	5
I.2.2 Les revêtements nanocomposites.....	6
I.2.3 Revêtements multicouches	7
I.2.4 Dépôt en superréseaux	8
I.2.5 Dépôts à gradient de composition (Graded Coatings):	9
I.2.6 Revêtements adaptatifs	10
I.3 Croissance et microstructure des couches minces	10
I.3.1 Modes de croissance des films minces.....	11
I.3.2 Modèle de zone de structure et conditions de dépôt.....	12
I.4 Propriétés mécaniques des revêtements :	15
I.4.1 La dureté :.....	15
I.4.2 Dureté à haute température	16
I.4.3 La ténacité	16
I.4.4 Oxydation à haute température.....	17
I.4.5 Friction et usure	17
I.5 Dépôt physique en phase vapeur (PVD).....	18
I.5.1 Pulvérisation cathodique.....	20
I.5.1.1 La pulvérisation cathodique diode en courant continu	21
I.5.1.2 La pulvérisation cathodique haute fréquence	22
I.5.1.3 Pulvérisation magnétron	23
I.5.2 Le rendement de pulvérisation	26
I.6 Facteurs de croissance des films minces.....	26
I.6.1 L'importance de la mobilité des adatoms sur la surface.....	26
I.6.2 Angle d'incidence, géométrie du système et surface du substrat	27
I.6.3 Pression des gaz	28
I.6.4 Disponibilité du gaz réactif	28
I.6.5 Température du substrat et autres considérations	29
I.6.6 Polarisation du substrat	29
I.7 Etat de l'art des revêtements autolubrifiants:	30
I.8 Conclusion	36

II.	Matériaux et techniques expérimentales	37
II.1	Introduction.....	37
II.2	Matériaux	37
II.3	Cibles de pulvérisation	38
II.4	Description du réacteur de dépôt et du protocole d'élaboration des revêtements	39
II.4.1	Description du bâti de pulvérisation magnétron D.C.....	39
II.4.1.1	L'enceinte de dépôts	40
II.4.1.2	Le système de pompage	40
II.4.1.3	Armoire électrique de contrôle	40
II.5	Procédure de dépôt.....	40
II.6	Caractérisation des échantillons élaborés	42
II.6.1	Caractérisations structurales et morphologiques	42
II.6.1.1	Microscope électronique à balayage :.....	42
II.6.1.2	Diffraction des rayons X (DRX) :.....	43
II.6.2	Caractérisations mécaniques	45
II.6.2.1	Nano-indentation	45
II.6.2.2	Test de rayure monopasse à charge croissante (Scratch-test)	47
II.6.2.3	Contraintes résiduelles.....	48
II.6.3	Comportement à l'oxydation des revêtements	50
II.6.3.1	Mécanismes d'oxydation.....	50
II.6.4	Stabilité thermique des revêtements :.....	52
II.6.5	Test d'usure	53
II.6.5.1	Mesure de l'usure.....	54
II.7	Conclusion :	55
III.	Résultats et interprétations.....	56
III.1	Introduction.....	56
III.2	Caractérisation métallurgique.....	56
III.2.1	Composition chimique des revêtements.....	56
III.2.2	Morphologie et structure des revêtements :.....	57
III.2.3	Analyses structurales par Diffraction des Rayons X	61
III.3	Caractérisations mécaniques	64
III.3.1	Propriétés intrinsèques des revêtements TiSiN/CrV _x N	64
III.3.2	Adhérence des revêtements TiSiN/CrV _x N	66
III.3.3	Résistance à l'usure des revêtements TiSiN/CrV _x N	68
III.4	Stabilité thermique des revêtements TiSiN/CrV _x N.....	75
III.4.1	Etude microstructurale des revêtements TiSiN/CrV _x N après recuit	75

III.4.2	Effet du recuit sur les propriétés mécaniques des revêtements TiSiN/CrV _x N	78
III.5	Résistance à l'oxydation des revêtements TiSiN/CrV _x N	81
III.5.1	Oxydation dynamique	81
III.5.2	Oxydation isotherme :	89
IV.	Conclusion générale	99

Liste des figures

Fig.I.1 : Différentes configuration des revêtements.	6
Fig.I.2 : a) microstructure MEB d'un revêtement CrN déposé par voie sèche, b) principe du mécanisme de croissance colonnaire.	7
Fig.I.3 : Formation d'une structure nanocomposite de TiSiN en fonction du taux de Si.	8
Fig.I.4 : Revêtement multicouche du système TiN/CrN déposé par pulvérisation cathodique.	9
Fig.I.5 : Schéma représentatif d'un superréseau TiC/TiN.	9
Fig.I. 6 : Revêtement multicouches à gradient de composition, a) constitution théorique du des couches; b) revêtement développé pour des applications tribologique.	10
Fig.I.7 : microstructure d'un revêtement adaptatif (Ti,Al)N/Mo ₂ N déposé par arc-PVD.	11
Fig.I.8 : Les trois modes de croissance possibles, a) Franck-van der Merwe, b) Volmer-Weber, c) Stranski-Krastanov.	13
Fig.I.9 : Modèle de structure par zones de Thornton pour la pulvérisation par magnétron.	14
Fig.I.10 : Diagramme de structure de zones généralisé et applicable à des conditions de dépôt énergétique.	15
Fig.I.11 : Phénomène de pulvérisation cathodique (Sputtering).	19
Fig.I.12 : Principe du processus d'évaporation thermique.	20
Fig.I.13 : Schéma de la pulvérisation cathodique diode en courant continue.	22
Fig.I.14 : Principe de la pulvérisation cathodique RF.	23
Fig.I.15 : Schéma d'un dispositif de pulvérisation magnétron circulaire, vue en coupe (A) et en perspective (B).	25
Fig.I.16 : Vitesse d'oxydation des revêtements TiSi(V)N déposés sur des substrats Al ₂ O ₃ avec un chauffage linéaire (RT à 1200 C à 20 C / min, 1.1<V<12).	35
Fig.I.17 : Evolution du coefficient de friction du revêtement TiAlN/VN at 700 °C pour différent temps de maintien (Δt) avant de commencer les tests.	36
Fig.I.18 : Microstructure obtenue par HRTEM du Nb-V-Si-N film avec 3.7 % vanadium.	37
Figure II.1 : Le bâti de pulvérisation magnétron et vue intérieure de la chambre de dépôt.	40
Figure II.2 : microscope électronique à balayage ZEISS Merlin Compact.	44
Figure. II.3 : Le diffractomètre à rayon X utilisé (X' Pert Pro MPD).	45
Figure.II.4 : Courbe charge/décharge après nanoindentation.	46
Figure II.5 : Section d'une indentation.	47
Figure II.6 : Système de nanoindentation utilisé pour déterminer la dureté des revêtements.	48
Figure II.7 : Dispositif de scratch-test et microscope optique utilisés pour étudier l'adhérence des revêtements obtenus.	49
Figure II.8 : Réacteur d'analyse thermogravimétrique (ATG) utilisé dans cette étude.	52
Figure II.9 : a) : four tubulaire de recuit, b) : cycle de traitement thermique des revêtements.	53
Figure II.10 : Tribomètre configuration pion-sur-disque.	54
Figure II.11 : profilomètre 2D de type mitutoyo SURFTEST SJ-500.	55
Figure III.1 : Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage des surfaces des revêtements multicouche TiSiN/CrV _x N.	58
Figure III.2 : Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage des coupes transverses des revêtements TiSiN/CrV _x N.	61

Figure III.3: Diffractogrammes de rayons X des revêtements TiSiN/CrV _x N obtenus en mode conventionnel.	62
Figure III.4 : Diffractogrammes de rayons X des revêtements TiSiN/CrV _x N obtenus en mode incidence rasante.	63
Figure III.5 : Evolution de la dureté et du module de Young des revêtements en fonction du pourcentage de vanadium	64
Figure III.6 : Images optiques des traces de scratch-test des revêtements TiSiN/CrV _x N	67
Figure III.7 : Variation du coefficient de frottement revêtements en fonction du nombre de cycles effectués sous une charge Fn = 15 N.	69
Figure III.8 : vitesses spécifiques d'usure des revêtements considérés et des billes d'Al ₂ O ₃ .	70
Figure III.9 : Profils 2D des traces d'usure des surfaces usées.	71
Figure III.10 : Micrographies MEB et spectres EDS associés des traces d'usure des revêtements TiSiN/CrV _x N testés à température ambiante contre des billes en Al ₂ O ₃ .	74
Figure III.10 : Micrographies MEB et spectres EDS associés des traces d'usure des revêtements TiSiN/CrV _x N testés à température ambiante contre des billes en Al ₂ O ₃ .	74
Figure III.11 : micrographies MEB et microanalyses EDS correspondants des revêtements C ₀ , C ₄ et C ₈ recuits à 800 °C pendant 2h.	76
Figure III.12 : a) Diffractogrammes DRX des revêtements avant et après recuit à 800 °C pendant 2 h, b) Détail des diffractogrammes DRX pour les revêtements C ₀ et C ₈ avant et après recuit.	77
Figure III.13 : Evolution de la dureté et du module d'Young des revêtements en fonction du pourcentage de vanadium.	79
Figure III.14 : Images optiques des traces de scratch-test des revêtements TiSiN/CrV _x N après recuit à 800 °C.	80
Figure III.15 : Analyse thermogravimétrique en mode dynamique (50 °C/min) des revêtements déposés sur Al ₂ O ₃ .	81
Figure III.16 : Diffractogrammes des revêtements TiSiN/CrV _x N obtenues en mode rasante après oxydation dynamique jusqu'à 1200 °C.	83
Figure III.17 : Diffractogrammes des revêtements TiSiN/CrV _x N obtenues en mode conventionnel après oxydation dynamique jusqu'à 1200 °C.	84
Figure III.18 : Micrographies MEB et analyses chimiques EDS associées des revêtements TiSiN/CrV _x N après oxydation dynamique.	86
Figure III.19 : Cartographies EDS des revêtements C ₀ , C ₂ , C ₄ et C ₈ oxydés à 1200 °C.	88
Figure III.20 : Thermogrammes isothermes des revêtements multicouche TiSiN/CrV _x N testés à différentes températures.	90
Figure III.21 : Evolution des vitesses d'oxydation des revêtements TiSiN/CrV _x N testés à différentes températures.	91
Figure III.22: Diffractogrammes DRX des revêtements obtenus en mode incidence rasante après oxydation isotherme à différentes températures.	93
Figure III.23 : Micrographies MEB des coupes transversales, des surfaces et profils linéaires des éléments de l'échantillon testé à 900 °C (a, b et c) et à 1000 °C (d, e et f).	94
Figure III.24 : cartographie EDS du revêtement C ₀ oxydé à différentes températures.	95
Figure III.25 : Micrographies MEB des coupes transversales, des surfaces et profils linéaires des revêtements C ₂ , C ₄ et C ₈ testés à 900 °C.	96
Figure III.26 : Cartographies des éléments des revêtements C ₂ , C ₄ et C ₈ oxydés à 900 °C.	97
Fig.III.27 : Micrographies MEB des coupes transversales, des surfaces et profils linéaires des éléments de l'échantillon C ₈ testé à 700 °C.	98
Figure III.28 : Cartographies EDS des éléments des revêtements C ₈ à 700 °C.	98

Liste des tableaux

Tableau I.1. Comparaison des mécanismes de lubrification, des températures, les avantages et les défis des lubrifiants solides.	33
Tableau.II.1 : Composition chimiques des alliages utilisés dans cette étude.	38
Tableau.II.2 : Conditions du nettoyage ionique des substrats (Etching).	39
Tableau.II.3 : Conditions du nettoyage ionique des cibles (Etching).	40
Tableau.II.4 : Nomenclature et conditions de dépôt des revêtements TiSiN/CrV _x N.	42
Tableau III.1 : Analyse chimique quantitative EDS des éléments constituant les dépôts.	57
Tableau III.2 : variation de la rugosité des revêtements en fonction du % de V.	57
Tableau III.3 : Variation des contraintes résiduelles en fonction du % de V.	63
Tableau III.4 : Composition chimique des revêtements TiSiN/CrV _x N après recuit à 800 ° C pendant 2h.	75

Glossaire

a- : Amorphe

Ar : Argon

ATG : Analyse thermogravimétrique

at.% : Pourcentage atomique

TiN : Nitrure de titane

CrN : Nitrure de chrome,

TiSiN : Nitrure de Titane et de silicium-

CrVN : Nitrure de chrome et de vanadium

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

DRX : Diffraction des rayons X

DC : Courant continu (direct Current)

dhkl (nm) : Distance entre deux plans réticulaires d'indice de Miller h,k,l consécutifs

EDS : Spectroscopie à dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectroscopy)

Ef (GPa) : Module d'Young du film

Es (GPa) : Module d'Young du substrat

es (mm) : Epaisseur du substrat

ef (mm) : Epaisseur du film

eV : Electron-volt

hkl : Indices de Miller

H (GPa) : Dureté

HV : Dureté Vickers

Lc1 : Charge critique adhésive

Lc2 : Charge critique cohésive

MeN : Nitrure d'un élément métallique

MEB : Microscope Electronique à balayage

MET : Microscope Électronique en Transmission

MO : Microscope optique

PVD : Dépôt physique en phase vapeur

RF : Radio Fréquence

Introduction générale

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, le développement des revêtements pour des applications mécaniques a été concentré dans des solutions qui pourraient assurer simultanément les spécifications requises pour une durée de vie plus longue et une productivité accrue, une dureté et une bonne ténacité, associées à une résistance thermique élevée, qui devrait assurer l'excellent comportement tribologique souhaité à des températures élevées. Ces dernières années, la technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD) a fait l'objet d'un intérêt considérable, car elle permet: i) de contrôler facilement la composition chimique des revêtements et ii) de déposer des revêtements plus compacts/denses avec des propriétés mécaniques, thermiques, tribologiques améliorées associés à une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion.

Les nitrures de métaux de transition produits par la technique PVD ont été largement appliqués comme revêtements de protection dans plusieurs secteurs industriels tels que : l'emboutissage, l'usinage, l'aérospatiale, l'automobile et d'autres domaines industriels où les composants travaillent dans des conditions agressives : charges élevées, environnements corrosifs et des températures élevées. Les premiers revêtements binaires à base de nitrures (TiN et CrN) ont réussi depuis quelques décennies à prolonger la durée de vie de différentes pièces, y compris les outils d'usinage, mais aujourd'hui ne sont pas capable d'assurer leur fonction en raison de l'augmentation des conditions de sollicitation. Le revêtement TiN s'oxyde rapidement à des températures supérieures à 500 °C, ce qui limite son application à des températures élevées. La faible résistance à l'oxydation de ce système de revêtement a été attribuée à la formation d'une couche poreuse de TiO_2 à la surface du revêtement due à l'échange d'azote avec de l'oxygène dans la liaison Ti-N. D'autre part, les propriétés mécaniques du revêtement CrN se dégradent rapidement à des températures supérieures à 700 °C en raison de la formation d'un film d'oxyde poreux Cr-O à la surface du revêtement.

Toutefois, les nitrures ternaires ont attirés l'attention des chercheurs comme solutions alternatifs aux nitrures binaires dans de nombreuses applications, comme les outils de coupe et certains composants de machines. L'ajout d'éléments tels que le silicium, l'argent et le vanadium a permis d'obtenir des revêtements ternaires avec des propriétés supérieures aux celles des revêtements binaires. En particulier, les propriétés d'auto-lubrification des revêtements contenant du vanadium ont montré un grand intérêt. Il a été rapporté dans

plusieurs travaux que les revêtements durs à base de vanadium présentent un coefficient de friction plus faible avec l'augmentation de la température en raison de la formation et la fusion d'oxyde de vanadium V_2O_5 . Ce phénomène s'est avéré utile pour améliorer l'usinage à grande vitesse sans l'utilisation des lubrifiants classiques. L'oxyde V_2O_5 est caractérisé par son faible coefficient de frottement et un point de fusion de l'ordre de 685 °C. Ces caractéristiques suggèrent que la formation de cet oxyde est la clé pour comprendre l'amélioration de la résistance à l'usure des revêtements à base de vanadium.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés au développement des revêtements multicouches $TiSiN/CrV_xN$ avec différentes concentrations de vanadium. Le but est d'étudier l'influence du pourcentage de vanadium sur les propriétés physicochimiques, mécaniques et tribologiques des couches développées. Le vanadium est ajouté pour diminuer le coefficient de frottement et augmenter la résistance à l'usure des couches par la formation d'oxydes de vanadium qui jouent le rôle d'un lubrifiant solide.

Ce travail de thèse comprend trois chapitres. Tout d'abord un chapitre consacré à une étude bibliographique dans laquelle nous rappelons certaines notions de base concernant les dépôts PVD. Nous présentons également les différents revêtements avec leur propriétés microstructurales et mécaniques.

Le deuxième chapitre présente les techniques expérimentales utilisées et comprend deux parties. Premièrement, on présente le système de pulvérisation magnétron utilisé au cours de ce travail, ainsi que les conditions d'élaboration des revêtements multicouche $TiSiN/CrV_xN$. Ensuite, les techniques de caractérisations physico-chimiques, mécaniques et tribologiques des revêtements sont présentées en détail.

Le troisième est consacré à présentation et l'exploitation des résultats obtenus sur le système $TiSiN/CrV_xN$. Nous avons étudié, en particulier, l'influence du pourcentage de vanadium sur la microstructure, la stabilité thermique, la résistance à l'oxydation et les propriétés mécaniques des couches obtenues par pulvérisation cathodique DC.

Enfin, ce mémoire s'achève par une conclusion générale et les perspectives proposées pour poursuivre ce travail.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I. Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1 Introduction

Les films minces sont devenus omniprésentes dans plusieurs domaines de l'industrie mécanique où des propriétés de surface spécifiques sont requises. Par exemple, les outils utilisés dans l'usinage et le découpage sont généralement recouverts d'un revêtement protecteur dur pour obtenir une dureté et une ténacité plus élevées et une meilleure résistance à l'usure. En outre, les revêtements doivent pouvoir résister à une large gamme de températures de travail sans écaillage de ces revêtements. De telles propriétés sont également requises pour l'usinage à grande vitesse, où la durabilité des outils exposés à des environnements sévères est cruciale.

Holleck [1], a classé les matériaux susceptibles d'être utilisés comme revêtements durs selon la nature de leur liaison chimique. On trouve :

- Les matériaux à liaison métallique qui donnent une bonne adhérence et une ténacité importante tels que les nitrures et les carbures de métaux de transition.
- Les matériaux à liaison covalente de dureté élevée comme les carbures, les borures et nitrures de silicium, d'aluminium et de bore.
- Les matériaux à liaison ionique qui se caractérisent par une bonne stabilité chimique. Parmi ces matériaux, Holleck cite les oxydes d'aluminium, de titane, de zirconium et de béryllium.

On peut les classer aussi en fonction de la taille des espèces qui les constituent. On trouve trois types de dépôts :

- Dépôts massifs.
 - Dépôts granulaires.
 - Dépôts atomistiques.
- **Les dépôts massifs** : constitués par des particules d'une taille généralement supérieure à cent micromètres. Ils sont caractérisés par une importante quantité de matière déposée en une fois. Ces dépôts trouvent leurs applications dans les domaines de la peinture et de l'impression [2].
- **Les dépôts granulaires** : constitués par des particules dont les dimensions varient entre quelques dizaines et une centaine de micromètres. La qualité d'un dépôt est

affectée par sa composition chimique, par sa morphologie et ses phases cristallines [2].

Ce type de revêtements on le trouve dans les industries aéronautiques et automobiles.

- **Les dépôts atomistiques** : sont les films minces avec des épaisseurs généralement inférieure à 10 μm . Ils sont composés par des atomes, des molécules ou des ions. Ces éléments se trouvent au sein d'un matériau source appelée cible qui peut être un liquide, un solide ou un gaz. Le matériau cible peut être sous la forme d'une poudre, d'un fil ou d'un barreau, la composition du dépôt est fonction de la composition chimique et la distribution interne des éléments du matériau cible. L'homogénéité d'un dépôt dépend de l'homogénéité de la cible [2]. Ces dépôts sont essentiellement utilisés dans l'industrie mécanique, électronique et les domaines esthétiques.

I.2 Types et structures des revêtements :

Depuis l'application réussie des revêtements de nitrure et de carbure de titane (TiN, TiC) sur les outils de coupe, il existe, aujourd'hui, une grande variété de revêtements disponibles pour des applications tribologiques. Les revêtements sont généralement classés en revêtements doux et en revêtements durs, en fonction de leur dureté si elle est inférieure ou supérieure à 10 GPa, la dureté étant généralement considérée comme le paramètre le plus important pour la réponse tribologique d'un revêtement. Les revêtements doux, tels que les polymères, les métaux doux et les solides lamellaires (y compris le métal de transition et le graphite), sont généralement utilisés pour réduire la friction, tandis que les revêtements durs, tels que les oxydes, les carbures, les nitrures, les borures et certaines composés à base de carbone (comme le diamant, le a-C :DLC), sont caractérisés par une bonne résistance à l'usure, en particulier les revêtements ultra-durs ayant une excellente résistance à l'abrasion. Parfois, les revêtements sont également classés en fonction de leur épaisseur, par exemple les revêtements minces et épais. Pour les revêtements minces, le substrat supportera une grande partie de la charge ; Par conséquent, la réponse tribologique des systèmes de revêtement dépend des propriétés de l'interface et du substrat [3].

Après plusieurs décennies de développement, la structure des revêtements subissait une énorme évolution, du revêtement monocouche vers des revêtements multicouches, dégradés et avancés, comme le montre la **Figure I.1**. Donnet et Erdemir [4] ont regroupé le développement de la structure des revêtements en quatre générations: i) revêtements monocouche, ii) revêtements multicouches et multi-composants, iii) revêtements super-réseau et nano structurés, iv) revêtements adaptatifs. Les avantages de la combinaison de diverses structures et compositions au sein d'un même revêtement sont : l'obtention de plusieurs

propriétés physiques individuelles (barrière de diffusion et faible frottement), la réduction de différence des propriétés chimiques et mécaniques entre le substrat et le revêtement, le contrôle des contraintes résiduelles dans les revêtements et la capacité d'arrêter la propagation des fissures pendant le fonctionnement dans des conditions sévères...etc.

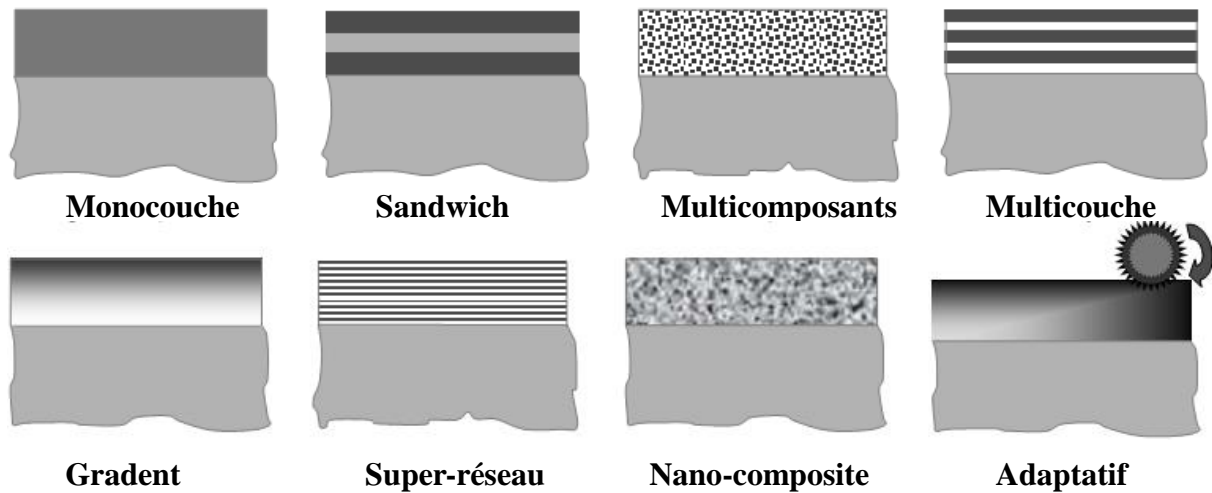


Fig.I.1 : différentes configuration des revêtements [4,5].

I.2.1 Les revêtements monocouche

Les revêtements monocouche sont les revêtements les plus simples, dominants sur le marché et qui restent privilégiés. Par exemple, la plupart des revêtements PVD et CVD commerciaux sont constitués d'une seule couche, comme le TiN, TiC, CrC, CrN, Al₂O₃, TiAlN, TiCN, DLC, W₂C, MoS₂, les métaux doux ou certains polymères. Parfois, afin d'améliorer la force de liaison entre les revêtements et les substrats, une couche intermédiaire est déposée avant le revêtement souhaité. Cependant, pour certaines applications spéciales, où une combinaison de faible friction, de haute résistance à l'usure et de certaines autres fonctions est nécessaire, les revêtements monocouche ne peuvent pas survivre à ces situations; Il faut donc utiliser des revêtements à structure complexe [6].

La **Figure I.2.a** montre la morphologie de croissance d'un revêtement CrN. Cette microstructure est liée à une compétition directe entre la direction et la vitesse de croissance. La **Figure I.2.b** montre le début de la croissance d'un tel revêtement conduisant à une structure colonnaire. Hones [7] et Greene et al. [8], ont présentés le mécanisme qui commence par une phase de nucléation. Puis, la surface sera recouverte de grains dont les orientations cristallographiques sont différentes. La mobilité élevée des atomes adsorbés sur

les plans (100), couplée à la grande énergie de liaison des plans (111) favorise une croissance préférentielle selon la direction perpendiculaire au substrat.

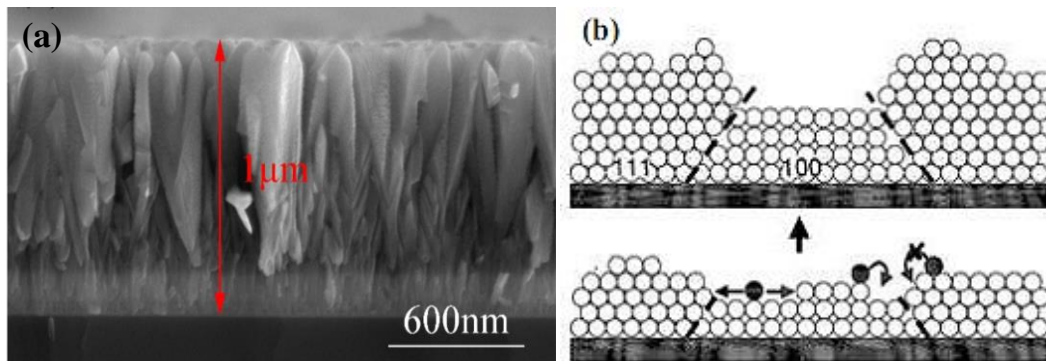


Fig.I.2 : a) microstructure MEB d'un revêtement CrN déposé par voie sèche, b) principe du mécanisme de croissance colonnaire [7].

I.2.2 Les revêtements nanocomposites

Pour améliorer les propriétés des revêtements monocouches, la solution est attrayante: la dureté et la résistance à l'oxydation et à la corrosion sont améliorées. L'idée du revêtement nanocomposite est de limiter la diffusion de l'oxygène dans le revêtement par la suppression des joints de grains et l'augmentation des propriétés mécaniques. Les revêtements nanocomposites sont composés d'au moins de deux phases : l'une, cristalline, qui forme des grains nanométrique, l'autre, amorphe, qui joue le rôle de matrice. Cette solution consiste à ajouter en faible quantité un élément amorphisant durant la synthèse du revêtement. Par exemple l'ajout des éléments Si ou B au nitrure de titane (TiN) conduit la formation de SiN_x , BN ou TiB_2 respectivement. Ces trois phases sont amorphes dans les conditions de dépôt usuelles. La structure « parfaite » est composée de grains de taille nanométrique dispersés dans une matrice amorphe. Dans ce cas, la dureté atteint un maximum dans le domaine de la super-dureté ($H > 40$ GPa). Cette amélioration est expliquée par l'absence de glissement des grains les uns par rapport aux autres parce que la matrice amorphe forme des liaisons fortes [9,10], soit par les effets Hall-Petch (augmentation de la dureté quand la taille des grains diminue) et Hall-Petch inverse [11].

Par exemple l'augmentation du pourcentage de silicium permet de fractionner graduellement la microstructure colonnaire du revêtement TiN, en grains nanométrique de TiN dispersés dans une matrice amorphe de Si_3N_4 (Fig.I.3). Pour la plupart des nanocomposites, cette transformation microstructurale est généralement accompagnée par une perte de l'orientation préférentielle. De plus, le caractère colonnaire de la microstructure disparaît progressivement et la structure tend à devenir plus dense et compacte [12].

L'augmentation des interfaces conduit à la diminution de la taille des grains ce qui défavorise la diffusion des éléments comme l'oxygène et aussi la diffusion des atomes des grains ce qui ralentit les phénomènes de recristallisation [13-16].

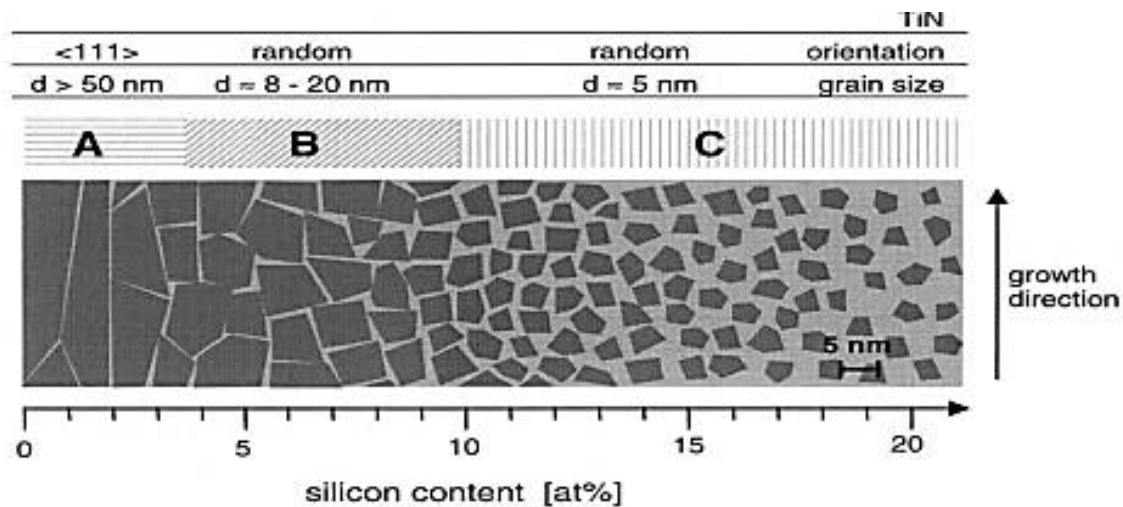


Fig.I.3 : Formation d'une structure nanocomposite de TiSiN en fonction du taux de Si [12].

I.2.3 Revêtements multicouches

Comme leur nom l'indique, les multicouches sont une alternance de plusieurs couches superposées et parallèles. En fonction de leur épaisseur, on parle de multicouches si leur période est de l'ordre d'une dizaine ou centaine de nanomètres, ou de super-réseau si la période est inférieure à dix nanomètres. En 1970, Koehler a reporté les bases théoriques des propriétés des revêtements multicouches [17] dont l'objectif est d'améliorer la dureté la réduction de la capacité des dislocations à se déplacer.

Les deux couches constituant le revêtement doivent être non miscibles, possèdent des modules de Young différents et doivent être de préférence empilés de façon épitaxiale pour éviter la formation des contraintes localisées aux interfaces. Les coefficients de dilatation thermique doivent être proches pour éviter la disparition des interfaces au moindre changement de température. La multiplication des interfaces va également fortement influencer les propriétés fonctionnelles du revêtement. En plus, la présence de plusieurs matériaux permet de combiner leurs propriétés au sein d'une même structure. Par exemple on cite le système TiN/CrN [18] (**Fig.I.4**) qui a été élaborés pour améliorer la résistance à l'oxydation de TiN par l'ajout de CrN, qui se caractérise par sa bonne résistance thermique, tout en gardant la dureté élevée de TiN.

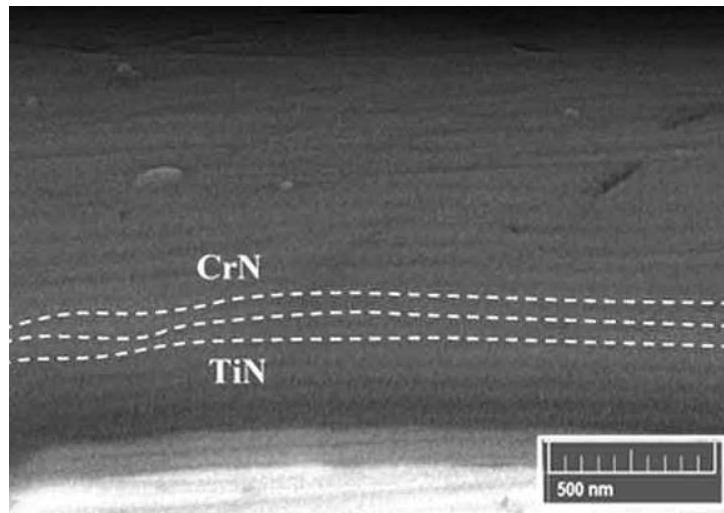


Fig.I.4 : Revêtement multicouche du système TiN/CrN déposé par pulvérisation cathodique [18].

I.2.4 Dépôt en superréseaux

Ces dernières années, une nouvelle génération de revêtements a vu le jour, appelée nano multicouches ou superréseaux [19]. Ces revêtements caractérisés par des périodes généralement inférieures à une dizaine de nanomètres, c'est à dire avec une grande densité interfaciale ce qui leur permet d'être des barrières aux mouvements des dislocations. La **Figure I.5** représente un exemple de structure en superréseau. Les termes superréseaux et multicouches sont généralement utilisés de façon équivalente, même si de manière exacte un superréseau indique un empilement de matériaux cristallisés (similarité de paramètre de maille et les types de liaison chimique entre les couches) [20] ; tandis qu'une multicouche peut contenir des couches amorphes.

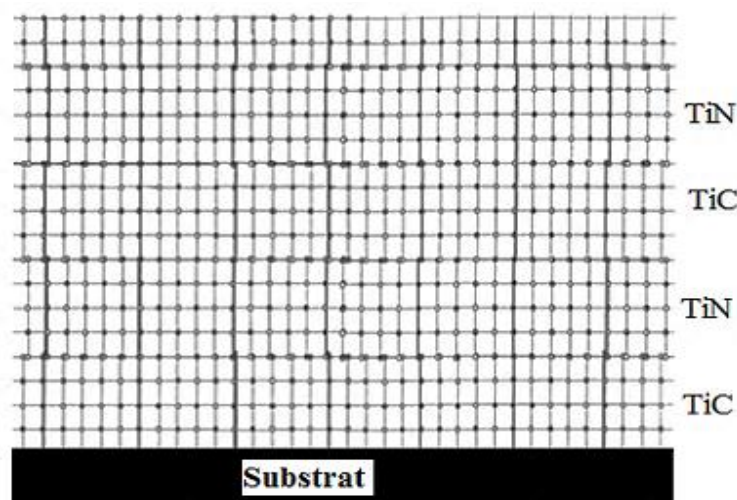


Fig.I.5 : Schéma représentatif d'un superréseau TiC/TiN [21]

Par exemple, la dureté d'une multicouche CrN/CrAlN déposée par pulvérisation magnétron est variée entre 36 et 46 GPa en fonction de l'épaisseur du période λ qui varie entre 4.4 et 44.1 nm. Il a été confirmé que la dureté du superréseau CrN/CrAlN maximale est obtenue à la période 5.5 nm et peut atteindre 46 GPa [22]. Shinn et al. [23] ont relié l'augmentation de la dureté d'un superréseau TiN/NbN ($\lambda = 4.6$ nm) au blocage du mouvement des dislocations à travers les couches et ceci par la différence entre les énergies des lignes de dislocations dans les couches TiN et NbN.

I.2.5 Dépôts à gradient de composition (Graded Coatings):

Ce sont les base des multicouches qui présentent une variation continue de la concentration de différents éléments afin d'avoir des propriétés caractéristiques aux interfaces entre les différentes couches ou à la surface [24] (Fig.I.6). En fait, les interfaces sont des zones sensibles au développement des microfissures. Le gradient de composition peut être facilement obtenu par le contrôle de la vitesse de dépôt ou de la pression de travail. Un exemple typique de ces dépôts à gradient de composition est celui de TiC/Ti(C,N)/TiN, TiC/Al₂O₃/TiN et Ti/Nb/TaC. Wang et al. [25] ont montré que les revêtements multicouches de (Ti,Al)N, à gradient de concentration, déposés sur des substrats de WC/Co montrent des duretés très élevées et sont très adhérents. Selon Jin et Feng [26], des revêtements à gradient de composition à base d'Al₂O₃/Si₃N₄ montrent des faibles niveaux des contraintes résiduelles, une bonne adhérence et une bonne résistance au développement des microfissures à l'interface revêtements/substrat.

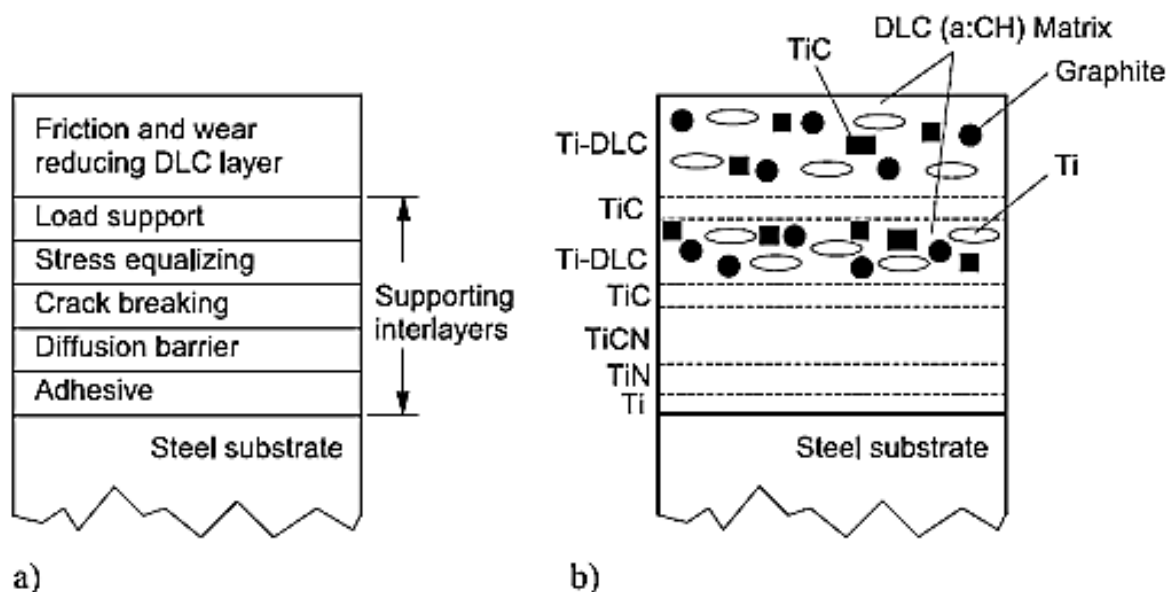


Fig. 6 : Revêtement multicouches à gradient de composition, a) constitution théorique du des couches; b) revêtement développé pour des applications tribologique [27].

I.2.6 Revêtements adaptatifs

Les revêtements adaptatifs ont la capacité de modifier leurs propriétés pour s'adapter au changement des conditions de fonctionnement. Les premiers revêtements adaptatifs étaient des lubrifiants solides composites constitués d'oxydes et de dichalcogénures (PbO/MoS_2 , ZnO/MoS_2 , ZnO/WS_2), qui pouvaient fonctionner dans une large gamme de températures : Les dichalcogénures ne peuvent fonctionner que en dessous de 500°C , alors que les oxydes ont un bon pouvoir lubrifiant à des températures élevées, $500\sim 800^\circ\text{C}$ [28,29]. Voevodin et Zabinski [30] ont étudié de nouveaux revêtements auto-adaptatifs, en combinant des carbures nanocristallins (TiC , WC), des dichalcogénures (MoS_2 , WS_2) et des DLC amorphes dans des structures nanocomposites. L'introduction de la phase WS_2 a permis l'auto-adaptation par friction dans l'environnement opérationnel. La phase DLC a été utilisée pour la lubrification dans des environnements humides et la phase WS_2 a été utilisée pour la lubrification dans l'azote sec et le vide. Ils ont conclu que la chimie de surface, la structure et le comportement mécanique de ces revêtements nanocomposites pourraient changer en fonction des charges appliquées et de l'environnement opérationnel afin de maintenir des performances tribologiques exceptionnelles [6]. La Figure I.7 montre la structure obtenue par MET d'un revêtement $(\text{Ti,Al})\text{N/Mo}_2\text{N}$.

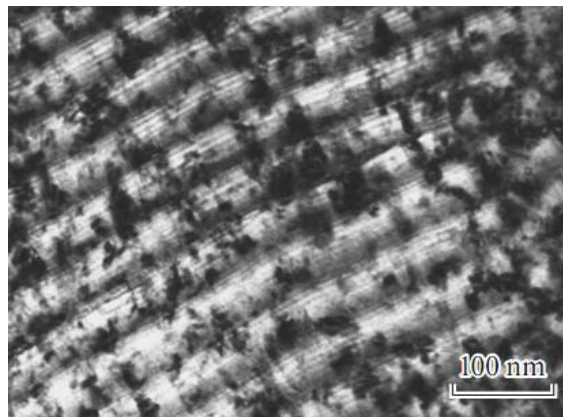


Fig.I.7 : microstructure d'un revêtement adaptatif $(\text{Ti,Al})\text{N/Mo}_2\text{N}$ déposé par arc-PVD [31]

I.3 Croissance et microstructure des couches minces

Les propriétés physiques des films minces obtenus par la technique PVD sont fortement influencées par les caractéristiques morphologiques et microstructurales, car elles affectent non seulement les propriétés de surface comme la rugosité mais aussi sur les propriétés de volume (taille de grains, masse volumique, contraintes résiduelles, ...etc). Ces propriétés microstructurales résultent, d'un mode de croissance caractéristique, établi dès les premiers

stades de croissance à partir des processus élémentaires de diffusion et de la nature d'interaction adatome/substrat.

En générale, les mécanismes de croissance des films minces par pulvérisation cathodique fonctionnent de la façon suivante : premièrement, les espèces pulvérisées arrivant sur la surface du substrat perdent une quantité de leur vitesse et sont physiquement adsorbées sur la surface, après elles s'interagissent avec d'autres atomes adsorbés (germination de clusters) ou être ré-évaporées. La croissance de ses clusters devient des îlots qui vont coalescer afin de former un film mince.

I.3.1 Modes de croissance des films minces

Généralement, il existe trois mécanismes principaux de croissance des films minces [32,33]. Ces différents mécanismes de croissance sont illustrés schématiquement sur la **Figure I.8**.

1- Le mode de croissance de Franck-van der Merwe ou bidimensionnel, est favorisé lorsque les liaisons avec les atomes du substrat sont plus fortes qu'avec les autres atomes déposés. La croissance s'effectue alors couche par couche, la mobilité des adatoms est très élevée (forte diffusion de surface) et la surface reste plane au niveau atomique au cours de la croissance. Ce type de croissance est impliqué dans la croissance homo-épitaxiale telle que dans les systèmes métal/métal ou semi-conducteur/semi-conducteur.

2- Le mode de croissance de Volmer-Weber (tridimensionnel), la croissance s'effectue par îlots. Ce mode de croissance se produit quand les adatoms sont plus fortement liés entre eux qu'avec les atomes du substrat. Ce mode de croissance conduit à une microstructure poreuse de type colonnaire. La taille moyenne de ces îlots ou germes dépendent de l'énergie des espèces pulvérisées, l'énergie d'activation, de désorption, d'adsorption, de la diffusion thermique, de la température, et de la nature chimique des substrats.

3- Le troisième type de croissance est dit mixte, ou mode de Stranski-Krastanov, c'est une combinaison des deux modes de croissance décrits en dessus. Lors des premiers stades de croissance, la croissance est bidimensionnelle, puis elle devient tridimensionnelle après une ou plusieurs monocouches atomiques. On trouve ce mode dans des systèmes métal/semi-conducteur ou métal/métal, tels que des films d'indium déposés sur des substrats monocristallins de Si (100).

