

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
Et de la recherche scientifique

UNIVERSITE Abderrahmane MIRA BEJAIA  
Faculté de Technologie  
Département de Génie Mécanique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

**MASTER**

Filière : Génie Mécanique

Spécialité : Génie des Matériaux

Par :

**Touati Youghorta**

**Oukil Toufik**

**Thème**

---

*Caractérisation mécanique et tenue à l'oxydation des dépôts à base de nitrures d'élément de transition de type TiN et TiCrN réalisés par PVD magnétron sur l'acier 316L.*

---

Soutenu le 03 / 10 / 2021 devant le jury composé de:

Mr. Khelfaoui Yousef	Président
Mr. Amari Djamel	Rapporteur
Mr. Akilal Naima	Examineur

**Année Universitaire 2020-2021**

## **Remerciements**

*Nous remercions tout d'abord ALLAH le tout puissant pour nous avoir donné la force, la santé, et la patience pour arriver là où nous sommes. A l'issue de ce travail, il nous est agréable d'adresser nos remerciements à tous ceux qui ont contribué, à ce qu'il prenne forme, et s'achève en ayant atteint les objectifs tracés et ces quelques phrases ne sont pas suffisantes pour exprimer notre gratitude et reconnaissance.*

*Ainsi c'est à Monsieur Amari Djamel que nous devons en tout premier lieu notre reconnaissance. Il a dirigé magistralement la mise en œuvre des différentes étapes du travail, nous avons bénéficié de sa très grande expérience, de ses remarques avisées et toujours pertinentes.*

*Nous remercions les membres du jury qui ont bien voulu accepter d'examiner ce mémoire et à cet égard nous présentons nos profonds respects, et notre grande gratitude.*

*Nous rendons grâce à tous les enseignants du département de génie mécanique qui nous a suivis durant notre cursus.*

*Ainsi qu'à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.*

*Merci à tout le monde pour tout.*

*Toufik et Youghorta*

## *Dédicaces*

*Je remercie ALLAH le tout Puissant, clément et Miséricordieux de m'avoir motivé à réaliser ce modeste travail, ensuite je remercie infiniment mes parents, qui m'ont encouragé et aidé à arriver à ce stade de formation.*

*Je dédie ce modeste travail à ma très chère mère, qui m'a accompagné durant les moments les plus pénibles dans ma vie, celle qui a fait preuve de ces plus copieux desseins pour me permettre de goûter le fardeau de ce monde et de chercher la voie de ma vie avec ses précieux conseils, donc je devais incessamment être de grande compétence et motivation.*

*Cependant. Je prie ALLAH le Miséricordieux qu'il te portera récompense, car la mienne ne sera guère complète,*

*Et te protège et te garde en bonne santé.*

*A mon chère papa mouloud qui a sacrifié sa vie afin de me voir grandir et réussir dans le parcours de l'enseignement. Celui qui a toujours resté à mes côtés dans les moments rudes de ma vie*

*A mon grand chère frère Lyes qui a été toujours à mes cotés*

*A plus chère et plus compréhensive soeur du monde cilia et le petit neveu Masten*

*A mes petites chère sœurs numidia, feriel et Fatiha*

*A les plus chère amis et frère farid, tarek et racim et ma chère tinhinane qui ma encourager à ne jamais baisser les bras*