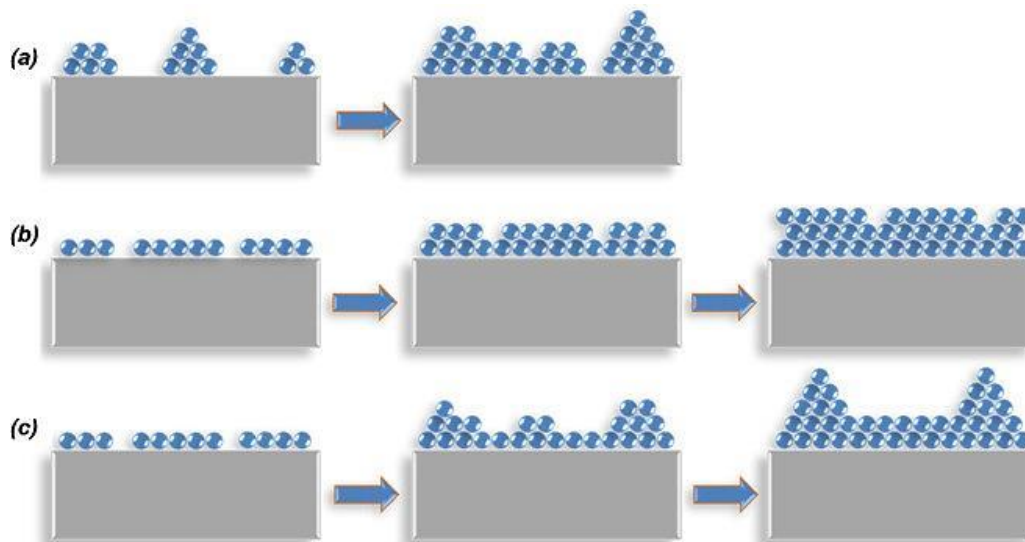


Fig.I.8 : Les trois modes de croissance possibles, a) Franck-van der Merwe, b) Volmer-Weber, c) Stranski-Krastanov [34].

I.3.2 Modèle de zone de structure et conditions de dépôt

Plusieurs facteurs importants influençant la croissance des films minces: la température du substrat, la pression durant le dépôt, l'énergie des adatoms, l'énergie de surface du substrat, etc. Ces paramètres permettent d'évaluer la mobilité des adatoms et leur libre parcours moyen dans la chambre à vide. En fait, la mobilité des atomes en surface est l'un des paramètres déterminants dans la croissance de films minces [35]. En générale, plus la température du substrat est élevée plus la mobilité de surface est grande. Ce comportement est décrit par Thornton dans son modèle de structure par zones (SZM) [36], illustré à la **Figure I.9**. Ce modèle montre les principaux modes de croissance des films minces plus une zone de transition T, avec un axe pour la pression dans la chambre de dépôt, et un axe pour la température, qui est le rapport entre la température du substrat et la température de fusion du matériau déposé (T_s/T_m). Les morphologies de films montrées sur la **Figure I.9** présentent les caractéristiques suivantes :

La zone 1 : est caractérisée par une croissance colonnaire et poreuse à cause de la faible mobilité de surface des atomes et aussi aux effets d'ombrage atomique. Cet ombrage est accentué par une baisse de la pression. La faible mobilité de surface des adatoms empêche les différents îlots formés lors des premiers instants de la croissance de coalescer et de former une couche continue alors que l'effet d'ombrage entraîne un flux de matière plus important au sommet des îlots que dans les vallées.

La zone T : (zone de transition) : la croissance de la couche s'effectue sous forme de fibres assemblées en une structure dense, et comme les effets d'ombrage sont limités par rapport à la zone 1, la surface est caractérisée par un aspect relativement lisse. Les revêtements déposés ont une dureté peu élevée.

La zone 2 : Cette zone est composée de grains colonnaires cristallines parce que les atomes ont suffisamment d'énergie pour s'arranger d'une manière compacte à travers d'un processus de diffusion de surface.

La zone 3 : Est obtenue à des températures élevées et montre une structure polycristalline obtenue par la diffusion des atomes dans le volume du film déposé. La recristallisation engendre dans ce cas des grains équiaxes. [35].

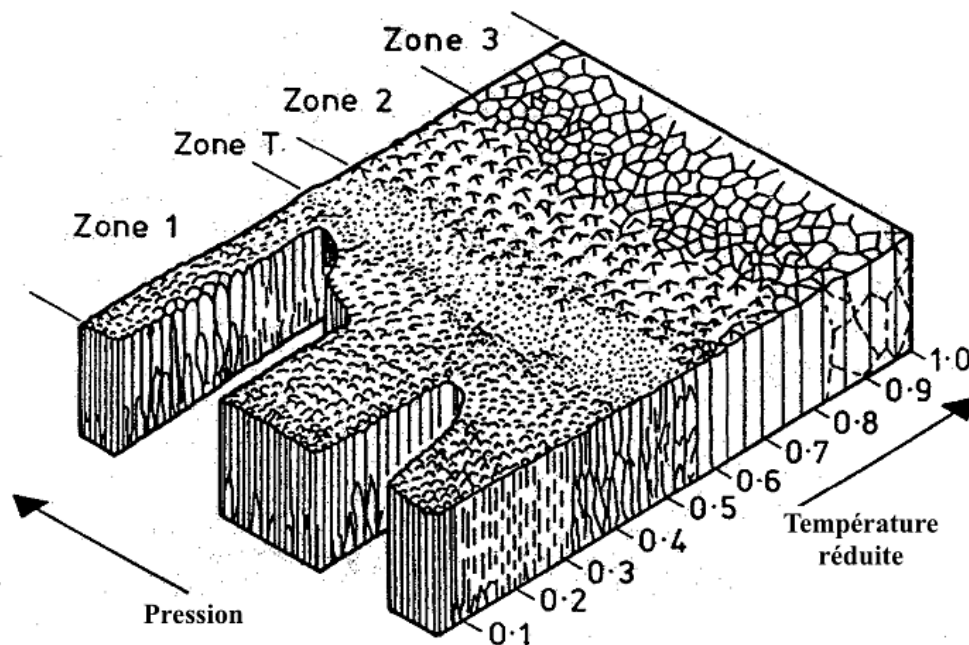


Fig.I.9 : Modèle de structure par zones de Thornton pour la pulvérisation par magnétron. [36]

La mobilité des adatoms sur la surface de substrat a une influence sur le développement de la microstructure, la morphologie de surface et l'orientation préférentielle des couches minces. En plus de la mobilité activée thermiquement, Anders [37] a étudié l'effet de l'énergie moyenne des atomes pulvérisés du flux incident et des ions accélérés dans la gaine plasma sur la microstructure des couches déposés par différentes techniques PVD (pulvérisation magnétron pulsée, dépôt par arc cathodique ou HIPIMS). Une présentation plus générale du diagramme de structure de zones en fonction de l'énergie est reportée sur la **Figure I.10**. Elle permet généralement d'inclure la contribution des atomes ionisés à travers de l'énergie normalisée E^* , la température généralisée T^* et l'épaisseur du revêtement t^* [38].

- T^* représente la variation de la température due à l'énergie potentielle des atomes arrivant sur la surface du substrat et prend en considération le rapport T/T_f .
- E^* représente l'énergie normalisée par rapport à l'énergie de cohésion E_c décrivant les mouvements des atomes et le chauffage due à l'énergie cinétique des atomes.
- t^* représente l'épaisseur du revêtement.

Ce diagramme de structure de zone complète celui de Thornton avec une représentation schématique et qualitative du lien existant entre les températures de dépôts et de l'énergie des atomes arrivant sur la surface en croissance. Ce diagramme permet de conclure les remarques suivantes :

- A forte valeur E^* et faible valeur T^* aucun dépôt n'est possible, à cause du processus de repulvérisation qui devient prédominant, en particulier si l'on applique une polarisation négative élevée au substrat (> 100 eV).
- une nouvelle zone apparaît avec des revêtements denses et à grains fins, typiques des structures obtenues par HIPIMS ($10 < E^* < 100$ eV et $0,3 < T^* < 0,5$).

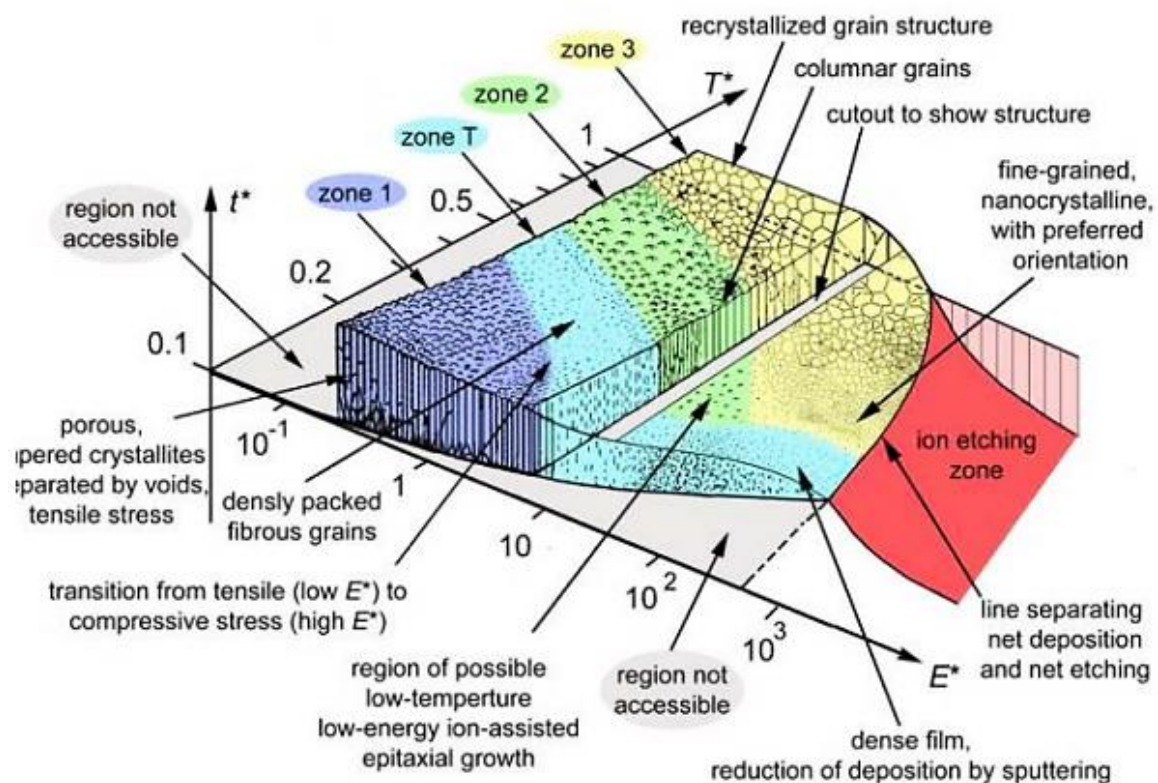


Fig.I.10: Diagramme de structure de zones généralisé et applicable à des conditions de dépôt énergétique [37].

I.4 Propriétés mécaniques des revêtements :

La dureté des revêtements est la propriété mécanique la plus importante vis-à-vis la résistance à l'usure. Mais souvent, ces revêtements sont considérés à fonctionner à des températures élevées, et la température de contact dans une opération de coupe typique peut atteindre jusqu'à 900 °C [39]. Par conséquent, la dureté de ces revêtements à température ambiante peut ne pas être conservée à des températures élevées. Un nouveau mécanisme de déformation tel que le glissement des joints de grains peut se déclencher à des températures élevées, ce qui définit l'exigence supplémentaire appelée dureté à chaud ou dureté à haute température. S'il y a un défaut ou une fissure, la fissure ne doit pas propager dans le revêtement à des vitesses imprévisibles pour assurer une durabilité raisonnable du revêtement, d'où la nécessité d'une bonne ténacité, K_{Ic} . Un facteur supplémentaire propre aux revêtements durs obtenus par la technique PVD est la présence des contraintes résiduelles élevée liées à la croissance des revêtements. Des contraintes résiduelles de compression d'environ 2 à 5 GPa sont rapportées dans les revêtements PVD et ces contraintes sont bénéfiques pour les propriétés mécaniques à température ambiante. [40,41]

I.4.1 La dureté :

La définition conventionnelle de la dureté est la résistance à la déformation plastique [42], mais cette définition peut ne pas être applicable à un revêtement dur, lorsque la dureté est mesurée par une technique de nanoindentation. Presque tous les revêtements super durs ($H > 40$ GPa) ont également un module élastique relativement élevé [43-45]. La dureté des revêtements est une mesure de la résistance à la déformation élastique et plastique en même temps [46]. La dureté du revêtement peut être améliorée soit en augmentant leur module d'élasticité, soit en limitant l'écoulement plastique. Cette suggestion explique également les tendances similaires entre la dureté et le module d'élasticité des mesures de nanoindentation sur ces revêtements [47].

Pour un matériau monocristallin, le module d'élasticité est lié principalement à la structure électronique et la nature de la liaison. Cependant, pour un matériau polycristallin, le module d'élasticité est influencé par les interfaces, en particulier, les joints de grains contribuent à diminuer le module d'élasticité. La déformation plastique d'un matériau est largement liée aux mouvements des dislocations. Le mouvement de dislocation peut être limité en architecturant soigneusement les interfaces et la composition du revêtement [46].

I.4.2 Dureté à haute température

La dureté à chaud est la résistance d'un matériau à la déformation à haute températures. Une température élevée augmente la plasticité de la plupart des matériaux parce que le mouvement des dislocations est activé thermiquement et leur déplacement devient plus facile. De même des mécanismes de déformation par fluage peuvent devenir opérationnels au-dessus de la température homologue T_h (T/T_f) de 0,4-0,5 [48].

La dureté à haute température montre une diminution significative du revêtement TiN en raison de la relaxation des contraintes résiduelles et la croissance d'une microstructure colonnaire. La dureté du TiN passe de 23 GPa à température ambiante à 10 GPa à 800 °C et à 5 GPa à 1000 °C [49].

La dureté du revêtement Ti-Al-N est supérieure à celle du TiN jusqu'à 800 °C, mais il perd son avantage à 1000 °C. Cependant, la déformation de ces revêtements à des températures élevées n'a jamais été étudiée de manière adéquate. Dans une opération de découpage, la température peut atteindre 900 °C. Cette température peut être suffisamment élevée pour déclencher des mécanismes de déformation dominés par les joints du grain [49].

I.4.3 La ténacité

La ténacité est la capacité d'un matériau à résister à la l'initiation et à la propagation des fissures. L'amélioration de la ténacité à la rupture sans sacrifier la dureté est un besoin évident pour rendre les revêtements plus efficaces pour gérer les demandes croissantes de contraintes mécaniques et thermiques. Le programme de développement du revêtement sur le front de ténacité été relativement lent, une des raisons peut-être étant la difficulté d'obtenir une ténacité fiable du revêtement de quelques microns d'épaisseur. La ténacité (K_{IC}) des revêtements durs tels que TiN et CrN ont été rapportés entre 1,2 et 3,3 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ [50,51] respectivement.

La ténacité est améliorée en ajustant la composition chimique du revêtement pour avoir une structure favorable. Des études de recherche suggèrent que la résistance à la rupture du TiN peut être améliorée en ajoutant du Ta, Mo et W [52] sans perte significative de sa dureté. De même, la résistance à la rupture des revêtements en CrN peut être améliorée en ajoutant du V, Nb, Ta, Mo et W au system CrN [53].

Une autre méthode pour améliorer la ténacité des revêtements et l'insertion d'une phase ductile dans le revêtement dur, pour détendre le champ de contrainte à proximité de la pointe de la fissure. Il a été démontré que l'ajout de Ni au revêtement nano-composite TiN/a-SiNx a

fait passer le K_{IC} de 1,15 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ à 2,6 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$, mais avec une baisse significative de la dureté [54]. L'intensité de la contrainte au fond de la fissure peut être réduite jusqu'à 50% [55] en déviant sa direction de propagation. Cette déviation des fissures est due à l'existence d'un plan faible. Les multicouches offrent une déviation des fissurations à l'interface. Dans le cas de revêtements monolithiques, les joints de grains peuvent provoquer une telle déviation des fissures. La réduction de la taille du grain rend la propagation des fissures plus difficile, l'affinement du grain améliore la ténacité des revêtements. Les calculs théoriques montrent que la résistance maximale à la rupture est atteinte lorsque la taille du grain est d'environ 100 nm pour les matériaux céramiques massifs [56]. L'intensité des contraintes au niveau de la tête de fissure est réduite aussi par la dilatation volumique autour de la fissure causée par la transformation de la phase instable qui constitue le revêtement [57].

I.4.4 Oxydation à haute température

L'oxydation à haute température ne concerne pas seulement les applications dans des environnements chauds, mais également dans les opérations de découpage et d'usinage, où des températures à 800 °C peuvent être atteintes aux points de contact outil/pièce, en raison du frottement élevé. Des efforts ont été fournis pour améliorer le comportement à l'oxydation à haute température des revêtements. Le TiN, par exemple, s'oxyde gravement à des températures supérieures à 500 °C. Le concept d'ajouter des éléments résistants à l'oxydation tels que Al, Zr et Cr pendant le processus de dépôt ont conduit au développement de plusieurs nouveaux matériaux monophasés dérivés du TiN comme le TiAlN [58], et CrZrN [59]. Dans TiAlN, disponible sur le marché industriel depuis les années 90, l'introduction d'aluminium dans TiN a augmenté la résistance à l'oxydation d'environ 550 °C à 800 °C et en plus une dureté accrue est observée [58]. L'amélioration de la résistance à l'oxydation est une conséquence de la formation d'une couche protectrice riche en aluminium d' Al_2O_3 sur la surface [60,61]

I.4.5 Friction et usure

Le comportement tribologique d'un revêtement peut être influencé en ajoutant différents éléments au revêtement; toutefois, une prédiction de l'influence des éléments ajoutés n'est pas possible. Le comportement réel d'un revêtement dans une application bien déterminée doit être évalué par la réalisation d'essais sur le terrain. Dans un système tribologique de nombreuses propriétés et paramètres (l'environnement, les conditions de test) interagissent les uns avec les autres de manière non linéaire et localement différente, ce qui empêche une

prédiction théorique du comportement tribologique réel d'un revêtement à partir de sa composition. Cependant, le comportement tribologique du revêtement pourrait être prédit dans une certaine mesure par sa dureté pour l'usure abrasive et par E/H pour l'usure adhésive. Alors que les revêtements durs classiques tels que TiN, TiAlN, TiC, TiCN ont des coefficients de frottement de 0,5-0,8 contre l'acier [62-64], le DLC amorphe présente de faibles coefficients de frottement entre 0,05 et 0,2 contre la plupart des matériaux à l'exception de certains polymères. Ces propriétés sont les principales raisons de son application comme revêtement à faible friction.

I.5 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le dépôt physique en phase vapeur est un procédé de dépôt atomique, dans lequel le matériau est vaporisé à partir d'une source solide sous forme d'atomes ou de molécules, transporté sous forme de vapeur à travers un environnement gazeux (ou plasma) à basse pression jusqu'au substrat où il se condense pour former un revêtement (**Fig.I.11**). En général, les procédés PVD sont utilisés pour déposer des films dont l'épaisseur est comprise entre quelques nanomètres et plusieurs microns. La technique PVD peut être divisée en trois groupes principaux : PVD par évaporation thermique, PVD par pulvérisation cathodique et PVD par implantation ionique [65].

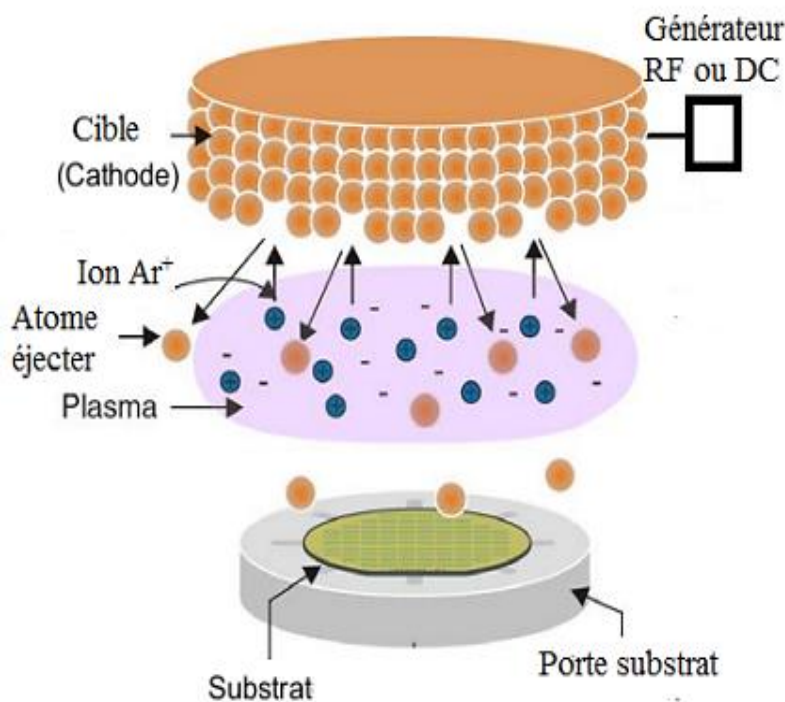


Fig.I.11 : Phénomène de pulvérisation cathodique (Sputtering) [38]

Dans le processus *d'évaporation thermique*, le matériau source est chauffé jusqu'à ce que sa température dépasse la température de fusion du matériau constitutif. Le chauffage est effectué par plusieurs techniques : par résistance, rayonnement, induction, faisceau d'électrons ou faisceau laser. A une température donnée le matériau s'évapore pour tendre à atteindre sa pression de vapeur saturante. Cette vapeur se condense sur la surface du substrat à recouvrir ainsi que sur les parois de la chambre. Un des avantages de cette technique est la vitesse de dépôt élevée, en général supérieure à celle obtenue avec les autres procédés de pulvérisation (Fig.I.12) [6]. Par contre, ce procédé possède certains inconvénients. Les revêtements sont moins denses et l'adhérence au substrat est relativement faible. De plus, le dépôt des alliages est assez difficile; Cela nécessite souvent l'utilisation de sources multiples d'évaporation [66]. Ainsi, les matériaux dont la température de fusion est élevée sont difficiles à s'évaporer.

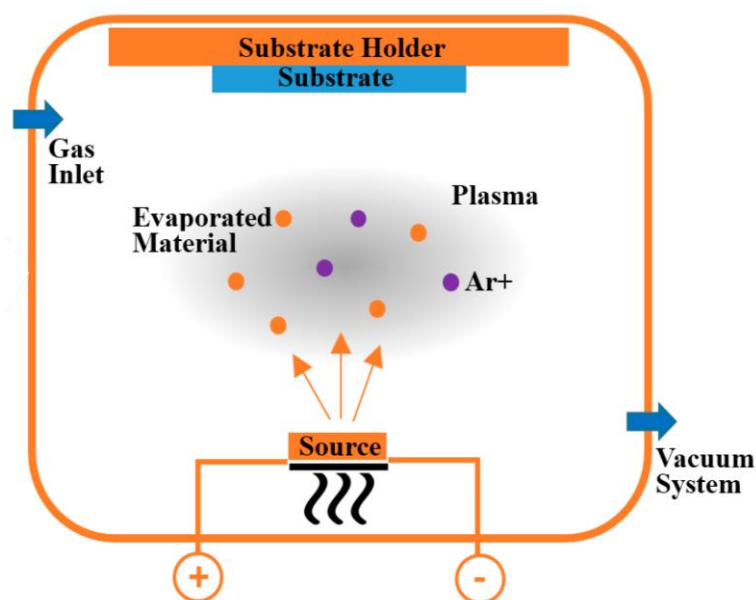


Fig.I.12 : Principe du processus d'évaporation thermique [6].

L'implantation ionique (*Ion Plating*) fait partie de la famille des procédés PEPVD (Plasma Enhanced Physical Vapor Deposition). L'évaporation du matériau de revêtement dans ce processus est similaire à celle du procédé d'évaporation thermique. Le matériau est dans un premier temps pulvérisé ou évaporé puis les vapeurs ou particules arrachées de la source sont ionisées dans un plasma et viennent se condenser sur le substrat [12]. Cette technique entraîne une bonne adhérence du revêtement et une faible teneur en impuretés grâce à un nettoyage ionique du substrat, elle entraîne également des contraintes résiduelles dans le revêtement. D'autre part, elle induit une diminution de la vitesse de dépôt puisqu'une partie du

film déposé est ré-pulvérisée, et provoque un échauffement considérable du substrat en raison du bombardement ionique du gaz intense [6].

I.5.1 Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique consiste à bombarder une cible avec des ions afin que les espèces éjectées de cette cible déposent sur un substrat. La cible qui est placée en position cathode attire les ions positifs produits dans un plasma à pression réduite. Par exemple, les films de TiC et de TiN, un mélange de gaz d'argon, d'azote et/ou méthane ; est utilisé pour pouvoir les élaborés. La particularité la plus importante de cette technique est son universalité. Puisque le matériau à déposer devient un vapeur suite à un processus, on peut déposer presque tous les matériaux inorganiques.

Plusieurs paramètres influent sur la vitesse de dépôt comme la masse atomique du matériau (des ions incidents ou celle de la cible), la nature des liaisons atomiques entre les atomes constituant la cible, ou bien encore de l'énergie des ions incidents. Ainsi, la température du substrat dépend principalement de la vitesse de dépôt donc de la densité du plasma. Les particules émises par la cible sont en générale neutres. Environ 10% des espèces pulvérisées sont des électrons secondaires, ce qui contribue à maintenir la décharge luminescente et chauffer le substrat [67].

Les paramètres de dépôt de couches minces par pulvérisation sont :

- Les pressions résiduelles et de travail de l'enceinte,
- La composition des gaz utilisés,
- La puissance appliquée sur la cible,
- La tension de polarisation appliquée sur le porte-substrats,
- La densité de courant,
- La présence ou non de champs magnétiques.

Les cibles a pulvérisées peuvent être alimentées par un courant continu (DC) ou un courant alternatif (AC), selon la conductivité de la cible. En effet, la pulvérisation des isolants nécessite des tensions alternatives pour éviter la charge de la cible. À cet effet, des signaux dans la gamme des radiofréquences (RF) sont normalement utilisés. La pulvérisation DC pulsée s'effectue à un intervalle de fréquences plus bas (1-500 kHz), c'est la gamme des fréquences moyennes (MF). La fréquence nécessaire pour générer des plasmas RF est de 13,56 MHz [68].

Le principal avantage de la pulvérisation cathodique par rapport à l'évaporation thermique est l'énergie cinétique plus élevée des espèces vaporisées [69]. Cela peut entraîner une densité élevée des dépôts ; puisque les atomes condensés sur la surface ont une énergie plus élevée pour se diffusés dans la surface du matériau. De plus, l'absence des défauts de croissance (par exemple, les macroparticules) et la capacité de dimensionner les sources de pulvérisation (cathodes) rendent la pulvérisation cathodique une technique appropriée pour un large éventail d'applications industrielles; cela comprend les revêtements automobiles, les outils de coupe et la fabrication de composants microélectroniques. C'est pourquoi la popularité de cette technique de dépôt ne cesse d'augmenter [70].

I.5.1.1 La pulvérisation cathodique diode en courant continu

Le dispositif de la pulvérisation cathodique diode est représenté sur la **Figure I.13**. Ce dispositif consiste d'une chambre à vide où une pression résiduelle inférieure à 10^{-3} torrs peut être atteinte, dans laquelle deux électrodes, cathode et anode, sont installées. La cathode, sur laquelle le matériau à pulvériser est fixé (la cible), est reliée au pôle négatif d'un générateur de tension. L'anode, sur laquelle se trouve le substrat, est reliée à la terre. Ce qui produit une décharge électrique dans le gaz et des ions à grande énergie cinétique nécessaires à la pulvérisation. Pour la pulvérisation cathodique diode DC, la tension d'attraction des ions est continue ce qui limite la pulvérisation des matériaux isolants.

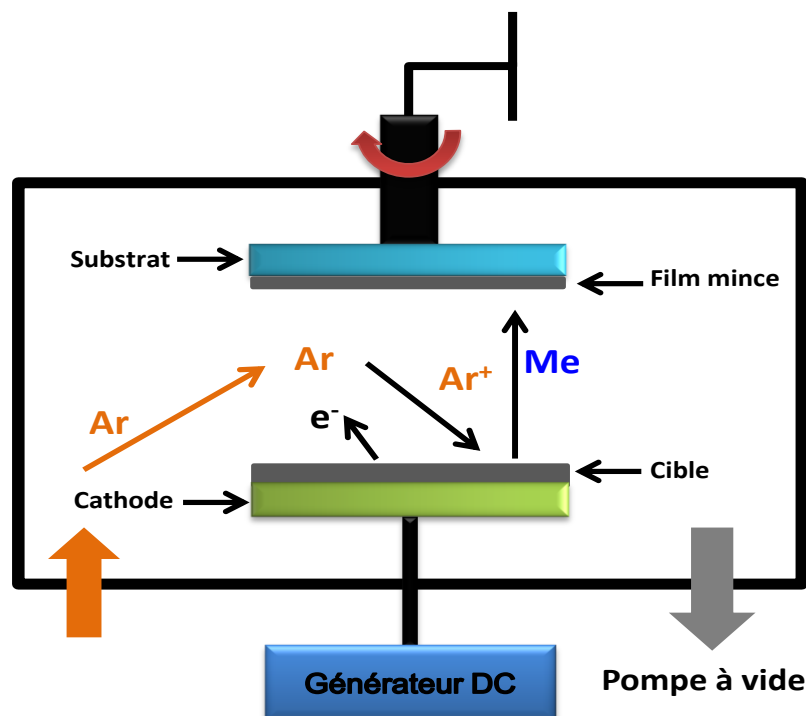


Fig.I.13 : Schéma de la pulvérisation cathodique diode en courant continu [68].

I.5.1.2 La pulvérisation cathodique haute fréquence

Dans le processus précédant, la pulvérisation des matériaux non conducteurs, qui ne permettent pas l'écoulement des charges ioniques, est impossible. Pour éviter ce problème, on utilise une tension alternative. Pendant l'alternance négative, les ions vont pulvériser la cible et pendant l'alternance positive, les électrons vont neutraliser les charges positives accumulées sur la cible (**Fig.I.14**).

A haute fréquence (généralement 13,6 MHz), les ions avec une faible mobilité ne voient que les potentiels continus (tension d'auto-polarisation) tandis que les électrons beaucoup plus mobiles suivent les alternances du potentiel RF d'une électrode à l'autre. Lorsqu'une tension RF est appliquée à la cathode, une tension d'auto-polarisation négative se crée à la surface de la cible grâce à la différence de mobilité entre les électrons et les ions. Les électrons du plasma RF ont une grande énergie et ils augmentent le taux d'ionisation. Ainsi, de plus le fait de permettre de pulvériser des matériaux isolants, la pulvérisation RF améliore légèrement la vitesse de dépôt et permet de travailler à plus faible pression par rapport à la pulvérisation DC. Généralement le procédé diode RF fonctionne entre 66.7 et 0.13 Pa et la fréquence utilisée est 13.56 ou 27.12 MHz [68].

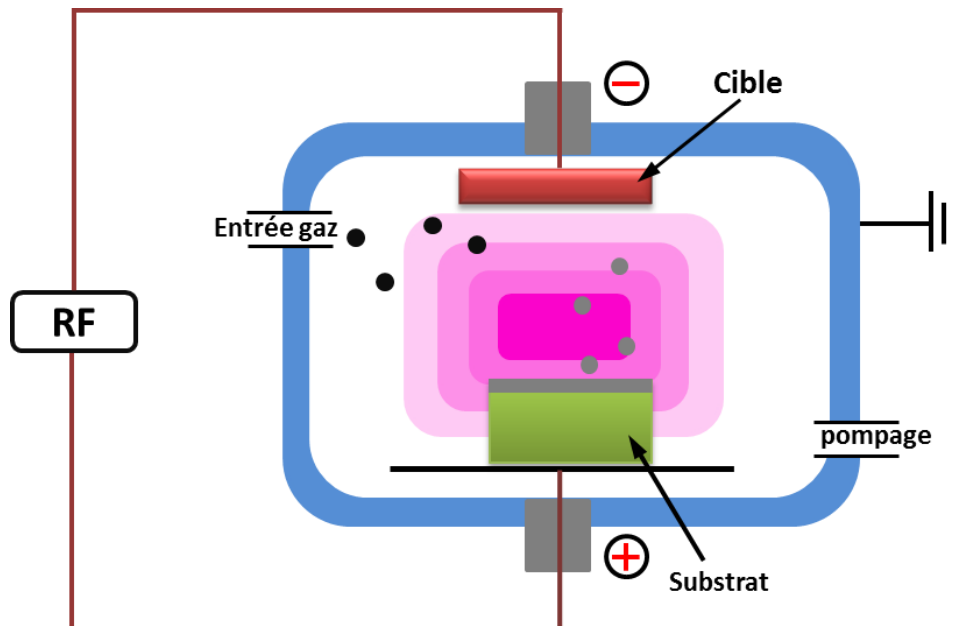


Fig.I.14 : Principe de la pulvérisation cathodique RF. [68]

I.5.1.3 Pulvérisation magnétron

Dans le processus de pulvérisation classique, la cible (cathode) est bombardée par des ions énergétiques générés dans le plasma. Ce processus de bombardement provoque l'arrachement (la pulvérisation) des atomes de la cible, qui peuvent ensuite se condenser sur un substrat sous forme d'un film mince [72]. Des électrons secondaires sont également émis par la surface de la cible à la suite du bombardement ionique, et ces électrons jouent un rôle important dans le maintien du plasma. Le processus de la pulvérisation cathodique est connu depuis de nombreuses années et de nombreux matériaux ont été déposés avec succès grâce à cette technique. Cependant, le processus est limité par ces faibles vitesses de dépôt, les faibles rendements d'ionisation dans le plasma et les effets élevés de chauffage du substrat. Ces limites ont été surmontées par le développement de la pulvérisation magnétron à la première fois par John Chapin En 1974 [72].

La cathode magnétron est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation classique qui permet notamment de s'affranchir du filament chaud de W. Ce perfectionnement résulte de la combinaison d'un champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique créé par la cathode, c'est-à-dire parallèle à la cible [73].

Un exemple schématique d'un dispositif de pulvérisation magnétron est représenté sur la **Figure I.15**. La cible est fixée sur un support le plus souvent en cuivre. Ce support a deux rôles, premièrement il permet de polariser la cible, deuxièmement il assure le refroidissement de la cible et du système magnétron. Le circuit magnétique est composé de deux aimants concentriques séparés par un espace et positionnés avec des polarités inverses (**Fig.I.15. b**). Cette configuration permet la fermeture des lignes de champ magnétique au-dessus de la surface de la cible et est dite « équilibrée » lorsque les deux aimants possèdent la même valeur de champ rémanent. En fin, les aimants sont placés sur un support en acier doux permettant de fermer les lignes de champ magnétique dans la partie inférieure du dispositif [74].

Si les dépôts des couches minces sont réalisés sous une pression élevée, l'énergie cinétique des espèces pulvérisées candidates à l'adsorption est relativement faible et peut conduire à l'obtention de dépôts poreux. Plusieurs moyens sont possibles pour densifier le dépôt. Il est généralement possible de chauffer le substrat pour augmenter la mobilité des adatoms ou polarisé négativement l'échantillon afin d'accélérer les ions positifs du plasma. L'apport d'énergie thermique a un bon impacte sur la cristallinité de la couche déposée [74].

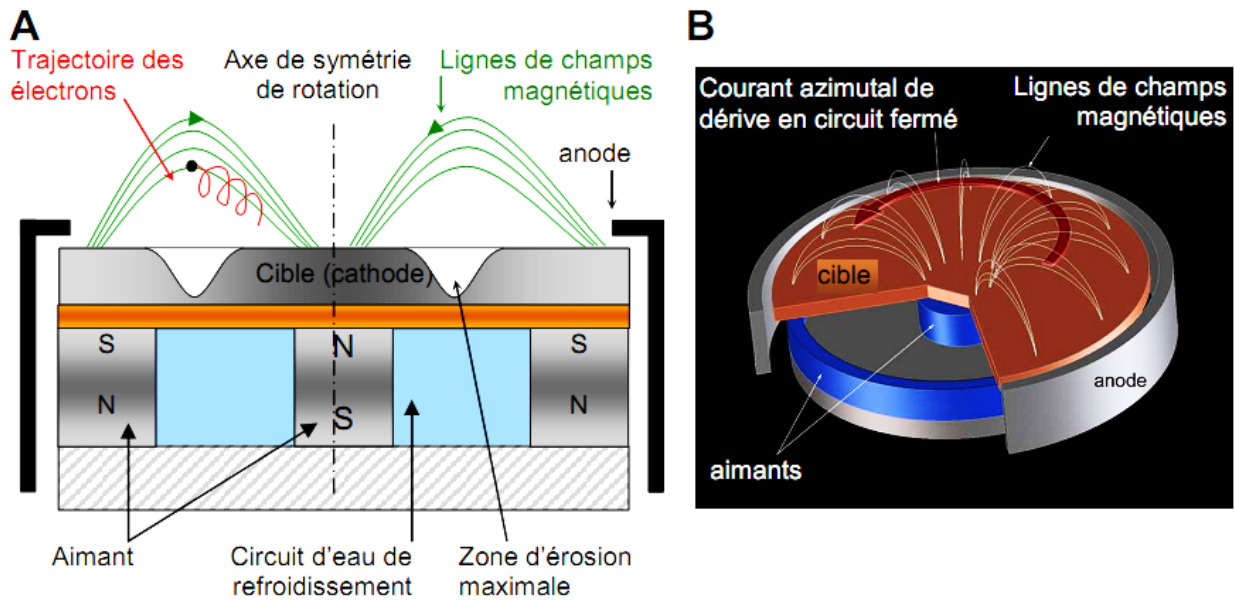


Fig.I.15 : Schéma d'un dispositif de pulvérisation magnétron circulaire, vue en coupe (A) et en perspective (B), d'après [74]

Le champ magnétique est créé soit par des bobines électromagnétiques, soit par des aimants permanents, soit par les deux en même temps (mixte). Une zone, appelée zone d'érosion définie par une pulvérisation intense, en plus du champ électrique \vec{E} appliqué perpendiculaire à la surface de la cible pour créer le plasma il y a le champ magnétique \vec{B} qui est strictement parallèles à la surface. Les électrons sont soumis à la force de Lorentz :

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})$$

Où q et \vec{v} représentent la charge et la vitesse de l'électron. Alors l'effet de champ magnétique est illustré dans cette expression :

- Si \vec{E} et \vec{B} sont parallèles, les électrons sont soumis au champ électrique seulement.
- Si \vec{E} et \vec{B} sont perpendiculaires, la trajectoire est circulaire.
- Si \vec{E} et \vec{B} ne sont pas strictement perpendiculaires, la trajectoire est hélicoïdale et les électrons s'enroulent autour de la direction des lignes de champ magnétique \vec{B} .

De façon générale, l'action du champ magnétique prolonge le temps de résidence des électrons dans le plasma, augmentant ainsi la probabilité d'ionisation dans le gaz [68].

I.5.1.3.1 Types d'excitations électroniques pour la pulvérisation magnétron

- Pour sa simplicité, l'excitation en courant continu (Direct Current, DC) était la première à être utilisée et elle reste toujours largement utilisée puisqu'elle permet généralement d'aboutir à des vitesses de dépôt relativement élevées. Mais l'inconvénient de cette technique est sa limitation uniquement à la pulvérisation de matériaux conducteurs [67].
- Comme discuté ci-dessus, pour permettre le dépôt de matériaux diélectriques, il a été proposé d'utiliser une excitation électrique sinusoïdale de haute fréquence. De cette façon les charges positives n'ont pas le temps pour s'accumuler à la surface de la cible, ceci permet d'éviter l'écrantage du potentiel de la cathode. Cette méthode permet d'avoir un plasma continu dans le temps. La gamme de fréquence d'excitation dans cette technique varie entre 1 MHz et 60 MHz, ce mode d'excitation est dit: excitation radio fréquence (RF). Si le principal intérêt de ce type d'excitation est de permettre de pulvériser des matériaux isolants (céramiques voire polymères [75]), elle est associée à des vitesses de dépôt relativement inférieures à celles obtenues en pulvérisation DC (à puissance moyenne équivalente) [74].
- L'excitation moyenne fréquence ou DC pulsé a été proposée pour dépasser les difficultés liées à l'initiation d'arcs observés en pulvérisation réactive à courant continu [76]. Le principe de cette technique est d'alterner les périodes de pulvérisation et de neutralisation des charges positives accumulées à la surface de la cible. Le processus de neutralisation est contrôlé par les électrons de la décharge. Grâce à leur grande mobilité (faible masse), il suffit d'appliquer une tension positive faible ou d'arrêter la décharge pendant des intervalles de temps très courts (quelques microsecondes) pour que la totalité des charges soient neutralisées. La fréquence de ces impulsions est de l'ordre de 100 kHz [74].

La pulvérisation magnétron peut être effectuée en utilisant une seule ou plusieurs cathodes/cibles installées dans la chambre. Ainsi, un système magnétron composé de deux cibles (par exemple une cible de titane et une cible de chrome) permet de réaliser facilement des revêtements multicouches (TiN/CrN) et est appelé « dual magnétron ». Aujourd'hui, les techniques de pulvérisation magnétron à plusieurs cathodes permettent également de déposer des super-réseaux caractérisés par des périodes

de couches très faibles (de l'ordre de 2 à 5 nm) [77]. Cette technique est caractérisée par de très nombreux avantages décrits dans la littérature [73,78] parmi lesquels on peut citer:

- La bonne reproductibilité des dépôts, ce qui explique sa grande utilisation dans le secteur industriel,
- L'obtention de dépôts très uniformes et homogènes (aspect et adhérence), car cette technique évite la formation des gouttelettes à l'intérieur du dépôt,
- La possibilité de déposer des revêtements stœchiométrique avec des rapports atomiques voisins de ceux de la cible.

I.5.2 Le rendement de pulvérisation

Le rendement de pulvérisation d'une espèce atomique présente dans un composé diffère de celui du solide pur et les énergies de liaison tout comme la masse atomique mises en jeu est différentes. N'étant pas le même pour chaque constituant, certains vont être pulvérisés plus rapidement que d'autres, menant à un enrichissement de ce composant lors du dépôt. Dans le cas de la pulvérisation d'oxydes, la couche superficielle devient déficiente en oxygène, d'où l'intérêt de travailler en atmosphère réactive pour conserver la stœchiométrie du composé à pulvériser. Pour faire face à cet inconvénient, nous réalisons une pré-pulvérisation en laissant le cache devant la cible, pour que le matériau ne se dépose pas sur le substrat. C'est durant cette étape, que la surface de la cible va s'appauvrir en l'espèce préférentiellement pulvérisée, ce qui permet d'atteindre la composition d'équilibre dans le plasma au bout d'un certain temps grâce aux effets combinés du rendement de pulvérisation et de la concentration des espèces de surface. Cette pré-pulvérisation permet aussi un nettoyage de la surface de la cible [71].

I.6 Facteurs de croissance des films minces

I.6.1 L'importance de la mobilité des adatoms sur la surface

La croissance du film atomique se produit à la suite de la condensation d'atomes mobiles sur une surface, ces atomes sont appelés «adatoms» [79]. Dans la pulvérisation assistée par plasma, et dans les processus PVD en général, La considération la plus importante est la mobilité surfacique des adatoms. Invariablement, tous les autres facteurs de croissance affecteront la mobilité surfacique des adatoms, même si certains le feront indirectement.

Pour clarifier, tous les atomes qui arrivent à la surface du substrat ne deviendront pas des adatoms (ou ne resteront pas à la surface). Les atomes peuvent être soit réfléchis immédiatement, soit ré-évaporés après un certain temps, ou se condensent et commencent à

former un film. Le rapport des atomes qui se condensent à la surface au nombre total d'atomes en collision est appelé coefficient d'adhérence [79]. En outre, une fois qu'un film a été déposé sur la surface initiale, il existe également la possibilité que le film lui-même soit re-pulvérisé abaissant effectivement le coefficient d'adhérence.

Un coefficient d'adhérence de l'ordre de l'unité signifie que chaque particule qui entre en contact avec le substrat adhère immédiatement. Un coefficient d'adhérence inférieur à l'unité implique que les adatoms ont plus d'énergie et donc un certain degré de mobilité sur la surface avant qu'ils se condensent ou soient enlevés de la surface. La mobilité d'un atome sur une surface dépend de son énergie, des interactions atome-surface (liaison chimique) et de la température de la surface [80].

La raison pour laquelle certaines orientations cristallographiques connaissent une croissance préférée est que la mobilité de surface des adatoms varie en fonction des différentes énergies libres par les surfaces de différents plans cristallins. Par exemple, dans la structure CFC Le plan (111) a une énergie de surface faible qui permet aux adatoms de se déplacer plus facilement et permet ainsi aux adatoms d'atteindre plus facilement leurs positions atomiques finales dans le réseau. Cela permet à cette orientation de se développer plus rapidement que d'autres orientations. Au fur et à mesure que l'énergie des adatoms augmente, cet effet devient proportionnellement moins important et d'autres orientations vont se développer plus facilement [80].

I.6.2 Angle d'incidence, géométrie du système et surface du substrat

L'angle d'incidence des atomes pulvérisés dépend de la géométrie du système, Cela dépend essentiellement de la position de la source de pulvérisation (Cibles) par rapport à l'emplacement du substrat, mais peut également dépendre de la position du porte substrat et s'il y a ou non d'un objet entre le substrat et la source de pulvérisation [79]. L'existence de tels objets bloque une partie ou la totalité des atomes pulvérisés d'atteindre la surface du substrat.

Lorsque les caractéristiques de surface du substrat ou le film en croissance font de l'ombre à d'autres parties de la surface au flux atomique entrant, un ombrage atomique se produit. Ceci influe directement sur la qualité du film en croissance, car les hauts points sur la surface reçoivent plus d'atomes pulvérisés que les vallées. Les films qui sont déposés sur des surfaces lisses ont des bonnes propriétés que les films déposés sur une surface rugueuse [81]. En effet, plus l'angle d'incidence du flux atomique est normal, plus la densité du film est

élevée. Si la surface du substrat n'est pas homogène, cela affectera également la reproductibilité de la croissance du film. Ainsi, la chimie, la morphologie et les propriétés mécaniques de la surface du substrat peuvent être des facteurs importants pour la croissance du film, et peuvent être modifiée pour obtenir les propriétés de surface souhaitées. Certains effets physiques dus à un flux non uniforme arrivant à la surface peuvent être réduit en utilisant des échantillons plus petits et/ou faire tourner les substrats pour obtenir une distribution atomique uniforme sur toute la surface du substrat [80].

I.6.3 Pression des gaz

Généralement, la pulvérisation se produit en deux modes en ce qui concerne la pression. Ces modes sont généralement appelés plasmas basse pression (pression est inférieure à 5 mTorr) et des plasmas haute pression (pression supérieure à 5 mTorr mais généralement moins de 50 mTorr). Dans un environnement de gaz à basse pression, les particules pulvérisées sont transportées de la cible au substrat sans collision [80]. Par conséquent, les particules pulvérisées auront une gamme d'énergie plus constante proportionnelle à l'apport d'énergie dans la surface de la cible. À des pressions plus élevées, les ions subissent des collisions physiques et des échanges de charges, il y a donc un spectre d'énergies des ions et des neutres qui bombardent la surface de la cible [79]. Cela conduit à son tour à un spectre d'énergies dans les particules pulvérisées à partir de la cible et un flux moins uniforme. Il est important de noter que la pression est généralement maintenue en dessous de 50 mTorr pour éviter la formation de la phase gazeuse avant que les particules atteignent la surface du substrat. Cet effet sera plus perceptible à des pressions plus élevées et/ou à des grandes distances entre le substrat et la cible, et auront un effet néfaste sur qualité du film [79].

I.6.4 Disponibilité du gaz réactif

En dépôt réactif, le matériau à déposer doit réagir rapidement ou il sera enterré. Par conséquent, la vitesse de réaction est une considération importante. La vitesse de réaction est déterminée par la réactivité des espèces, leur disponibilité et la température du substrat. La disponibilité du gaz dépend de plusieurs facteurs, bien sûr ; cela comprend la quantité réelle de gaz introduite dans la chambre, mais elle dépend également de la géométrie du système et du système de pompage [79].

Le dépôt réactif et le pompage associé peuvent être un processus compliqué:

- Le gaz réactif peut réagir avec les particules métalliques pulvérisées pour former le matériau composé avant sa déposition sur le substrat;
- Le gaz réactif peut réagir avec le métal déjà déposé sur le substrat pour former le matériau composé;
- Le métal pur peut également être enterré avant de réagir avec le gaz (provoquant la formation d'un film sous-stoechiométriques ou même des couches de métal pur), qui est une conséquence de réactivité ou disponibilité insuffisante du gaz;
- Un matériau composé peut se former sur la surface de la cible et peut être re-pulvérisé;
- Le matériau pulvérisé peut ne pas recouvrir uniformément le substrat.

I.6.5 Température du substrat et autres considérations

La température du substrat est probablement le paramètre le plus important dans la croissance des couches minces. À des températures suffisamment élevées, la diffusion des éléments devient plus facile et plus rapide. L'augmentation de la température du substrat augmentera la mobilité des atomes et des molécules sur la surface; ceci influe fortement la vitesse de croissance du film mince.

Le bombardement du film en croissance par une espèce gazeuse peut entraîner l'incorporation de molécules gazeuse dans le film puisque la surface est continuellement enfouie sous un nouveau matériau de film [80]. Un substrat chauffé absorbe ces molécules avant qu'ils ne soient recouverts. Une température du substrat de 400 °C devrait être suffisante pour éviter l'incorporation d'Argon dans le film en croissance. Ainsi, maintenir une énergie de bombardement constante (250 eV) empêchera la pénétration physique des ions d'argon dans le film [79].

I.6.6 Polarisation du substrat

La polarisation (continue ou radio fréquence RF) du porte substrat est un paramètre très important puisqu'il permet de contrôler l'énergie des ions bombardant l'échantillon indépendamment des autres paramètres. Ceci permet de réaliser des dépôts très denses avec de bonnes propriétés mécaniques en termes d'adhésion. Couplée avec la température, la polarisation du substrat (le bias) permet d'influencer la structure du film en croissance, ce qui contribue à la bonne adhérence en jouant sur le couple : flux de matière incident et mobilité

des atomes en surface du substrat. La polarisation substrat permet aussi le nettoyage ionique par bombardement des surfaces à revêtir avant de commencer le dépôt des couches minces [82].

I.7 Etat de l'art des revêtements autolubrifiants:

Au cours des dernières décennies, le développement de revêtements pour des applications mécaniques a été concentré dans des solutions qui pourraient assurer simultanément les spécifications requises pour une durée de vie plus longue et une productivité accrue, une dureté et une bonne ténacité, associées à une résistance thermique élevée, qui devrait assurer l'excellent comportement tribologique souhaitée à des températures élevées. La première génération de revêtements durs était concentrée dans des carbures, des nitrures et des oxydes (par exemple : TiN, WN, TiC, AlN, WC, Al₂O₃) [83-85]. Les générations suivantes comprenaient des composés mixtes, tels que TiCN, WCN, (Ti,Al)N, TiSiN, ...etc [86-90] et les structures multicouches et multiphases (TiN/NbN, TiN/AlN, TiN/W, WN/Ti, TiSiN, TiBN) [89-93]. Enfin, des revêtements super durs ont été développés comme par exemple, c-BN, c-B₄C, ...etc [94,95]. Dans tous ces cas, l'augmentation de la durée de vie et le rendement des composants revêtus a été achevée avec succès.

Le processus de développement de revêtements durs à base de nitrures de métaux de transition a commencé avec des nitrures simples, tels que TiN et CrN, qui ont été largement utilisés comme revêtements protecteurs [96-99]. Cependant, la nécessité d'utiliser ces revêtements dans des environnements plus sévères et exigeants (en particulier, dans des applications à haute température) a conduit à les alliés/dopés avec des éléments chimiques afin d'améliorer leur comportement thermique [100,101]. Le plus connu d'entre eux est le TiAlN, qui a une bonne résistance mécanique et une résistance à l'oxydation plus élevées que le TiN [102,103]. Généralement, l'utilisation d'un rapport Al / Ti très élevé donne lieu à une amélioration significative de la résistance à l'oxydation à haute température [104,105]. Dans le même but, l'amélioration de la résistance à l'oxydation, l'ajout de Cr au film de TiN a également été largement étudié [101,106,107]. Par conséquent, le développement des systèmes quaternaires (TiAlCrN, TiAlSiN, CrAlSiN) et même supérieurs (TiAlCrSiN) a été obtenu par l'incorporation d'autres éléments comme Si, B, Cr, Al [108-110].

Actuellement, lors des opérations d'usinage (découpage, fraisage,...etc), des lubrifiants liquides sont ajoutés pour éviter l'adhérence et l'augmentation de la température entre l'outil et le matériau à usiner. En service, la majorité du lubrifiant liquide est volatilisé, en raison des

températures élevées, favorisant l'accélération de l'usure, et par conséquent, la durée de vie de l'outil est diminuée. Ainsi, ces lubrifiants sont également sujets à des préoccupations environnementales (problèmes de pollution). Une alternative possible, si aucun lubrifiant durable n'est disponible ou si la complexité de l'opération d'usinage empêche l'utilisation de lubrifiants liquides, pourrait être l'utilisation des lubrifiants solides ou les revêtements autolubrifiants. Une large gamme de revêtements autolubrifiants ont été développées au cours de ces dernières décennies et appliquées avec succès dans les différents processus d'usinage. Les revêtements autolubrifiants tels que WC/C, MoS₂, DLC, h-BN,...etc, ainsi que leur combinaison dans des structures nanocristallines ou multicouches ont été étudiés avec succès dans la littérature [111-113].

Cependant, une dégradation considérable de l'efficacité tribologique de ces revêtements à haute température a été signalée en raison de leur faible résistance à l'oxydation. Pour surmonter ce problème, de nouveaux concepts de lubrification ont été proposés. Les lubrifiants solides pour les applications à haute température peuvent être divisés en trois catégories [114,115]: (i) les métaux doux (par ex. Ag, Cu, Au, Pb et In); (ii) des fluorures (par exemple CaF₂, BaF₂ et CeF₃); et (iii) des oxydes métalliques (par exemple V₂O₅, Ag₂Mo₂O₇). Ces revêtements ont été développés en combinant les propriétés intrinsèques de certains revêtements binaires ou ternaires, résistants à l'oxydation, avec des éléments spécifiques afin d'obtenir les propriétés lubrifiantes. **Le tableau I.1** résume les températures atteintes, les mécanismes de lubrification ainsi que les avantages et les défis des lubrifiants solides utilisés à haute température [116].

Les lubrifiants solides se déforment plastiquement et forment des surfaces à faible résistance au cisaillement à hautes températures, caractéristiques responsables de l'effet lubrifiant. Parmi eux, une attention particulière a été accordée aux revêtements basés sur la formation d'oxydes lubrifiants, le vanadium étant l'élément préféré en prévision de la formation des phases Magnéli V_nO_{3n-1}. Ces phases ont été identifiées en tant que phases discrètes et stœchiométriques (composés définis) en 1957 par Årne Magnéli et son équipe [117]. Elles ont pour composition Me_nO_{3n-1} ou Me_nO_{3n-2}. La série peut être étendue à des compositions de TiO_{1.9-2.0} avec 16 ≤ n ≤ 40, mais les plans de cisaillement sont maintenant parallèles à (132) [118]. En générale, Ces revêtements ont montré des propriétés tribologiques intéressantes dans l'intervalle de température 500–700 °C [111,119-124].

Tableau I.1. Comparaison des mécanismes de lubrification, des températures, les avantages et les défis des lubrifiants solides [116]

Mécanisme d'adaptation	Température (dans l'air)	Matériaux	Avantages	Défis
Transition structurale avec formation de plan de base hexagonal	< 300 °C	- MoS ₂ , WS ₂ , graphite, DLC, a-CH avec des nitrures et carbures des métaux, MoS ₂ -Sb ₂ O ₃ -graphite,	- Frottement et usure le plus bas. - Faible coûts	- Oxydation à hautes températures
Diffusion des métaux doux à la surface de contact	300-500 °C	- Des oxydes et nitrures alliés aux Ag et Au (ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiN, CrN, TaN, Mo ₂ N, NbN	oxydation Stable	- une diffusion rapide vers la surface épuise les réservoirs des lubrifiants métalliques
Formation des oxydes lubrifiants à la surface du contact	500-1000 °C	- La phase magnéli: V ₂ O ₃ , Mo ₃ , TiO ₂ -WO ₃ , PbO, ZnO; - Double oxydes: Molybdates d'argent. Vanadates d'argent. Niobates d'argent Tantalates d'argent. - Formation des Silicates de verre : ScMoOS ₃ , CsWOS ₃	- Fournit du lubrifiant liquide, - Frottement très faible, - l'environnement fournit de l'oxygène, - L'auto-guérison des traces d'usure	- L'abrasion à faibles températures. - Extrusion du lubrifiant par contact

Diverses séries de revêtements riches en V ont été mises au point, comme les ternaires (V,Ti)N [125] et CrVN [125], multicouche AlN/VN [126] et quaternaire monocouche ou multicouche CrAlVN [127,128] et TiAlVN [121,129-131]. Une description détaillée de l'effet d'addition du V sur les propriétés mécaniques, tribologiques et résistance à l'oxydation de ces revêtements peuvent être trouvés dans une étude menée par Franz et.al [132]. En résumé, les conclusions les plus importantes de cette étude sont les suivantes : (i) les quantités relatives de V₂O₅ détectées à la surface oxydée des films riches en V réduisent considérablement la vitesse d'usure et le coefficient de frottement; (ii) une forte diffusion de V dégrade d'une manière significative la résistance à l'oxydation des revêtements; (iii) la diffusion externe du vanadium ne permet qu'une efficacité de courte durée de l'autolubrification grâce à la formation des oxydes de vanadium.

Le contrôle de la diffusion extérieure (vers la surface) du Vanadium est devenu l'un des défis majeurs pour atteindre une résistance à l'oxydation adéquate et des propriétés tribologiques appropriées sans perdre les propriétés originales des revêtements. Une des

propositions possibles pour résoudre ce problème est l'utilisation des systèmes de revêtements composés de deux phases, dans lesquels l'un agit comme une barrière de diffusion au vanadium. Parmi ces revêtements, TiSiN a été l'un des plus étudiés [133,134]. Selon les conditions de dépôt, ces revêtements consistent en: i) des cristaux de TiN nanométriques entourées d'une matrice amorphe Si-N [135-137], ou ii) une solution solide de substitution de Si dans une structure TiN [135,138,139]. Leur principal avantage par rapport aux revêtements ternaires précédents est les valeurs de dureté beaucoup plus élevées, entre 40 et 50 GPa, pour le même niveau de résistance à l'oxydation, en particulier si une structure nanocomposite est déposée [104], [135,140].

Si le Ti-Si-N est déposé sous forme de structure nanocomposite, la phase Si-N peut fonctionner comme une barrière anti-diffusion [141] et, par conséquent, si V est incorporé en solution solide dans le réseau cristallin de TiN, le contrôle de la libération du V est assuré par cette phase amorphe. En adaptant la nanostructure des films Ti-Si-N, c'est-à-dire en produisant des revêtements avec des couches Si-N de différentes épaisseurs, la diffusion du V peut être contrôlée ainsi que sa libération sous forme d'oxyde sur la surface du revêtement. Une autre méthode consiste à déposer une structure multicouche avec des couches de Si-N d'épaisseurs croissantes du haut vers le bas du revêtement.

Fernandes et al. [142,143] ont étudié le système de revêtement TiSiN dopé au vanadium. Ils ont étudié l'effet de l'augmentation de la concentration de vanadium sur la stabilité thermique et la résistance à l'oxydation du système TiSi(V)N. Ils ont signalé que la température critique d'oxydation diminuait avec l'augmentation du pourcentage de V jusqu'à 500 °C (**Fig.I.16**). De plus, ils ont confirmé que la surface oxydée des revêtements est principalement composée de la phase V_2O_5 . Les résultats obtenus ont également montré que la diffusion du vanadium dans le TiN est beaucoup plus rapide que dans $a\text{-Si}_3\text{N}_4$. En augmentant la quantité de la phase amorphe ($a\text{-Si}_3\text{N}_4$), ils ont optimisé la taille des grains de TiN et, par conséquent, ils ont pu contrôler la diffusion du vanadium dans le système de revêtements TiSiN.

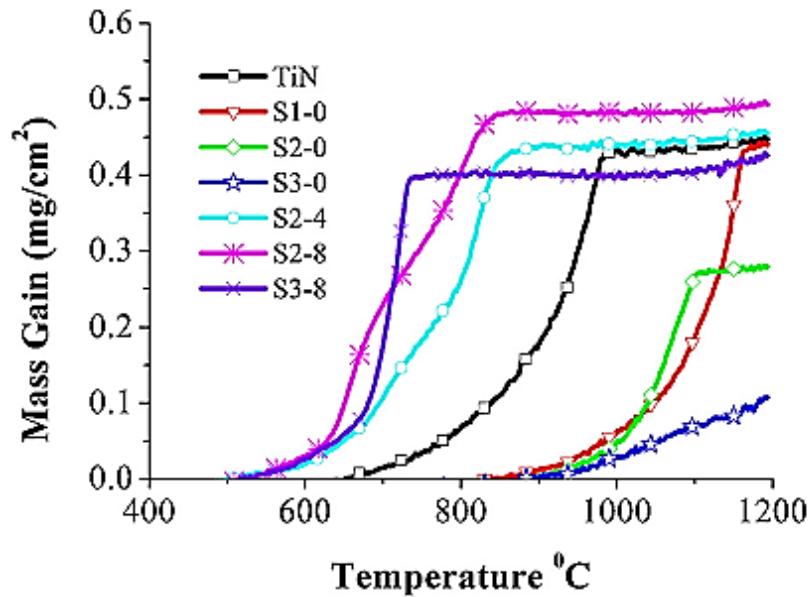


Fig.I.16 : Vitesse d'oxydation des revêtements TiSi(V)N déposés sur des substrats Al_2O_3 avec un chauffage linéaire (RT à 1200 C à 20 C / min, $1.1 < V < 12$).

Il a été rapporté dans plusieurs travaux que les revêtements durs à base de vanadium présentent une dureté élevée, un coefficient de frottement et une vitesse d'usure plus faibles, surtout à haute température, ceci est due à la formation et à la fusion de la phase V_2O_5 [142,144-148]. Ce phénomène s'est avéré utile pour améliorer l'usinage à grande vitesse sans lubrification. La phase V_2O_5 est caractérisée par un point de fusion relativement faible (678 °C) et un faible coefficient de frottement [144-148].

Münz et coll. ont rapporté un coefficient de frottement (COF) de 0.4 lors du test d'usure du revêtement TiAlN/VN contre l'alumine [149]. Un COF légèrement plus élevé de 0.54 a été mesuré par Constable et al [150]. L'analyse des débris d'usure par spectroscopie Raman a révélé la présence de V_2O_5 qui pourrait être responsable du faible COF par rapport au TiAlN avec un COF compris entre 0.8 et 1.0. La variation du rapport $(\text{Al} + \text{Ti})/\text{V}$ par Lewis et al. a donné des valeurs du COF entre 0.52 et 0.64 sans une corrélation apparente avec le pourcentage du V [151]. Ce résultat peut être expliqué par le fait que le rapport a été ajusté en modifiant l'épaisseur de la couche VN. De cette façon, la composition chimique globale a été modifiée, mais la composition locale reste inchangée. D'autres tests tribologiques de Luo et al [152], où différents substrats en acier ont été utilisés, ont révélé des valeurs de frottement similaires.

Les premiers résultats d'essais tribologiques à haute température ont été rapportés par Mayrhofer et al. [153]. Les revêtements ont été testés dans une configuration pion-sur-disque

contre des billes en alumine. À température ambiante, le COF mesuré de 0.55 était similaire aux résultats décrits dans les paragraphes précédents. Le test du revêtement à 500 ° C a donné une valeur significativement plus élevée de 0.96, avant une chute à 0.18 a été observée lors de l'augmentation de la température à 700 ° C.

Les résultats montrent clairement la présence de V_2O_5 sur la surface des revêtements et d'autres types d'oxydes de vanadium tel que le V_3O_7 , V_4O_9 et V_6O_{13} . La forte réduction du COF à 700 ° C était associée à la formation et la fusion de la phase V_2O_5 (avec une température de fusion: 670-685 ° C) qui joue le rôle d'un lubrifiant liquide. Toutefois, la réduction de la phase V_2O_5 à la phase VO_2 influence fortement le comportement tribologique du revêtement. Comme on peut le voir sur la **Figure I.17**, en comparant les différentes courbes de friction, plus le revêtement est exposé à une température élevée, le régime de frottement élevé est rencontré. Apparemment, la transition vers la phase VO_2 provoque une augmentation du COF. Cela peut être expliqué par le fait que VO_2 a un point de fusion plus élevé de 1967 °C [153] et, par conséquent, le mécanisme de lubrification se change du liquide au solide. Néanmoins, le COF obtenu de 0.55 pour ce régime reste une valeur acceptable pour le frottement à haute température.

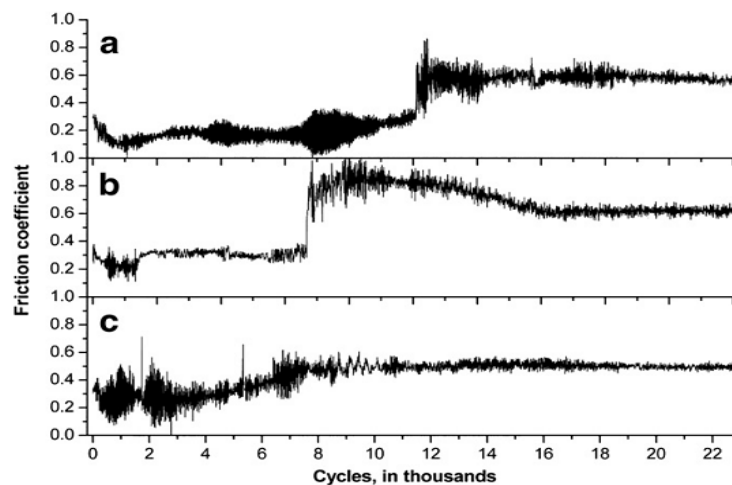


Fig.I.17: Evolution du coefficient de friction du revêtement TiAlN/VN at 700 °C pour différents temps de maintien (Δt) avant de commencer les tests. a: $\Delta t = 0$ min; b: $\Delta t = 60$ min; c: $\Delta t = 120$ min [153].

L'effet de l'ajout du vanadium sur les propriétés tribologiques à haut température du système Nb-V-Si-N a été étudié par H. Ju [154] les résultats montrent que le Vanadium entre en solution solide dans la matrice du NbN pour former (Nb, V)N. Ainsi, d'après les

observations microscopiques, la phase amorphe Si_3N_4 entoure la solution solide formée. La **Figure I.18** présente la microstructure du film Nb-V-Si-N avec 3.7 % obtenue par HRTEM.

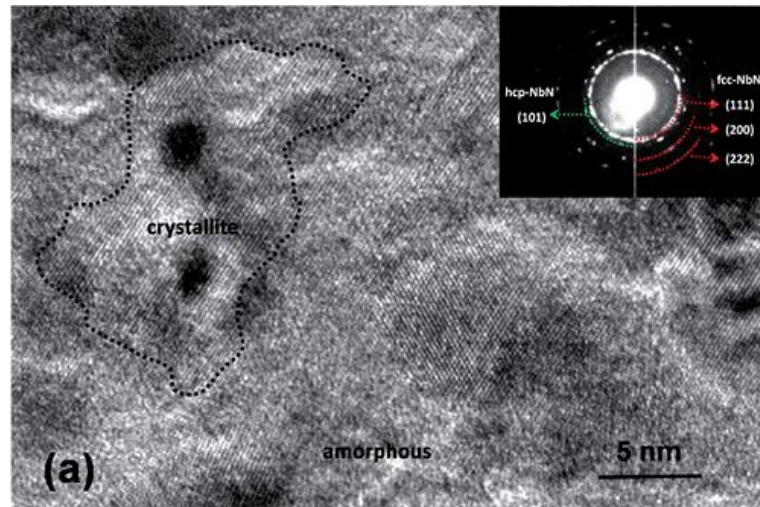


Fig.I.18 : Microstructure obtenue par HRTEM du Nb-V-Si-N film avec 3.7 % vanadium.

Une telle microstructure est considérée utile pour assurer une bonne protection contre l'oxydation à haute température du système Nb-V-N. En générale, l'incorporation du Vanadium en solution solide peut améliorer les propriétés mécaniques des revêtements, comme la dureté et la ténacité [142,155]. Ainsi, les propriétés tribologiques à haute température sont améliorées grâce à la formation de la phase Magnéli caractérisée par des faibles liaisons entre ses plans atomiques [127,132].

I.8 Conclusion

Le nombre important des travaux de recherche publiés montre l'intérêt de l'emploi des revêtements nanostructurés comme des solutions alternatives aux revêtements monocouches classiquement utilisés dans l'industrie, sur tout dans la fabrication des outils de coupe. Que ce soient les dépôts de type superréseaux ou nanocomposites, cette nouvelle génération des revêtements possède des propriétés améliorées, en terme de dureté, résistance à l'usure, ténacité et la résistance à la corrosion et à l'oxydation. Dans ce chapitre nous avons donné un aperçu général sur les différentes propriétés des couches minces, les techniques d'élaboration et les facteurs influençant leurs propriétés. Puis, nous avons présenté certaines propriétés des revêtements autolubrifiants utilisés dans les opérations de coupe à grande vitesse, d'où l'utilisation des lubrifiants classiques (fluides) est difficile ou impossible à cause des températures élevées ou de la géométrie complexe.

References bibliographiques

- [1] H. Holleck, V. Schier, Multilayer PVD coatings for wear protection, *Surface and Coatings Technology*. 76–77 (1995) 328–336.
- [2] Lech Pawlowski, *Dépôts physiques Techniques, Microstructures et Propriétés*, Presse polytechniques et universitaires romandes, 2003, pp153.
- [3] K. Holmberg, A. Matthews, *Coatings tribology: properties, techniques and applications in surface engineering*, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [4] C. Donnet, A. Erdemir, Historical developments and new trends in tribological and solid lubricant coatings, *Surface and Coatings Technology* 180-181 (2004) 76-84.
- [5] S. Hogmark, S. Jacobson, L. Mats, Design and evaluation of tribological coatings, *Wear* 246 (2000) 20-33.
- [6] D. Lou, selection of coatings for tribological applications, PhD thesis, Master Université Jiaotong du Sud-Ouest (Chine), 2009.
- [7] P. Hones, Structural and electronic properties of transition metal nitride with emphasis on chromium nitride based thin films, thèse de doctorat de l'EPFL de Lausanne, 2000.
- [8] B.W. Karr, I. Petrov, P. Desjardins, D.G. Cahill, J.E. Greene, In situ scanning tunneling microscopy studies of the evolution of surface morphology and microstructure in epitaxial TiN(001) grown by ultra-high-vacuum reactive magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*. 94–95 (1997) 403–408.
- [9] S. VEPREK, The search for novel, superhard materials. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17, 1999, pp. 2401-2420.
- [10] S. Veprek, M. Jilek, Super- and ultrahard nanocomposite coatings: generic concept for their preparation, properties and industrial applications, *Vacuum*, 67, 2002, pp. 443-449.
- [11] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du, Effect of sputtering target power on microstructure and mechanical properties of nanocomposite nc-TiN/a-SiNx. *Thin Solid Films*, 447-448, 2004, pp. 462-467.
- [12] A. Zairi, *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, Arts et Métiers Paris Tech, 2013, p : 36-37.
- [13] Y.G. Shen, Y.H. Lu, Z.-J. Liu, Microstructure evolution and grain growth of nanocomposite TiN–TiB₂ films: experiment and simulation, *Surface and Coatings Technology*. 200 (2006) 6474–6478.

- [14] A. Niederhofer, P. Nesládek, H.-D. Männling, K. Moto, S. Vepřek, M. Jílek, Structural properties, internal stress and thermal stability of nc-TiN/a-Si₃N₄, nc-TiN/TiSi_x and nc-(Ti_{1-y}Al_ySi_x)N superhard nanocomposite coatings reaching the hardness of diamond, *Surface and Coatings Technology*. 120–121 (1999) 173–178.
- [15] H. D. Männling, D.S. Patil, K. Moto, M. Jílek, S. Vepřek, Thermal stability of superhard nanocomposite coatings consisting of immiscible nitrides, *Surface and Coatings Technology*. 146–147 (2001) 263–267.
- [16] S. Vepřek, M.J.G. Vepřek-Heijman, Industrial applications of superhard nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology*. 202 (2008) 5063–5073.
- [17] J.S. Koehler, Attempt to Design a Strong Solid, *Phys. Rev. B*. 2 (1970) 547–551.
- [18] N. S. Mansoor , A. F. Alhosseini , H. Elmkhah, A. Shishehian, Electrochemical behavior of TiN, CrN and TiN/CrN nanostructured coatings on the nickel-chromium alloy used in dental fixed prosthesis, *JOURNAL OF ASIAN CERAMIC SOCIETIES*.
- [19] B. Clemens, H. Kung, S. Barnett, "Structure and strength of multilayers", *Mrs Bulletin*, vol. 24, pp. 20-26, 1999.
- [20] H. Holleck and Schier, "Multilayer PVD coatings for wear protection", *Surface and Coatings Technology*, vol. 76, pp. 328-336, 1995.
- [21] B. Clemens, H. Kung, and S. Barnett, "Structure and strength of multilayers", *Mrs Bulletin*, vol. 24, pp. 20-26, 1999.
- [22] R. Kouitat-Njiwa and J. von Stebut, "Boundary element numerical analysis of elastic indentation of a sphere into a bi-layer material", *International journal of mechanical sciences*, vol. 45, pp. 317-324, 2003.
- [23] J. Romero and A. Lousa, "OES time-resolved characterization of the deposition of multilayered Cr/CrN coatings", *VACUUM*, vol. 81, pp. 1421-1425, 2007.
- [24] E. Celik, I. Birlik, Y. Karakas, Synthesis of NiCrAl/MgO–ZrO₂ cermet powders by chemical method for functionally graded coatings, *Journal of Materials Processing Technology* 209 (2), 695-699, (2009).
- [25] D. Y. Wang, Y. W. Li, W. Y. Ho, Deposition of high quality (Ti,Al)N hard coatings by vacuum arc evaporation process, *Surface and Coatings Technology* 114 (2-3), 109-113, (1999).
- [26] Z. H. Jin, Y. Z. Feng, Thermal fracture resistance of a functionally graded coating with periodic edge cracks, *Surface and Coatings Technology* 202 (17), 4189-4197, (2008).
- [27] A. A. Voevodin, J. M. Schneider, C. Rebholz, A. Matthews, Multilayer composite ceramic-metal-DLC coatings for sliding wear applications, *Tribology International* 29 (1996) 559-570.

- [28] S. D. Walck, J. S. Zabinski, N. T. McDevitt, J. E. Bultman, Characterization of air-annealed, pulsed laser deposited ZnO-WS₂ solid film lubricants by transmission electron microscopy, *Thin Solid Films* 305 (1997) 130-143.
- [29] J. S. Zabinski, M. S. Donley, V. J. Dyhouse, N. T. McDevitt, Chemical and tribological characterization of PbO-MoS₂ films grown by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films* 214 (1992) 156-163.
- [30] A. A. Voevodin, J. S. Zabinski, Supertough wear-resistant coatings with 'chameleon' surface adaptation, *Thin Solid Films* 370 (2000) 223-231.
- [31] V.S. Sergevnin, I.V. Blinkov, D.S. Belov, A.O. Volkhonskii, A.Yu. Krupin, A.V. Chernogor, Hardness, adhesion strength, and tribological properties of adaptive nanostructured ion-plasma vacuum-arc coatings (Ti,Al)N–Mo₂N, *Russ. J. Non-Ferrous Metals*. 57 (2016) 572–579.
- [32] R. Koch, "Stress in evaporated and sputtered thin films—a comparison", *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, pp. 1973-1982, 2010.
- [33] J. Venables, *Introduction to surface and thin film processes*: Cambridge University Press, 2000.
- [34] L. W. Martin, Y. H. Chuc, R. Ramesh, Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films, *Materials Science and Engineering R* 68 (2010) 89–13.
- [35] J. Gagnon, dépôt de couches minces de wo₃ à incidence rasante pour un électrochromisme stable et la sélectivité angulaire, Thèse de doctorat, Université de Montréal, 2018. P : 9-10
- [36] J. A. Thornton, The microstructure of sputter-deposited coatings, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*, vol. 4, no 6, p. 3059-3065, 1986.
- [37] A. Anders, "A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching", *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 4087-4090, 2010.
- [38] B. Bouaouina, Dépôt et caractérisation des nitrures de molybdène et MoN/CrN en multicouches par pulvérisation cathodique magnétron, thèse doctorat, University de Boumerdes. 2017. pp : 10-12.
- [39] N. Norrby, M.P. Johansson, R.M. Saoubi, M. Odén, Pressure and temperature effects on the decomposition of arc evaporated Ti_{0.6}Al_{0.4}N coatings in continuous turning, *Surf. Coatings Technol.* 209 (2012) 203–207.

- [40] J. Almer, G. Håkansson, M. Odén, The effects of bias voltage and annealing on the microstructure and residual stress of arc-evaporated Cr –N coatings, *Surf. Coatings Technol.* 121 (1999) 272–276.
- [41] H. Oettel, R. Wiedemann, S. Preißler, Residual stresses in nitride hard coatings prepared by magnetron sputtering and arc evaporation, *Surf. Coatings Technol.* 74-75 (1995) 273-278.
- [42] G.E. Dieter, D. Bacon, *Mechanical Metallurgy*, third edition, Mc Graw-Hill Publishing (1990).
- [43] M. Nose, Y. Deguchi, T. Mae, E. Honbo, T. Nagae, K. Nogi, Influence of sputtering conditions on the structure and properties of Ti – Si – N thin films prepared by r.f-reactive sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 175 (2003) 261–265.
- [44] W.J. Meng, X.D. Zhang, B. Shi, Microstructure and mechanical properties of Ti-Si-N coatings, *J. Mater. Res.* (2002) 2628-2632.
- [45] P.J. Martin, A. Bendavid, J.M. Cairney, M. Hoffman, Nanocomposite Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Al-Si-N, Ti-Al-V-S-N thin film coatings deposited by vacuum arc deposition, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 2228–2235.
- [46] A.C Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, third edition, Springer (2011).
- [47] S. Veprek, A.S. Argon, Mechanical properties of superhard nanocomposites, *Surf. Coatings Technol.* 146-147 (2001) 175–182.
- [48] T.H. Courtney, *Mechanical Behavior of Materials*, 2nd edition, Mc.Graw Hill (2000).
- [49] T.Q. Dennis, J.W. George, P.C. Jindal, High temperature microhardness of hard coatings produced by physical and chemical vapor deposition, *Thin. Solid. Films* 153 (1987) 19-36.
- [50] A. Wang, G. Yu, J. Huang, *Surf. Coatings Technol.* Fracture toughness measurement on TiN hard coatings using internal energy induced cracking, 239 (2014) 20–27.
- [51] S. Liu, J.M. Wheeler, P.R. Howie, X.T. Zeng, J. Michler, W.J. Clegg, Measuring the fracture resistance of hard coatings, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 171907.
- [52] D.G. Sangiovanni, L. Hultman, V. Chirita, Supertoughening in B1 transition metal nitride alloys by increased valence electron concentration, *Acta Mater.* 59 (2011) 2121–2134.
- [53] L. Zhou, D. Holec, P.H. Mayrhofer, Ab initio study of the alloying effect of transition metals on structure, stability and ductility of CrN, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 46 (2013) 365301.
- [54] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, Y.T. Pei, J.T.M. De Hosson, Ni-toughened nc-TiN/a-SiNx nanocomposite thin films, *Surf. Coatings Technol.* 200 (2005) 1530–1534.
- [55] R.W. Hertzberg, R.P. Vinci, J.L. Hertzberg, *Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials*, 5th Edition, J. Wiley & Sons (2014).

- [56] A.F. Bower, M. Ortiz, The influence of grain size on the toughness of monolithic ceramics, *Trans. of ASME* 115 (1993) 228.
- [57] Q. Xia, H. Xia, A.L. Ruoff, Pressure-induced rocksalt phase of aluminum nitride: A metastable structure at ambient condition, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 8198.
- [58] W. Grzesik, J. Małecka, W. Kwaśny, Identification of oxidation process of TiAlN coatings versus heat resistant aerospace alloys based on diffusion couples and tool wear tests, *CIRP Annals.* 69 (2020) 41–44.
- [59] C. Chantharangsi, C. Paksunchai, S. Denchitcharoen, S. Chaiyakun, P. Limsuwan, An XPS study on oxidation of exposed-to-air $\text{Cr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{N}$ film surfaces, *Materials Today: Proceedings.* 5 (2018) 15155–15159.
- [60] G. Hao, Z. Liu, Thermal contact resistance enhancement with aluminum oxide layer generated on TiAlN-coated tool and its effect on cutting performance for H13 hardened steel, *Surface and Coatings Technology.* 385 (2020) 125436.
- [61] M. Zhang, Y. Cheng, L. Xin, J. Su, Y. Li, S. Zhu, F. Wang, Cyclic oxidation behaviour of Ti/TiAlN composite multilayer coatings deposited on titanium alloy, *Corrosion Science.* 166 (2020) 108476.
- [62] R. Mundotia, D.C. Kothari, A. Kale, U. Mhatre, K. Date, N. Thorat, T. Ghorude, Effect of ion bombardment and micro-blasting on the wear resistance properties of hard TiN coatings, *Materials Today: Proceedings.* 26 (2020) 603–612.
- [63] P. Thendral Selvam, R. Pugazhenthii, C. Dhanasekaran, M. Chandrasekaran, S. Sivaganesan, Experimental Investigation on the Frictional Wear Behaviour of TiAlN Coated Brake Pads, *Materials Today: Proceedings.* (2020).
- [64] Y. Qin, G. Zheng, L. Zhu, J. He, F. Zhang, Y. Dong, F. Yin, Structure and wear characteristics of TiCN nanocomposite coatings fabricated by reactive plasma spraying, *Surface and Coatings Technology.* 342 (2018) 137–145.
- [65] R. F. Bunshah, *Handbook of deposition technologies for films and coatings: Science, Technology and Applications*, Noyes publications, Park Ridge, 1994.
- [66] M. Hala, characterization of high power impulse magnetron sputtering discharges, thèse de doctorat, Ecole Polytechnique de Montreal. 2011, pp: 3-4
- [67] R. Zenker, G. Sacher, A. Buchwalder, J. Liebich, A. Reiter, R. Häßler, Hybrid technology hard coating - Electron beam surface hardening, *Surface and Coatings Technology* 202 (2007) 804-808.

- [68] A. ZAÏRI, 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, Arts et Métiers Paris Tech, 2013, p : 59-60.
- [69] D. Depla, S. Mahieu, J. Greene, Sputter deposition processes; in Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition), 3rd ed., P. M.Martin, Ed. Boston, MA: William Andrew Publishing, 2010, pp. 253-296.
- [70] G. Brauer, B. Szyszka, M. Vergohl, R. Bandorf, Magnetron sputtering milestones of 30 years, Vacuum, vol. 84, no. 12, pp. 1354-1359, 2010.
- [71] P. Souček, Deposition of functional nanocomposite coatings by PVD and their characterization, thèse de doctorat, Masaryk University. 2013, pp: 25-26.
- [72] J. S. Chapin, « The planar magnetron », Research Development, vol. 25, no. 40, p. 37-38, 1974.
- [73] A. Richardt, A. M. Durand, La pratique du vide et des dépôts de couches minces, Editions In Fine (1995) ISBN 2-84046-038-6, pp. 156-162.
- [74] A. Lejars, Mécanisme de sélection de l'orientation préférentielle lors de la croissance de couches minces, application au dépôt d'oxyde de zinc par pulvérisation magnétron à impulsions de haute puissance, thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2012, pp : 38-39.
- [75] D. S. Bodas, A. B. Mandale, S. A. Gangal, Deposition of PTFE thin films by RF plasma sputtering on (100) silicon substrates, Applied Surface Science, 245(2005), 1-4, p.202-207.
- [76] M. Scherer, J. Schmitt, R. Latz, M. Schanz, Reactive alternating current magnetron sputtering of dielectric layers, Journal of Vacuum Science & Technology A: 10(1992) 4, 1772-1776.
- [77] N. Tamacha, caractérisation des couches minces de nitrure de titane obtenus par PVD diagnostic du plasma, thèse de doctorat, Université d'Oran Es-senia, 2008, pp: 15-16.
- [78] A. Richardt, A.M. Durand, Editions in Fine (1995) ISBN 2-84046-038-6, pp. 145-150.
- [79] Mattox, D. (1998). Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control. Park Ridge, New Jersey: Noyes Publications. 4,209-210,330-333,230-233,326-327,315-324,468-488,338-343,444-450, 471 ,242,111,47-55.
- [80] D. J. Gennardo, design, construction, and optimization of a magnetron sputtering system for urania deposition, Thèse de doctorat, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2010. P: 25-31.
- [81] Thornton, J. (1986). The Microstructure of Sputter-deposited Coatings. Journal of Vacuum Science Technology, A4(6), 3059-3065.

- [82] L. Martinu, « Plasma Processing Polymer », in Plasma Processing Polymer, Applied Sciences., vol. 346, R. d'Agostino, p. 22.
- [83] H.C. Barshilia, A. Jain, K.S. Rajam, Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings, *Vacuum*, 72 (2003) 241-248.
- [84] D. Lin, B. Yan, W. Yu, Composition and structure characterization of WN_x films produced by RF reactive sputtering, *MRS Online Proceedings Library*, 187 (1990) 161.
- [85] O. Rist, P.T. Murray, Growth of TiC films by pulsed laser evaporation (PLE) and characterization by XPS and AES, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 341 (1991) 360-364.
- [86] Z. Qi, P. Sun, Z. Wang, Microstructure and mechanical properties of TiCN coatings prepared by MTCVD, in: J. Luo, Y. Meng, T. Shao, Q. Zhao (Eds.) *Advanced Tribology*, Springer Berlin Heidelberg, 2010, 796-800.
- [87] R. Ospina, D. Escobar-Rincón, P.J. Arango, E. Restrepo-Parra, J.F. Jurado, Structural and chemical composition analysis of WCN produced by pulsed vacuum arc discharge, *Surf. Coat. Technol.*, 232 (2013) 96-100.
- [88] G. Pezzotti, I. Tanaka, Y. Ikuhara, M. Sakai, T. Nishida, Evidences for dilute solid solutions in the Si₃N₄-TiN system, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 31 (1994) 403-406.
- [89] S. Vepřek, S. Reiprich, L. Shizhi, Superhard nanocrystalline composite materials: The TiN/Si₃N₄ system, *Applied Physics Letters*, 66 (1995) 2640-2642.
- [90] E. Lugscheider, O. Knotek, F. Löffler, C. Barimani, S. Guerreiro, H. Zimmermann, Deposition of arc TiAlN coatings with pulsed bias, *Surf. Coat. Technol.*, 76-77, Part 2 (1995) 700-705.
- [91] L. Hultman, C. Engström, M. Odén, Mechanical and thermal stability of TiN/NbN superlattice thin films, *Surf. Coat. Technol.*, 133-134 (2000) 227-233.
- [92] S.H. Yao, Y.L. Su, W.H. Kao, T.H. Liu, Tribology and oxidation behavior of TiN/AlN nano-multilayer films, *Tribology International*, 39 (2006) 332-341.
- [93] L. García-González, J. Hernández-Torres, P.J. García-Ramírez, J. Martínez-Castillo, Á. Saucedo, A.L. Herrera-May, F.J. Espinoza-Beltrán, Structure and mechanical properties of TiBN coatings fabricated by dc reactive sputtering technique, *J. Mater. Process. Technol.*, 186 (2007) 362-366.
- [94] W.L. Wang, K.J. Liao, S.X. Wang, Y.W. Sun, Microstructure and semiconducting properties of c-BN films using r.f. plasma CVD thermally assisted by a tungsten filament, *Thin Solid Films*, 368 (2000) 283-286.