*A mon cousin grand frère yacine oukil et le petit Amazigh*

*A monsieur Amari Djamel qui nous as guidés pour faire ce modeste travail.*

*A mon oncle samir Aissat*

*A tous mes amies*

*Enfin : A tous ceux qui m'aiment.*

*Toufik*

## *Dédicaces*

*J'offre ce modeste travail:*

*A ceux qui m'ont mis au monde, que je respect et qui*

*M'honorent.*

*A toute ma famille, mes cher amis*

*A toutes personnes qui a contribué de près ou de loin*

*A monsieur Djamel Amari qui nous a bien orientés par ses*

*précieux conseils*

*A tout le personnage du département Génie Mécanique.*

*Youghorta*

# Sommaire

<b>Remerciements</b> .....	<b>i</b>
<b>Dédicaces</b> .....	<b>ii</b>
<b>Dédicaces</b> .....	<b>iii</b>
<b>Sommaire</b> .....	<b>iv</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>vi</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>viii</b>
<b>NOMENCLATURE</b> .....	<b>viii</b>
<b>Introduction Générale</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Les nitrures d'éléments de Transition</b> .....	<b>2</b>
I.1. Introduction .....	3
I.2. L'acier inoxydable 316L .....	4
I.3. Les éléments de transition .....	5
I.4. Les céramiques à base de nitrures d'éléments de transition.....	7
I.4.1 Propriétés et caractéristiques générales des nitrures métalliques.....	7
I.4.2 Propriétés chimiques.....	7
I.4.3 Propriétés mécaniques .....	7
I.4.4 Applications .....	8
I.5. Le Titane.....	9
I.5.1 Structure cristalline .....	9
I.5.2 Quelques propriétés physiques et mécaniques du titane.....	9
I.6. Le nitrure de titane TiN .....	10
I.6.1. Structure cristalline .....	10
I.6.2. Diagramme de phase Ti-N .....	10
I.6.3. Propriétés mécaniques .....	11
a. Dureté.....	11
b. Effet de la stœchiométrie sur la dureté.....	12
I.6.4. Domaine d'application.....	12

I.7.	Nitride de chrome CrN.....	12
I.8.	Nitride de titane et chrome (Ti,Cr)N.....	14
I.8.1	Etats de phase microstructural du système Ti-Cr-N.....	14
I.8.2	Influence des paramètres de dépôt.....	15
I.9.	Morphologie et structure .....	15
I.10.	Techniques de dépôts .....	17
I.10.1	La technique PVD.....	17
a.	Pulvérisation cathodique.....	18
b.	Le procédé diode DC.....	19
c.	Le procédé diode RF.....	20
d.	Pulvérisation cathodique magnétron .....	20
I.11.	Morphologie des dépôts PVD.....	21
I.12.	Stabilité thermique et chimique des dépôts .....	23
I.13.	Conclusion .....	25
<b>Chapitre II : Techniques Expérimentales et Matériaux utilisés .....</b>		<b>26</b>
II.1	Technique de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron .....	27
II.2	Substrat 316L.....	27
II.3	Techniques de PVD magnétron utilisés .....	28
II.3.1	L'enceinte a décharge .....	30
II.4	teste de dureté Vickers HV des dépôts.....	32
II.4.1	Micro-dure-mètre utilisé.....	33
II.5	l'oxydation.....	34
II.5.1	préparation des échantillons.....	34
II.5.2	matériaux utilisés.....	35
II.6	Technique de caractérisation structurales et microstructurales .....	35
II.6.1	Diffraction des rayons X (DRX) .....	35
<b>Chapitre III : Résultats et Discussion .....</b>		<b>36</b>
III.1	Testes de dureté Vickers des échantillons.....	37
III.2	Test d'oxydation .....	38
III.3	Conclusion.....	43
<b>Conclusion générale.....</b>		<b>45</b>
<b>Bibliographies.....</b>		<b>47</b>
<b>Résumé.....</b>		<b>49</b>
<b>Abstract.....</b>		<b>49</b>

## Liste des figures

Figure I.1 : Propriété physico-chimiques de l'acier inoxydable AISI 316L.....	4
Figure I.2 : Structures cristallines du titane (a) hexagonal (b) cubique centré..	9
Figure I.3: Structure cristalline de types NaCl de TiN.....	10
Figure I.4 : Diagramme de phase de système Ti-N.....	11
Figure I.5: Diagramme d'équilibre du système Cr-N.....	13
Figure I.6: : Images MEB de la surface et de la vue en coupe transversale des films(a) TiN, (b) CrN et (c)TiCrN.....	16
Figure I.7: Schéma résumant les différentes techniques de dépôts.....	17
Figure I.8:principe de procédé PVD.....	18
Figure I.9: Principe de la pulvérisation cathodique.....	19
Figure I.10: Système de pulvérisation cathodique DC.....	19
Figure I.11: Principe de pulvérisation cathodique magnétron.....	20
Figure I.12: Effet de la cathode magnétron.....	21
Figure I.13: Modèle de zone de structure proposé par Movchan et Demchishin.....	21
Figure I.14: Modèle de zone de structure donné par Thornton, prise en compte de la pression d'argon et ajout d'une nouvelle zone T. ....	23
Figure I.15: Diagramme d'équilibre du système TiN.....	24
Figure II.1: photo d'ensemble du dispositif expérimental de la pulvérisation magnétron utilisé pour le dépôt des films.....	29