- [95] M.D.A. Rahman, N. Soin, P. Maguire, R.A. D'Sa, S.S. Roy, C.M.O. Mahony, P. Lemoine, R. McCann, S.K. Mitra, J.A.D. McLaughlin, Structural and surface energy analysis of nitrogenated ta-C films, *Thin Solid Films*, 520 (2011) 294-301.
- [96] R. Buhl, H.K. Pulker, E. Moll, TiN coatings on steel, *Thin Solid Films*, 80 (1981) 265-270.
- [97] G. Paller, B. Matthes, W. Herr, E. Broszeit, Tribological properties of r.f.-sputtered titanium-based hard coatings and their behaviour under plastics-processing conditions, *Materials Science and Engineering: A*, 140 (1991) 647-654.
- [98] J. Lin, N. Zhang, W.D. Sproul, J.J. Moore, A comparison of the oxidation behavior of CrN films deposited using continuous dc, pulsed dc and modulated pulsed power magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.*, 206 (2012) 3283-3290.
- [99] P.H. Mayrhofer, H. Willmann, C. Mitterer, Oxidation kinetics of sputtered Cr-N hard coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 146-147 (2001) 222-228.
- [100] P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens, Microstructural design of hard coatings, *Progress in Materials Science*, 51 (2006) 1032-1114.
- [101] J. Krzanowski, D. Foley, The effect of Cr content on the oxidation behavior of Ti-Cr-N films, *Coatings*, 4 (2014) 308-319.
- [102] Y.C. Chim, X.Z. Ding, X.T. Zeng, S. Zhang, Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 4845-4849.
- [103] L.W. Ma, J.M. Cairney, M.J. Hoffman, P.R. Munroe, Deformation and fracture of TiN and TiAlN coatings on a steel substrate during nanoindentation, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 3518-3526.
- [104] J.H. Hsieh, A.L.K. Tan, X.T. Zeng, Oxidation and wear behaviors of Ti-based thin films, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 4094-4098.
- [105] D. McIntyre, J.E. Greene, G. Håkansson, J.E. Sundgren, W.D. Münz, Oxidation of metastable single-phase polycrystalline Ti_{0.5}Al_{0.5}N films: Kinetics and mechanisms, *Journal of Applied Physics*, 67 (1990) 1542-1553.
- [106] D.B. Lee, M.H. Kim, Y.C. Lee, S.C. Kwon, High temperature oxidation of TiCrN coatings deposited on a steel substrate by ion plating, *Surf. Coat. Technol.*, 141 (2001) 232-239.
- [107] Y. Otani, S. Hofmann, High temperature oxidation behaviour of (Ti_{1-x}Cr_x)N coatings, *Thin Solid Films*, 287 (1996) 188-192.

- [108] T. Polcar, A. Cavaleiro, Structure and tribological properties of AlCrTiN coatings at elevated temperature, *Surf. Coat. Technol.*, 205, Supplement 2 (2011) S107-S110.
- [109] T.D. Nguyen, S.K. Kim, D.B. Lee, High-temperature oxidation of nano-multilayered TiAlCrSiN thin films in air, *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2009) 697-704.
- [110] M. Pfeiler, J. Zechner, M. Penoy, C. Michotte, C. Mitterer, M. Kathrein, Improved oxidation resistance of TiAlN coatings by doping with Si or B, *Surf. Coat. Technol.*, 203 (2009) 3104-3110.
- [111] N. Fateh, G.A. Fontalvo, G. Gassner, C. Mitterer, Influence of high-temperature oxide formation on the tribological behaviour of TiN and VN coatings, *Wear*, 262 (2007) 1152-1158.
- [112] E. Badisch, G.A. Fontalvo, M. Stoiber, C. Mitterer, Tribological behavior of PACVD TiN coatings in the temperature range up to 500 °C, *Surf. Coat. Technol.*, 163-164 (2003) 585-590.
- [113] M. Stoiber, E. Badisch, C. Lugmair, C. Mitterer, Low-friction TiN coatings deposited by PACVD, *Surf. Coat. Technol.*, 163-164 (2003) 451-456.
- [114] J.S. Zabinski, J.H. Sanders, J. Nainaparampil, S.V. Prasad, Lubrication using a microstructurally engineered oxide: performance and mechanisms, *Tribology Letters*, 8 (2000) 103-116.
- compositional changes on the tribology of PM212 in air, *Lubric. Eng.* 48 (1992) 675-683.
- [115] S.M. Aouadi, H. Gao, A. Martini, T.W. Scharf, C. Muratore, Lubricious oxide coatings for extreme temperature applications: A review, *Surf. Coat. Technol.*, In Press, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.05.064
- [116] S. Zhu, J. Cheng, Z. Qiao, J. Yang, High temperature solid-lubricating materials: A review, *Tribology International*. 133 (2019) 206–223.
- [117] A. Magnéli, Structures of the ReO₃-type with recurrent dislocations of atoms: 'homologous series' of molybdenum and tungsten oxides, *Acta Cryst.* 6 (1953) 495–500.
- [118] M. Woydt, A. Skopp, I. Dörfel, K. Witke, *Wear Engineering Oxides/Anti wear Oxides*, *Tribology Transactions*. 42 (1999) 21–31.
- [119] D.B. Lewis, S. Creasey, Z. Zhou, J.J. Forsyth, A.P. Ehiasarian, P.E. Hovsepian, Q. Luo, W.M. Rainforth, W.D. Münz, The effect of (Ti+Al):V ratio on the structure and oxidation behaviour of TiAlN/VN nano-scale multilayer coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 177-178 (2004) 252-259.

- [120] K. Kutschej, P.H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, C. Mitterer, A new low-friction concept for Ti_{1-x}Al_xN based coatings in high-temperature applications, *Surf. Coat. Technol.*, 188-189 (2004) 358-363.
- [121] K. Kutschej, P.H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, C. Mitterer, Influence of oxide phase formation on the tribological behaviour of Ti-Al-V-N coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2005) 1731-1737.
- [122] G. Gassner, P.H. Mayrhofer, K. Kutschej, C. Mitterer, M. Kathrein, A New low friction concept for high temperatures: lubricious oxide formation on sputtered VN coatings, *Tribology Letters*, 17 (2004) 751-756.
- [123] P.H. Mayrhofer, P.E. Hovsepian, C. Mitterer, W.D. Münz, Calorimetric evidence for frictional self-adaptation of TiAlN/VN superlattice coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 177-178 (2004) 341-347.
- [124] A. Glaser, S. Surnev, F.P. Netzer, N. Fateh, G.A. Fontalvo, C. Mitterer, Oxidation of vanadium nitride and titanium nitride coatings, *Surface Science*, 601 (2007) 1153-1159.
- [125] J.H. Ouyang, S. Sasaki, Tribo-oxidation of cathodic arc ion-plated (V,Ti)N coatings sliding against a steel ball under both unlubricated and boundary-lubricated conditions, *Surf. Coat. Technol.*, 187 (2004) 343-357.
- [126] J.-K. Park, Y.-J. Baik, Increase of hardness and oxidation resistance of VN coating by nanoscale multilayered structurization with AlN, *Mater. Lett.*, 62 (2008) 2528-2530.
- [127] R. Franz, J. Neidhardt, R. Kaindl, B. Sartory, R. Tessadri, M. Lechthaler, P. Polcik, C. Mitterer, Influence of phase transition on the tribological performance of arc-evaporated AlCrVN hard coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 203 (2009) 1101-1105.
- [128] Y. Qiu, S. Zhang, J.-W. Lee, B. Li, Y. Wang, D. Zhao, Self-lubricating CrAlN/VN multilayer coatings at room temperature, *Applied Surface Science*, 279 (2013) 189-196.
- [129] M. Pfeiler, K. Kutschej, M. Penoy, C. Michotte, C. Mitterer, M. Kathrein, The effect of increasing V content on structure, mechanical and tribological properties of arc evaporated Ti-Al-V-N coatings, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 27 (2009) 502-506.
- [130] W. Tillmann, S. Momeni, F. Hoffmann, A study of mechanical and tribological properties of self-lubricating TiAlVN coatings at elevated temperatures, *Tribology International*, 66 (2013) 324-329.
- [131] Q. Luo, Temperature dependent friction and wear of magnetron sputtered coating TiAlN/VN, *Wear*, 271 (2011) 2058-2066.

- [132] R. Franz, C. Mitterer, Vanadium containing self-adaptive low-friction hard coatings for high-temperature applications: A review, *Surf. Coat. Technol.*, 228 (2013) 1-13.
- [133] S.H. Kim, J.K. Kim, K.H. Kim, Influence of deposition conditions on the microstructure and mechanical properties of Ti-Si-N films by DC reactive magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 420-421 (2002) 360-365.
- [134] M. Nose, Y. Deguchi, T. Mae, E. Honbo, T. Nagae, K. Nogi, Influence of sputtering conditions on the structure and properties of Ti-Si-N thin films prepared by r.f.-reactive sputtering, *Surf. Coat. Technol.*, 174-175 (2003) 261-265.
- [135] S. Vepřek, H.D. Männling, P. Karvankova, J. Prochazka, The issue of the reproducibility of deposition of superhard nanocomposites with hardness of ≥ 50 GPa, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 3876-3885.
- [136] J. Musil, Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by reactive magnetron sputtering, in: A. Cavaleiro, J.M. De Hosson (Eds.) *Nanostructured Coatings*, Springer New York, 2006, 407-463.
- [137] S. Vepřek, S. Reiprich, A concept for the design of novel superhard coatings, *Thin Solid Films*, 268 (1995) 64-71.
- [138] F. Vaz, L. Rebouta, P. Goudeau, J. Pacaud, H. Garem, J.P. Rivière, A. Cavaleiro, E. Alves, Characterisation of $Ti_{1-x}Si_xNy$ nanocomposite films, *Surf. Coat. Technol.*, 133-134 (2000) 307-313.
- [139] A. Flink, T. Larsson, J. Sjöln, L. Karlsson, L. Hultman, Influence of Si on the microstructure of arc evaporated (Ti,Si)N thin films; evidence for cubic solid solutions and their thermal stability, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2005) 1535-1542.
- [140] K.D. Bouzakis, G. Skordaris, S. Gerardis, G. Katirtzoglou, S. Makrimalakis, M. Pappa, E. Lili, R. M'Saoubi, Ambient and elevated temperature properties of TiN, TiAlN and TiSiN PVD films and their impact on the cutting performance of coated carbide tools, *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2009) 1061-1065.
- [141] K. Jun, Y. Shimogaki, Development of TiSiN CVD process using $TiCl_4/SiH_4/NH_3$ chemistry for ULSI anti-oxidation barrier applications, *Science and Technology of Advanced Materials*, 5 (2004) 549-554.
- [142] F. Fernandes, A. Loureiro, T. Polcar, A. Cavaleiro, The effect of increasing V content on the structure, mechanical properties and oxidation resistance of Ti-Si-V-N films deposited by DC reactive magnetron sputtering, *Applied Surface Science*. 289 (2014) 114-123.

- [143] F. Fernandes, J. Morgiel, T. Polcar, A. Cavaleiro, Oxidation and diffusion processes during annealing of TiSi(V)N films, *Surface and Coatings Technology*. 275 (2015) 120–126.
- [144] F. Fernandes, J.C. Oliveira, A. Cavaleiro, Self-lubricating TiSi(V)N thin films deposited by deep oscillation magnetron sputtering (DOMS), *Surface and Coatings Technology*. 308 (2016) 256–263.
- [145] E. Contreras, Y. Galindez, M.A. Rodas, G. Bejarano, M.A. Gómez, CrVN/TiN nanoscale multilayer coatings deposited by DC unbalanced magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology*. 332 (2017) 214–222.
- [146] Y. Qiu, B. Li, J. Lee, D. Zhao, Self-lubricating CrVN Coating Strengthened via Multilayering with VN, *Journal of Iron and Steel Research, International*. 21 (2014) 545–550.
- [147] Y.-Y. Chang, H. Chang, L.-J. Jhao, C.-C. Chuang, Tribological and mechanical properties of multilayered TiVN/TiSiN coatings synthesized by cathodic arc evaporation, *Surface and Coatings Technology*. 350 (2018) 1071–1079.
- [148] B. Xu, P. Guo, Z. Wang, R. Chen, Y. Ye, J. Shuai, A. Wang, P. Ke, Anti-wear Cr-V-N coating via V solid solution: Microstructure, mechanical and tribological properties, *Surface and Coatings Technology*. 397 (2020) 126048.
- [149] W.-D. Münz, L.A. Donohue, P. Hovsepian, *Surf. Coat. Technol.* 125 (1–3) (2000) 269.
- [150] C.P. Constable, J. Yarwood, P. Hovsepian, L.A. Donohue, D.B. Lewis, W.-D. Münz, Structural determination of wear debris generated from sliding wear tests on ceramic coatings using Raman microscopy, *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 18 (2000) 1681–1689.
- [151] D.B. Lewis, S. Creasey, Z. Zhou, J.J. Forsyth, A.P. Ehiasarian, P. Hovsepian, Q. Luo, W.M. Rainforth, W.-D. Münz, *Surf. Coat. Technol.* 177–178 (2004) 252.
- [152] Q. Luo, P. Hovsepian, D.B. Lewis, W.-D. Münz, Y.N. Kok, J. Cockrem, M. Bolton, A. Farinotti, *Surf. Coat. Technol.* 193 (1-3 SPEC. ISS) (2005) 3
- [153] P.H. Mayrhofer, P. Hovsepian, C. Mitterer, W.-D. Münz, *Surf. Coat. Technol.* 177–178 (2004) 341.
- [154] H. Ju, High-Temperature Self-Lubricating Metal Nitride-Based Nanostructure Composite Films, *Friction, Lubrication and Wear*. (2019).
- [155] L. Rapoport, A. Moshkovich, V. Perilyev, I. Lapsker, M. Kugler, A. Kailer, A. Renz, T. Hollstein, High temperature friction behavior of CrVxN coatings, *Surface and Coatings Technology*. 238 (2014) 207–215.

Chapitre II

Techniques expérimentales

II. Matériaux et techniques expérimentales

II.1 Introduction

Dans ce deuxième chapitre, nous présentons les différents types des substrats utilisés et les conditions d'élaboration des revêtements multicouches par la technique de pulvérisation cathodique magnétron. Ainsi, les différentes techniques de caractérisation que nous avons utilisées pour déterminer leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques, ainsi que les essais tribologiques que nous avons réalisés. L'élaboration et la caractérisation des revêtements ont été réalisés au niveau du Centre de Génie Mécanique, Matériaux et Procédés - Université de Coimbra, Portugal.

II.2 Matériaux

Les revêtements multicouches sont déposés sur différents substrats en fonction des caractérisations et les propriétés ciblées. Les wafers de silicium (100) polis miroir sont essentiellement destinés pour des caractérisations physico-chimiques (SEM, EDS et DRX) et la détermination des contraintes résiduelles. L'acier rapide de type HSS-M2, couramment utilisé pour des applications mécaniques sévères (outils de coupe) est destiné aux caractérisations mécaniques (adhérence, dureté et module d'élasticité) et tribologiques. Des substrats en alumine (Al_2O_3) ont été utilisés pour étudier la résistance à l'oxydation des revêtements. Un alliage de type FeCrAlY est exploité pour étudier la stabilité thermique des revêtements au cours du recuit. Le **Tableau II.1** représente la composition chimique des alliages HSS-M2 et FeCrAlY utilisés dans cette étude respectivement.

Tableau.II.1 : Composition chimiques des alliages utilisés dans cette étude								
Acier rapide HSS-M2								
C	Cr	W	V	Mo	Si	Mn	Ni	Fe
0.51	4.29	6.03	1.8	5.2	0.25	0.28	0.12	Bal
FeCrAlY								
Fe		Cr		Al		Y		
66.68		18.93		11.72		2.67		

L'un des facteurs les plus importants qui influencent l'adhésion des revêtements au cours du processus de dépôt est la préparation de la surface. Pour garantir une adhérence optimale, les substrats doivent être exempts de toute contamination organiques (graisse, saleté, huile) et inorganiques (rouille, couches d'oxyde).

La procédure d'obtention d'un film adéquat pourrait être divisée en trois étapes principales comme suit : nettoyage ex-situ des substrats, nettoyage in-situ des substrats et dépôt des revêtements. Les substrats métalliques sont polis mécaniquement sur papiers abrasifs (du 240 jusqu'à 4000), puis à la pâte diamantée de granulométrie de $6\mu\text{m}$ et $3\mu\text{m}$ successivement. Ensuite, tous les substrats ont été nettoyés dans l'acétone et l'alcool respectivement pendant 10 minutes à l'aide du bain ultrasonique.

La deuxième façon de nettoyer les substrats (etching) se fait dans la chambre de dépôt et avait pour but d'éliminer la petite couche de contamination qui s'est développée après le processus de nettoyage primaire. Cette étape consiste à bombarder la surface avec des ions d'argon Ar^+ incidents accélérées par un champ électrique élevé. Dans le même temps, cette étape crée une micro rugosité à la surface des substrats, ce qui améliore l'adhérence des revêtements. Les conditions de nettoyage ionique sont présentées dans le **Tableau II.2**.

Tableau.II.2 : Conditions du nettoyage ionique des substrats (Etching).				
Pression (mbar)	Temps (min)	Ar (sccm)	P (W)	Polarisation du substrat (V)
5.10^{-3}	30	22	300	70

II.3 Cibles de pulvérisation

Une cible en titane Ti de haute pureté (99,9%), avec 20 trous de 10 mm de diamètre (uniformément répartis dans la zone d'érosion préférentielle de la cible) et une cible en Chrome Cr de haute pureté (99,9%), avec 20 trous de 10 mm de diamètre ont été utilisées au cours de ce travail. 07 pastilles de silicium ont été insérées dans la cible de titane pour obtenir un revêtement TiSiN avec 4 % de silicium. Alors que l'incorporation du vanadium a été obtenue en insérant respectivement 5, 10, 15 et 20 pastilles de vanadium dans la zone d'érosion de la cible de chrome. Un revêtement stœchiométrique multicouche TiSiN/CrN a été déposé pour servir comme référence. Comme pour les substrats, un nettoyage ionique des cibles avant chaque dépôt est nécessaire. Ce nettoyage consiste à bombarder la surface des cibles avec des ions d'argon énergétiques dont le but est d'éliminer les couches d'oxydes et/ou

de revêtements formées préalablement sur les cibles. Le **Tableau II.3** présente les conditions de nettoyage ionique des cibles.

N.B : Le nettoyage des cibles est réalisé simultanément avec le nettoyage des substrats

Tableau.II.3 : Conditions du nettoyage ionique des cibles (Etching).			
Pression (mbar)	Temps (min)	Ar (sccm)	P (W)
5.10^{-3}	15	22	300

II.4 Description du réacteur de dépôt et du protocole d'élaboration des revêtements

II.4.1 Description du bâti de pulvérisation magnétron D.C

Dans le cadre de ma thèse, nous avons utilisé un bâti de pulvérisation cathodique (magnetron sputtering, HARTEC machine) pour l'élaboration de nos revêtements multicouche, appartenant au Centre de Génie Mécanique, Matériaux et Procédés (Université de Coimbra-Portugal). Ce système possède deux sources cathodiques (150x150 mm). Les cibles sont fixées à environ 85mm face à un porte-substrat rotatif. Ce système peut être subdivisé en trois parties : une enceinte de dépôts, un système de pompage et une armoire électrique (**Fig.II.1**).

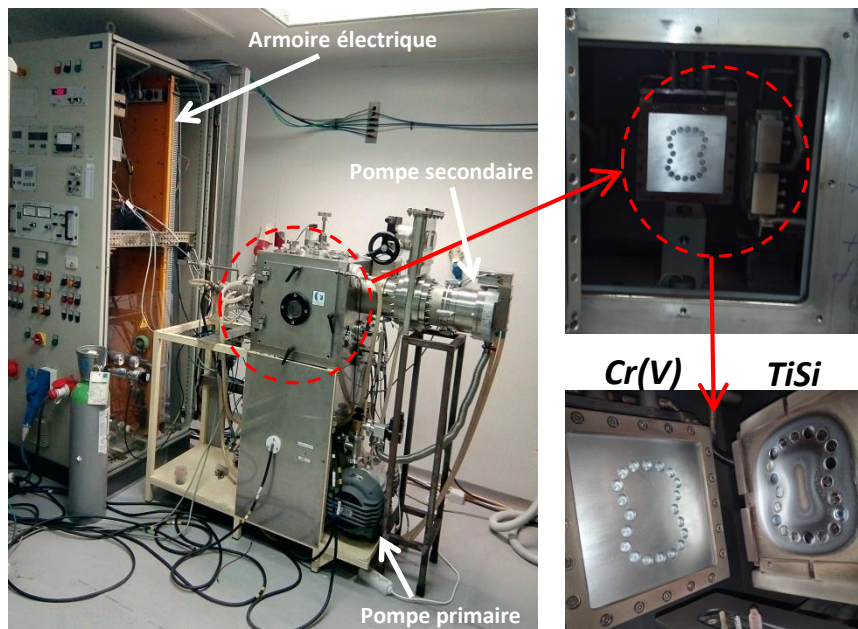


Figure II.1 : Le bâti de pulvérisation magnétron et vue intérieure de la chambre de dépôt.

II.4.1.1 L'enceinte de dépôts

C'est un cube en acier inoxydable dont les dimensions sont 50x50x50 mm. Le vide dans la chambre est calculé par un ensemble des jauges. Des débitmètres massiques permettent de contrôler le flux d'introduction des gaz. Avant l'élaboration des revêtements, un nettoyage ionique des substrats et des cibles a été effectué sous argon. Un porte-substrats sur lequel les échantillons sont placés, est relié à une alimentation D.C pour assurer leur polarisation au cours du nettoyage des substrats et dépôt des revêtements. Le porte-substrat tourne face aux cibles autour de son axe verticale et fait un angle de 90° avec l'axe perpendiculaire associé à chaque cible. Un aimant permanent est placé derrière chaque cible afin d'augmenter la trajectoire des électrons au voisinage de celles-ci pour maintenir une décharge plasma stable. Les deux cibles (de Ti et Cr) travaillent en pulvérisation D.C.

II.4.1.2 Le système de pompage

Le système de pompage se compose essentiellement de deux pompes. Ce système nous permet d'atteindre un vide résiduel de l'ordre de 10^{-6} mbar. Après mise en place des substrats à revêtir, une pompe à palettes assure un vide de l'ordre de 10^{-2} mbar. Puis une pompe turbomoléculaire est mise en marche manuellement, ce qui permet d'assurer un vide résiduel de l'ordre de 10^{-6} mbar.

II.4.1.3 Armoire électrique de contrôle

C'est l'interface qui permet de contrôler tous les paramètres au cours du processus de dépôt des revêtements (l'introduction des gaz, rotation de la porte substrat, la lecture de la pression dans l'enceinte, le contrôle de la puissance appliquée sur les cathodes,...etc).

II.5 Procédure de dépôt

Les différents substrats ont été fixés sur le porte-substrats en les collants à l'aide d'une colle conductrice à base d'argent. En premier lieu les substrats est les deux cibles ont subits un nettoyage ionique sous les paramètres mentionnés dans les **Tableaux II.2 et II.3**.

Avant chaque opération de dépôt, la chambre de pulvérisation est vidée grâce au système de pompage jusqu'à 5×10^{-6} mbar. Une couche intermédiaire de TiSiN a été déposée sur les substrats sous une pression de travail de 3×10^{-3} mbar pendant 10 min. Le débit d'argon égal à 17 sccm et celui d'azote est augmenté progressivement de 0 à 80 sccm, la puissance appliquée sur la cible TiSi est de l'ordre de 7 W/cm^2 et la vitesse de rotation est fixée à 23 rpm. Cette

couche intermédiaire est déposée pour améliorer l'adhérence entre le substrat et le revêtement. Puis le dépôt des revêtements est effectué en appliquant une puissance de 7 W/cm² sur la cible TiSi et de 5.3 W/cm² sur la cible de CrV_x. La pression de travail a été maintenue constante à 3x10⁻³ mbar pendant le processus de dépôt, en utilisant environ 17 sccm d'Ar et 80 sccm de N₂. Le seul paramètre à modifier ici est le nombre des pastilles de vanadium dans la cible de chrome. Pour tous les dépôts, la vitesse de rotation était de 1,5 rpm et le temps de dépôt a été fixé à 60 min. Le **Tableau II.4** résume les différentes conditions de dépôt des couches intermédiaires et les revêtements multicouches. Les revêtements seront désignés comme C_x, où x représente le pourcentage du vanadium dans les revêtements obtenus.

Tableau.II.4 : Nomenclature et conditions de dépôt des revêtements TiSiN/CrV_xN					
Designation	C₀	C₂	C₄	C₆	C₈
N° pastilles de Vanadium insérées dans la cible Cr	0	5	10	15	20
Puissance sur TiSi (W/cm²)	7	7	7	7	7
Puissance sur CrV (W/cm²)	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
Tension sur TiSi (V)	470-472	472	474	472	474
Tension sur CrV (V)	407-411	440-442	456	458	461-463
Densité de courant TiSi (mA/cm²)	14.6	14.6	14.6	15.1	15.1
Densité de courant CrV (mA/cm²)	12	12	12	12.5	13.3
Vitesse de rotation (rpm/min) et temps de dépôt (min) pour la couche intermédiaire TiSi	23/5	23/5	23/5	23/5	23/5
Vitesse de rotation (rpm/min) et temps de dépôt (min) pour les revêtements multicouches TiSiN/CrV_xN	1.5/60	1.5/60	1.5/60	1.5/60	1.5/60

II.6 Caractérisation des échantillons élaborés

II.6.1 Caractérisations structurales et morphologiques

II.6.1.1 Microscope électronique à balayage :

Après avoir synthétisé les revêtements, il est convenu d'exécuter une première observation et de vérifier leurs stœchiométries. Une méthode de quantification largement utilisée est la Spectroscopie d'Énergie Dispersive (EDS), couplée à l'observation par microscope électronique à balayage (MEB). Dans notre cas un MEB ZEISS Merlin gemini2 équipé de la technique de microanalyse X (EDS) a été utilisé (**Fig. II.2.a**), afin d'observer et d'analyser la morphologie des surfaces des échantillons, ainsi que leur profil (au moyen d'une section transversale). Cette technique d'analyse repose sur l'interaction entre les atomes du revêtement et un faisceau d'électrons suffisamment accélérés balayant la surface du revêtement. Lorsqu'un faisceau d'électrons entre en contact avec une surface celle-ci réagit en émettant en retour une série de particules et d'ondes (**Fig. II.2.b**):

L'interaction des électrons incidents avec la surface du film conduit à un transfert d'énergie, ralentissant les électrons incidents et pouvant arracher un électron d'un atome du film, si l'énergie incidente est suffisante. Ce mécanisme conduit à l'émission d'un électron, appelé électron secondaire. De ce fait, les électrons secondaires, lorsqu'ils sont collectés au cours du balayage de la surface, permettront de produire des images caractéristiques de la topographie de la surface (Observation en mode SE : Secondary Electrons).

Suite à ce bombardement, certains électrons peuvent interagir de manière quasi élastique avec les éléments du film. Ils sont alors réémis dans une direction similaire à la direction d'incidence, mais avec une énergie différente selon l'élément en présence. Ces électrons «rétrodiffusés» dépendent donc largement du poids des éléments, et permettent de constituer des images possédant des contrastes entre des phases riches en éléments lourds et celles contenant des éléments plus légers (Observation en mode BSE : Back Scattered Electrons).

Enfin, lors de l'interaction électron-matière, certains électrons des atomes en présence sont excités. Lors du retour à leur état fondamental, ils émettent un photon X, caractéristique de l'élément. Ces photons sont récupérés dans un photomultiplicateur afin d'amplifier le signal, puis sont détectés par un compteur. Ce dispositif EDS permet de quantifier les éléments du film. Il est important de noter que les interactions électron-matière ont lieu sur une certaine profondeur, en l'occurrence dans la «poire d'interaction», d'une épaisseur d'environ $1\mu\text{m}$ [1,2].

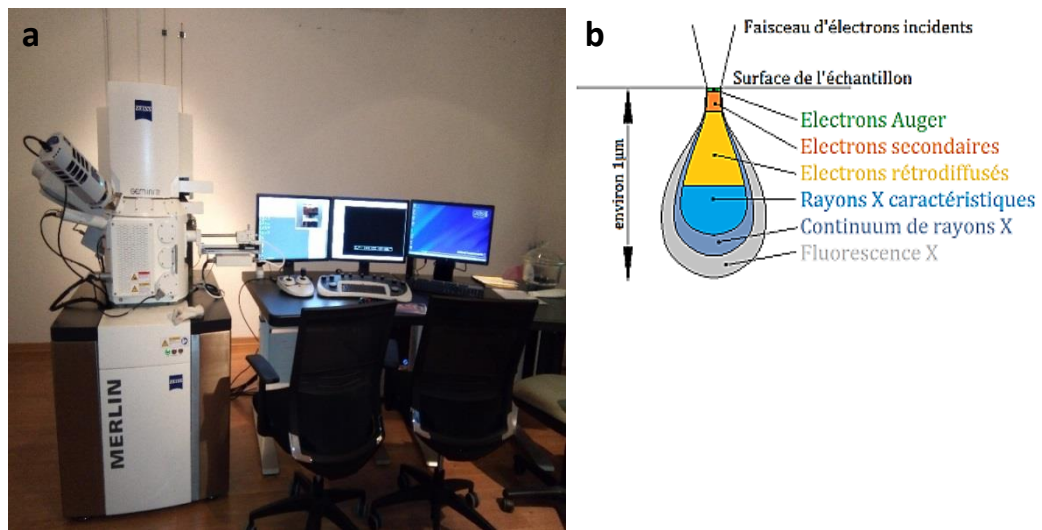


Figure II.2 : microscope électronique à balayage ZEISS Merlin Compact.

II.6.1.2 Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X est couramment utilisée pour caractériser les structures cristallines des matériaux. En effet, la longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on aura un flux important de photons X, ou au contraire, très faible. Un détecteur permet de collecter les rayonnements diffractés par l'échantillon et nous donne ainsi le diffractogramme du film. Sachant qu'un réseau cristallin est une distribution régulière à trois dimensions d'atomes, ils forment donc des séries de plans parallèles, séparés les uns des autres par une distance inter-réticulaire d qui varie selon la nature du matériau. La diffraction des rayons X suit la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta \dots\dots\dots \text{equat.II.1}$$

n : ordre de diffraction (=1),

d_{hkl} : distance des plans inter-réticulaires (en nm),

θ : angle entre le faisceau incident et les plans réticulaires (en °),

λ : longueur d'onde du rayonnement diffracté (nm).

Lorsqu'un rayon X (avec une longueur d'onde λ) arrive sur la surface d'un matériau cristallin avec un angle d'incidence θ , la diffraction se produit seulement quand la distance parcourue par les rayons réfléchis entre les différents plans diffère d'un nombre complet n de longueurs d'onde. En variant l'angle θ , les conditions de Bragg sont satisfaites par différentes distances

d dans un matériau polycristallin. En traçant l'intensité de diffraction en fonction de la position angulaire, on obtient un diffractogramme caractéristique de l'échantillon. Si l'échantillon contient plus d'une phase, le diffractogramme sera composé de l'addition du signal de chacune des phases en présence [3].

Le diffractomètre utilisé dans cette étude est de marque X'Pert Pro MPD (**Fig.II.3**) avec anticathode de cuivre (longueur d'onde du rayonnement $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 0,15406 \text{ nm}$) couplé à un monochromateur arrière servant à éliminer la raie $\text{K}\beta$ du cuivre et la fluorescence éventuelle de l'échantillon. Les acquisitions ont été faites en 2θ , sur la plage angulaire $[10^\circ, 90^\circ]$ avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'exposition de 0,3 s. Les diffractogrammes ont été indexés en utilisant le logiciel X'pert Highscore qui contient la base de fiches JCPDS.



Figure. II.3: Le diffractomètre à rayon X utilisé (X'Pert Pro MPD)

II.6.2 Caractérisations mécaniques

II.6.2.1 Nano-indentation

L'une des propriétés physiques les plus importantes d'un revêtement protecteur est la dureté. Cependant, en raison de la petite dimension du revêtement et de la probabilité d'influence qui en résulte du substrat pendant l'essai, les méthodes d'essai de dureté ordinaires, par ex. Test de dureté Vickers, ne sont pas appropriées. Au lieu de cela, la nanoindentation, où l'indenteur ne pénètre que dans le revêtement, est la technique de choix.

L'évolution de la pénétration de la pointe de l'indenteur sous la charge appliquée au cours du chargement et du déchargement permet de déterminer la réponse élastique et plastique du film. Après cette pénétration, on obtient une courbe de charge/décharge en fonction du déplacement du pénétrateur. (**Fig.II.4**) [4].

La nanoindentation, permet, grâce à une méthode développée par Oliver et *al* [5] la mesure à l'échelle locale du module élastique réduit et de la dureté d'un matériau.

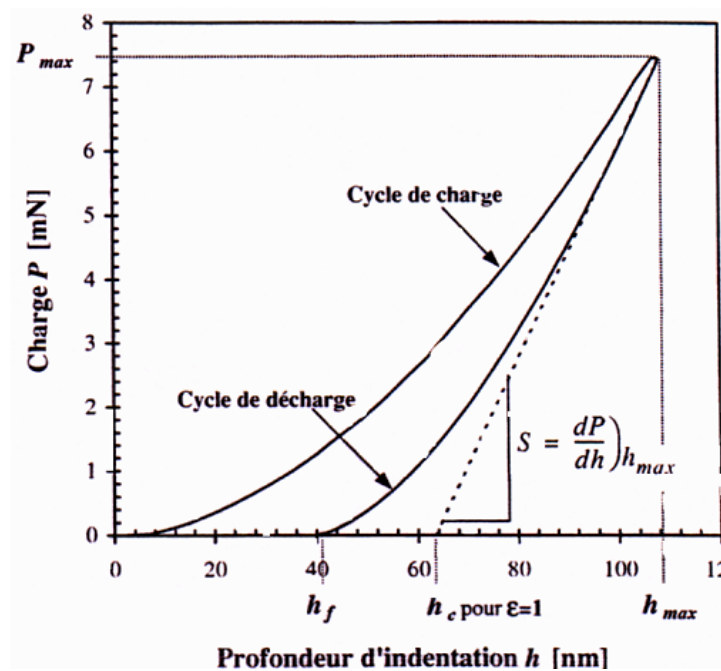


Figure.II.4 : Courbe charge/décharge après nanoindentation. [4]

Après un cycle charge/décharge, la déformation plastique résiduelle a une profondeur h_f . La pente à la tangente de la courbe de décharge représente la raideur S du matériau. Le module élastique réduit s'exprime donc par l'équation suivante :

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \dots\dots\dots \text{equat.II.2}$$

De plus, E_r est fonction des modules d'Young et des coefficients de Poisson E et ν de l'échantillon et E_i et ν_i de ceux de l'indenteur selon la relation suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \dots \dots \dots \text{equat.II.3}$$

La surface de contact projetée A est calculée à partir de la profondeur h_c et de la géométrie de l'indenteur. h_c est la profondeur réelle de pénétration de l'indenteur à charge maximale et est exprimée comme $h_c = h_{\max} - h_s$ où h_s est la contribution de la déformation élastique (**Fig.II.5**). h_s varie en fonction de la géométrie de l'indenteur et peut être exprimée par :

$$h_s = \varepsilon \cdot \frac{P_{\max}}{S} \dots \dots \dots \text{equat.II.4}$$

Où ε est une constante géométrique de l'indenteur et vaut 1 dans le cas d'un indenteur cylindrique et 0.72 dans le cas d'un indenteur conique. Toutes les autres géométries prennent des valeurs comprises entre 0.72 et 1. La dureté se calcule à partir de la profondeur de contact h_c déterminée à l'aide de la raideur S . [4]

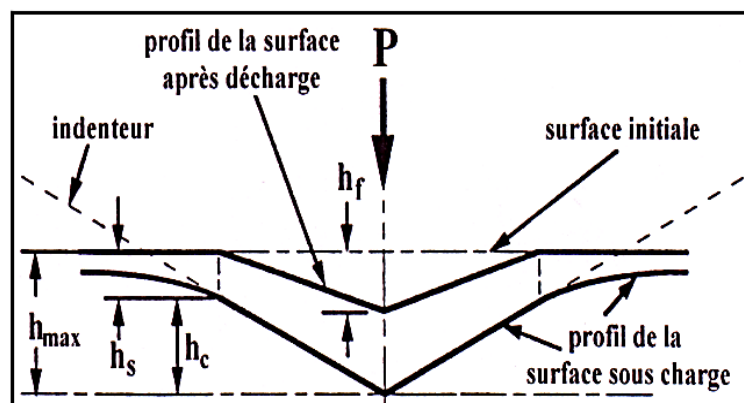


Figure II.5 : Section d'une indentation [5].

Le matériel que nous avons utilisé pour mesurer la dureté des revêtements multicouche obtenus par pulvérisation cathodique D.C est un nanoindenteur (NanoTest, Micromaterials, Wrexham, UK, **Fig. II.6**).

L'indenteur est de type Berkovich (pyramide à base triangulaire en diamant). La charge a été ajustée pour atteindre des profondeurs d'indentation inférieures à 10 % de l'épaisseur des revêtements afin de minimiser les effets du substrat. Grâce à ce teste, nous obtenons alors la dureté et le module d'Young de nos revêtements. Une moyenne est prise sur **16 indentations** effectuées sur chaque échantillon. Les conditions du test utilisées sont :

- Charge maximale 15 mN,
- Vitesses de charge et de décharge 5 mN/mn.



Figure II.6 : Système de nanoindentation utilisé pour déterminer la dureté des revêtements.

II.6.2.2 Test de rayure monopasse à charge croissante (Scratch-test)

Afin de caractériser l'adhérence des revêtements multicouches étudiés, nous avons utilisé la technique du scratch-test (ou test de rayure mono passe) à charge croissante. Les essais de scratch-test ont été effectués sur les revêtements obtenus sur des substrats en acier rapide HSS-M2 à l'aide d'un scratch testeur (CSM Revetest, Peseux, Switzerland. **Fig.II.7.a**). Ce dernier est équipé d'un pénétrateur Rockwell C sphérique de 0,2 mm de rayon, et les tests ont été réalisés en une seule passe. Une charge croissante linéairement a été appliquée de 5 à 70 N avec une vitesse de chargement de 10 N/min et le pénétrateur s'avance avec une vitesse de 10 mm/min. Un microscope optique de type leica (**Fig.II.7.b**) a été utilisé afin de déterminer les charges critiques L_{C1} et L_{C2} . L_{C1} étant la charge correspondant à l'apparition de premières fissures dans la couche et L_{C2} étant la charge correspondant à la délamination du revêtement. Le scratch test nous a permis de déduire les charges critiques L_{C1} et L_{C2} , donc de quantifier l'adhérence de nos revêtements, mais aussi de déterminer le type d'endommagement qu'ils ont subi.

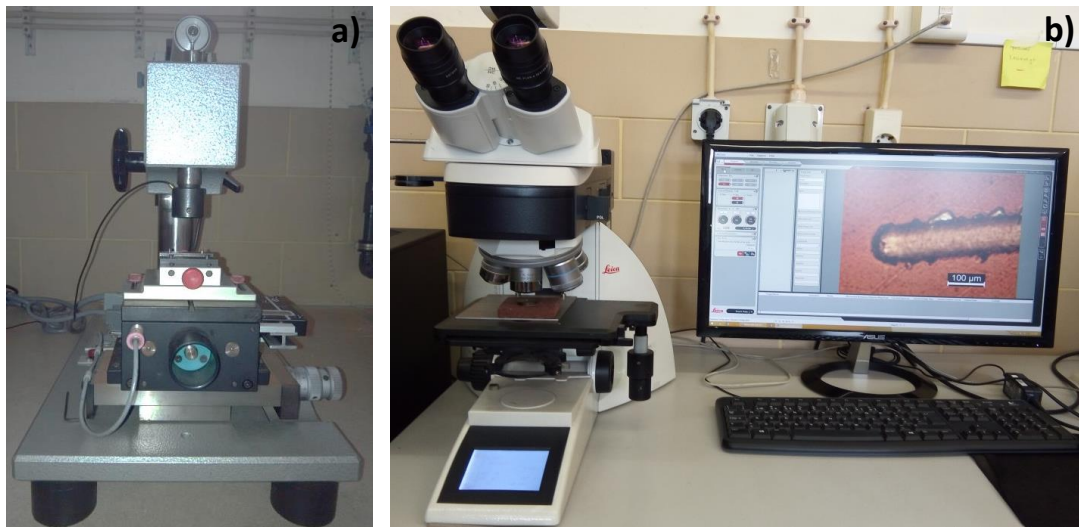


Figure II.7 : Dispositif de scratch-test et microscope optique utilisés pour étudier l'adhérence des revêtements obtenus

II.6.2.3 Contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles sont généralement les contraintes présentes dans un matériau lorsqu'il n'est pas soumis à une charge mécanique externe. Ils ne sont pas spécifiques aux films ou aux matériaux minces ($< 10\mu\text{m}$). Un matériau massif présente aussi, localement, des contraintes résiduelles non négligeables. Par exemple, dans une structure soudée, des contraintes se développent localement au niveau des joints soudés. [2].

a) Origines des contraintes résiduelles

En générale, les contraintes résiduelles sont classées en trois catégories (ordres). Les contraintes d'ordre I sont des contraintes macroscopiques. Ces contraintes sont homogènes sur un grand domaine du matériau (plusieurs grains) [4]. Les contraintes d'ordre II sont les contraintes résiduelles présentes à l'échelle du grain. Ces contraintes deviennent de la différence de constitution des grains, leur orientation et leur taille [6]. Enfin, les contraintes d'ordre III sont les contraintes résiduelles microscopiques. La présence d'éléments interstitiels, de lacunes ou autres défauts au sein du réseau cristallin sont à l'origine de ces contraintes.

La compréhension des contraintes mécaniques dans les couches minces est une étape très importante pour déterminer leurs applications possibles comme revêtements de protection ou en mécanique. En effet, les états de contraintes sont des paramètres limitant l'adhérence des couches sur les substrats [7].

Dans le cas des couches minces, le matériau déposé peut être soumis à des contraintes résiduelles de traction ou de compression. Ces contraintes sont parfois élevées et atteignent les limites de rupture du matériau [4]. Dues à l'élaboration du dépôt lui-même, elles sont constituées globalement de deux parties ; les contraintes d'origine thermique et les contraintes intrinsèques:

– les contraintes d'origine thermique sont clairement identifiées. Elles trouvent leur origine dans la différence de coefficient de dilatation thermique entre les matériaux solidaires. L'élaboration des microsystèmes est rarement effectuée à leur température de fonctionnement, les contraintes thermiques s'expriment par une déformation des différents éléments pendant le refroidissement de la structure. Ces contraintes peuvent être classées dans la catégorie des contraintes résiduelles d'ordre I, car elles agissent globalement sur la structure [2].

– les contraintes intrinsèques : sont dues au procédé d'élaboration des couches et apparaissent lors de la croissance. Elles peuvent se traduire par des contraintes résiduelles d'ordre I, II ou III. Dans les microsystèmes, chaque couche ou multicouche présente des contraintes intrinsèques inhérentes à son mode d'élaboration. Il est difficile de faire des généralités concernant leur origine. Cependant, on peut quand même citer quelques exemples : défauts, lacunes, contamination, problème de diffusion d'oxygène vers l'intérieur de la couche provoquant une expansion volumique, différence de taille des atomes de chaque composant, oxydation de surface, vitesse de croissance, ...etc. [2].

b) Détermination des contraintes résiduelles

Il y a plusieurs techniques qui peuvent être utilisés pour la détermination des contraintes résiduelles dans les couches minces. Nous pouvons citer la diffraction des rayons X [8,9] ou l'utilisation de l'équation de Stoney [10,11]. Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi cette dernière technique.

Pour appliquer cette méthode, des hypothèses sont faites : on admet que la contrainte est isotrope dans le plan du substrat, que l'épaisseur du dépôt est beaucoup plus faible que celle du substrat, la contrainte peut alors s'exprimer selon la formule suivante :

$$\sigma = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{e_s^2}{e_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \dots\dots\dots \text{equat.II.5}$$

E_s : Module d'Young du substrat

ν : Coefficient de Poisson du substrat

e_s : Épaisseur du substrat

e_f : Épaisseur du film

R : Rayon de courbure après dépôt

R_0 : Rayon de courbure avant dépôt

Pour déterminer les contraintes résiduelles, on a utilisé des substrats de Si (100) d'épaisseur 500 μm . Nous avons utilisé un profilomètre 2D de type mitutoyo SURFTEST SJ-500 pour déterminer le rayon de courbure (R et R_0) pour chaque substrat avant et après revêtement. Ensuite à partir de la formule de Stoney (**équation II.8**) nous avons calculé les contraintes résiduelles de nos revêtements.