---

Figure II.2: Schéma d'ensemble de l'enceinte utilisé pour le dépôt des films Ti, TiN et TiCrN.....	30
Figure II.3: Vue de l'extérieur et de l'intérieur de l'enceinte de décharge.....	31
Figure II.4: Schéma de principe de l'application de l'essai Vickers.....	33
Figure II.5: micro-dure-mètre Zwick ZHV 10.....	34
Figure II.6: Fours à haute températures.....	34
Figure II.7: Diffractomètre a rayon X.....	35
Figure III.1: Schéma des empreintes d'appuis de l'essai Vickers.....	37
Figure III.2: Spectre DRX de TiN à 750°C.....	39
Figure III.3: Spectre DRX de TiCrN à 750°C.....	39
Figure III.4: Spectre DRX de TiN à 850°C.....	40
Figure III.5: Spectre DRX de TiCrN à 850°C.....	40
Figure III.6: Spectre DRX de TiN à 1050°C.....	41
Figure III.7: Spectre DRX de TiCrN à 1050°C.....	41
Figure III.8: Diffractogrames indexer à base de données JCPDS.....	42



## Liste des tableaux

Tableau I.1: Propriété physico-chimiques de l'acier inoxydable AISI 316L.....	5
Tableau II.2: Tableau périodique des éléments.....	6
Tableau I.3: Configuration électronique d'un élément chimique de transition.....	6
Tableau I.4: Propriétés physiques et mécanique de titane.....	9
Tableau I.5: Propriétés physiques et mécaniques du nitrure de chrome cubique et Hexagonal.....	14
Tableau I.6: Zones de structure proposée en fonction des températures normalisé.....	22
Tableau II.1: pourcentage des compositions d'acier 316L.....	28
Tableau II.2: Les taux d'impureté des gaz.....	32
Tableau III.1: Résultats de dureté Vickers HV obtenus.....	38

# NOMENCLATURE

## Liste des abréviations

AISI	: American Iron and Steel Institute,
cc	: Maille cubique centré,
cfc	: Maille cubique à faces centrés,
hc	: Maille hexagonal compact,
DRX	: Diffraction des Rayons X,
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards,
MEB	: Microscopie électronique à balayage,
316L	: Acier inoxydable de grade 316 (L : Low carbone),
HV	: Dureté Vickers ( $\text{kg/ mm}^2$ ),
DC	: Diode à courant continu,
RF	: Diode Radio Fréquence,
MZS	: Modèle de zone de structure,
ppm	: Partie par million (fraction massique, $1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/ kg}$ ),
$T_n$	: Température normalisée,
$T_f$	: Température de fusion,
$T_d$	: Température de dépôt,
$d_1$	: Diagonale 1,
$d_2$	: Diagonale 2,
$d$	: La moyenne des deux diagonales $d_1$ et $d_2$ ,

# **Introduction Générale**

## **Introduction Générale**

L'acier sous toutes ses formes est l'un des matériaux les plus utilisés à travers le monde, et ce dans tous les domaines de l'industrie : construction, outillages, automobile, aéronautique, et bien d'autres. Cependant, comme la majorité des métaux et alliages, il est sujet aux phénomènes de corrosion et d'oxydation. L'industrie de coupe, par exemple, pose le double problème des tenues mécanique et chimique à hautes températures.

Le traitement de surface par le dépôt des couches minces dures est la méthode la plus utilisée pour améliorer les performances et la durée de vie des pièces industrielles, tel que des outils de coupe, des pistons d'automobile, ainsi que pour différentes pièces de machines. Ces revêtements doivent avoir une grande dureté mécanique, une bonne stabilité thermique et chimique à haute température.

Les nitrures des métaux de transition possèdent des propriétés physiques intéressantes pour ce domaine, ces matériaux ont été développés sous forme de couches minces céramiques. Les revêtements de ces éléments de transitions à base des nitrures (TiN, CrN, TiCrN.....) ont attiré beaucoup l'attention ces dernières années grâce à ses propriétés mécaniques, résistantes à l'usure et aux chocs. Ils sont largement utilisés dans des différents domaines.