II.6.3 Comportement à l'oxydation des revêtements

L'oxydation d'un élément est définie comme la perte d'un ou plusieurs électrons. Ce phénomène est le résultat d'une réaction chimique d'oxydoréduction dans laquelle un autre élément, appelé oxydant, sera réduit, c'est-à-dire il gagnera des électrons. Dans le cas de l'oxydation dans l'air, les corps oxydables (métaux) s'oxydent par réaction avec l'oxygène de l'air ou la vapeur d'eau. Selon la noblesse du réducteur, la réaction d'oxydation sera possible ou non à température ambiante. Ainsi, certains métaux tels que le titane, le chrome et l'aluminium sont presque instantanément recouverts d'une couche d'oxyde protectrice. D'autre part, les métaux nobles tels que l'or ou le platine sont difficiles à oxyder et nécessitent un apport énergétique élevé pour que la réaction ait lieu [12].

II.6.3.1 Mécanismes d'oxydation

Pour que la réaction d'oxydation ait lieu, il faut que les espèces susceptibles de réagir soient mises en présence. Cela laisse cinq possibilités :

- soit les espèces sont toujours en contact l'une avec l'autre par non recouvrement par l'oxyde de la zone réactive. Dans ce cas on observe une cinétique linéaire,
- soit l'oxygène diffuse à travers la couche d'oxyde vers l'intérieur jusqu'au réducteur ;
- soit le réducteur diffuse à travers la couche d'oxyde vers l'extérieur jusqu'à l'oxygène ;
- soit l'oxygène et le réducteur diffusent en sens opposés à travers la couche d'oxyde. Dans ces trois derniers cas la cinétique est de type parabolique,
- soit les espèces sont mises en présence en continu par fissuration de la couche d'oxyde, ce qui implique une augmentation de la surface [12].

Pour étudier l'effet de l'incorporation du vanadium sur la température critique et la résistance à l'oxydation des revêtements multicouches $\text{TiSiN/CrV}_x\text{N}$ déposés sur l'alumine (Al_2O_3), une analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée. L'appareil utilisé est du

type SETARAM Setsys Ev 1750 (**Fig.II.8**). Il est constitué d'une microbalance à haute précision (0.01 mg) avec un petit creuset en alumine dans lequel on met les échantillons, ce creuset est fixé sur un crochet en platine. L'ensemble, piloté par un ordinateur, permet le tracé simultané de la courbe de variation de masse de l'échantillon (enregistrée chaque 2 second) en fonction de la température.

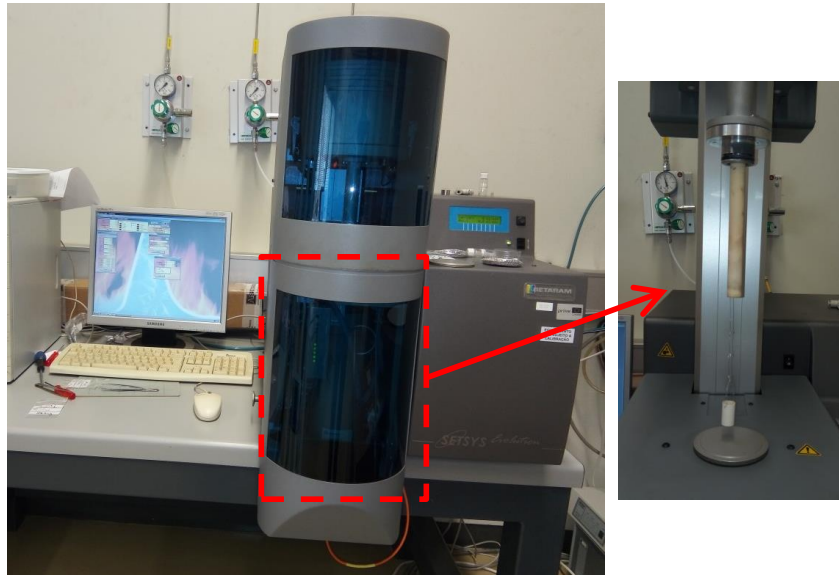


Figure II.8: Réacteur d'analyse thermogravimétrique (ATG) utilisé dans cette étude.

Cette méthode consiste à chauffer les échantillons de la température ambiante jusqu'à 1200 °C à une vitesse de 20 °C/min, permettant de déterminer la température critique d'oxydation. Cette dernière est définie comme étant la température à partir de laquelle une prise de masse significative est enregistrée. Tous les essais d'oxydation ont été effectués sous air ambiant avec un flux de 50 L/min.

Après avoir déterminé la température critique d'oxydation, une étude d'oxydation isotherme des revêtements s'effectue à différentes températures (700, 900 et 1000 °C) avec une vitesse de chauffage de 20 °C/min sous air ambiant. L'expérience consiste à chauffer les échantillons à la température souhaitée, en gardant cette température pendant 2 heures puis on refroidit les échantillons dans le four jusqu'à la température ambiante. La variation de la masse des échantillons en fonction du temps est enregistrée pendant l'expérience. La diffraction des rayons X et le microscope électronique à balayage sont utilisés pour étudier les transformations de phase et la microstructure des revêtements après oxydation isotherme.

II.6.4 Stabilité thermique des revêtements :

La stabilité thermique consiste à étudier le comportement des revêtements élaborés à haute température. Nous avons utilisé un four tubulaire permettant de réaliser des recuits sous atmosphère contrôlée. Le système utilisé (**Fig.II.9.a**) est composé essentiellement de trois parties :

- Un système de pompage qui comprend une pompe primaire et une pompe secondaire (à diffusion) afin d'obtenir un vide dans l'enceinte de l'ordre de 10^{-5} mbar nécessaire pour faire un recuit,
- Un four tubulaire avec un tube en quartz dans lequel les échantillons sont placés et connecté avec le système de pompage. La **Figure II.9.b** montre les conditions du traitement de recuit effectué, le traitement de recuit est réalisé sous atmosphère contrôlée (Ar + 5% H₂)
- Un système d'acquisition et de contrôle.

Après recuit, les revêtements ont été analysés par microscope électronique à balayage (MEB et EDS), la diffraction des rayons X, la nanoindentation et scratch test dont le but d'analyser l'effet du recuit sur le comportement microstructural et mécanique des revêtements.

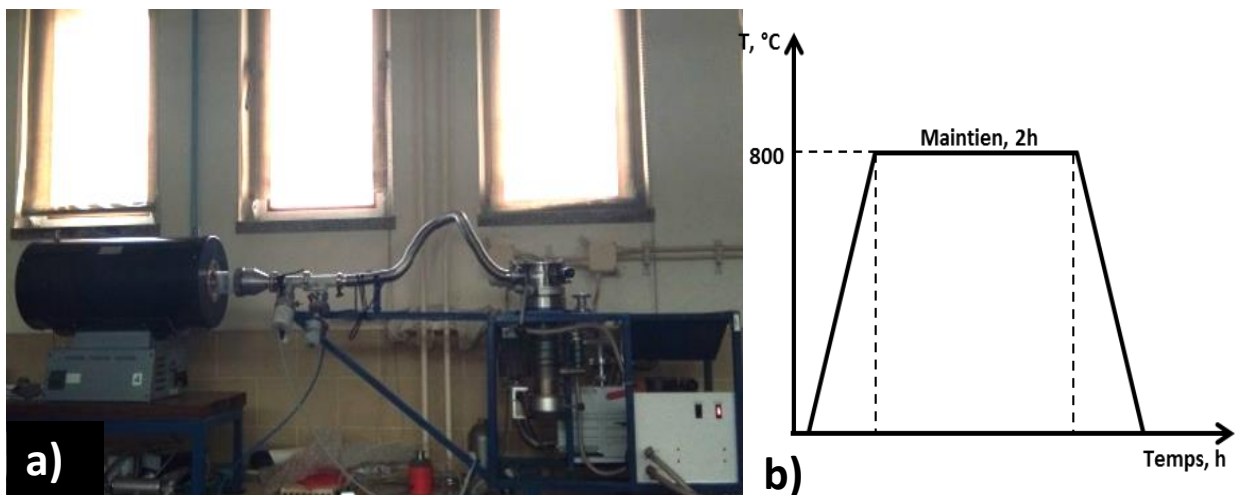


Figure II.9 : a) : four tubulaire de recuit, b) : cycle de traitement thermique des revêtements.

II.6.5 Test d'usure

Un tribomètre est un appareil permettant d'effectuer un test d'usure dans le but est de mesurer le coefficient de frottement et le volume d'usure. Un tribomètre pion-sur-disque est composé d'une bille fixée sur un pion sous une charge constante et d'un disque en mouvement alternatif ou rotatif (**Fig.II.10**). Cet appareil est équipé d'une chaîne d'acquisition numérique qui permet d'enregistrer l'évolution de la force de frottement (F) et du coefficient de frottement. Au cours de cette essai le coefficient de frottement (μ) est calculé comme le rapport de la force de frottement F (unité: N) à la force de recharge N (unité: N) selon l'équation [13] :

$$F = \mu N \dots\dots\dots \text{equat.II.6}$$

Pour étudier l'effet du vanadium sur la résistance à l'usure des revêtements déposés, des essais d'usure ont été réalisés à l'aide d'un tribomètre en configuration pion-sur-disque. Le pion est une bille en alumine (Al_2O_3) de 06 mm de diamètre. Les revêtements testés sont déposés sur des substrats en acier rapide de type HSS-M2. La charge appliquée au contact est de 10 N avec une vitesse de rotation de 120 rpm, la vitesse linéaire est fixée à 0.1 m/s, le rayon de la trace d'usure est 08 mm. Tous les revêtements ont été testés pour 15000 cycles (tours) et les essais ont été effectués sans lubrification, à température ambiante et une humidité relative de 30-40 %.



Figure II.10 : Tribomètre configuration pion-sur-disque.

II.6.5.1 Mesure de l'usure

Le tribomètre nous permet de calculer le taux et le volume d'usure des revêtements. Il permet également de comparer la résistance à l'usure entre les différents revêtements à condition que tous les tests soient effectués dans les mêmes conditions [14]. L'objectif est de calculer le volume d'usure de la bille et du revêtement. Dans le cas de la bille, il est supposé que le volume a la forme d'une calotte sphérique. Soit h la hauteur de la calotte et D son diamètre, le volume usé est :

$$V = \frac{\pi h}{6} \left(\frac{3D^2}{4} + h^2 \right) \dots\dots\dots \text{equat.II.7}$$

$$h = R - \sqrt{R^2 - \frac{D^2}{4}} \dots\dots\dots \text{equat.II.8}$$

Où R est le rayon de la bille. Comme le diamètre D est très faible, il est mesuré par microscopie optique équipée d'une caméra digitale à haute résolution. Le volume d'usure du revêtement est obtenu en calculant l'aire moyenne des sections du volume usé en utilisant un profilomètre 2D de type mitutoyo SURFTEST SJ-500 (Fig.II.11). La vitesse d'usure (w) est calculée à partir de l'équation suivante :

$$W = \frac{V}{F.d} , \left(\frac{mm^3}{N.m} \right) \dots\dots\dots \text{equat.II.9}$$

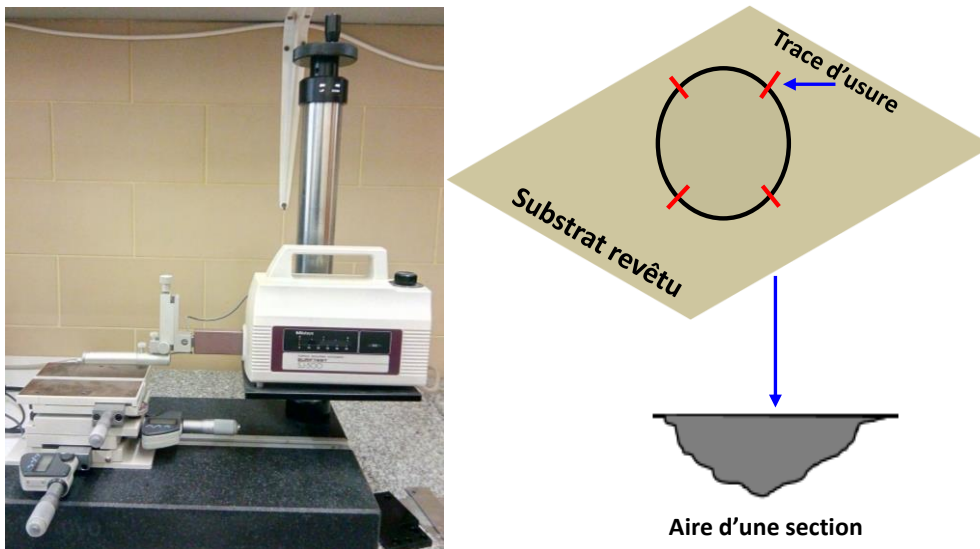


Figure II.11 : profilomètre 2D de type mitutoyo SURFTEST SJ-500

II.7 Conclusion :

Les revêtements multicouches TiSiN/CrV_xN ont été déposés par pulvérisation cathodique magnétron avec succès. La compréhension de l'effet du vanadium sur le comportement microstructural, mécanique et résistance à l'oxydation est indispensable. Une caractérisation approfondie par MEB, EDS et XRD est nécessaire pour optimiser les caractéristiques microstructurales des revêtements TiSiN/CrV_xN. L'introduction du vanadium affectera les performances des revêtements, y compris la dureté, la résistance à l'oxydation et l'usure. La dureté et le module d'Young sont calculés à partir des courbes de charge-décharge par des tests de nanoindentation, tandis que l'adhérence des revêtements est évaluée par des tests de rayure (scratch test). La résistance à l'oxydation de divers revêtements est évaluée en comparant le gain de poids après un recuit à haute température dans l'air. Le test de tribologie est une simple simulation de l'environnement d'usinage, qui est utilisée pour examiner les performances des revêtements

Références bibliographiques

- [1] E. Haye, Substitutions anioniques et cationiques de films minces d'orthoferrite de lanthane LaFeO_3 élaborés par pulvérisation cathodique magnétron, thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2016, p : 49-50.
- [2] A. Zairi, 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, Arts et Métiers Paris Tech, 2013, p : 59-60.
- [3] A. Didelot, Films d'oxydes de vanadium thermochromes dopés aluminium obtenus après un recuit d'oxydation-cristallisation pour applications dans le solaire thermique, thèse de doctorat. Université De Lorraine, 2017, p : 55-56.
- [4] Y. Benlatreche, Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium Density Fiber board) par application de dépôts ternaires (CrAlN , CrVN) et modification de l'arête de coupe, Thèse Arts et Métiers ParisTech, 2011, p : 52-53.
- [5] W. C. Olivier, G. M. Pharr, Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research* 7(6), 1564-1580, 1992
- [6] L. Barrallier, G. Barreau, J. Barralis, Influence de l'origine des contraintes résiduelles sur leur relaxation thermique dans le cas d'aciers alliés, *Rev. Met. Paris.* 90 (1993) 637–650.
- [7] J. Y. Sheikh-Ahmad, J.A. Bailey, The wear characteristics of some cemented tungsten carbides in machining particleboard, *Wear* 225-229 (1), 256-266, 1999.
- [8] C.T. Rosenmayer, F.R. Brotzen, R.J. Gale, Mechanical Testing of Thin Films, *MRS Online Proceedings Library.* 130 (1988) 77–86.
- [9] F. R. Lamastra, F. Leonardi, R. Montanari, F. Casadei, T. Valente, G. Gusmano, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 6172-6175.
- [10] J.M. Pureza, M.M. Lacerda, A.L. De Oliveira, J.F. Fragalli, R.A.S. Zanon, Enhancing accuracy to Stoney equation, *Applied Surface Science.* 255 (2009) 6426–6428.
- [11] A. Leyland, A. Matthews, On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour, *Wear.* 246 (2000) 1–11.
- [12] A. Mege, 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. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2008, p : 61-64.

[13] K. Aouadi, Développement d'une nouvelle génération de revêtements ultradurs. Etude de leur comportement tribologique et anticorrosive, thèse de doctorat, Arts et Métiers Paris Tech, 2017, p : 62-65.

[14] S. Inamoto, J. Yamasaki, E. Okunishi, K. Kakushima, H. Iwai, N. Tanaka, Annealing effects on a high-k lanthanum oxide film on Si (001) analyzed by aberration-corrected transmission electron microscopy/scanning transmission electron microscopy and electron energy loss spectroscopy, Journal of Applied Physics. 107 (2010) 124510.

Chapitre III

Résultats et discussions

III. Résultats et interprétations

III.1 Introduction

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés au développement des revêtements multicouche de $\text{TiSiN/CrV}_x\text{N}$ de différents pourcentages de vanadium, déposées par pulvérisation cathodique magnétron en courant continu D.C. Le but est d'étudier l'effet du pourcentage de V sur les propriétés stœchiométriques, structurales, stabilité thermique, mécaniques, tribologiques, et résistance à l'oxydation des films de $\text{TiSiN/CrV}_x\text{N}$. La configuration spécifique des magnétrons dans la chambre de déposition et la faible vitesse de rotation des substrats nous a permis de déposer des films minces multicouches. Comme décrit auparavant, la variation de la teneur de V dans les films est contrôlée par le nombre des pastilles de Vanadium insérés dans la cible de Cr (de 0 à 20 pastilles). Les autres paramètres de dépôt (débit des gaz, tension appliquée sur cibles, temps de déposition,...etc) sont maintenus constants au cours de l'élaboration des revêtements.

III.2 Caractérisation métallurgique

III.2.1 Composition chimique des revêtements

Afin de déterminer la composition chimique des revêtements, des analyses EDS ont été effectuées dans trois (03) positions différentes du revêtement, une très faible différence entre les mesures est observée indiquant la bonne homogénéité de la composition chimique de nos revêtements.

La composition chimique des revêtements multicouches $\text{TiSiN/CrV}_x\text{N}$ est présentée dans le **Tableau III.1**. Tous les films présentent une composition sub-stœchiométrique avec une concentration en Azote (N) de l'ordre de 47 à 48 %. Cela suggère que le débit d'azote utilisé dans les dépôts n'était pas suffisant pour produire des revêtements stœchiométriques.

En fait, il est bien connu que le titane réagit beaucoup plus facilement avec l'azote que le chrome, en raison de sa plus grande valeur d'énergie enthalpique (80,8 kcal/mol pour le Ti et 29,8 kcal/mol, pour le Cr) [1]. Et donc, moins d'incorporation d'azote dans la couche riche en Cr devrait être attendue par rapport à celle riche en Ti. En tenant compte de cela, la sous-stœchiométrie doit se produire dans la couche $\text{Cr}_x\text{V}_y\text{N}$. Comme prévu, l'insertion des pastilles de vanadium dans la cible de chrome nous a permis de produire des revêtements avec une augmentation progressive de la concentration en Vanadium (de 0 à 8%).

Tableau III.1 : Analyse chimique quantitative EDS des éléments constituant les dépôts							
Echantillon	Composition chimique (at.%)						
	N	Ti	Cr	V	Si	Ti+Si/N	Ti/Si
C₀	47,8±0,1	14,5±0,2	34±0,3	0	3,8±0,1	0.38	3.8
C₂	47,1±0,3	14,5±0,2	32,4±0,3	2,1±0,2	4±0,1	0.39	3.6
C₄	47,9±0,2	15,1±0,3	28,9±0,3	4,1±0,1	4,1±0,1	0.40	3.7
C₆	47,5±0,5	14,9±0,2	28±0,2	5,9±0,3	3,8±0,1	0.39	3.9
C₈	47,9±0,2	14,9±0,3	24,8±0,3	8,4±0,2	3,9±0,1	0.39	3.8

En augmentant le pourcentage du vanadium dans les revêtements, aucun changement significatif du rapport Ti+Si/N n'a pu être observé. Toutefois, le pourcentage du chrome diminué progressivement avec l'augmentation du vanadium, suggérant l'incorporation des atomes de vanadium en solution solide dans le réseau CrN. Cela coïncide parfaitement avec le travail réalisé par B. Xu et al [2], qui a étudié l'influence du pourcentage de vanadium sur les propriétés microstructurales et mécaniques des films CrN.

III.2.2 Morphologie et structure des revêtements :

La **Figure III.1** présente la morphologie de surface des revêtements multicouche TiSiN/CrV_xN élaborés par pulvérisation magnétron sur des substrats en silicium Si(100). Le revêtement de référence TiSiN/CrN présente une surface rugueuse avec des grains de forme pyramidale irrégulière, correspondant à l'extrémité des colonnes observées en section transversale, alors que les revêtements à faible teneur en vanadium présentent une surface plus lisse/aplatie. Cependant, l'augmentation de la teneur en vanadium dans le système augmente progressivement la taille des grains (extrémités des colonnes) et, par conséquent, la rugosité des films augmente (**Fig.III.1**). Les valeurs de la rugosité des films sont résumées dans le **Tableau III.2**.

Tableau III.2 : variation de la rugosité des revêtements en fonction du % de V					
Echantillon	C₀	C₂	C₄	C₆	C₈
Rugosité, Ra (µm)	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04

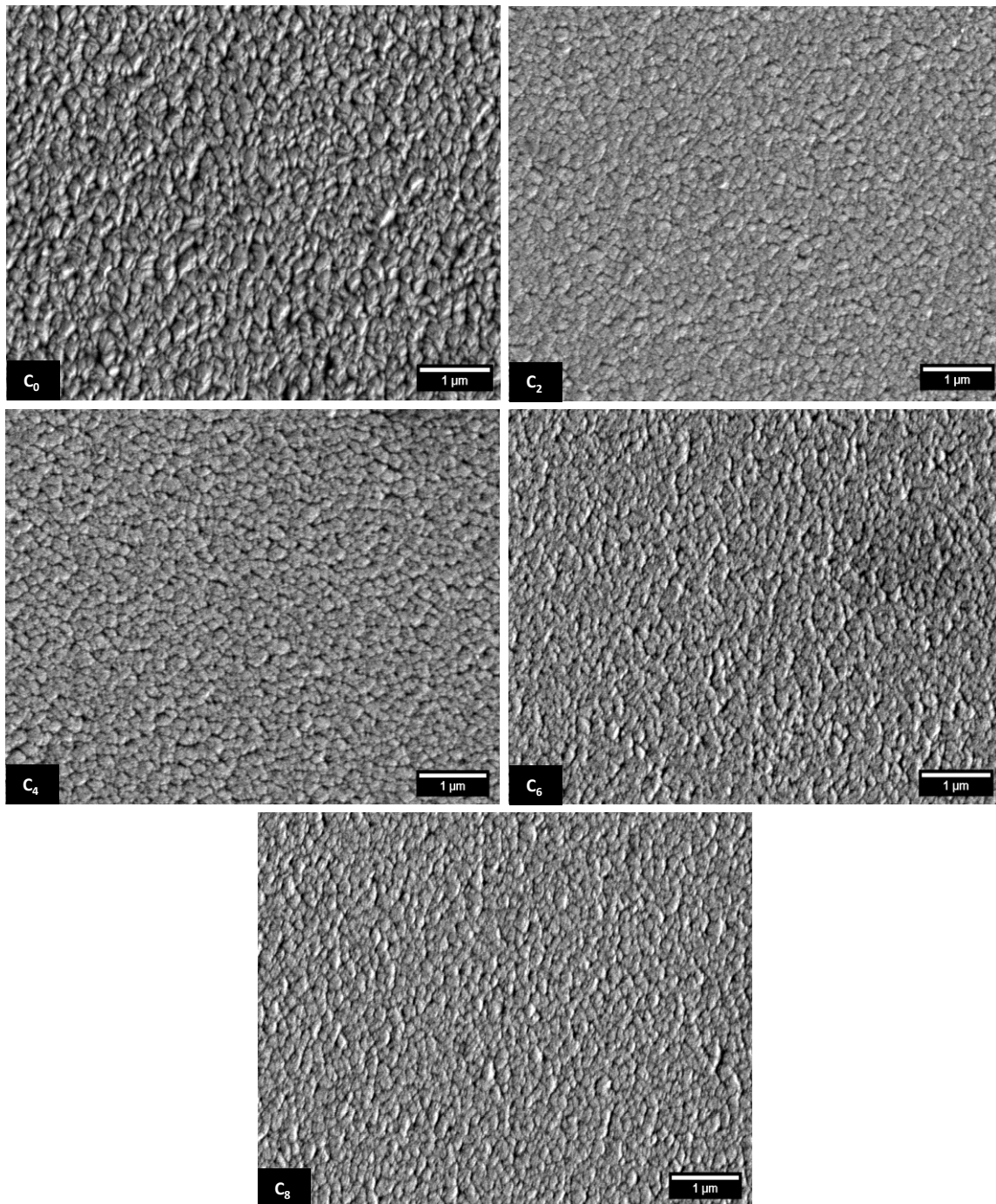


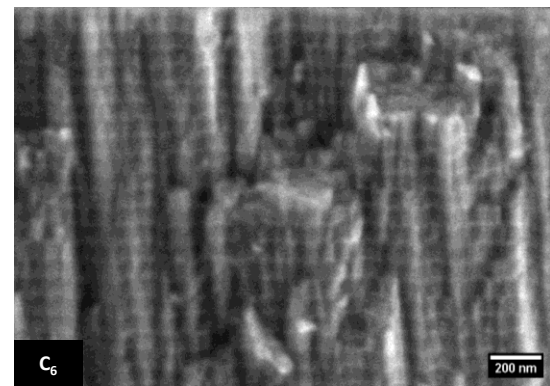
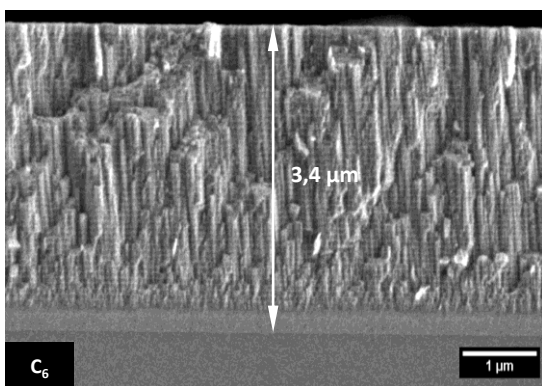
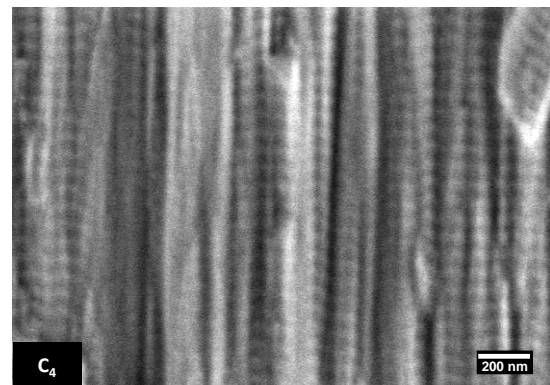
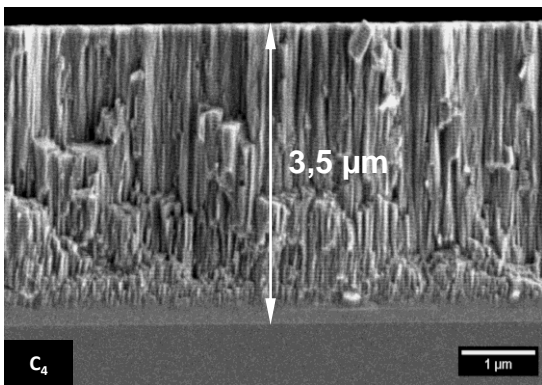
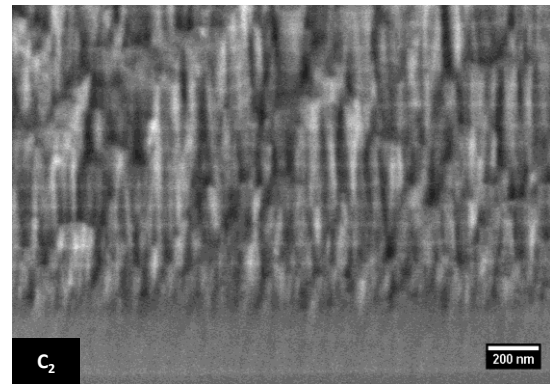
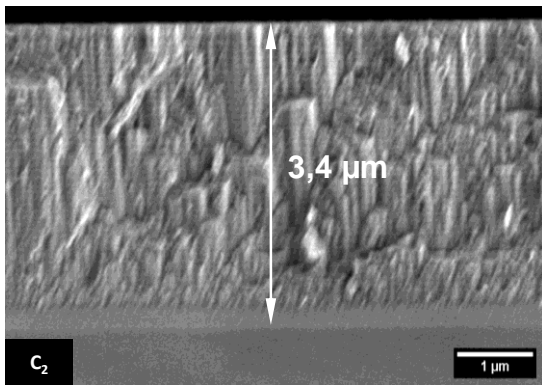
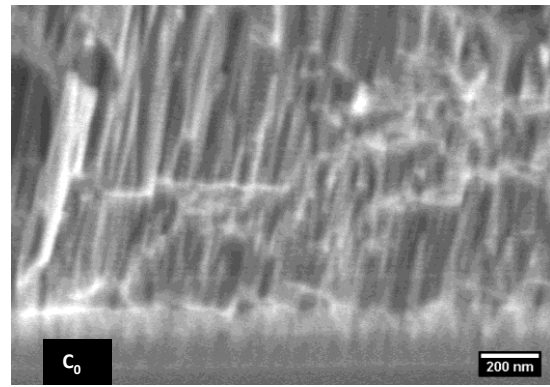
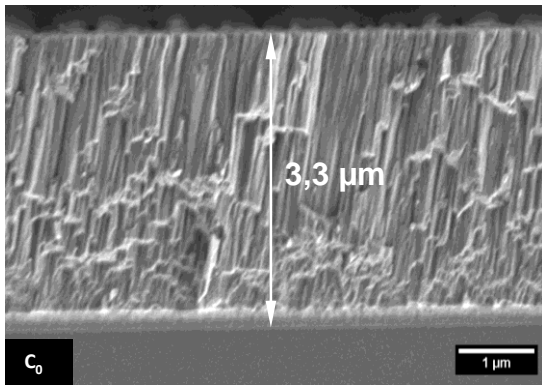
Figure III.1 : Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage des surfaces des revêtements multicouche TiSiN/CrV_xN

Les microstructures en coupe transversales des revêtements (**Fig.III.2**) ont clairement révélé que tous les films multicouches (quelque soit le pourcentage de vanadium) possèdent une microstructure colonnaire dense très bien définie, caractéristique des dépôts PVD. Les colonnes s'étendent de la couche d'adhésion TiSi jusqu'à la surface extérieure des revêtements perpendiculairement à la surface. Entre ces colonnes, on peut observer des nanopores en surface produits par l'effet d'ombre dû à la croissance rapide des gros grains au détriment des petits grains durant la formation du film.

L'interface entre les revêtements et le substrat présente une bonne adhérence et une continuité parfaite du dépôt sans aucun signe de fissures aux interfaces revêtement-substrat ou à travers les revêtements, même après le clivage des échantillons pour procéder aux observations microscopiques.

Ce résultat est de grande importance car cette interface de bonne qualité joue un rôle très important pour l'adhérence des revêtements, et par conséquent l'amélioration de leurs propriétés mécaniques et leurs résistances au frottement. Aucun changement significatif sur la morphologie transversale des revêtements n'a pu être observé avec l'augmentation de la teneur en vanadium. En outre, l'augmentation de la concentration du vanadium n'a également pas affecté l'épaisseur des revêtements. Dans tous les cas, une structure multicouche a été produite comme indiqué dans les microstructures de grossissement plus élevées de la **Figure III.2**.

L'analyse EDS effectuée sur les couches montre que la couche sombre est riche en titane (Ti) et silicium (Si), alors que la couche claire est riche en chrome (Cr) et vanadium (V). La structure multicouche était possible grâce à la configuration des magnétons dans la chambre de dépôt (magnétons positionnés à 90 ° les uns par rapport aux autres) combinée à une vitesse de rotation relativement lente du porte-échantillon et une vitesse de dépôt suffisamment élevée. Cependant, il est prévu la formation des couches mixtes avec des interfaces à gradient de composition dues à la configuration des cibles.



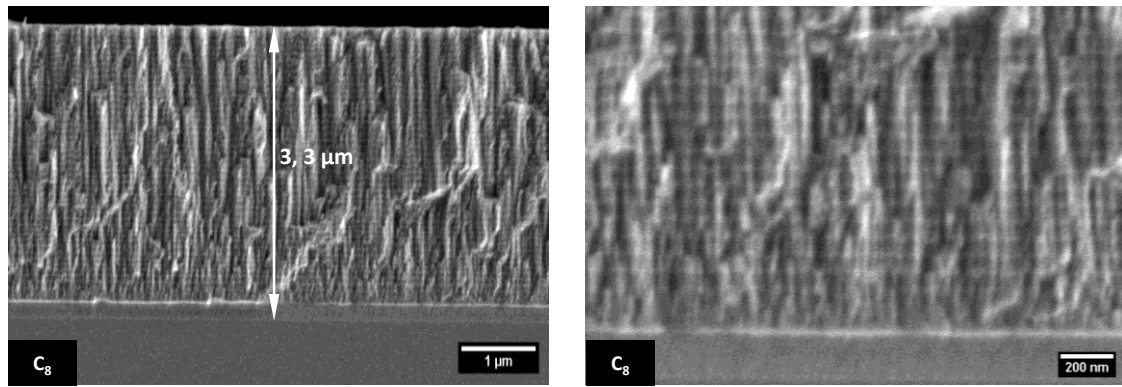


Figure III.2 : Micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage des coupes transverses des revêtements TiSiN/CrV_xN.

III.2.3 Analyses structurales par Diffraction des Rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées sur des substrats en alliage FeCrAlY en utilisant une anticathode de cuivre ($\lambda K\alpha$ (Cu) = 1.54 Å) en mode conventionnel, le but était de comprendre l'effet du pourcentage de vanadium sur la structure cristalline du système TiSiN/CrV_xN. La **Figure III.3**, présente les diffractogrammes des films de TiSiN/CrV_xN de différents pourcentages de vanadium.

Ainsi, les positions théoriques des pics pour la structure cubique à face centrée des phases TiN, CrN et VN ont été marquées sur la **Figure III.3** selon les fiches standards (International Center of Diffraction Data-Powder Diffraction Files) ICDD : 87-0633, 76-2494 et 35-0768, respectivement. Comme prévu, tous les films ont montré plusieurs pics appartenant aux plans de diffraction (111), (200) et (220) d'une structure cristalline CFC.

Les pics de diffraction devraient donc correspondre à un signal cumulatif provenant des différentes couches de la structure multicouche, c'est-à-dire TiSiN et CrV_xN. Par conséquent, un élargissement des pics de diffraction des rayons X devrait être attendu, déterminés par les différents paramètres de maille des deux couches individuelles. De plus, la présence d'une interface de gradient entre les différentes couches dans l'arrangement multicouche contribuera également à l'élargissement des pics de diffraction. Dans le cas de la couche TiSiN, la plupart de silicium entre en solution solide de substitution dans la matrice de TiN [3]. En fait, la déposition des revêtements TiSiN/CrV_xN a été réalisé dans des conditions de faible mobilité d'atomes (la température était inférieure à 150 °C) et, par conséquent, la diffusion de silicium pour former la phase Si-N autour du grain de TiN est difficile, comme démontré par plusieurs travaux de recherches [3-5]

Selon Houska et al. [6] La teneur maximale de silicium capable d'être incorporé dans le réseau cristallin de TiN est d'environ 4% et, par conséquent, la phase Si-N présente des conditions pour être formé au-dessus de cette valeur. Pour des teneurs très élevées (> 10 %), Les films TiSiN déposés par pulvérisation cathodique D.C présentent une faible cristallinité avec des pics de diffraction très larges [7]. Dans cette étude, l'analyse EDS a montré que la concentration en silicium dans les revêtements multicouches était comprise entre 3,7 % et 4.1 %. Toutefois, si le rapport entre Ti et Si est pris uniquement dans la monocouche TiSiN (dans le **Tableau 2**, Ti/Si ~ 4), la teneur en Si doit être proche de 10 %, C'est-à-dire à la valeur induisant la faible cristallinité du film.

Ainsi, La formation de la phase SiN est attendue, non détectée par DRX en raison de son caractère amorphe, comme indiqué par plusieurs auteurs [8,9], ou des pics DRX très larges devraient provenir de la couche TiSiN. En revanche, dans la couche CrN, le vanadium devrait être positionné en solution solide dans le réseau cristallin CFC. Ceci a été prouvé par V. Perflyev et al. [10] qui a étudié l'influence du vanadium sur la microstructure est les propriétés des films Cr_xN .

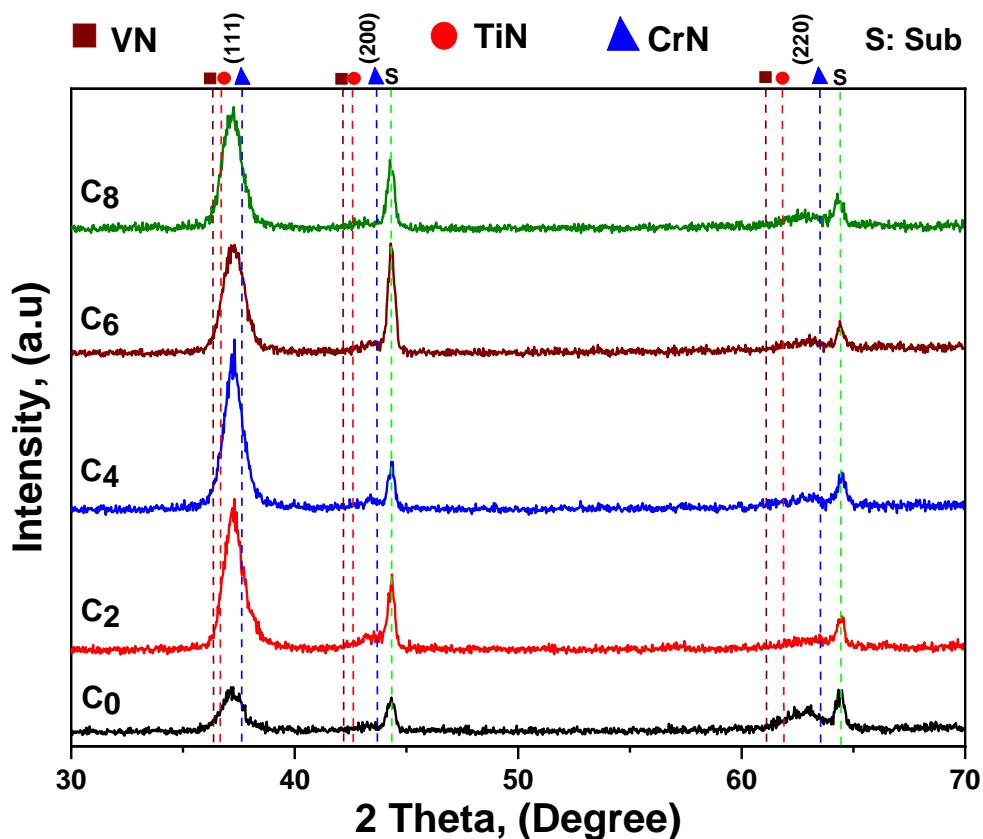


Figure III.3: Diffractogrammes de rayons X des revêtements TiSiN/CrV_xN obtenus en mode conventionnel.

D'autre part, aucun changement significatif de la position et de la largeur des pics de diffraction n'est observé avec l'incorporation du Vanadium dans le système multicouche. Le paramètre de réseau de VN et CrN est approximativement le même 4,139 et 4,140 nm, respectivement, selon les cartes ICCD 35-0768 et 76-2494. En fait, comme les contraintes résiduelles de compression sont similaires dans tous les revêtements (voir **Tableau III.3**) et comme le vanadium occupe des positions de substitution dans le réseau cristallin de CrN, la position des pics ne doit pas être changée. Le décalage des pics de diffraction vers des angles inférieurs par rapport à la position théorique de CrN doit être attribué aux contraintes résiduelles de compression dans les revêtements. Les pics positionnés à $44,3^\circ$ et $64,4^\circ$ correspondent à des signaux provenant du substrat (alliage FeCrAlY).

Tableau III.3 : Variation des contraintes résiduelles en fonction du % de V					
Echantillon	C₀	C₂	C₄	C₆	C₈
Contrainte résiduelle, (GPa)	-0.83	-0.72	-0.67	-0.61	-0.74

La possibilité de la présence du Cr libre dans les revêtements due à la sous-stœchiométrie de la couche Cr_xV_yN devrait être écartée. En fait, les diffractogrammes en mode incidence rasante n'ont révélé aucun pic positionné à $44,3^\circ$ et $64,4^\circ$ (**Fig.III.4**) ce qui exclut la présence de Cr libre.

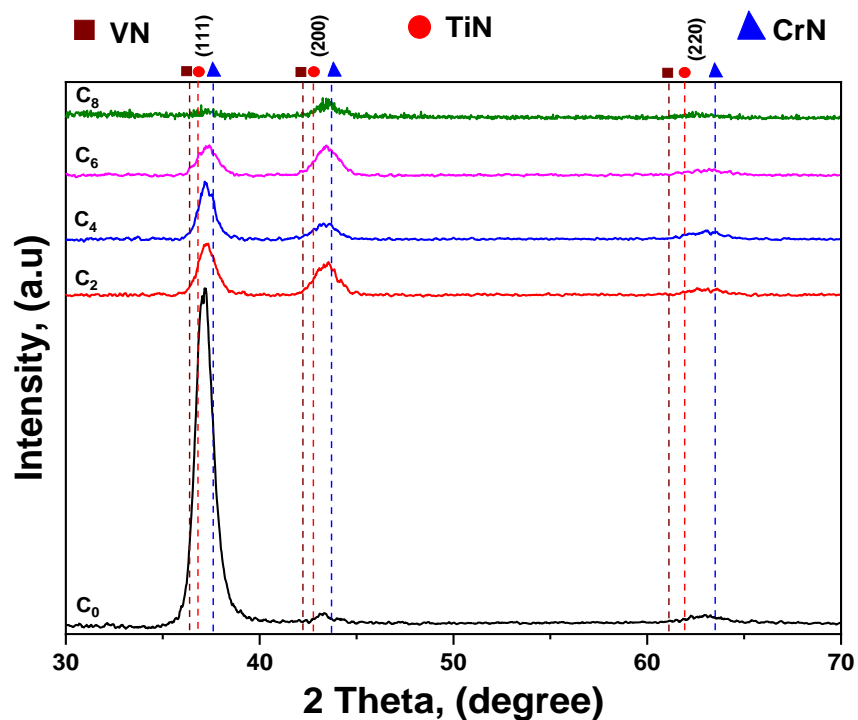


Figure III.4 : Diffractogrammes de rayons X des revêtements $TiSiN/CrV_xN$ obtenus en mode incidence rasante.

III.3 Caractérisations mécaniques

L'amélioration des capacités des revêtements dans différentes applications devrait commencer par une analyse des raisons pour les résultats positifs et négatifs. Un comportement tribologique optimisé n'est pas nécessairement achevé avec l'utilisation des revêtements les plus durs, mais dépend également des propriétés mécaniques des revêtements (dureté, module d'élasticité et de l'adhérence). Dans cette partie, nous allons discuter les différentes propriétés mécaniques des revêtements multicouche TiSiN/CrV_xN, ainsi que leur comportement tribologique.

III.3.1 Propriétés intrinsèques des revêtements TiSiN/CrV_xN

Les propriétés intrinsèques des films sont caractérisées par leur dureté et leur module d'élasticité. Des mesures de ces paramètres sont effectuées par nano-indentation instrumentée. Pour obtenir la dureté intrinsèque du film et s'affranchir de l'influence du substrat, il faut respecter la loi de Bückle [11] qui stipule que la profondeur de pénétration de l'indenteur doit être inférieure à 1/10 de l'épaisseur du film à tester. Toutefois, il faut considérer l'épaisseur du dépôt et la force appliquée. Pour l'ensemble des revêtements déposés dans ce travail, la force appliquée pour les mesures de nano-indentation est fixée à 15 mN pour que la règle de Bückle soit respectée. La **Figure III.5** représente la variation de la dureté et du module de Young des revêtements multicouches TiSiN/CrV_xN en fonction de la teneur du vanadium dans les films.