Parmi divers techniques des revêtements, la pulvérisation cathodique magnétron qui occupe une place importante dans la recherche et l'industrie grâce à la qualité des revêtements obtenus.

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés mécaniques de dureté, microstructurales et la résistance à l'oxydation des dépôts (TiN, TiCrN) réalisés par pulvérisation cathodique magnétron.

**Dans le premier chapitre** de ce mémoire, une étude bibliographique sur le substrat en acier 316L et les éléments de transitions. Nous avons présenté les propriétés structurales et mécaniques des revêtements TiN et TiCrN. En suite nous présentons les techniques de dépôt physique en phase vapeur (PVD).

**Dans le deuxième chapitre** la méthode d'élaboration et les différentes techniques de caractérisation utilisées durant la réalisation de ce travail ont été décrites.

**Le troisième chapitre** est une discussion des résultats obtenus lors de l'essai de dureté Vickers et la résistance à l'oxydation.

# **Chapitre I : Les nitrures d'éléments de Transition**

## I.1. Introduction

L'évolution des technologies de ces dernières années a conduit à un développement majeur des matériaux utilisés dans tous les domaines de l'ingénierie. Dans le domaine mécanique, l'utilisation des revêtements s'est généralisée, notamment pour améliorer la durée de vie des outils de coupe. Un des premiers revêtements utilisés dans ce domaine a été le nitrure de titane TiN au début des années 60. Les recherches effectuées sur les propriétés des outils de coupe (résistance à l'usure, résistance à l'oxydation, durée de vie) ont conduit à modifier la composition du revêtement par l'ajout d'autres éléments au binaire TiN. Nous pouvons ainsi citer l'ajout de chrome qui a conduit à l'obtention de revêtements de nitrure de titane et chrome (Ti,Cr)N.

Les carbures et les nitrures des métaux de transition sont fréquemment utilisés en couches minces, pour leur caractère réfractaire singulier et leurs remarquables propriétés mécaniques, comme :

- La dureté superficielle importante,
- La bonne adhérence couche - substrat,
- La bonne résistance à l'abrasion et aux chocs,
- Le bon coefficient de friction,
- La résistance à la corrosion.

Divers procédés permettent de produire ces revêtements sous forme de couches minces ou de multicouches. On peut noter quelques techniques:

- CVD (Dépôt par Vapeurs Chimiques),
- PVD (Dépôt physique à phase),

Ces matériaux ont été développés sous forme de couches minces céramiques. Parmi lesquels, la pulvérisation cathodique magnétron qui occupe une place importante dans la recherche et l'industrie grâce à la qualité des revêtements obtenus.

L'acier inoxydable, couramment appelé acier inox est un alliage à base de fer et de carbone, mais comportant dans ce cas de 8 à 12 % de nickel avec 17 à 19 % de chrome, dont la propriété est d'être résistant à la corrosion et de ne pas se dégrader en rouille.

## I.2. L'acier inoxydable 316L

Dans les années 50, le taux de carbone dans l'acier inoxydable 316 L set passé de 0,08 à 0,03% en poids. Pour augmenter sa résistance à la corrosion en milieu chloré et empêcher la formation de carbures métalliques  $M_{23}C_6$  au joints de grains [1]. Cet acier est désormais utilisé sous l'appellation, acier asthénique AISI316L. Figure I.1.

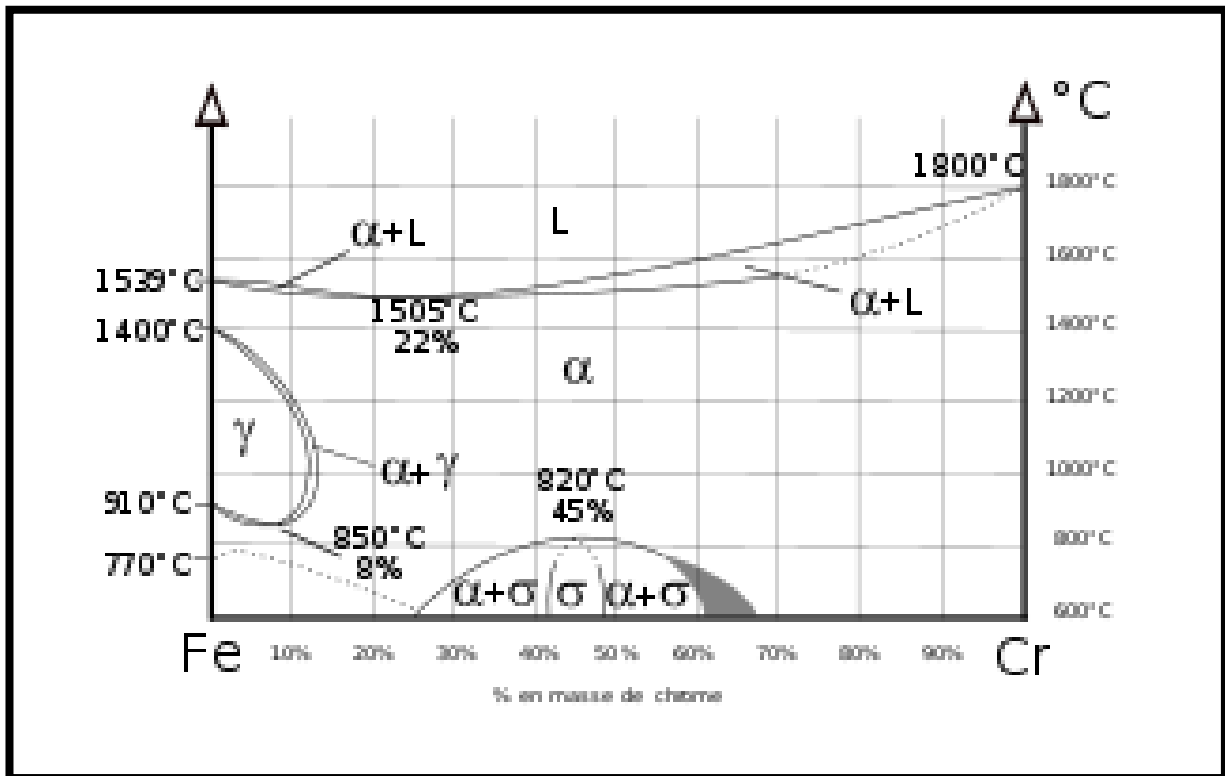


Figure I.1 : Diagramme d'équilibre de l'acier 316L [1].

L'acier inoxydable AISI 316L présente une grande dureté et une ténacité élevée. Certaines de ces caractéristiques physico-chimiques, tableau I.1.

Propriété	Valeurs
Structure cristalline	cfc
Paramètre de maille	0,3595nm
Point de fusion	1440 °C
Module de Young	190-200 GPa
Coefficient de poisson	0,3
Limite élastique	217 MPa
Résistance à la traction	520-645 MPa
Allongement à la rupture	40-68 %
Densité	7,9
Coefficient de dilatation thermique moyenne 20 à 1000 °C	$16,5-19,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Résistivité thermique	74 $\mu\Omega.\text{cm}$
Dureté	95 HRB, 136 HV

**Tableau I.1 :** Propriété physico-chimiques de l'acier inoxydable AISI 316L [2].

### I.3. Les éléments de transition

Les matériaux durs sont devenus de plus en plus importants pour revêtir les outils de coupe et de surface des pièces, ces matériaux offrent une solution économique aux problèmes d'usure et d'abrasion. Les matériaux les plus utilisés sont les nitrures et les carbures des métaux de transition (Cr, Mo, Ti). Le nitrure de titane a été introduit pour améliorer les performances des outils de coupe qui se distinguent par des propriétés mécaniques intéressantes et leur résistances à la corrosion [3].

On nomme « **métal de transition** » un élément chimique du bloc **d** du tableau périodique qui ont la sous couche « d » incomplète. Tableau I.2.