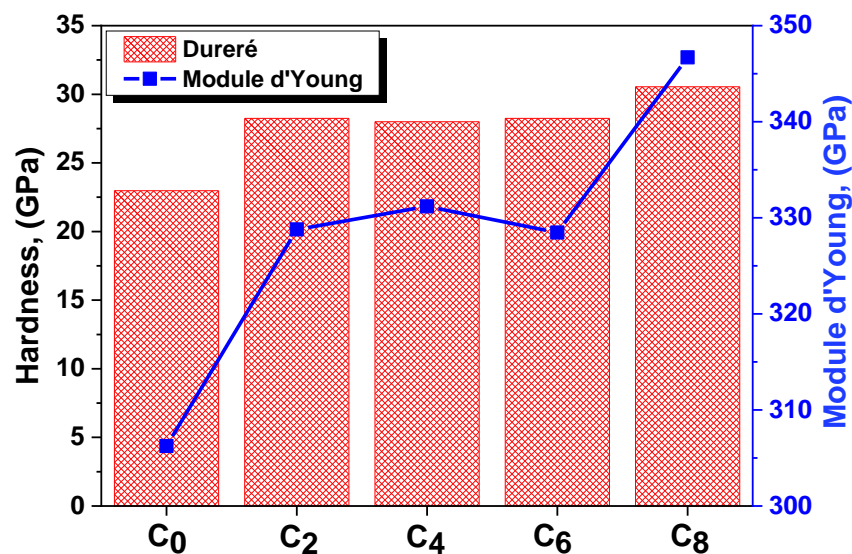


Figure III.5 : Evolution de la dureté et du module de Young des revêtements en fonction du pourcentage de vanadium

Les valeurs de la dureté (H) et du module d'élasticité (E) mesurées pour le revêtement référence C₀ (TiSiN/CrN) sont 23 GPa et 306 GPa respectivement. La dureté et le module de Young de ce film sont inférieurs à celle rapportée par Yang et al. [12], qui a étudié l'influence de l'épaisseur du période sur les propriétés mécaniques des films de TiSiN/CrN multicouches déposées par arc cathodique. Deux causes possibles sont à l'origine d'une telle tendance:

- i) Les processus de dépôt sont différents (dans notre cas, nous avons utilisé la technique de pulvérisation cathodique magnétron); les espèces (charges et atomes) ont une charge, une énergie et une mobilité totalement différentes, ce qui influe directement sur la morphologie des revêtements (atomes pour la pulvérisation cathodique magnétron en courant continu et, principalement, des ions pour le dépôt à l'arc cathodique).
- ii) L'effet de super-réseau : les revêtements super-réseaux sont caractérisés par des périodes généralement inférieures à une dizaine de nanomètres, c'est à dire avec une grande densité interfaciale ce qui constitués des barrières et des obstacles aux mouvements des dislocations. Dans cette étude, il n'est pas prévu de voir la formation des couches super-réseaux parce que l'épaisseur du période est relativement élevée (environ 60 nm). D'après la **Figure III.5**, une augmentation de la dureté a été observée pour les revêtements C₂, C₄, et C₆. Cette valeur reste à peu près constante jusqu'à 5,9 at.% de vanadium puis la dureté augmente pour le revêtement ayant la teneur en vanadium la plus élevée. Une évolution similaire a été observée pour l'effet du vanadium sur le module de Young des revêtements.

L'amélioration de la dureté et du module d'Young des revêtements peut être expliqué par le durcissement microstructural apporté par l'incorporation du vanadium en solution solide dans le réseau cristallin du CrN. F. Fu et coll. [13] et Rapoport et al. [14] qui ont étudié l'influence des ajouts de vanadium sur la microstructure et les propriétés mécaniques des revêtements durs multicouches TiAlN/TiV_xN et CrV_xN, ils ont également observé une amélioration de ces propriétés en fonction du pourcentage du vanadium.

III.3.2 Adhérence des revêtements TiSiN/CrV_xN

Pour étudier l'adhérence et l'endommagement des revêtements TiSiN/CrV_xN déposés sur l'acier rapide HSS M2, des essais de scratch-test mono-passe ont été effectués sous une vitesse de chargement de 100 N/min sur l'intervalle [5-70] N. La **Figure III.6** montre les micrographies optiques des traces de scratch-test pour les revêtements déposés au cours de ce travail. Tous les revêtements présentent des valeurs des charges critiques d'adhérence similaires, indépendamment de leur composition chimique. Au début de l'essai, on peut constater que les traces laissées par l'indenteur sont lisse sans aucun signe de fissuration (**Fig.III.3.b**).

Par définition [15], la charge critique **Lc1** est une charge adhésive accompagnée par l'apparition de fissures au niveau du bord de la trace du scratch et/ou de fissures perpendiculaires à la direction de la trace. D'après la figure on peut observer que **Lc1** est égale à 25 N. Tandis que la charge critique **Lc2** est une charge cohésive qui correspond au délaminage des revêtements, cette charge est de l'ordre de 36 N pour tous les revêtements.

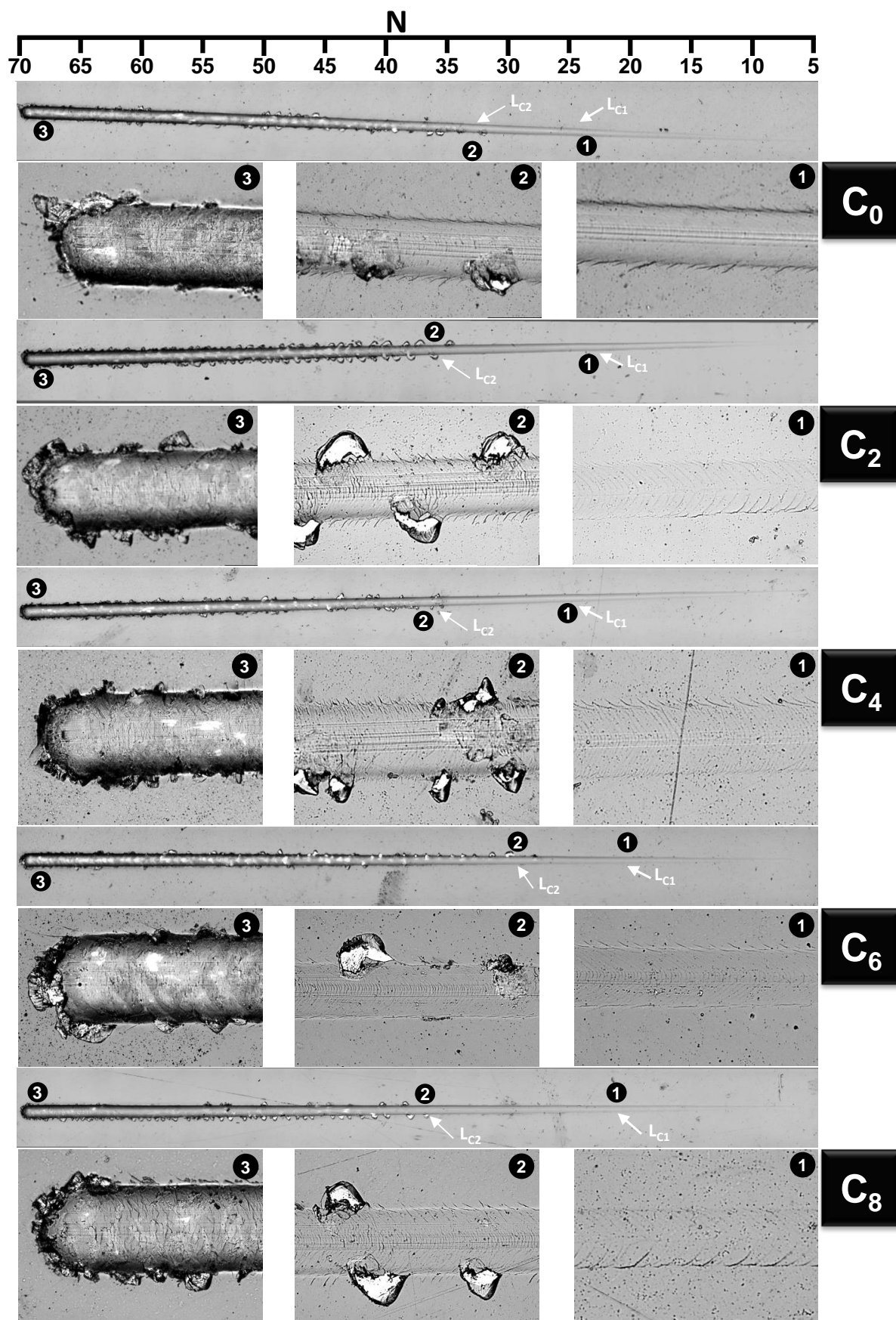


Figure III.6 : Micrographies optiques des traces de scratch-test des revêtements TiSiN/CrV_xN

III.3.3 Résistance à l'usure des revêtements TiSiN/CrV_xN

Les tests tribologiques effectués au cours de cette étude sont réalisés en appliquant les conditions mentionnées dans le **Tableau.II.2**. Un tribomètre de type « pion sur disque » a été utilisé pour l'évaluation de la résistance à l'usure de nos revêtements. Le pion était une bille d'alumine (Al₂O₃), qui frotte sur un échantillon d'acier rapide HSS M2 revêtu de diamètre Ø = 20 mm. Les essais sont réalisés à l'air, avec une humidité relative de 30-40 %, à une température de 20-22 °C sans lubrification.

Pendant les essais de frottement, la force normale appliquée (F_n) est maintenue constante (10 N) et la force tangentielle F_t est mesurée pendant chaque cycle. Le rapport entre ces deux forces (F_t/F_n) permet de suivre l'évolution du coefficient de frottement.

Pour toutes les surfaces étudiées, le coefficient de frottement évolue en fonction du nombre de cycles et également selon la variation des paramètres opératoires. Chaque variation du coefficient de frottement au cours de l'essai de frottement se traduit par une modification dans la zone de contact. Il s'ensuit que le suivi prudent de la mesure du coefficient de frottement pendant l'essai est susceptible de nous donner des informations sur le mécanisme de dégradation des revêtements.

La **Figure III.7** présente le coefficient de frottement des revêtements testés contre des billes d'Al₂O₃ à température ambiante. L'évolution du coefficient de frottement est enregistrée en continu en fonction du nombre total de cycles (15000 cycles). Toutes les courbes de frottement présentent deux étapes essentielles: un rodage et un régime permanent.

Le coefficient de frottement à l'étape de rodage augmente fortement de la valeur initiale de 0.2 à 0.6 aux 400 premiers cycles. L'augmentation des valeurs de COF est principalement due à l'interaction du premier contact entre la bille et la surface du revêtement et aux contraintes de contact des aspérités irrégulières à la fois du film et de la bille. Ensuite, le COF diminue jusqu'à ce que le contact commence à s'adapter donnant un mécanisme d'usure stable et par conséquent un COF stable.

Dans la **Figure III.7** il est clairement montré que l'évolution du COF du revêtement C₀ est constante et stationnaire. Toutefois, lorsque du vanadium est ajouté aux revêtements; des oscillations ont été observées sur les courbes de coefficient de frottement avant d'atteindre l'état stationnaire, ce comportement peut être attribué à la déformation plastique lors des

essais d'usure et à la variation de la rugosité du revêtement due à l'incorporation de V [16]. Après 12200 cycles, les courbes COF sont devenues constantes et stationnaires.

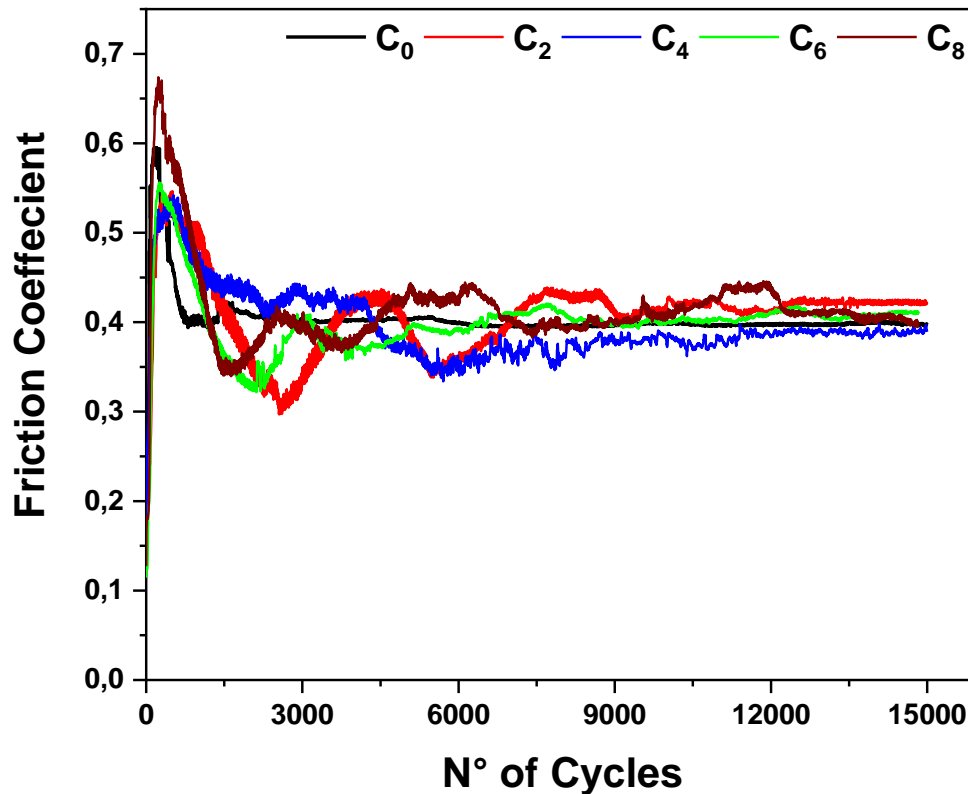


Figure III.7 : Variation du coefficient de frottement des revêtements en fonction du nombre de cycles effectués sous une charge $F_n = 15$ N.

On constate que l'incorporation du vanadium dans le système multicouche TiSiN/CrV_xN n'affecte pas le coefficient de frottement; et les valeurs sont dans la gamme de 0,39-0,42, relativement plus faible que les autres revêtements contenant du V [10, 17, 18]. Ce résultat s'accorde bien avec les travaux d'Y. X. Qiu et al. [19] qui ont étudié le comportement tribologique du CrVN/VN avec différentes épaisseurs de période, les résultats montrent que tous les revêtements multicouches ont un coefficient de frottement similaire d'environ 0,23, bien inférieur aux monocouches CrVN et VN. De plus, R. Rapoport et al. [14], ont signalé que la présence de vanadium ne présente aucune influence distincte sur l'évolution du coefficient du frottement à la température ambiante lorsqu'ils ont étudié les revêtements monocouche CrV_xN. S. M. Yang et al. [12] ont étudié l'effet de l'épaisseur de la période sur les propriétés mécaniques et tribologiques du TiSiN/CrN. Les résultats ont montré que le COF diminue avec l'épaisseur du période. Une valeur similaire de COF 0,35-0,5 a été obtenue pour une épaisseur égale à 6,2 nm.

III.3.3.1 Vitesse d'usure

Après réalisation des essais d'usure, les échantillons ainsi que les billes ont été examinés par profilométrie 2D pour déterminer les profondeurs, largeurs et volumes d'usure de chaque revêtement. A partir de tous ces paramètres on a pu calculer les vitesses spécifiques d'usure.

La **Figure III.8** montre la vitesse spécifique d'usure des revêtements et des billes Al_2O_3 testés à température ambiante. Comme nous pouvons le voir, le revêtement de référence C_0 présente la vitesse d'usure la plus élevée, tandis que la bille d' Al_2O_3 associée montre la vitesse la plus faible. En augmentant la teneur en vanadium dans les revêtements $\text{TiSiN/CrV}_x\text{N}$, la vitesse d'usure s'améliore progressivement, alors que la vitesse d'usure de la bille augmente, ce résultat est en bon accord avec la tendance observée pour la dureté présentée dans la **Figure III.5**. Il est signalé dans la littérature [2,19-21] que l'ajout du vanadium aux films à base de chrome en solution solide améliore considérablement leur résistance à l'usure.

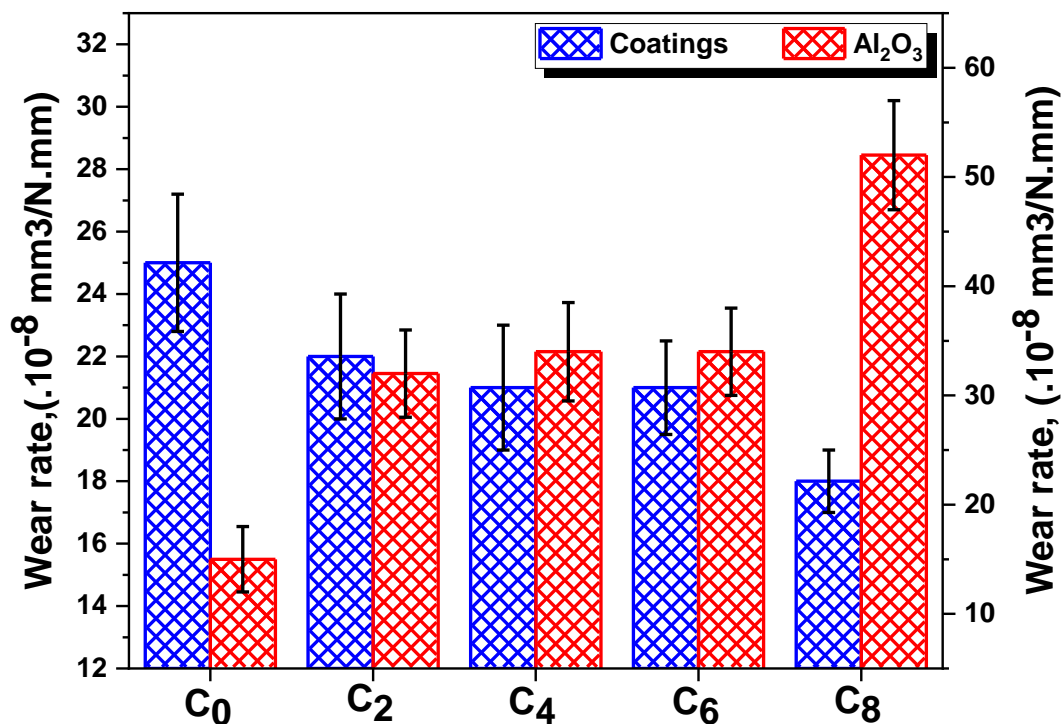


Figure III.8 : vitesses spécifiques d'usure des revêtements considérés et des billes d' Al_2O_3 .

L'augmentation de la résistance à l'usure pourrait également être liée à la densité du revêtement riche en V par rapport à la référence [16]. A partir des traces d'usure obtenues par profilomètre 2D des revêtements présentés dans la **Figure III.9**, on peut remarquer qu'avec l'augmentation de la teneur en vanadium, les traces d'usure sont devenues peu profondes, ce qui indique les effets positifs de l'ajout du vanadium sur la résistance à l'usure de ces revêtements.

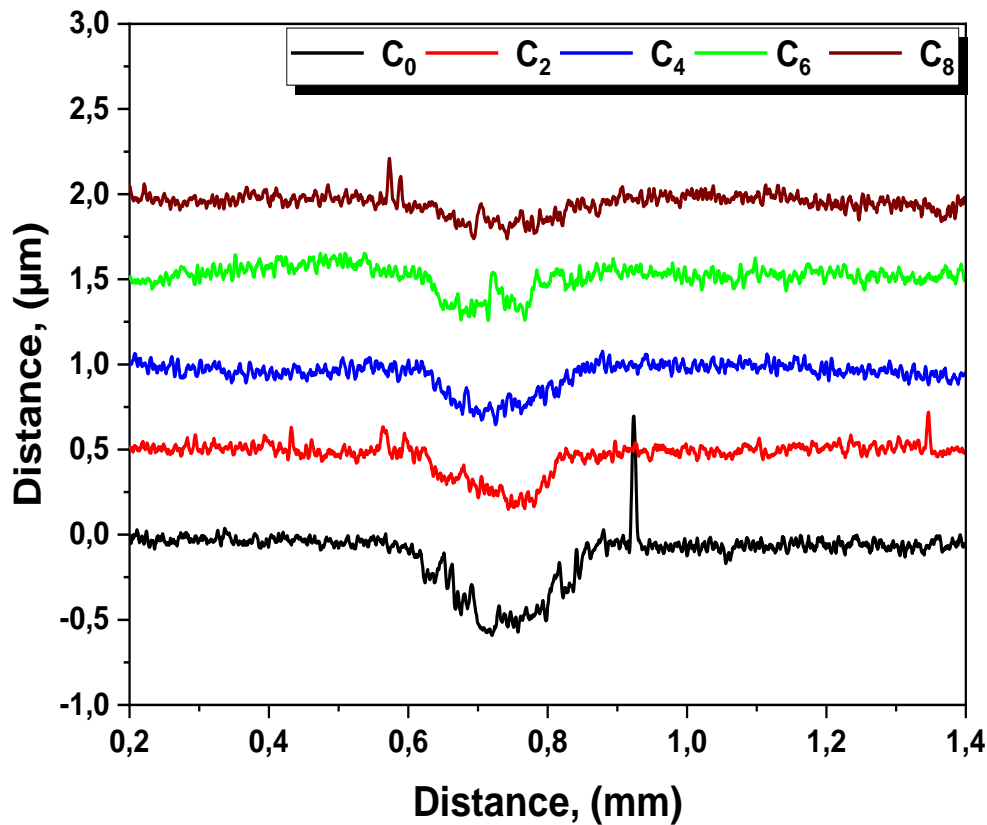


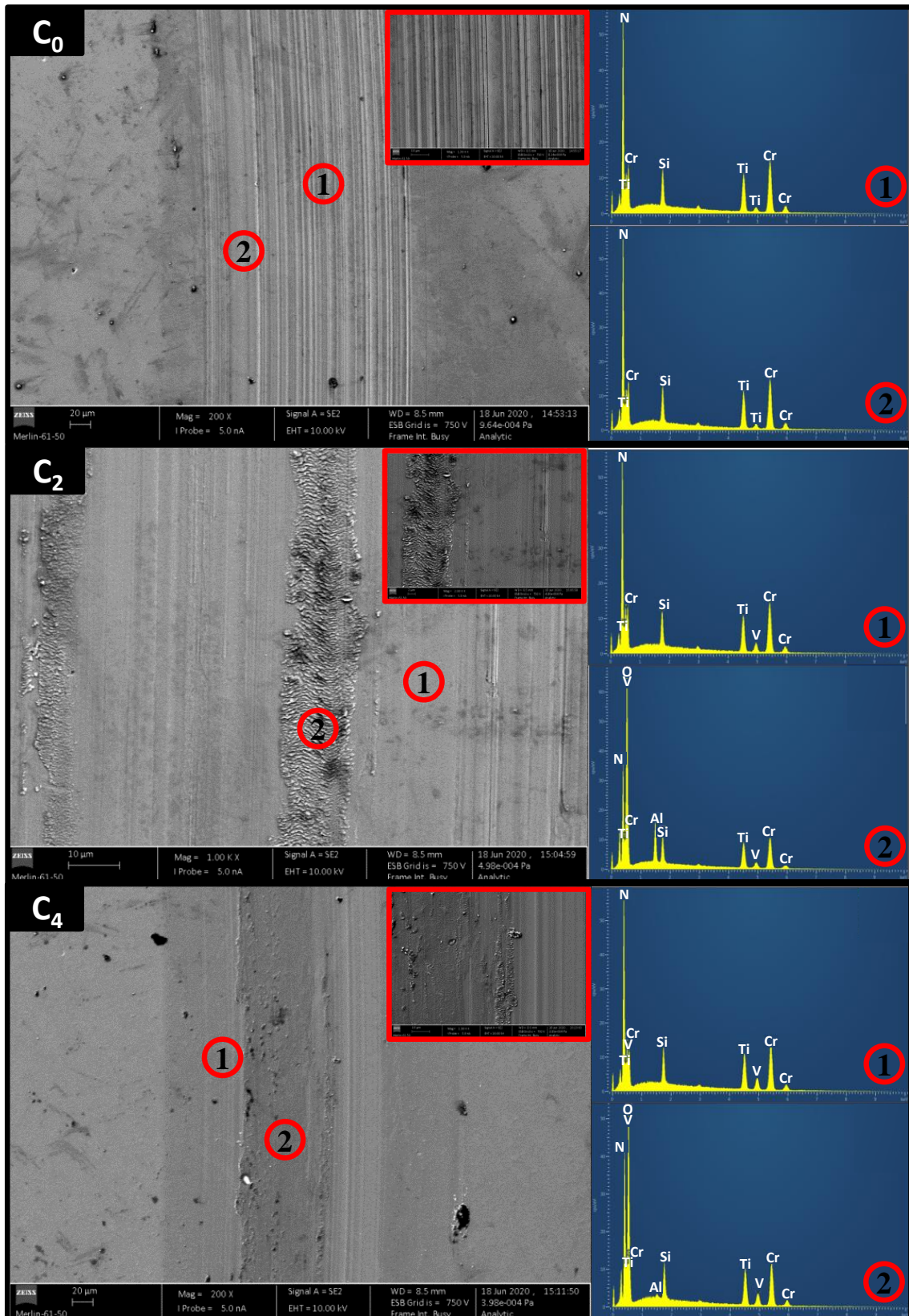
Figure III.9 : Profils 2D des traces d'usure des surfaces usées.

III.3.3.2 Mécanismes d'usure

La **Figure III.10** montre les surfaces usées des revêtements TiSiN/CrV_xN et leurs analyses chimiques EDS respectivement. On constate que l'usure du revêtement C₀ est régie par l'abrasion, d'où on peut voir la formation des rainures profondes sur la piste d'usure. La formation de ces rainures peut être expliquée par la pénétration de la bille d'Al₂O₃ dures dans le revêtement, entraînant l'enlèvement du matériau par micro-usinage. L'analyse chimique par EDS effectuée aux différents points sur la trace d'usure du film ne révèle aucun signe d'Oxygène, ce qui suggère une bonne résistance à l'oxydation du film. De plus, aucun signal provenant du substrat n'a été détecté.

En revanche, lorsque la teneur de vanadium augmente dans le système TiSiN/CrV_xN, le mécanisme d'usure est complètement changé, le mécanisme d'usure par polissage devient le mécanisme dominant au cours des tests tribologiques, où les surfaces usées sont lisse. Des débris noirs bien adhérents à la surface du revêtement sont distribués à travers la piste d'usure. L'analyse chimique EDS effectuée sur ces débris a révélé qu'ils sont principalement composés d'Oxygène et de Vanadium et de traces de Ti, Cr et Si, suggérant la formation des phases d'oxyde : V-O, Ti-O, Cr-O et Si-O. Il est convenable de souligner que l'analyse chimique EDS a montré que les autres zones de la piste d'usure sont similaires aux revêtements du point de vue composition chimique.

La formation de ces débris d'usure peut être attribuée à la déformation plastique du revêtement induite par le glissement de la bille contre le revêtement. En raison de ce glissement, les aspérités seront détachées de la surface des deux corps (revêtement et bille d'Al₂O₃) produisant des particules d'usure libre. Le mouvement de glissement continu de la bille entraînera le glissement des débris d'usure contre la surface du revêtement, ce qui entraîne leur oxydation et contribue à l'enlèvement continu du revêtement. De plus, on a détecté des signaux d'Al correspondant au matériau détaché de la bille. Dans le même contexte, Fernandes et al. [22] ont signalé la présence de ce type de débris d'usure sur la surface usée lorsqu'ils ont étudié l'effet de vanadium sur le comportement tribologique des revêtements TiSiN contre l'Al₂O₃ à température ambiante. Ainsi, le même mécanisme d'usure a été décrit par D. Cavaleiro et al. [23].



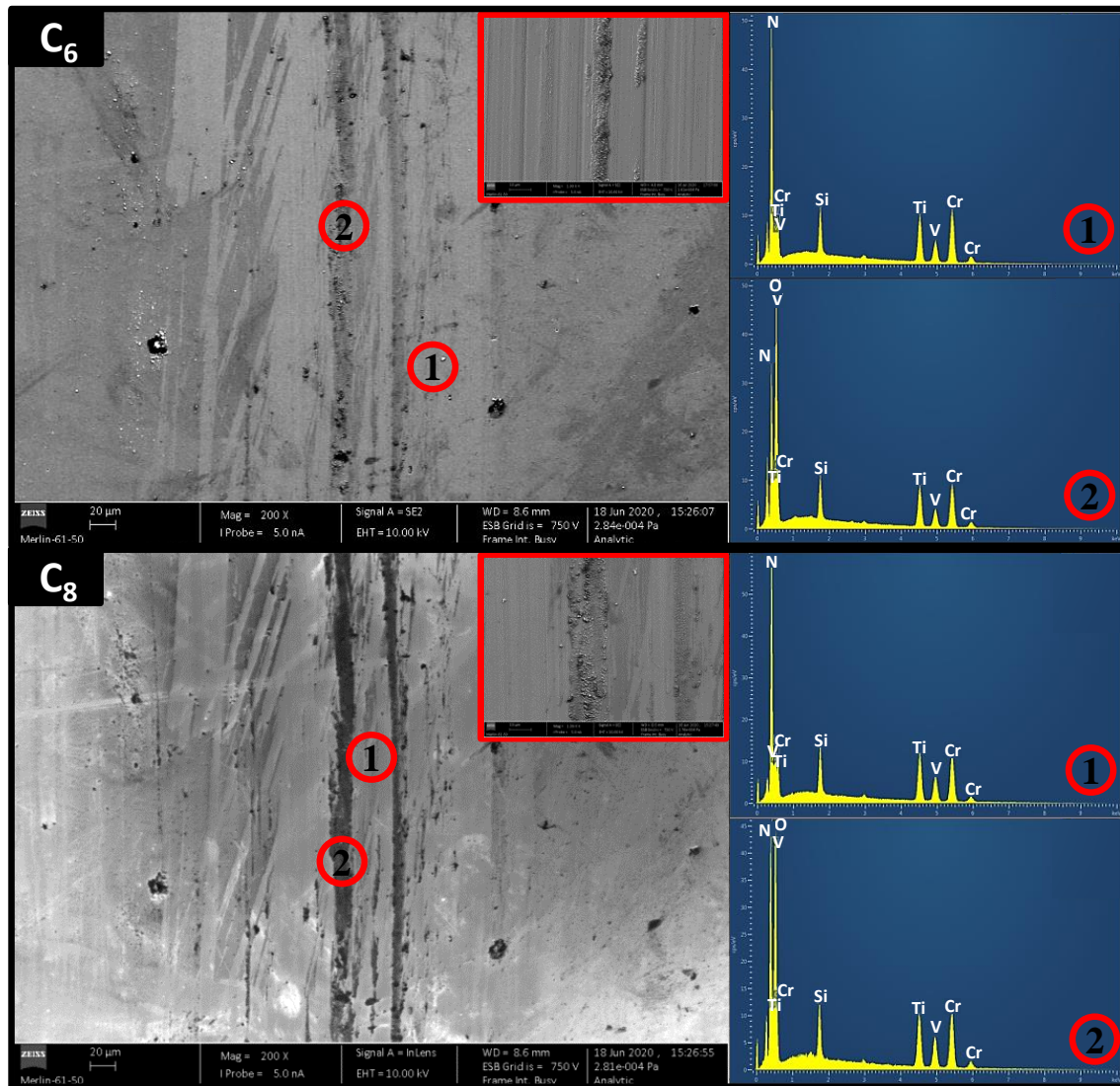


Figure III.10 : Micrographies MEB et spectres EDS associés des traces d'usure des revêtements TiSiN/CrV_xN testés à température ambiante contre des billes en Al₂O₃.

III.4 Stabilité thermique des revêtements TiSiN/CrV_xN

La stabilité thermique des revêtements durs est une propriété très importante, surtout lorsque ces revêtements sont utilisés à haute température. Des changements microstructuraux peuvent être engendrés par l'augmentation de la température de service, ce qui influe directement sur les propriétés mécaniques de ces revêtements à haute température, soit positivement ou négativement. Dans cette partie nous allons étudier l'influence du recuit sous atmosphère protectrice (Ar + 5% H₂) à la température 800 °C pendant 2 heures sur la microstructure et les propriétés mécaniques des revêtements TiSiN/CrV_xN.

III.4.1 Etude microstructurale des revêtements TiSiN/CrV_xN après recuit

La **Figure III.11** représente les micrographies MEB et les microanalyses EDS des revêtements recuits à 800 °C. On peut remarquer que le traitement de recuit sous atmosphère protectrice n'a aucune influence sur la microstructure (**Fig.III.11**) et la composition chimique des revêtements (**Tab.III.4**). Il est clairement montré que la structure colonnaire des revêtements existe dans tous les revêtements après recuit, et le caractère multicouche est conservé aussi. Les microanalyses EDS réalisés sur ces revêtements ne montrent pas un éventuel changement concernant la distribution des éléments. Ceci veut dire qu'il n'y a pas de diffusion des éléments au sein du revêtement et/ou du substrat vers le revêtement ou l'inverse. Ce résultat montre que les couches TiSiN et CrV_xN, formants notre système multicouches, jouent un rôle de barrière de diffusion au cours du traitement de recuit.

Tableau III.4 : Composition chimique des revêtements TiSiN/CrV_xN après recuit à 800 °C pendant 2h

Echantillon	Composition chimique (at.%)					
	N	Ti	Cr	V	Si	Ti/Si
C ₀	47.4±0.1	14.5±0.2	34.2±0.2	0	3.9±0.1	3.7
C ₂	47.4±0.1	13±0.1	33.9±0.2	2.±0.1	3.6±0.1	3.6
C ₄	47.6±0.1	13.8±0.1	30.4±0.1	4.4±0.1	3.9±0.1	3.6
C ₆	47.8±0.2	14.6±0.2	27.9±0.1	6±0.1	3.7±0.1	3.9
C ₈	47.1±0.1	15.7±0.3	24.8±0.1	8.3±0.1	4.2±0.1	3.7

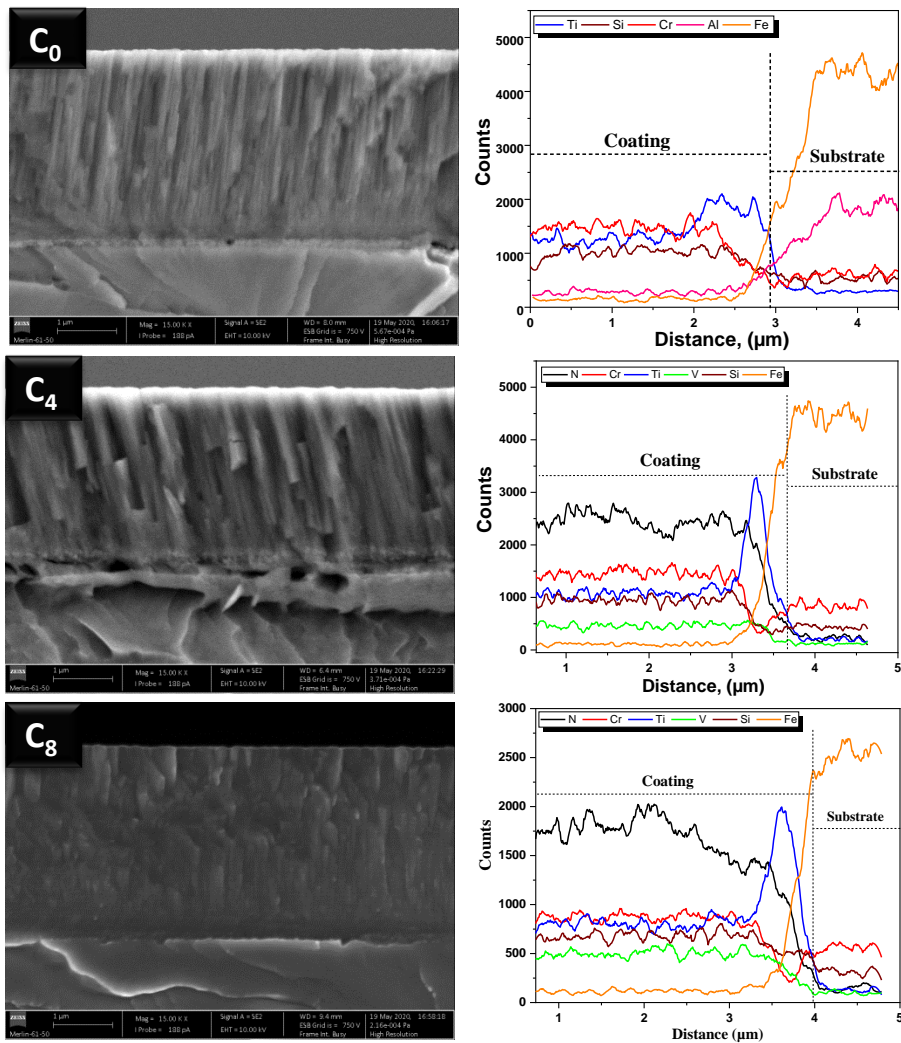


Figure III.11 : micrographies MEB et microanalyses EDS correspondants des revêtements C₀, C₄ et C₈ recuits à 800 °C pendant 2h.

Les diffractogrammes des revêtements TiSiN/CrV_xN recuits sont présentés sur la **Figure III.12**. Comme on peut l'observer avec plus de détails sur la **Figure III.12.b** pour les films C₀ et C₈, les pics initiaux de la structure cfc ont été subdivisés en deux contributions de deux pics. Un changement significatif des intensités relatives des pics a été également observé, suggérant qu'un processus de recristallisation/décomposition a eu lieu au cours du recuit des revêtements.

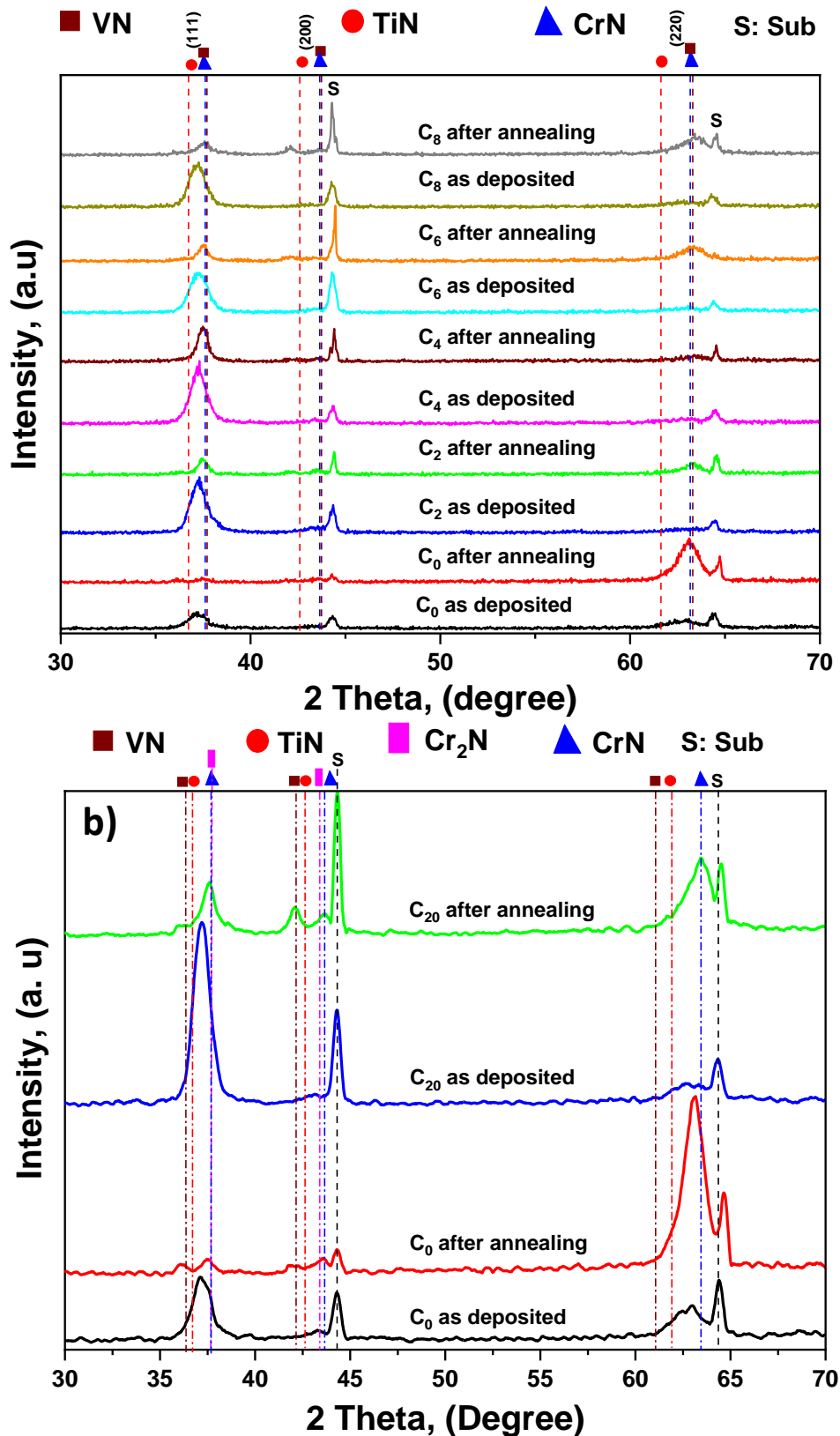


Figure III.12 : a) Diffractogrammes DRX des revêtements avant et après recuit à 800 °C pendant 2 h, b) Détail des diffractogrammes DRX pour les revêtements C₀ et C₈ avant et après recuit.

Après recuit, le pic positionné à $2\theta = 63^\circ$ est le plus intense pour certains revêtements. Le pic principal indexé comme (111) a donné lieu à deux plus petits pics. Basant sur ces résultats, les interprétations suivantes peuvent être données :

- i) il est bien signalé dans la littérature [24] que les films de Cr_xN subissent une décomposition en Cr_2N à des températures $\geq 500^\circ\text{C}$, car aucune modification de la composition chimique n'a été observée après recuit, les 3 pics à ~ 37.5 , 43.5 et 63° , peuvent être affectés à l'une des phases suivantes : CrN et/ou VN ;
- ii) puisque le CrN et le VN ont presque le même paramètre de réseau (4.1400 \AA pour CrN et 4.1392 \AA pour VN), donc il est impossible de les séparer; cependant, comme des changements dans la structure originale ont été observés sur la **Figure III.12**, on estime qu'un processus de recristallisation s'est produit.
- iii) Les petits pics à $\sim 36^\circ$ et 42° doivent être indexés à la phase cfc du TiN ; comme indiqué ci-dessus, pour une teneur élevée en Si ($\geq 4\%$) obtenue lors du dépôt des revêtements, une couche de TiSiN mal cristallisée et/ou quasi-amorphe a été déposée qui, avec la température de recuit, peut se cristalliser et améliorer la cristallinité des revêtements.
- iv) Des pics relatifs au substrat sont toujours observés

III.4.2 Effet du recuit sur les propriétés mécaniques des revêtements $\text{TiSiN/CrV}_x\text{N}$

III.4.2.1 La dureté :

Des tests de nanoindentation ont été réalisés pour évaluer la dureté (H) et le module d'Young (E) des revêtements $\text{TiSiN/CrV}_x\text{N}$ multicouche, en fonction de la concentration en vanadium, après recuit à 800°C pendant 2h en atmosphère protectrice (**Fig.III.13**). Les valeurs de la dureté et du module de Young des échantillons non recuit sont également incluses à titre de comparaison.

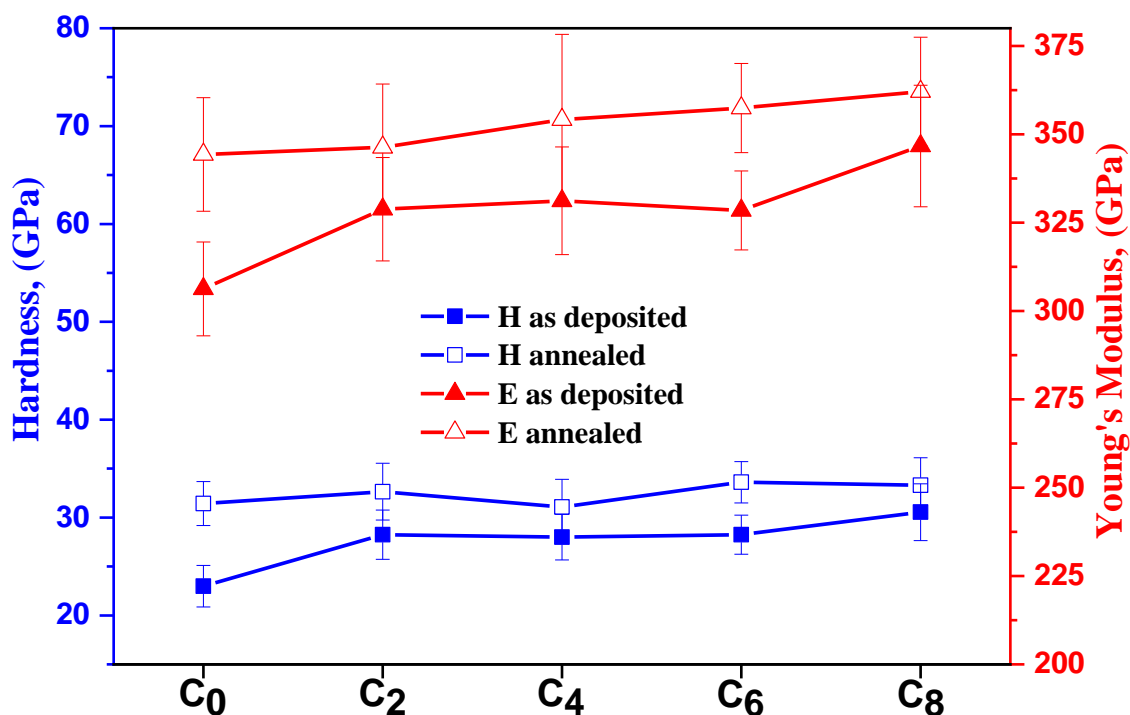


Figure III.13 : Evolution de la dureté et du module d'Young des revêtements en fonction du pourcentage de vanadium.

De la **Figure III.13** on peut constater que les valeurs de la dureté et du module de Young augmentent avec le traitement de recuit, et atteignant approximativement les mêmes valeurs pour tous les revêtements (31 à 33 GPa pour la dureté et 350 à 360 GPa pour le module de Young), indépendamment de la composition chimique des revêtements.

Tenant compte qu'il n'y a pas de changements remarquables sur la morphologie des revêtements, ainsi ; pas de variations concernant la composition chimique après le traitement de recuit, les modifications structurelles observées dans les diffractogrammes DRX représentés sur la **Figure III.12** peuvent être l'origine de l'amélioration des propriétés mécaniques des revêtements observées après recuit à 800 °C. De plus, les défauts ponctuels dans les cristaux à structure cubique sont bien connus pour être responsables de la diminution de l'élasticité [25]. Par conséquent, l'élimination de ces défauts lors du recuit pourrait également contribuer à l'amélioration du module élastique.

Sur la base des résultats de DRX, nous pouvons supposer que l'amélioration des valeurs de H et de E peuvent être attribués soit à une orientation plus favorable des cristaux (Cr/V)N, soit à l'amélioration de la cristallinité de la couche de TiSiN sous l'effet du recuit. Il

est bien connu que les revêtements pulvérisés à base de nitrures des métaux de transition avec une structure cristalline CFC (NaCl-type) présentent une dureté plus faible lorsqu'ils sont déposés avec une orientation préférentielle (111) [26, 27].

III.4.2.2 Scratch test après recuit à 800 °C

La **Figure III.14** montre les micrographies optiques des traces de scratch-test mono-passe des revêtements après recuit à 800 °C pendant 2 h. on constat que tous les revêtements sont caractérisés par une charge critique similaire, indépendamment de la composition chimique. Les résultats montrent que le recuit a influé fortement sur l'adhérence des revêtements.

L'apparition de fissures au niveau du bord de la trace du scratch et/ou de fissures perpendiculaires à la direction de la trace, qui correspond à Lc1, se produit juste à 9 N ; une valeur faible par rapport à Lc1 des revêtements avant recuit (25 N). En plus, la charge critique Lc2, qui correspond au délaminage des revêtements ; est de l'ordre de 25 N (inférieur à celle des revêtements non recuits). D'une façon générale, cela peut être expliqué par la formation de fissures à la surface des revêtements au cours du recuit. Ces fissures sont le résultat de la différence entre les coefficients de dilatation thermique du substrat et des revêtements [28].

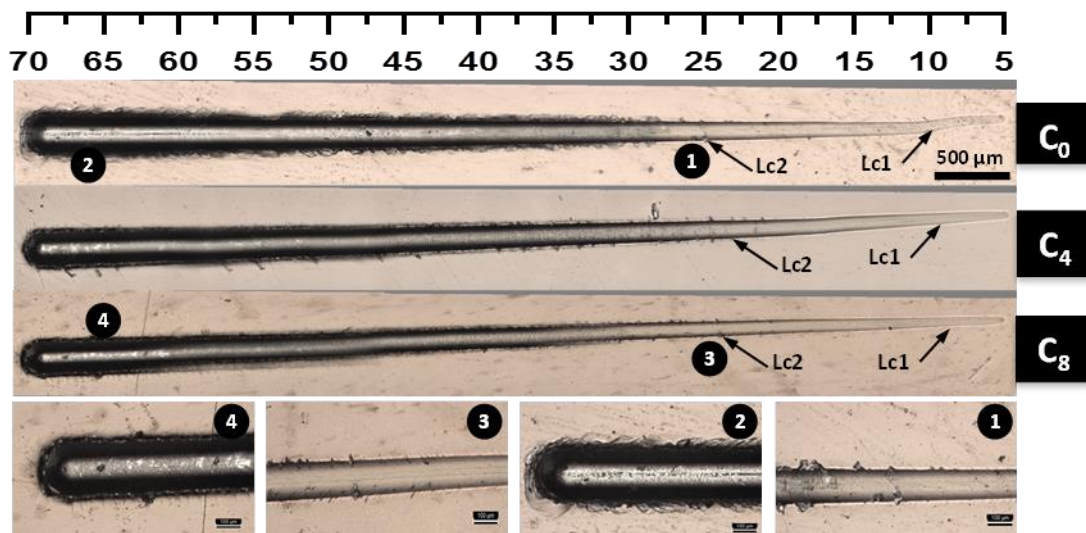


Figure III.14 : Images optiques des traces de scratch-test des revêtements TiSiN/CrV_xN après recuit à 800 °C.

III.5 Résistance à l'oxydation des revêtements TiSiN/CrV_xN

III.5.1 Oxydation dynamique

III.5.1.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les tests d'oxydation dynamique consistent en l'oxydation des revêtements déposés sur l'alumine (Al_2O_3) dans un four en augmentant la température de l'ambiante à $1200\text{ }^\circ\text{C}$ sous une vitesse de chauffage $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. L'objectif de ces tests est de déterminer la température critique d'oxydation des revêtements, cette température est définie comme étant la température à partir de laquelle la réaction d'oxydation du revêtement commence.

La **Figure III.15** montre les courbes de prise de masse d'oxydation en fonction de la température des revêtements sélectionnés. La performance d'oxydation dépend de la composition chimique des revêtements. La température critique d'oxydation initiale du film de C_0 est de l'ordre de $850\text{ }^\circ\text{C}$. Cette température est semblable à celle du revêtement TiSiN déposé par D. Cavaleiro et al [29], ayant une concentration en Si similaire, mais elle est supérieure à celle signalée pour les revêtements CrN_x ($650\text{ }^\circ\text{C}$, [30]). On constate que la prise de masse est plutôt faible jusqu'à $950\text{ }^\circ\text{C}$ et, par la suite, il augmente plus fortement pour des températures plus élevées. Cependant, malgré l'augmentation de la température, la vitesse d'oxydation n'est pas linéaire, ce qui signifie la formation d'une couche d'oxyde protectrice sur la surface du revêtement C_0 .

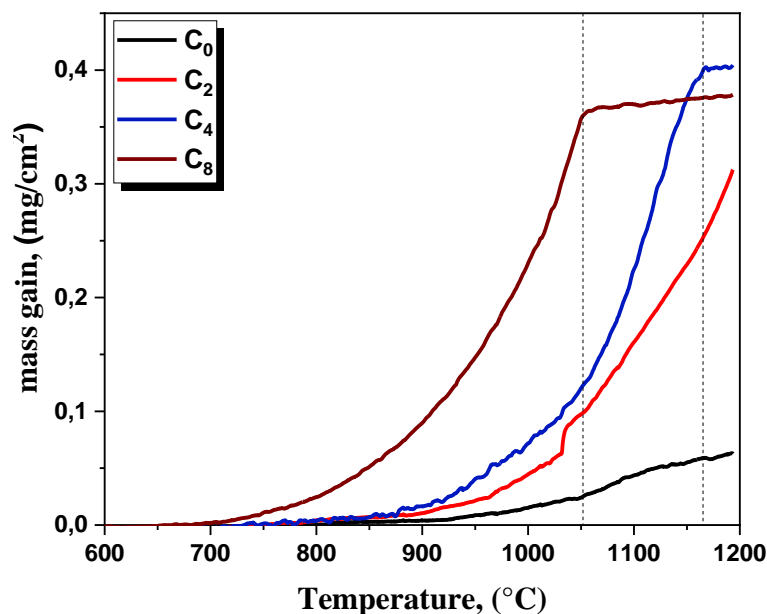


Figure III.15 : Analyse thermogravimétrique en mode dynamique ($50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) des revêtements déposés sur Al_2O_3 .

Lorsque 2 et 4 à % de vanadium ont été ajoutés au revêtement de référence (C_0), nous avons remarqué une diminution de la température critique d'oxydation vers 850 °C. Une diminution similaire de cette température a été reportée par d'autres chercheurs [31-334], qui ont étudié l'effet du vanadium sur la résistance à l'oxydation des revêtements CrN/(Cr,V)N, TiAlN/VN et CrAlVN.

Les courbes affichent une évolution exponentielle et sont décalées vers des valeurs de températures plus basses, prouvant une diminution globale de la résistance à l'oxydation. L'absence de plateau dans le thermogramme du revêtement C_2 aux températures les plus élevées du test suggère que le film n'est pas complètement oxydé, contrairement au film C_4 , qui présente une oxydation totale après 1160 °C.

L'addition de 8 at.% de vanadium diminue encore plus la température critique d'oxydation jusqu'à 700 °C et le thermogramme du revêtement C_8 est décalé vers des valeurs de température encore plus basses. L'existence d'un plateau sur la courbe du film C_8 montre aussi que le film était totalement oxydé à 1050 °C. Sur la base de ces expériences, on peut conclure que plus la teneur en vanadium augmente dans le système TiSiN/CrV_xN, plus la température critique d'oxydation et la résistance à l'oxydation sont faibles.

III.5.1.2 Caractérisations microstructurales des revêtements oxydés

III.5.1.1.1 Analyses structurales par Diffraction des Rayons X

Les surfaces oxydées des revêtements ont été analysées par DRX, MEB et EDS après refroidissement, dont le but est de renseigner sur la composition chimique des couches oxydées et d'identifier les différentes phases formées.

La **Figure III.16** montre les diffractogrammes XRD effectués en mode incidence rasante des revêtements oxydés. Deux phases principales se sont formées pendant l'oxydation du revêtement C_0 : l'oxyde de titane TiO_2 et l'oxyde de chrome Cr_2O_3 . Des signaux viennent du substrat (Al_2O_3) ont été également détectés. De plus, les pics appartenant au film TiSiN/CrV_xN non oxydé, confirmant que l'échantillon n'était pas totalement oxydé. Cette affirmation coïncide parfaitement avec le résultat de la **Figure III.15**, où l'échantillon C_0 ne présente pas l'état stationnaire signifiant l'oxydation totale du film. On ajoutant 2 at.% de vanadium au système TiSiN/CrV_xN on constate la formation des mêmes phases formées précédemment TiO_2 avec l'introduction du vanadium en solution solide à cause de la solubilité du V dans le Ti ; ce qui influe directement sur l'intensité des pics de TiO_2 et la

phase Cr_2O_3 . Pour les revêtements à haute teneur en vanadium (C_6 et C_8), les mêmes types d'oxydes identifiés pour le film C_2 pourrait être indexés.

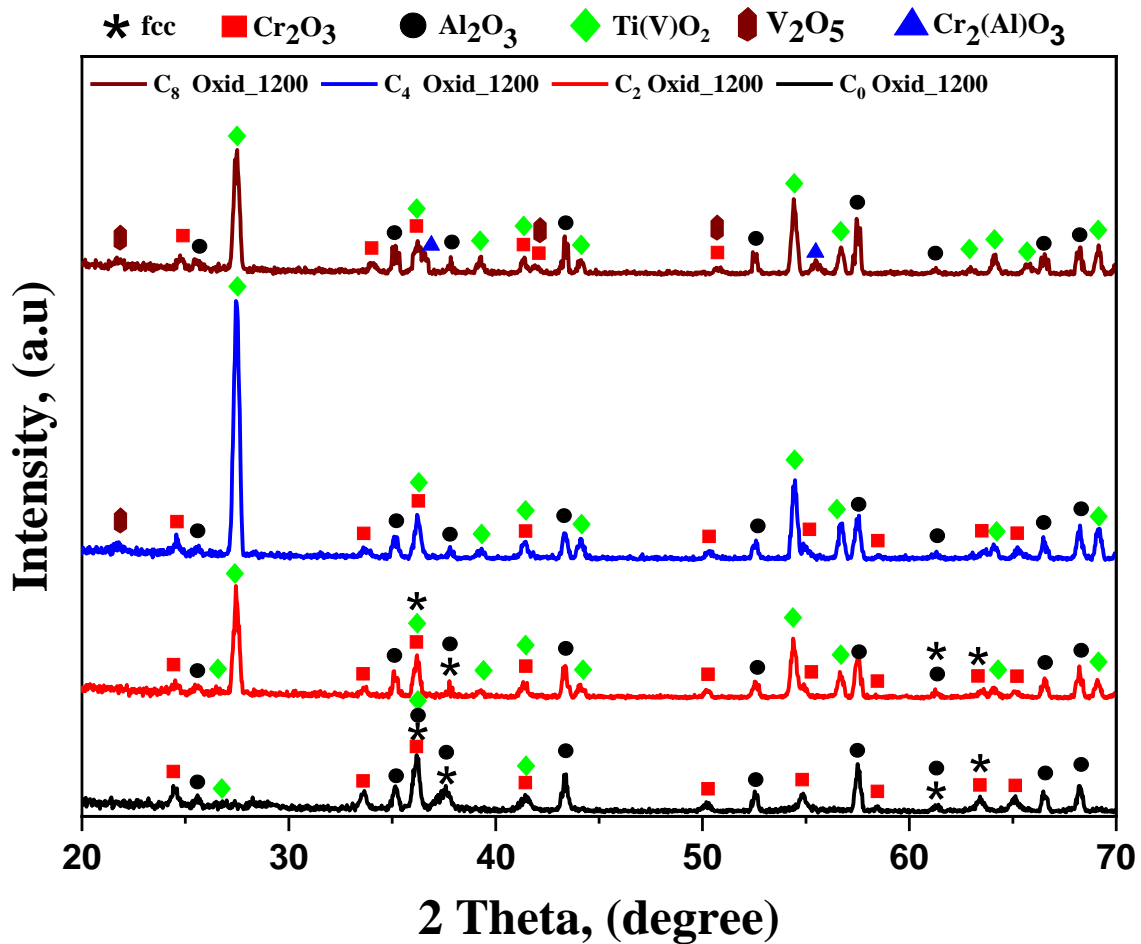


Figure III.16 : Diffractogrammes des revêtements $\text{TiSiN/CrV}_x\text{N}$ obtenus en mode rasante après oxydation dynamique jusqu'à $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

De plus, les diffractogrammes des revêtements oxydés obtenus en mode conventionnel (**Fig.III.17**) ont révélé la formation d'oxyde de vanadium V_2O_5 . La détection de cette phase en mode conventionnel suggère l'orientation préférentielle de l'oxyde. En tous cas, des pics correspondants au substrat ont été détectés.

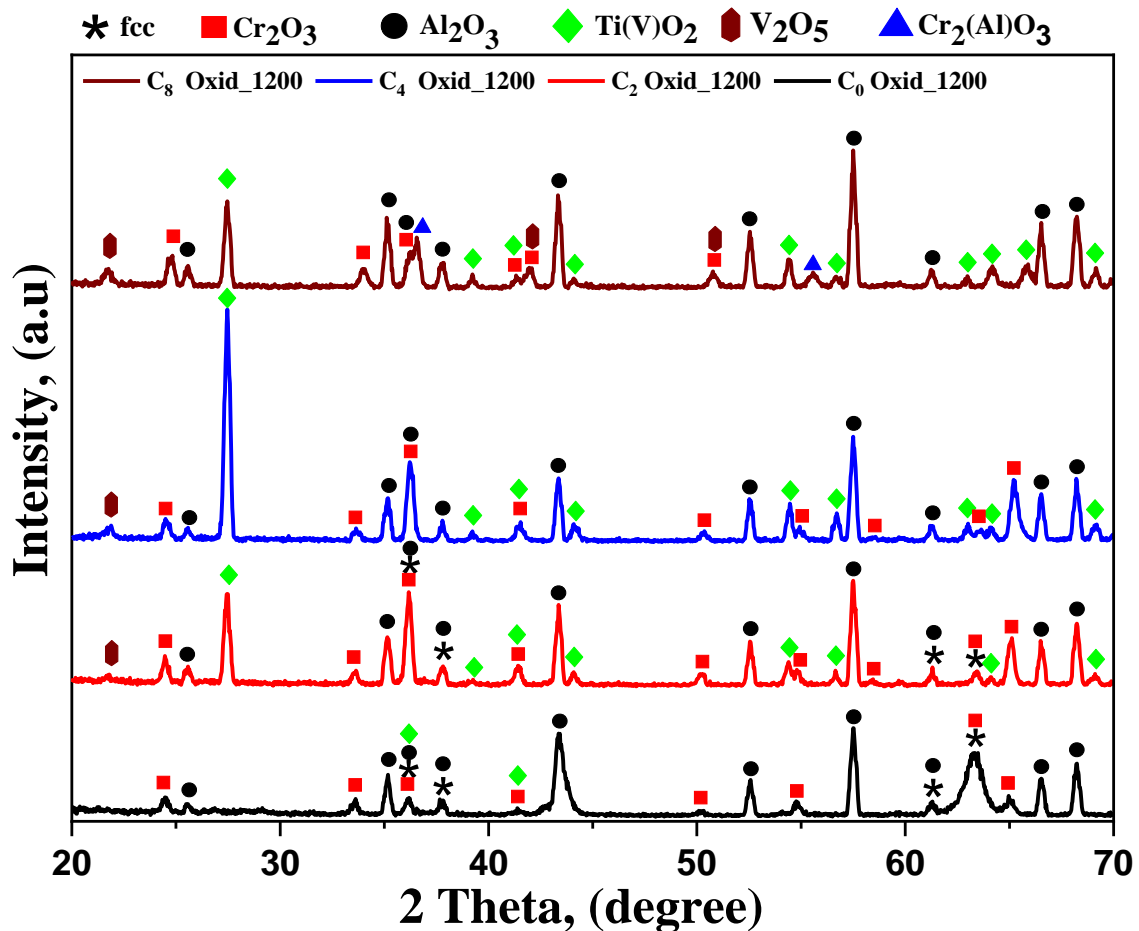


Figure III.17 : Diffractogrammes des revêtements TiSiN/CrV_xN obtenues en mode conventionnel après oxydation dynamique jusqu'à 1200 °C.

III.5.1.1.2 Morphologie et structure des revêtements

La **Figure III.18** montre la morphologie transversale des revêtements oxydés à 1200 °C. Il clairement montré que l'échantillon C₀ possède trois couches différentes. En se basant sur les résultats issus de l'analyse chimique EDS (profils linéaires des éléments présentés sur la **Figure III.18**) et les cartographies EDS des éléments présentées sur la **Figure III.19**, on a pu identifier la nature de ces couches :

- i) une couche Ti-O riche en Ti formée sur la surface du revêtement correspondant à la phase TiO₂,
- ii) une couche compacte sous-jacente en Cr-O correspondant à la phase Cr₂O₃,
- iii) L'analyse EDS a indiqué aussi la présence d'une couche compacte de Si-O juste au-dessus du film non oxydé. Les pics de diffraction DRX liés à cette phase d'oxyde ne sont pas indiqués sur les diffractogrammes présentés précédemment. Comme il est bien connu, la phase Si-O a été rapportée par de nombreux auteurs

comme étant une phase amorphe, par conséquent, elle est indétectable par la technique de diffraction des rayons X.

Les oxydes compacts de Si-O et Cr₂O₃ sont considérés comme des oxydes protecteurs [35-37], une fois que l'épaisseur de ces couches est suffisante, ils agissent comme une barrière de diffusion très efficace, limitant la diffusion des ions et protégeant le revêtement d'une oxydation supplémentaire. Ceci explique bien la prise de masse très faible jusqu'à température de 950 °C et l'évolution non linéaire de la prise de masse pour des températures plus élevées, comme nous l'avons montré dans la **Figure III.15**. L'oxydation du revêtement C₀ commence de la surface vers l'intérieure du film. L'oxydation se produit couche par couche avec diffusion des ions Ti et N vers la couche d'oxyde formée et diffusion d'O vers l'intérieur pour produire les phases Cr₂O₃, et Si-O.

La section transversale du film C₂ oxydé (**Fig.III.18**) présente une couche d'oxyde plus épaisse que le film de référence C₀, confirmant qu'une faible concentration de vanadium est suffisante pour détériorer la résistance à l'oxydation des revêtements. D'une manière similaire au film C₀, l'oxyde formé sur la surface du C₂ est composé de trois couches différentes, cependant, comme il est montré sur la **Figure III.18** et la cartographie EDS des éléments présentée sur la **Figure III.19**, les couches protectrices Cr-O et Si-O formées sous la couche Ti-O ont un caractère poreux. D'après la **Figure III.19** on peut constater, en fait, que la première couche est composée du titane plus le vanadium, ce qui indique la formation d'un oxyde de TiO₂ avec du vanadium en solution solide. Ce résultat coïncide parfaitement avec les résultats obtenus par DRX.

Les sections transversales des films C₄ et C₈ (**Fig.III.18**) ont révélé la formation d'une microstructure très poreuse et les revêtements sont totalement oxydés. L'augmentation de la teneur en vanadium dans le système multicouche TiSiN/CrV_xN accélère rapidement le phénomène d'oxydation des revêtements considérés. Ce résultat confirme parfaitement les données présentées dans la **Figure III.15**, où le gain de masse des revêtements C₄ et C₈ présente un état stationnaire aux températures élevées prouvant l'oxydation totale de ces revêtements.

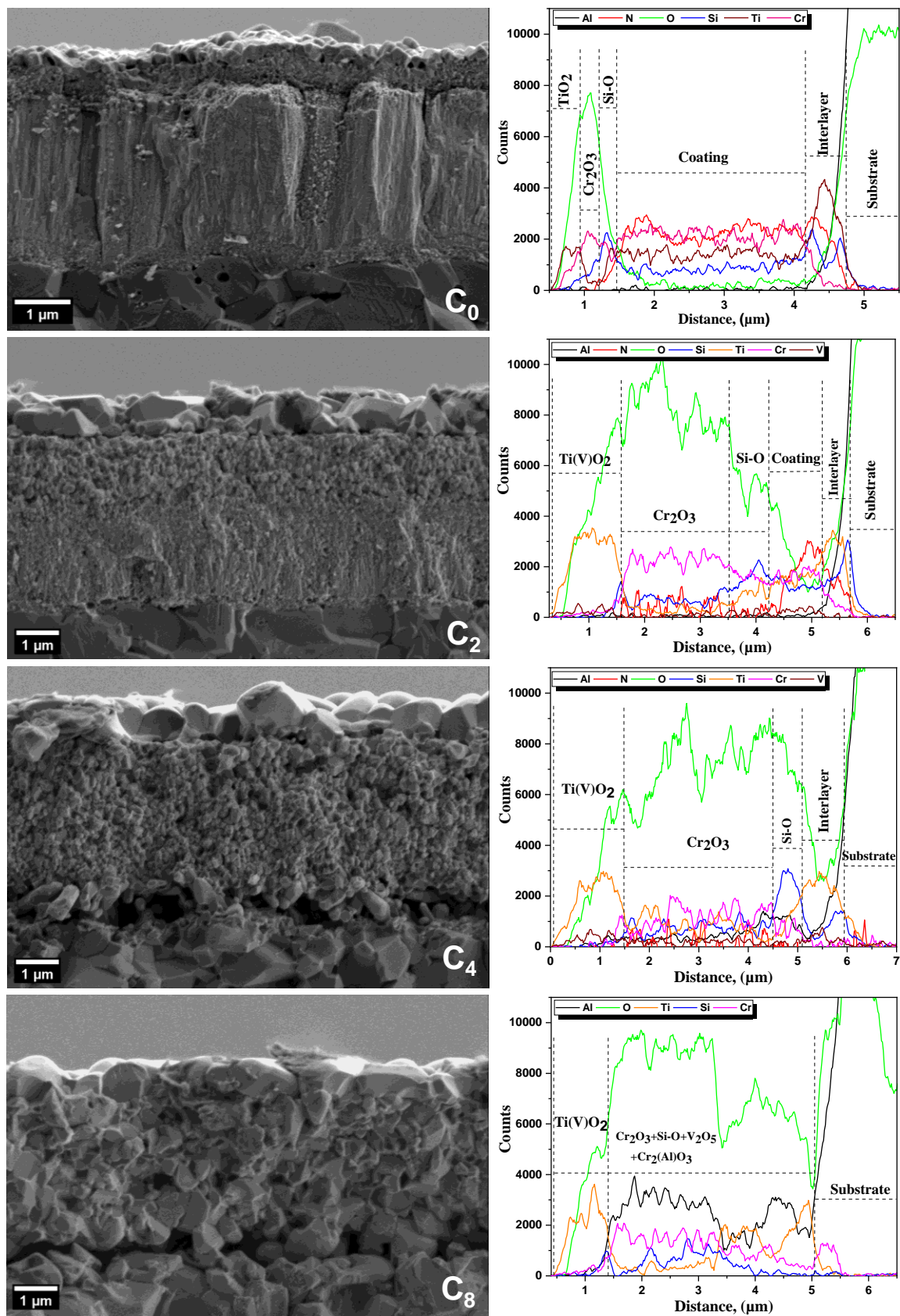


Figure III.18 : Micrographies MEB et analyses chimiques EDS associées des revêtements TiSiN/CrV_xN après oxydation dynamique.

De plus, ces analyses ont révélé que, dans le film C₈, l'aluminium a diffusé du substrat sur presque l'épaisseur totale de la couche d'oxyde. Les mêmes types d'oxydes identifiés précédemment pour le revêtement C₂ pourrait être indexé pour les films C₄ et C₈. De plus, dans le cas du revêtement C₈, de nouveaux pics de diffraction positionnés à 36.6 et 55.4 ° ont été observés. Ces pics peuvent être indexés comme une nouvelle phase de Cr₂O₃ (carte ICDD: 084-0315) du même groupe d'espace de la phase Cr₂O₃ identifiée précédemment mais ces pics sont décalés vers des angles de diffraction plus élevés. De même, les nouveaux pics de diffraction devraient donc correspondre à des signaux de Cr₂O₃ avec Al en solution solide.

Les cartographies EDS présentées sur la **Figure III.19** pour les revêtements C₄ et C₈, ont révélées l'oxydation complète des films, confirmant les résultats obtenus par microscopie électronique. De plus, on peut observer que les couches d'oxyde protectrices (Cr₂O₃ et Si-O) formées dans le cas de la référence C₀ sont totalement détruites, et remplacés par une couche d'oxyde complexe composée de Cr₂(Al)O₃, Si-O et V₂O₅. Comme indiqué précédemment, cela peut être attribué à la forte diffusion du vanadium à la surface au cours du test d'oxydation, comme mentionné par plusieurs auteurs pour d'autres systèmes de revêtement [6, 10, 31].

Sur la base des résultats précédents, nous pouvons supposer que la perte de la résistance à l'oxydation des films TiSiN/CrV_xN est attribuée à la perturbation potentielles des couches de protection Cr-O et Si-O motivées par la diffusion de vanadium.

D'autres expériences isothermes sont nécessaires pour comprendre les mécanismes impliqués pendant le processus d'oxydation des revêtements, avec l'addition de V, et la cinétique de formation des couches d'oxydes correspondante.

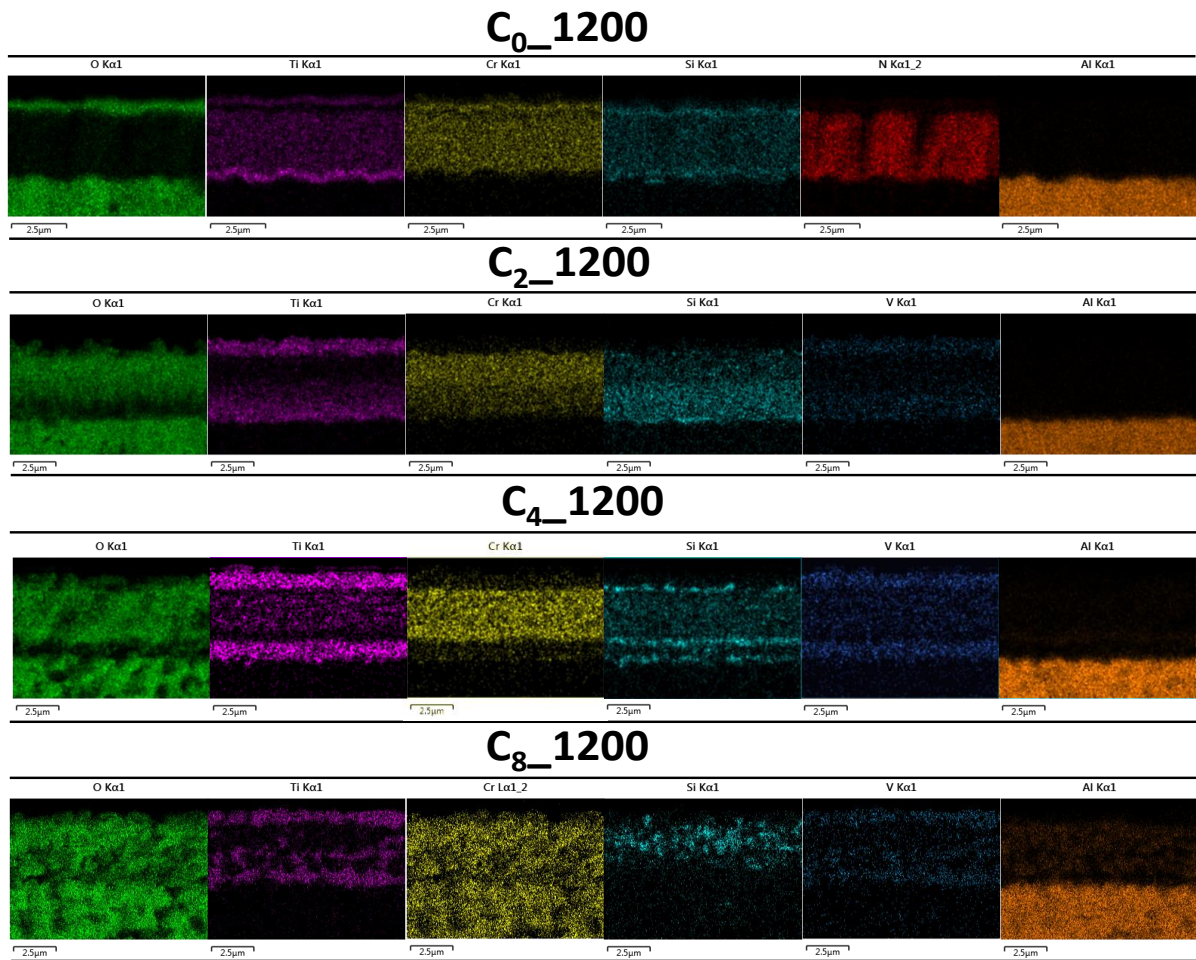


Figure III.19 : Cartographies EDS des revêtements C₀, C₂, C₄ et C₈ oxydés à 1200 °C.

III.5.2 Oxydation isotherme :

III.5.2.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La résistance à l'oxydation des revêtements est une propriété très importante, en particulier lorsque les revêtements sont utilisés dans des applications à haute température, ce qui affecte leurs performances. La **Figure III.20** montre les thermogrammes des revêtements TiSiN/CrV_xN après oxydation isotherme. Les essais consistent à suivre l'évolution de la masse des échantillons soumis à un maintien isotherme de deux heures à différentes températures. Le comportement à l'oxydation des revêtements TiSiN/CrV_xN dépend fortement de la composition chimique des revêtements. Comme nous l'avons discuté précédemment, l'incorporation progressive du vanadium dans le système TiSiN/CrV_xN diminue considérablement la résistance à l'oxydation et la température critique d'oxydation.

Comme le montre la **Figure III.20**, le revêtement de référence TiSiN/CrN oxydé à 900 °C présente une excellente résistance à l'oxydation montrant une prise de masse négligeable, suggérant que le processus d'oxydation est ralenti par la formation d'une couche d'oxyde protectrice sur la surface du revêtement. A la température d'oxydation de 1000 °C, le revêtement C₀ présente une prise de masse plus élevée (0,06 mg/cm²). La cinétique d'oxydation de ce revêtement suit une loi parabolique, caractéristique d'une limitation du phénomène par diffusion, suggérant la formation d'une couche d'oxyde protectrice.

Liu et coll. [38] ont rapporté que les vitesses d'oxydation sont contrôlées par la diffusion ionique à travers la couche d'oxyde formée à la surface externe des revêtements et qui empêche efficacement la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur pendant l'oxydation. La couche d'oxyde formée est censée retarder la diffusion vers l'intérieur de l'oxygène et la diffusion vers l'extérieur des cations métalliques protégeant la couche de nitrure restante contre une oxydation supplémentaire [3,39].

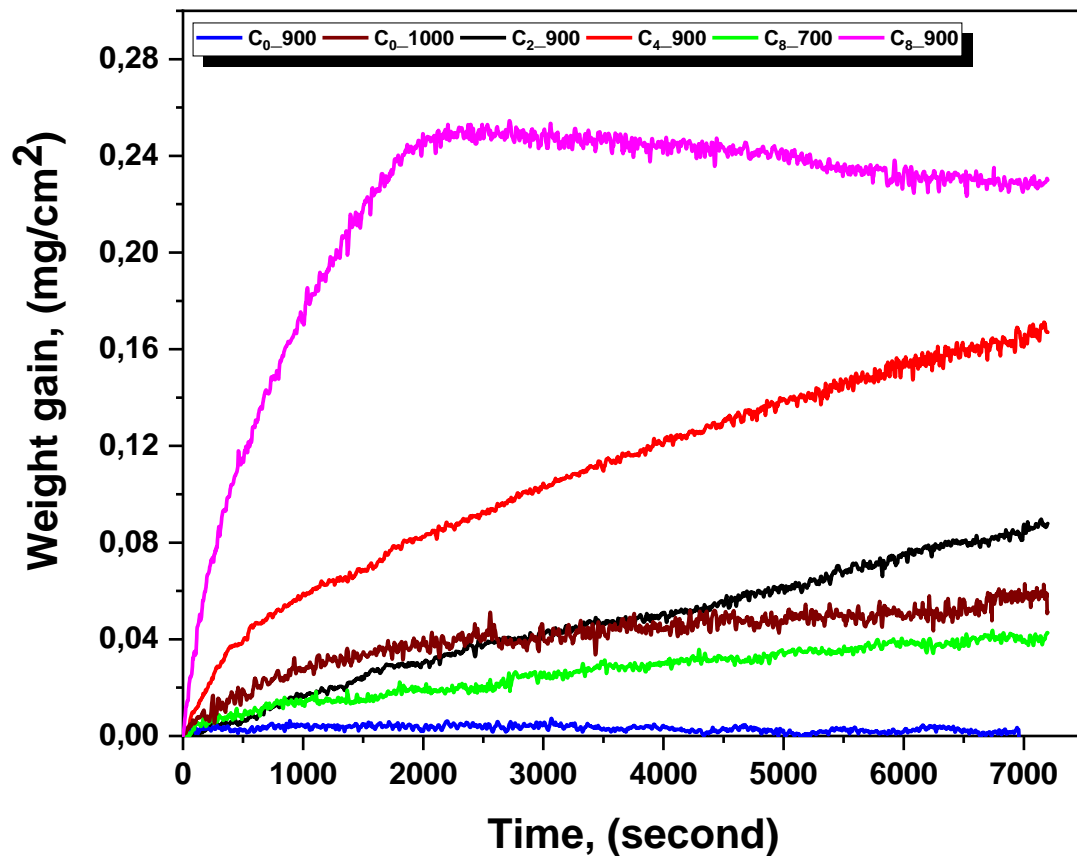


Figure III.20 : Thermogrammes isothermes des revêtements multicouche TiSiN/CrV_xN testés à différentes températures.

Cependant, les analyses thermogravimétriques (ATG) ont révélé que les revêtements contenant 2 et 4 % de vanadium présentent des prise de masse plus élevés (0.09 et 0.17 mg/cm² respectivement) et suit une loi parabolique d'oxydation, ce qui signifie que la résistance à l'oxydation de ces revêtement est affectée par l'ajout de vanadium. Similaire au revêtement C₀, une couche d'oxyde protectrice devrait se former.

Le revêtement C₈ avec la teneur la plus élevée en vanadium (8 %) a été oxydé à deux températures différentes ; 700 °C et 900 °C, respectivement. Les résultats montrent que l'oxydation isotherme du revêtement C₈ à 700 °C suit aussi une loi parabolique suggérant que la diffusion de l'oxygène et les cations métalliques est contrôlé par la formation d'une couche protectrice à la surface du revêtement. La prise de masse augmente jusqu'à 0.04 mg/cm², cette valeur est inférieure aux prises de masse maximales enregistrées pour les revêtements C₂ et C₄, malgré que la teneur en vanadium dans C₈ est la plus élevée. Ceci est due à la différence entre les températures des tests d'oxydation isotherme (900 °C pour C₂ et C₄ ; et 700 °C pour C₈). Cependant, l'oxydation du revêtement C₈ à la température 900 °C augmente dramatiquement la prise de masse à 0.25 mg/cm².

Le thermogramme dans ce cas est divisé essentiellement en deux stades:

- i) Au début (de 0 à 30 min), un comportement parabolique est observé, indiquant que l'oxydation du C_8 est contrôlée par la formation d'une couche d'oxyde protectrice.
- ii) Après cela (de 30 min jusqu'à la fin du test), un plateau (état stationnaire) est observé jusqu'à la fin de l'expérience, ce qui prouve que le revêtement est déjà complètement oxydé.

En traçant dans chaque cas la variation de la prise de masse en fonction de la racine carrée du temps, il est possible d'atteindre les constantes de vitesse d'oxydation de chaque revêtement, cette constante correspond à la pente de la droite obtenue. La **Figure III.21** montre les valeurs de la vitesse d'oxydation des revêtements C_0 , C_2 , C_4 et C_8 respectivement.

Il est clair que la vitesse d'oxydation dépende de la teneur en vanadium dans les revêtements multicouche $TiSiN/CrV_xN$. Les vitesses d'oxydation augmentent progressivement avec l'augmentation de la teneur en vanadium, confirmant les résultats obtenues lors des tests d'oxydation dynamique et isotherme.

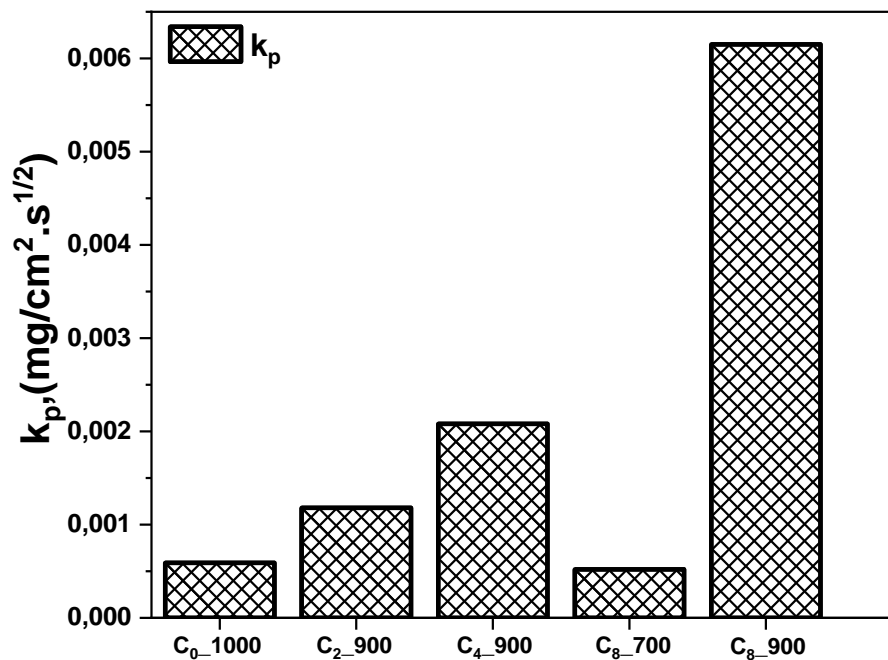


Figure III.21 : Evolution des vitesses d'oxydation des revêtements $TiSiN/CrV_xN$ testés à différentes températures.

Les revêtements oxydés ont été caractérisés par diffraction des rayons X, microscope électronique à balayage et la spectroscopie à énergie dispersive-EDS- afin de comprendre la cinétique d'oxydation et le type d'oxydes formés.

III.5.2.2 Caractérisations microstructurales des revêtements oxydés

III.5.2.2.1 Analyses structurales par Diffraction des Rayons X

Les diffractogrammes des échantillons oxydés à différentes températures sont présentés sur la **Figure III.22**. Il est clairement observable que la couche d'oxyde formée après l'oxydation du C₀ à 900 °C est composée principalement de Cr₂O₃ (ICCD: 038-1479), cependant, quelques pics de faibles intensité liés à la phase TiO₂ (ICCD: 076-0649) ont été révélés par DRX. Des signaux correspondant au substrat (Al₂O₃, ICCD: 046-1212) ont été également détectés. Toutefois, en ce qui concerne le revêtement C₀ oxydé à 1000 °C, l'analyse par DRX montre également la formation de deux produits principaux: TiO₂ et Cr₂O₃, mais avec l'apparition de nouveaux pics relatifs à l'oxyde de titane, ce qui indique sa croissance par rapport au revêtement C₀ oxydé à 900 °C. De plus, pour les deux températures d'oxydation 900 et 1000 °C, la diffraction des rayons X révèle la présence des pics relatifs à la structure initiale signifiant qu'une fraction du revêtement TiSiN/CrV_xN est encore intacte du point de vue chimique.

En ajoutant 2 à 4 % de vanadium on remarque l'augmentation des intensités du pic positionné à 27.5°, relatifs à la phase TiO₂, signifiant que l'épaisseur de cette couche devient plus grande. Selon la littérature, il est possible que le V-O formé lors de l'oxydation se dissolve dans la phase TiO₂, et connaissant la haute solubilité du V dans le Ti, une phase Ti(V)O₂ avec V en solution solide pourrait se former [32]. Par contre les intensités des pics relatifs à la phase Cr₂O₃ diminué. Même avec l'ajout du vanadium, qui dégrade la résistance à l'oxydation des revêtements, on peut observer la présence des pics présentant la structure initiale, ce qui traduit la bonne résistance à l'oxydation de ces revêtements à la température 900 °C. La diffraction des rayons X a révélée l'apparition d'une nouvelle phase : Cr₂(Al)O₃ à la position 64° comme nous l'avons discuté dans le cas de l'oxydation dynamique.

Basant sur les valeurs de la température critique d'oxydation nous avons choisis de tester l'échantillon C₈ (8% de V) à deux températures 700 et 900 °C. Les résultats donnés par DRX montrent que C₈ testé à 700 °C présente la formation des deux phases discutée précédemment : Ti(V)O₂ et Cr₂O₃ à faibles intensités plus la présence des pics relatifs à la structure initiale confirmant la bonne résistance à l'oxydation du revêtement à cette température.