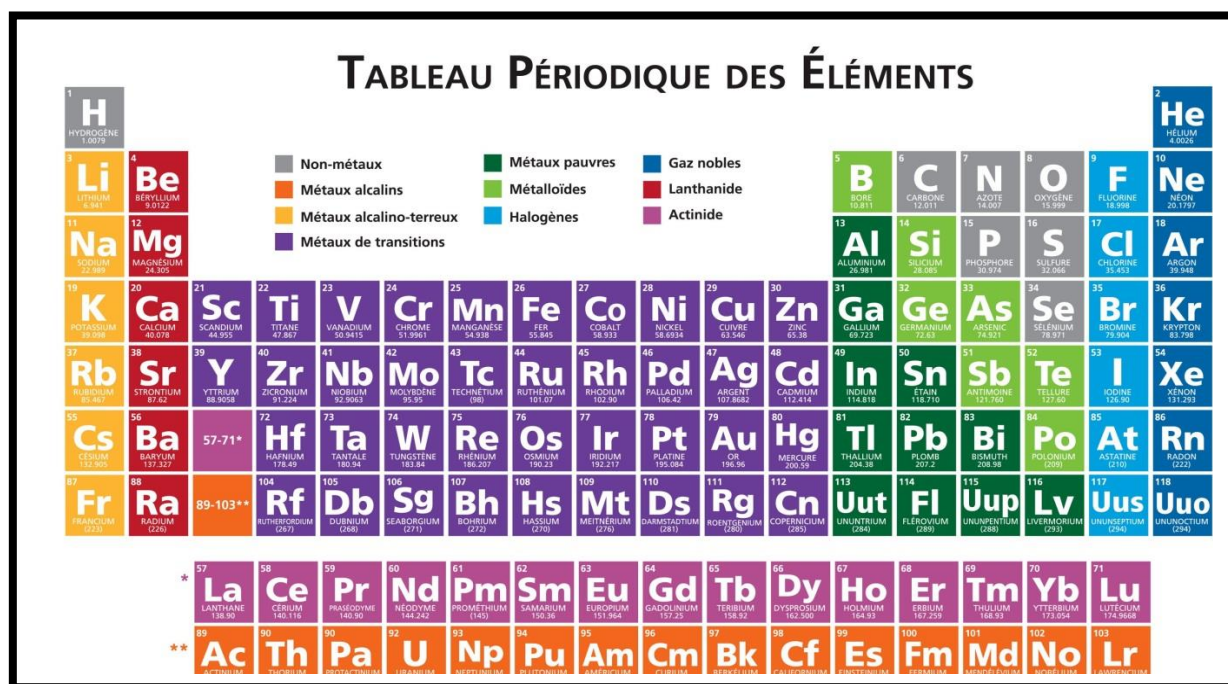


Tableau I.2 : Tableau périodique des éléments.

Par exemple le tableau I.3 ci-dessous représente la configuration électronique d'un élément chimique de transition. :

Élément	Symbole/ Numéro atomique	Configuration électronique	Degrés d'oxydation Principaux
Titane	Ti 22	[Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	+2 +3, +4
Vanadium	V 23	[Ar] 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	de +2 à +5
Chrome	Cr 24	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	de +2 à +6
Manganèse	Mn 25	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	de +2 à +7
Nickel	Ni 28	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	de +2 à +4

Tableau I.3 : Configuration électronique d'un élément chimique de transition.

## **I.4. Les céramiques à base de nitrures d'éléments de transition**

Les nitrures de métaux de transition sont des matériaux intéressants du point de vue de leurs propriétés mécaniques, chimiques ou optiques. Leurs propriétés d'usage que nous présentons ci-après [4], leurs permettent d'être des candidats potentiels pour de nombreuses applications.

### **I.4.1 Propriétés et caractéristiques générales des nitrures métalliques**

La plupart des nitrures ont la particularité d'être réfractaires. Leurs points de fusion sont élevés et se situent généralement aux alentours de 3000°C et peuvent donc prétendre à des applications en ingénierie haute température (TiN, TiCrN). Utilisés sous forme des superalliages sollicités à hautes températures utilisés dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique et de l'aérospatiale [4]. En outre, les nitrures de métaux de transition ont des conductivités thermiques similaires à celles des métaux et conduisent ainsi très bien la chaleur (TiN, CrN, TiCrN). De même, leur conductivité électrique est comparable à celle des métaux. Une des familles de nitrures possédant plusieurs types de comportements magnétiques en fonction de la composition ou du mode de synthèse du matériau, est celle des composés à base de fer [4].

### **I.4.2 Propriétés chimiques**

La plupart des nitrures ont la particularité d'être stables aux attaques chimiques et aux environnements réducteurs (TiN ; CrN ; TiCrN). Leur grande stabilité est principalement due à la nature des liaisons qui assurent une forte cohésion du système. Plus précisément, il s'agit d'un ensemble de liaisons covalentes et de liaisons ioniques.

De ce fait, les nitrures peuvent être des matériaux de remplacement non toxiques dans certaines applications [4].

### **I.4.3 Propriétés mécaniques**

Les nitrures présentent des propriétés mécaniques qui permettent divers types d'applications. En premier lieu, possédant une très grande résistance à l'abrasion, ils sont souvent utilisés en traitement de surface comme couches de protection d'outils et spécialement d'outils tranchants (CrN, Cr<sub>2</sub>N ; TiN, ZrN, TaN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Plus généralement, ils constituent des revêtements de protection (YN, LaN, TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, TaN, CrN, MnN).

De plus, la microdureté des nitrures est aussi largement utilisée pour le renforcement ou l'amélioration des propriétés mécaniques des composites à matrice métallique comme NiAl-AlN ou Al-AlN. Prenons l'exemple de NiAl-AlN, son principal avantage est qu'il est aussi performant que les superalliages à base de nickel (aux propriétés mécaniques excellentes) tout en étant moins coûteux. Le plus souvent, les nitrures sont utilisés sous forme de particules. Enfin, dans certains cas, les nitrures sont utilisés en tant que matrice du composite (TiN-TiB<sub>2</sub>) [4].

#### I.4.4 Applications

Après avoir décrit brièvement les principales propriétés des nitrures de métaux, voici un bref récapitulatif des applications technologiques potentielles (notées **P**) ou effectives (notées **E**) les concernant [4]:

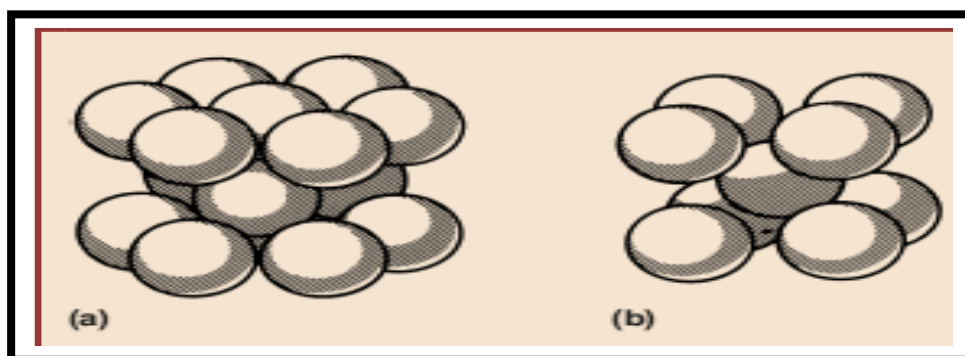
- Electronique : Barrières de diffusion pour les semi-conducteurs (E). Métallisations multicouches de circuits intégrés (E). Détecteurs de gaz (P).
- Microélectronique et optoélectronique : GaN, semi-conducteur, pour l'élaboration de diodes électroluminescentes et de lasers bleus (P).
- Optique : Films de TiN, ZrN, HfN et CrN<sub>x</sub>, utilisés comme capteurs solaires haute performance (fonctionnant à très hautes températures) (P). Films de Cu<sub>3</sub>N et SnN<sub>x</sub> pour le stockage optique de l'information (P).
- Magnétisme : Films de Cu<sub>3</sub>N et couches minces composites Ni<sub>3</sub>N/AlN utilisés comme support d'enregistrement magnétique (P). Des plaquettes de Fe<sub>4</sub>N mono-domaine utilisées pour l'enregistrement magnétique haute densité (P).
- Mécanique : Incorporation de particules de AlN pour l'amélioration des propriétés mécaniques de composites à matrice métallique (E). Elaboration de composites à matrice céramique (TiN compacté) possédant de bonnes performances à hautes températures (E). Traitements de surface : couches de protection (E) (YN, LaN, TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, TaN, CrN, MnN ;TiN) et de décoration (E) (TiN; TiN ; CrN, Cr<sub>2</sub>N).
- Catalyse : Utilisation de nitrures à grande surface spécifique comme catalyseur, pouvant même remplacer certains métaux nobles (E).