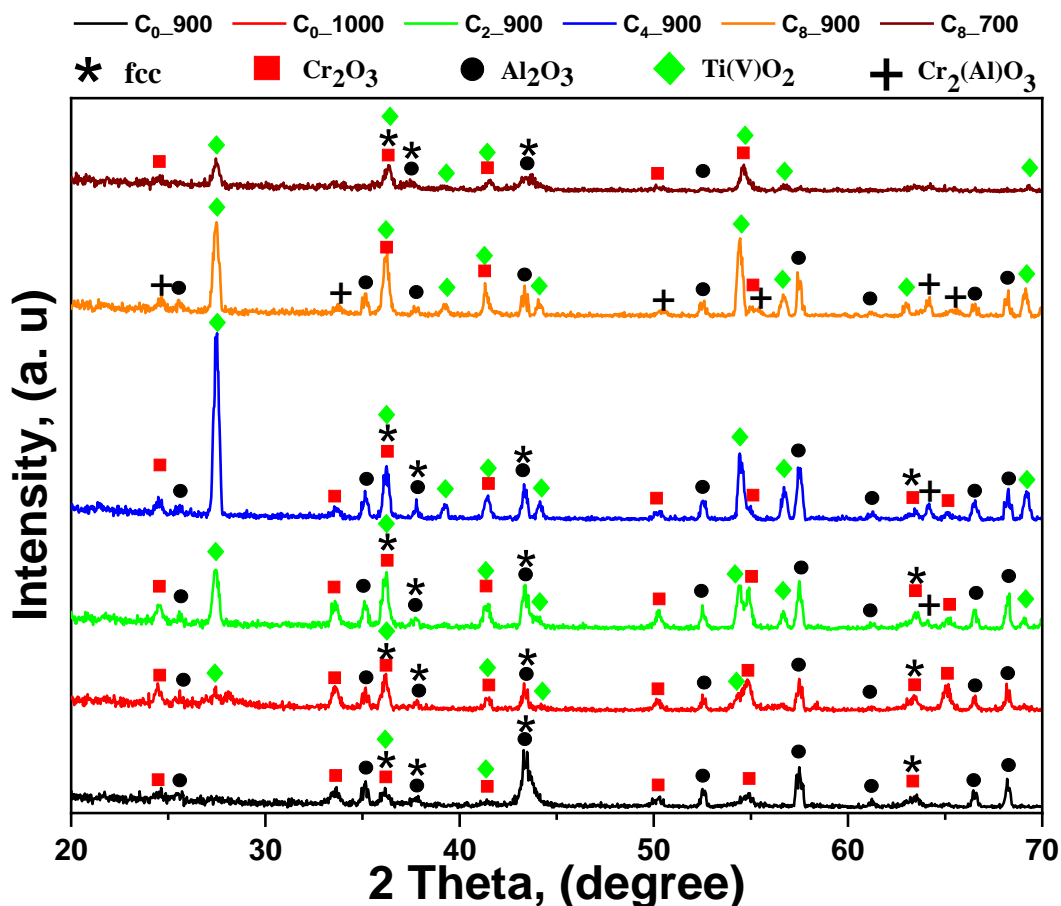


Figure III.22: Diffractogrammes DRX des revêtements obtenus en mode incidence rasante après oxydation isotherme à différentes températures.

Cependant, l'oxydation du même revêtement à une température plus grande (900 °C) fait disparaître les pics liés à structure initiale, ce qui indique l'oxydation totale du revêtement C_8 à cette température après 2 heures de test. En plus, le nombre des pics relatifs à la phase $Cr_2(Al)O_3$ augmente ; on trouve des pics aux positions : 24.6° , 33.7° , 50.5° , 55.4° et 65.6° , ceci est dû à la diffusion d'une quantité importante d'aluminium à travers l'épaisseur du revêtement C_8 . Ainsi, les mêmes phases obtenues pour C_2 et C_4 ont été révélées par DRX pour C_8 .

III.5.2.2.1 Morphologie et structure des revêtements

Selon la morphologie de la section transversale présentée sur la **Figure III.23**, le revêtement C_0 oxydé à 900 °C présente une couche d'oxyde dense et très fine confirmant la stabilité et le caractère protecteur de cette dernière formée lors du test d'oxydation isotherme. On remarque aussi que la structure colonnaire du revêtement initial est conservée. Selon le profil linéaire des éléments (**Fig.III.23**) et la cartographie EDS (**Fig.III.24**), cette couche

d'oxyde est composée d'un mélange d'oxydes : TiO_2 , Cr_2O_3 et Si-O. La morphologie de la surface de C_0 oxydé à $900\text{ }^\circ\text{C}$ obtenue par MEB (**Fig.III.23.b**) montre la germination et la croissance des petites cristallites de la phase TiO_2 .

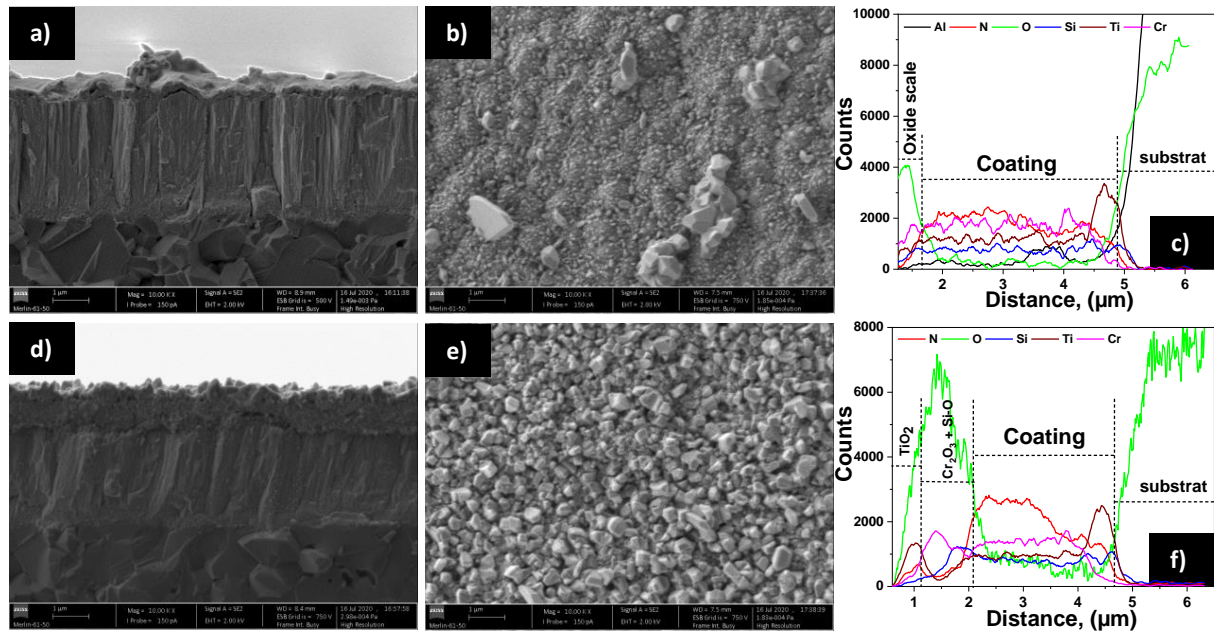


Figure III.23 : Micrographies MEB des coupes transversales, des surfaces et profils linéaires des éléments de l'échantillon testé à $900\text{ }^\circ\text{C}$ (a, b et c) et à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (d, e et f).

Par contre, l'augmentation de la température du test influe fortement sur la croissance de la couche d'oxyde formée, et elle devient plus épaisse. De la **Figure III.24** on constate que la couche d'oxyde formée est divisée en deux sous-couches. On exploitant les données de l'analyse chimique EDS réalisée sur ce revêtement (**Fig.III.23.f**), les conclusions suivantes peuvent être distinguées : à la surface une couche riche en Ti-O correspondant à la phase TiO_2 , suivie d'une couche compacte composée principalement d'oxydes de Cr-O et Si-O. Il est important de signaler ici que la phase Si-O n'a pas pu être détectée par DRX, suggérant son caractère amorphe. Ce résultat est en accord avec la littérature, où des observations similaires ont été rapportées [40,41]. L'oxydation du film C_0 commence de l'extérieur vers l'intérieur du film avec la diffusion des ions de Ti et N vers la couche d'oxyde, et la diffusion O vers l'intérieur pour produire les phases Cr_2O_3 et Si-O, comme suggéré par la cartographie EDS.

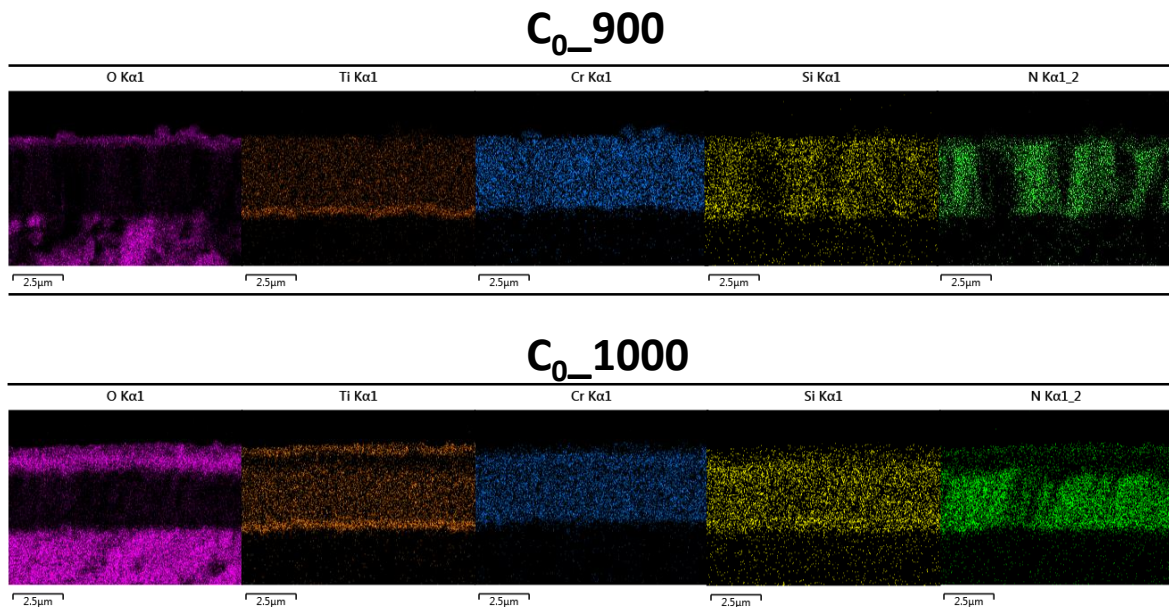


Figure III.24 : cartographie EDS du revêtement C_0 oxydé à différentes températures.

De la **Figure III.24**, une zone appauvrie en titane est formée, ceci est dû à la migration des ions de titane vers la surface pour former TiO_2 . Ainsi, l'oxyde de titane a une vitesse de croissance plus élevée que celle d'oxyde de chrome et de silicium, mais il est significativement moins protecteur. La vitesse de croissance élevée de l'oxyde de titane conduit à la formation de fissures et de pores dans la couche d'oxyde. De plus, les couches compactes d'oxydes de Cr_2O_3 et de Si-O sont considérées protectrices [42,43], et agissent comme une barrière efficace à la diffusion des ions lorsque leur épaisseur atteint une valeur critique. En conséquence, le revêtement est protégé d'une oxydation supplémentaire.

La **Figure III.25** illustre les morphologies et les compositions chimiques des revêtements avec différents pourcentages de vanadium oxydés à $900\text{ }^\circ\text{C}$. Il est clairement montré que l'ajout de vanadium affecte considérablement la cinétique d'oxydation des revêtements. L'épaisseur de la couche d'oxyde formée à cette température augmente progressivement au fur et à mesure que la teneur en vanadium augmente dans le système $TiSiN/CrV_xN$. Ainsi, on peut remarquer que les grains de la couche supérieure formée de $Ti(V)O_2$ deviennent plus gros, ceci est due probablement au coalescence des grains car la vitesse d'oxydation augmente aussi en fonction de la teneur en Vanadium. Les résultats montrent que l'ajout d'une petite quantité de vanadium (2 %) était suffisant pour dégrader la résistance des revêtements et que 8 % a causé la détérioration totale du revêtement C_8 . La morphologie de la section transversale du C_8 a montré la formation d'une microstructure très ouverte et très poreuse.

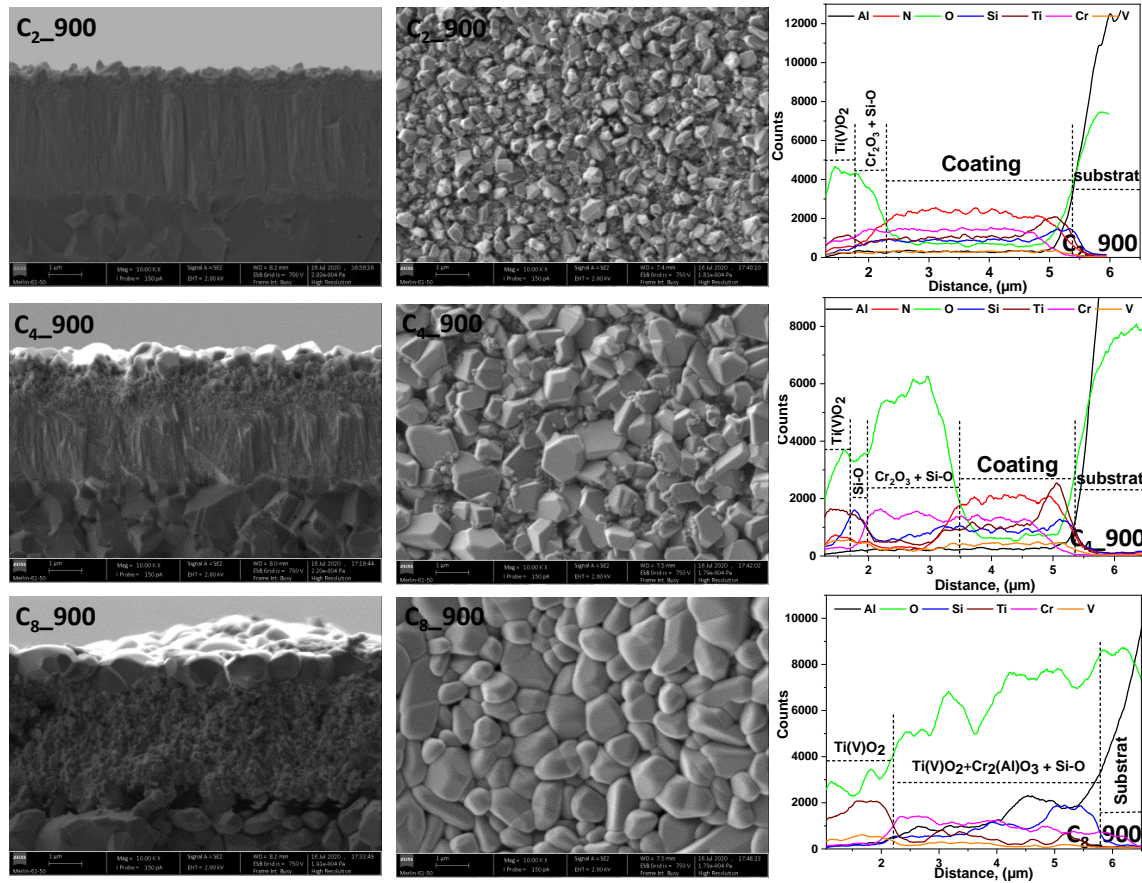


Figure III.25 : Micrographies MEB des coupes transversales, des surfaces et profils linéaires des revêtements C₂, C₄ et C₈ testés à 900 °C.

D’après les profils linéaires et les cartographies EDS (**Fig.III.26**), on constate que le film d’oxyde formé sur C₂ est composé principalement de deux couches : une couche de Ti(V)O₂ sur la surface suivi d’une couche poreuse et complexe composée de deux sous-couches suivantes : une couche intermédiaire de Cr₂O₃ suivi d’une couche de Si-O, avec des signaux qui correspondent aux éléments Ti et V confirmant la coexistence du Ti(V)O₂ aussi dans cette couche. Lorsque la teneur en vanadium augmente à 4 % on observe une légère modification concernant la distribution de différentes phases. La microstructure MEB de ce film montre l’existence de la structure initiale du revêtement confirmant les résultats obtenus par les tests d’oxydation isotherme et l’analyse par DRX discutés ci-dessus.

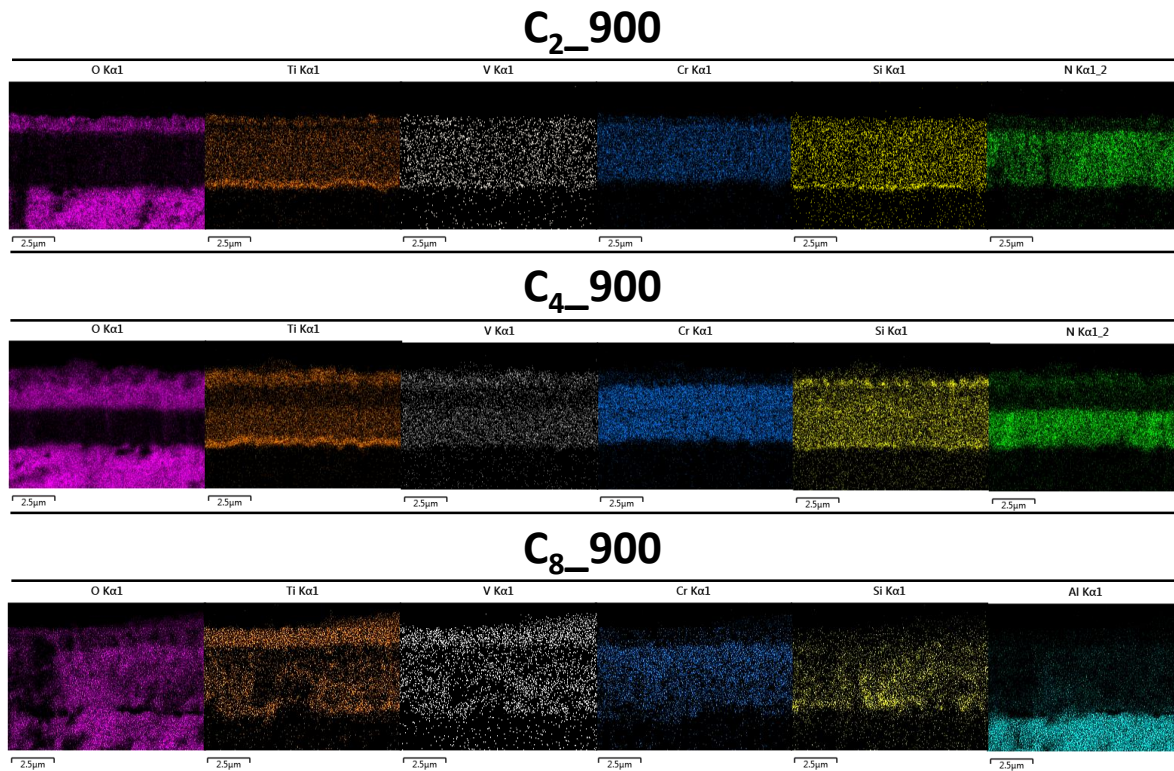


Figure III.26 : Cartographies des éléments des revêtements C₂, C₄ et C₈ oxydés à 900 °C.

De la **Figure III.25** et la **Figure III.26** on distingue que C₄ dispose d'une autre configuration, d'où une couche de Ti(V)O₂ est formée à la surface suivi d'une deuxième couche divisée elle-même en deux sous-couches. La première sous-couche est composée principalement de la phase Si-O et la deuxième est un mélange entre Si-O et Cr₂O₃. La diffusion du vanadium à la surface est clairement visible par l'augmentation des signaux de vanadium dans la région proche de la surface, donnant lieu à une zone appauvrie en V dans les couches inférieures. Tenant compte de la différence entre les rayons atomiques de ces éléments ($r_{Si} \ll r_{Cr}$), la diffusion du Si est plus facile et rapide que celle du Cr, ce qui explique la formation de la couche Si-O en premier lieu. En raison de la migration vers l'extérieur des ions Ti⁴⁺ vers la surface pendant l'oxydation, une zone appauvrie en Ti est également observée, comme le montre la cartographie EDS du revêtement C₄.

La micrographie MEB du revêtement à forte concentration en V (8 %) a montré que le revêtement est totalement oxydé après test d'oxydation, avec la formation d'une microstructure très poreuse. Les résultats obtenus par l'analyse chimique EDS (**Fig.III.26**) et la diffraction des rayons X révèlent que la couche d'oxyde formée est un mélange de tous les produits discutés ci-dessus.

En conséquence, plus la concentration de vanadium est élevée, plus la vitesse d'oxydation est élevée et plus la perturbation de la formation des couches d'oxyde protectrices est facile. Cela peut s'expliquer par l'occupation des ions V^{2+} et/ou V^{3+} des sites des ions Ti^{4+} , les concentrations des défauts (vides d'ions d'oxygène) dans la phase TiO_2 augmentent afin de maintenir l'état d'électroneutralité et leur augmentation accélèrent la croissance des oxydes. C'est-à-dire que la substitution de Ti^{4+} d'une valence de +4 par des ions de vanadium d'une valence de +2 ou +3 diminue la concentration d'électrons de conduction de $1e^-$ à $2e^-$ électrons [44].

Il convient de souligner que ce revêtement a été testé aussi à une température plus basse ($700\text{ }^\circ\text{C}$). La micrographie MEB a montré que le film n'est pas totalement oxydé (Fig.III.27 et Fig.III.28), et présente une couche d'oxyde similaire à celle de C_2 , mais avec une bonne résistance à l'oxydation traduit par le gain de masse le plus faible ($0,04\text{ mg/cm}^2$, Fig.III.20). La couche d'oxyde de C_8 testé à $700\text{ }^\circ\text{C}$ est composée principalement d'une couche de $Ti(V)O_2$ sur la surface suivie d'une couche composée d'oxydes Cr_2O_3 et $Si-O$.

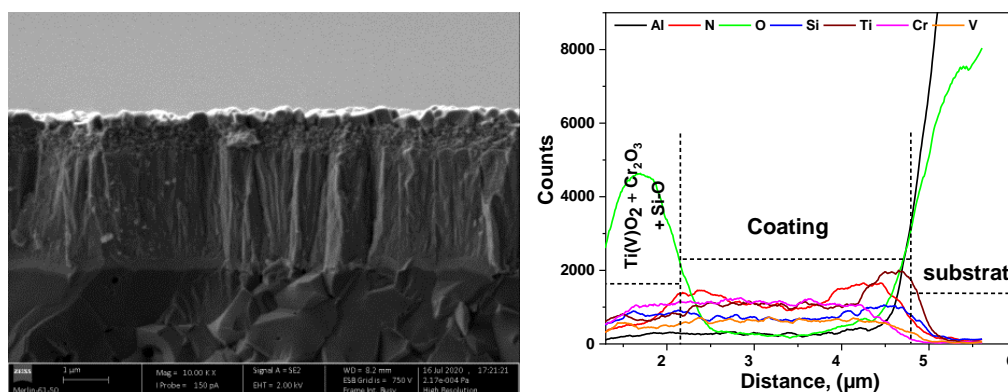


Fig.III.27 : Micrographies MEB des coupes transversales, des surfaces et profils linéaires des éléments de l'échantillon C_8 testé à $700\text{ }^\circ\text{C}$.

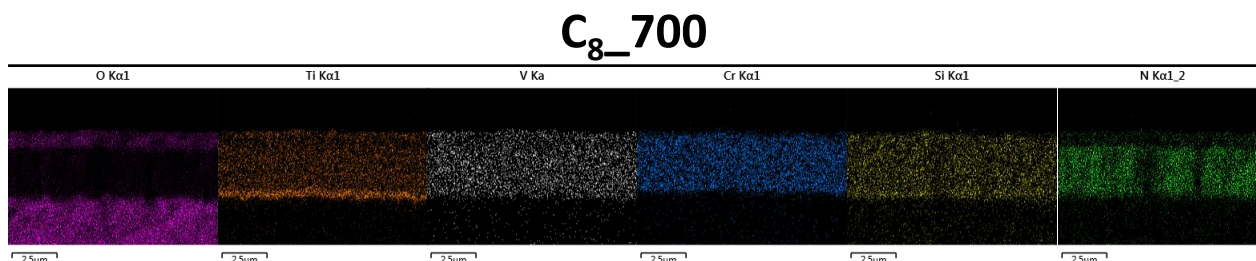


Figure III.28 : Cartographies EDS des éléments des revêtements C_8 à $700\text{ }^\circ\text{C}$.

References bibliographiques

- [1] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 72nd ed., CRC Press, Boston, 1991.
- [2] B. Xu, P. Guo, Z. Wang, R. Chen, Y. Ye, J. Shuai, A. Wang, P. Ke, Anti-wear Cr-V-N coating via V solid solution: microstructure, mechanical and tribological properties, *Surf. Coat. Technol.* 397 (2020), 126048.
- [3] A. AL-Rjoub, A. Cavaleiro, F. Fernandes, Mechanical properties, thermal stability and oxidation resistance of multilayered TiSiN/Ti(Ag)N films, *Mater. Des.* 192 (2020), 108703.
- [4] E. Contreras, Y. Galindez, M.A. Rodas, G. Bejarano, M.A. Gomez, CrVN/TiN nanoscale multilayer coatings deposited by DC unbalanced magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 332 (2017) 214–222.
- [5] R.F. Zhang, S. Veprek, Phase stabilities and spinodal decomposition in the Cr_{1-x}Al_xN system studied by ab initio LDA and thermodynamic modeling: comparison with the TiAl_xN and TiN/Si₃N₄ systems, *Acta Mater.* 55 (2007) 4615–4624.
- [6] J. Houska, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, Atomistic simulations of the characteristics of TiSiN nanocomposites of various compositions, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 3348–3355.
- [7] J. Patscheider, T. Zehnder, M. Diserens, Structure–performance relations in nanocomposite coatings, *Surf. Coat. Technol.* 146-147 (2001) 201–208.
- [8] F. Fernandes, S. Calderon V, P.J. Ferreir, A. Cavaleiro, J.C. Oliveira, Low peak power deposition regime in HiPIMS: deposition of hard and dense nanocomposite Ti-Si-N films by DOMS without the need of energetic bombardment, *Surf. Coat. Technol.* 397 (2020), 125996.
- [9] C. Dang, Y. Yao, T. Olugbade, J. Li, L. Wang, Effect of multi-interfacial structure on fracture resistance of composite TiSiN/Ag/TiSiN multilayer coating, *Thin Solid Films* 653 (2018) 107–112.
- [10] V. Perflyev, A. Moshkovich, I. Lapsker, A. Laikhtman, L. Rapoport, The effect of vanadium content and temperature on stick–slip phenomena under friction of CrV(x)N coatings, *Wear* 307 (2013) 44–51.
- [11] G. Berg et P. Grau, Influence of the Substrate Hardness on the Validity of Bückle’s Rule, *Cryst. Res. Technol.*, vol. 28, no. 7, pp. 989–994, 1993.
- [12] S.-M. Yang, Y.-Y. Chang, D.-Y. Lin, D.-Y. Wang, W. Wu, Mechanical and tribological properties of multilayered TiSiN/CrN coatings synthesized by a cathodic arc deposition process, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2176–2181.
- [13] F. Fu, Shiwu Han, Zhen Chen, Influence of cathode current on corrosion resistance and tribological properties of TiAlN/TiVN hard coatings, *Ferroelectrics* 549 (2019) 227–233.
- [14] L. Rapoport, A. Moshkovich, V. Perflyev, I. Lapsker, M. Kugler, A. Kailer, A. Renz, T. Hollstein, High temperature friction behavior of CrV_xN coatings, *Surf. Coat. Technol.* 238 (2014) 207–215.
- [15] European Committee for standardization, European Standard DIN ENV 1071-3 (1994), Draft European Standard prEN 1071-3, 2004.
- [16] M. Athmani, A. AL-Rjoub, D. Cavaleiro, A. Chala, A. Cavaleiro, F. Fernandes, Microstructural, mechanical, thermal stability and oxidation behavior of TiSiN/CrV_xN multilayer coatings deposited by D.C. reactive magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 405 (2021) 126593.
- [17] W. Yongqiang, Z. Xiaoya, W. Zhongzhen, T. Xiubo, G. Chunzhi, Y. Shiqin, J. Zhiqiang, C. Liangji, Effects of modulation ratio on microstructure and properties of TiN/TiAlN multilayer coatings, *Surf. Coat. Technol.* 229 (2013) 191–196.
- [18] P.H. Mayrhofer, P.Eh. Hovsepian, C. Mitterer, W.-D. Münz, Calorimetric evidence for frictional self-adaptation of TiAlN/VN superlattice coatings, *Surf. Coat. Technol.* 177–178 (2004) 341–347.

- [19] Y. Qiu, B. Li, J. Lee, D. Zhao, Self-lubricating CrVN Coating Strengthened via Multilayering with VN, *J. Iron Steel Res. Int.* 21 (2014) 545–550.
- [20] L. Aissani, M. Fellah, L. Radjehi, C. Nouveau, A. Montagne, A. Alhussein, Effect of annealing treatment on the microstructure, mechanical and tribological properties of chromium carbonitride coatings, *Surf. Coat. Technol.* 359 (2019) 403–413.
- [21] L. Aissani, M. Fellah, C. Nouveau, Structural Mechanical and Tribological Behavior of Reactive Sputtered Cr-N and Cr-V-N Films, *Diffus. Found.* 18 (2018) 27–34.
- [22] F. Fernandes, T. Polcar, A. Cavaleiro, Tribological properties of self-lubricating TiSiVN coatings at room temperature, *Surf. Coat. Technol.* 267 (2015) 8–14.
- [23] D. Cavaleiro, D. Veeregowda, A. Cavaleiro, S. Carvalho, F. Fernandes, High temperature tribological behaviour of TiSiN(Ag) films deposited by HiPIMS in DOMS mode, *Surf. Coat. Technol.* 399 (2020) 126176.
- [24] F.H. Lu, H.Y. Chen, Phase changes of CrN films annealed at high temperature under controlled atmosphere, *Thin Solid Films* 398-399 (2001) 368–373.
- [25] A.S. Nowick, Internal friction in metals, *Progress in Metal Physics.* 4 (1953) 1–70.
- [26] Q. Yang, C. He, L.R. Zhao, J.P. Immarigeon, Preferred orientation and hardness enhancement of TiN/CrN superlattice coatings deposited by reactive magnetron sputtering, *Scr. Mater.* 46 (2002) 293–297.
- [27] X.T. Zeng, TiN/NbN superlattice hard coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.* 113 (1999) 75–79.
- [28] J.H. Kim, K.-L. Jang, K. Ahn, T. Yoon, T.-I. Lee, T.-S. Kim, Thermal expansion behavior of thin films expanding freely on water surface, *Sci. Rep.* 9 (2019) 7071.
- [29] D. Cavaleiro, S. Carvalho, A. Cavaleiro, F. Fernandes, TiSiN(Ag) films deposited by HiPIMS working in DOMS mode: effect of Ag content on structure, mechanical properties and thermal stability, *Appl. Surf. Sci.* 478 (2019) 426–434.
- [30] J. Lin, B. Mishra, J.J. Moore, W.D. Sproul, A study of the oxidation behavior of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analyses, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 3272–3283.
- [31] P. Panjan, A. Drnovšek, J. Kovačič, P. Gselman, T. Bončina, S. Paskvale, M. Cekada, D.K. Merl, M. Panjan, Oxidation resistance of CrN/(Cr,V)N hard coatings deposited by DC magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 591 (2015) 323–329.
- [32] D.B. Lewis, S. Creasey, Z. Zhou, J.J. Forsyth, A.P. Ehiasarian, P.E. Hovsepian, Q. Luo, W.M. Rainforth, W.D. Münz, The effect of (Ti + Al):V ratio on the structure and oxidation behaviour of TiAlN/VN nano-scale multilayer coatings, *Surf. Coat. Technol.* 177-178 (2004) 252–259.
- [33] Z. Zhou, W.M. Rainforth, C. Rodenburg, N.C. Hyatt, D.B. Lewis, P.E. Hovsepian, Oxidation behavior and mechanisms of TiAlN/VN coatings, *Met. Mat. Trans. A* 38 (2007) 2464–2478.
- [34] R. Franz, J. Neidhardt, C. Mitterer, B. Schaffer, H. Hutter, R. Kaindl, B. Sartory, R. Tessadri, M. Lechthaler, P. Polcik, Oxidation and diffusion processes during annealing of AlCrVN hard coatings, *J. Vac. Sci. Tech., A* 26 (2008) 302–308.
- [35] J.W. Park, H.S. So, H.M. Lee, H.J. Kim, H.K. Kim, H. Lee, Transition from a nanocrystalline phase to an amorphous phase in In-Si-O thin films: the correlation between the microstructure and the optical properties, *J. Appl. Phys.* 117 (2015), 155305.
- [36] A. Thobor-Keck, F. Lapostolle, A.S. Dehlinger, D. Pilloud, J.F. Pierson, C. Coddet, Influence of silicon addition on the oxidation resistance of CrN coatings, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 264–268.
- [37] G.S. Kim, S.M. Kim, S.Y. Lee, Comparative studies on the thermal stability and corrosion resistance of CrN, CrSiN, and CrSiN/AlN coatings, *J. Vac. Sci. Technol. A* 27 (2009) 873–879.

- [38] J. Liu, Z. Cui, D. Ma, J. Lu, Y. Cui, C. Li, W. Liu, Z. Hao, P. Hu, M. Yao, P. Huang, G. Bai, D. Yun, Investigation of oxidation behaviors of coated Zircaloy as accident-tolerant fuel with CrAlN and CrAlSiN coatings in high-temperature steam, *Corros. Sci.* 175 (2020) 108896.
- [39] H.T. Wang, Y.X. Xu, L. Chen, Optimization of Cr-Al-N coating by multilayer architecture with TiSiN insertion layer, *J. Alloys Compd.* 728 (2017) 952–958.
- [40] T. Kacsich, S. Gasser, Y. Tsuji, A. Dommann, M.-A. Nicolet, Wet oxidation of Ti₃Al₄Si₂N₄, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 1871–1875.
- [41] T. Kacsich, M.-A. Nicolet, Moving species in Ti₃Al₄Si₂N₄ oxidation, *Thin Solid Films.* 349 (1999) 1–3.
- [42] J.B. Choi, K. Cho, M.-H. Lee, K.H. Kim, Effects of Si content and free Si on oxidation behavior of Ti–Si–N coating layers, *Thin Solid Films.* 447–448 (2004) 365–370.
- [43] M. Danek, F. Fernandes, A. Cavaleiro, T. Polcar, Influence of Cr additions on the structure and oxidation resistance of multilayered TiAlCrN films, *Surf. Coat. Technol.* 313 (2017) 158–167.
- [44] T. Takahashi, Y. Minamino, H. Hirasawa, T. Ouchi, High-Temperature Oxidation and Its Kinetics Study of Ti–Al and Ti–V Alloys in Air, *Mater. Trans.* 55 (2014) 290–297.

Conclusion générale

IV. Conclusion générale

Dans ce travail, l'influence de l'ajout du vanadium sur la microstructure, les propriétés mécaniques, la stabilité thermique, la résistance à l'usure et la résistance à l'oxydation des revêtements multicouches TiSiN/CrV_xN déposés par pulvérisation magnétron D.C a été étudié. Tous les revêtements multicouches TiSiN/CrV_xN ont présenté une structure cubique cfc de type NaCl, quelle que soit leurs compositions chimiques, avec une structure colonnaire caractéristique des revêtements PVD. L'analyse chimique par EDS a montré que les revêtements sont sub-stocheométriques à cause du faible débit d'azote. Nous avons constaté aussi que l'addition du vanadium n'a pas d'effet significatif sur l'adhérence des revêtements. La première spallation du revêtement a été identifiée à $L_{C2} = 36$ N pour tous les revêtements. De même, les contraintes résiduelles sont presque dans le même niveau pour les différents revêtements. Cependant, la dureté a augmenté de 23 GPa à 31 GPa avec l'augmentation du pourcentage du vanadium de 0 à 8 %, en raison de l'incorporation du vanadium en solution solide dans le réseau cristallin de CrN.

Un traitement de recuit de 2 h à 800 °C sous atmosphère protectrice a amélioré la dureté et le module d'Young des revêtements. Après recuit, la dureté augmente à un niveau similaire pour tous les revêtements (entre 31 et 33 GPa), cette amélioration peut être attribuée aux changements microstructuraux révélés par la diffraction des rayons X. Par contre, le traitement de recuit a diminué considérablement l'adhérence des revêtements.

En ce qui concerne la résistance à l'usure, les résultats ont montré que l'ajout de vanadium au système TiSiN/CrN n'affecte pas le coefficient de frottement des revêtements, qui est d'environ 0.4. L'incorporation de V montre clairement que la résistance à l'usure des revêtements augmente en raison de l'augmentation de la dureté. De plus, l'usure du revêtement de référence est régie par l'abrasion, où l'on observe la formation de rayures profondes sur la piste d'usure. Cependant, lorsque du vanadium est ajouté aux revêtements, l'usure est contrôlé par polissage et des débris noirs bien adhérents aux revêtements sont détectés. Les analyses EDS effectuées sur ces débris révèlent qu'ils sont principalement composés d'O et de V et des traces de Ti, Cr et Si, suggérant la formation d'un oxyde complexe.

L'addition du vanadium au système TiSiN/CrN affecte de manière significative la résistance à l'oxydation des revêtements. La température critique d'oxydation diminue de 850 °C à 750 °C pour les films C₂ et C₄ et à 700 pour les films C₈. Le film d'oxyde formé sur la référence C₀ après oxydation dynamique était constitué de trois couches d'oxyde: une couche

de TiO_2 à l'extérieur suivi d'une couche continue de Cr_2O_3 et, en dessous, une couche continue de Si-O. Des couches poreuses et/ou discontinues de Cr-O et de Si-O sont toujours formées dans les revêtements contenant du vanadium en raison de la migration des ions de vanadium vers la surface. De plus, aux phases détectées pour le film de référence, les oxydes V_2O_5 et Ti(V)O_2 pourraient être détectés dans les revêtements contenant du vanadium. Dans le revêtement avec une concentration en V la plus élevée (C_8), une phase $\text{Cr(Al)}_2\text{O}_3$ a été détectée due à la diffusion d'aluminium du substrat vers la zone oxydée.

L'oxydation isotherme du revêtement C_0 à 900 et 1000 °C est contrôlée par la formation d'une couche protectrice. De même façon, le film d'oxyde est composé de trois couches différentes : TiO_2 , Cr_2O_3 et Si-O. Les résultats montrent que l'existence de cations de vanadium avec des états d'oxydation inférieurs dans la couche TiO_2 est le principal facteur influençant la résistance à l'oxydation des revêtements, c'est-à-dire que la substitution des ions de Ti^{4+} d'une valence de +4 par des ions de vanadium d'une valence de +2 ou +3 à l'accélération du processus d'oxydation des revêtements $\text{TiSiN/CrV}_x\text{N}$ et conduit à la perturbation de la formation d'une couche d'oxyde protectrice au cours des tests d'oxydation.

Perspectives

Dans ce travail, un nombre important de moyens techniques a été utilisé pour l'identification des propriétés de nos revêtements. Toutefois, nous n'avons pas pu mettre l'accent sur certains points qui n'ont pas pu être analysés en détail. Par exemple :

- i) nous avons montré que le traitement de recuit augmente considérablement les propriétés mécaniques des revêtements. Ceci est attribué aux changements microstructuraux révélés par DRX. La réalisation des observations par MET va nous aider à bien comprendre l'origine de cette amélioration des propriétés mécanique après recuit.
- ii) Nous avons effectué des tests d'usure pour évaluer la résistance à l'usure de nos revêtements. Malheureusement, la technique utilisée ne montre pas le comportement réelle des revêtements au cours du service, c'est pour cela, des opérations d'usinage sur différents matériaux sont nécessaires pour comprendre leurs comportement tribologique.
- iii) Pour mieux comprendre la nature des oxydes formés au cours des tests d'oxydation, il est préférable de compléter l'étude par des analyses XPS (Spectroscopie Electronique des Rayons X).

المخلص

تمت في هذا العمل دراسة تأثير إضافة الفناديوم إلى الطلاءات المتعددة الطبقات $TiSiN/CrV_xN$ ، المرسبة بواسطة الرش المهبطي الممغنط . D.C على البنية المجهرية، الخصائص الميكانيكية، الاستقرار الحراري ومقاومة الأكسدة. أظهرت النتائج أن جميع الطلاءات تتميز ببنية بلورية مكعبة ممرزة الوجه. إن دمج الفناديوم ليس له أي تأثير على قيم الالتصاق والاجهادات المتبقية في الطلاءات. ومع ذلك، زادت الصلابة ومعامل يونغ للطلاءات مع زيادة محتوى الفناديوم في الطبقات، ووصلت القيمة القصوى 30 GPa و 347 GPa على التوالي، لأعلى تركيز للفناديوم و هذا بسبب التقسية الناتجة عن تشكل المحلول الصلب. كان للمعالجة الحرارية تأثير مفيد على معامل الصلابة والمرونة للطلاء بسبب التغيرات في البنية المجهرية. و على العكس من ذلك، يقلل الفناديوم من مقاومة الأكسدة للطلاءات ويقلل من درجة حرارة بداية الأكسدة. بعد الأكسدة، تكونت ثلاث طبقات من الأكسيد في حالة فيلم $TiSiN/CrN$ المرجعي، طبقة TiO_2 في الأعلى متبوعة بطبقة مستمرة Cr_2O_3 وتحتها طبقة $Si-O$ مستمرة. تتحكم حركيات الانتشار للفناديوم في سلوك الأكسدة للطلاءات المحتوية على هذا العنصر، أي أنه كلما زاد تركيز الفناديوم كان من الأسهل تعطيل تكون طبقات الأكاسيد المستمرة والواقية. ومع ذلك، فإن معامل الاحتكاك ثابت بشكل مستقل عن التركيب الكيميائي للطلاء، وتكون آلية تآكل الطلاء مدفوعة بتآكل الصقل في حالة الطلاء المحتوي على الفناديوم.

Abstract

In this work, the influence of vanadium addition to TiSiN/CrV_xN multilayer coatings, deposited by D.C. reactive magnetron sputtering, on the microstructure, mechanical properties, thermal stability and oxidation resistance, was investigated. The results showed that all coatings exhibited a face-centered cubic (fcc) structure; the incorporation of vanadium has no effect on the adhesion and residual stresses values. However, the hardness and Young's modulus of the coatings increased with increasing vanadium content in the films, reaching the maximum value of 30 and 347 GPa, respectively, for the highest vanadium concentration, due to solid solution hardening. Annealing has a beneficial effect on the hardness and elastic modulus of the coatings due to the changes on the structure. Inversely, vanadium degrades the oxidation resistance of the films and lowered the onset point of oxidation. Three oxide-layers were formed in the case of the reference TiSiN/CrN film, i.e. TiO₂ layer on the top followed by a continuous layer Cr₂O₃ and, underneath, a continuous Si-O layer. The diffusion kinetics of V rules the oxidation behavior of V containing films, i.e. the higher the V concentration is, the easier the disruption of the formation of the protective continuous oxide layers. However, the friction coefficient is constant independently on the chemical composition of the coatings, and the wear of the coating is driven by polishing wear in case of V-containing coatings.

Résumé

Dans ce travail, l'influence de l'ajout de vanadium aux revêtements multicouches $\text{TiSiN/CrV}_x\text{N}$, déposés par pulvérisation magnétron réactif en courant continu, sur la microstructure, les propriétés mécaniques, la stabilité thermique et la résistance à l'oxydation, a été étudiée. Les résultats ont montré que tous les revêtements présentaient une structure cubique à faces centrées (fcc); l'incorporation de vanadium n'a aucun effet sur les valeurs d'adhérence et de contraintes résiduelles. Cependant, la dureté et le module d'Young des revêtements augmentaient avec l'augmentation de la teneur en vanadium dans les films, atteignant la valeur maximale de 30 et 347 GPa, respectivement, pour la concentration de vanadium la plus élevée, en raison du durcissement en solution solide. Le recuit a un effet bénéfique sur la dureté et le module d'élasticité des revêtements en raison des modifications de la structure. Inversement, le vanadium dégrade la résistance à l'oxydation des films et abaisse le point de départ de l'oxydation. Trois couches d'oxyde ont été formées dans le cas du film de référence TiSiN/CrN , c'est-à-dire une couche de TiO_2 sur le dessus suivie d'une couche continue Cr_2O_3 et, en dessous, d'une couche continue de Si-O. La cinétique de diffusion de V contrôle le comportement à l'oxydation des films contenant V, c'est-à-dire que plus la concentration en V est élevée, plus la perturbation de la formation des couches d'oxyde protectrices est facile. Cependant, le coefficient de frottement est constant indépendamment de la composition chimique des revêtements, et l'usure des revêtements est contrôlé par l'usure par polissage dans le cas de revêtements contenant du V.