## I.5. Le Titane

Le titane est l'un des éléments les plus légers de la série des éléments de transition de la première rangée, composé de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn, et appartient au groupe 4 du tableau périodique, avec Zr et Hf. Le titane est exceptionnellement résistant à la corrosion, il dépasse souvent la résistance de l'acier inoxydable (INOX) dans la plupart des environnements [4].

### I.5.1 Structure cristalline

Les deux structures cristallines du titane sont communément appelées alpha et bêta. Alpha en fait se réfère à tout titane hexagonal, pur ou allié, tandis que bêta désigne tout titane cubique, pur ou allié [4]. Figure. I.2.



**Figure I.2 :** Structures cristallines du titane (a) hexagonal (b) cubique centré [4].

### I.5.2 Quelques propriétés physiques et mécaniques du titane

Le titane est un métal particulier offrant des propriétés physiques et mécaniques exceptionnelles telles que faible densité, excellente résistance à l'érosion et à la corrosion.

Propriété	Valeur
Numéro atomique	22
Poids atomique	47.90
Potentiel d'ionisation	6,8282 V
Électronégativité	1.5
Module d'Young	120 GPa
Dureté	140 HV

**Tableau I.4:** Propriétés physiques et mécanique de titane [4].

## I.6. Le nitrure de titane TiN

Le nitrure de titane (TiN) est un matériau dur, réfractaire et d'une grande inertie chimique. Il présente en outre des conductibilités thermique et électrique élevées. Son coefficient de dilatation thermique est voisin de celui de l'acier.

Il est couramment utilisé dans l'industrie comme revêtement de protection des outils de coupe. Ainsi que, l'ensemble de ses propriétés en fait un matériau de choix pour la conversion photo-thermique de l'énergie solaire à haute température.

Le composé TiN existe à l'état stable et hors stœchiométrie dans une large gamme de concentrations ( $0,5 < x < 1,1$ ). Dans cette gamme, les propriétés du composé varient d'une manière importante [5].

### I.6.1. Structure cristalline

TiN se cristallise dans le système cubique à faces centrées (CFC), de type NaCl avec un paramètre de réseau de 0.424 nm. Son groupe spatial est  $Fm\bar{3}m$  (225), dans la maille, les atomes de métal forment un réseau cubique à faces centrées, alors que les atomes d'azote sont localisés dans les interstices octaédriques [2]. Figure I.3.

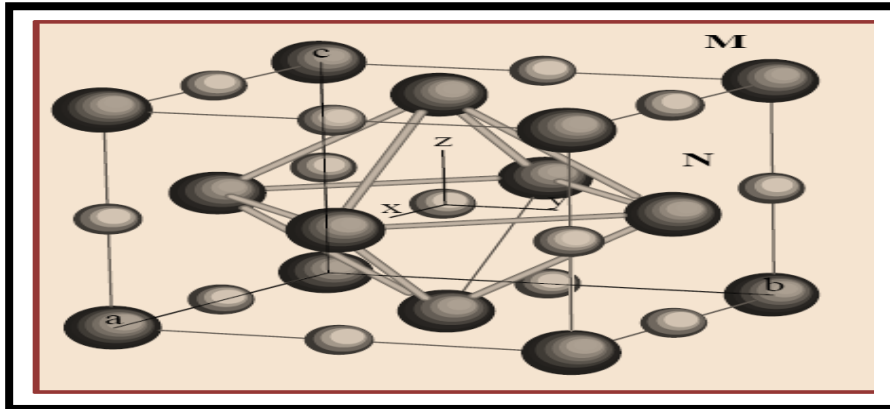


Figure I.3 : Structure cristalline de types NaCl de TiN [6].

### I.6.2. Diagramme de phase Ti-N

Le diagramme de phase du système Ti-N est montré dans la Figure I.4. Les solutions solides de titane, de basse température (Ti- $\alpha$  avec une structure hexagonale compacte) et de haute température (Ti- $\beta$  avec une structure cubique centré) présentent un large domaine de composition [2].

La phase TiN avec une structure cfc présente un domaine d'existence entre  $\text{TiN}_{0.6}$  et  $\text{TiN}_{1.1}$ . Sa couleur est liée à la teneur en azote  $\text{TiN}_x$ , la coloration pour  $x=1$  de la phase stœchiométrique est **doré**, **argenté** quand  $x<1$  et **cuivrée** quand  $x>1$ .

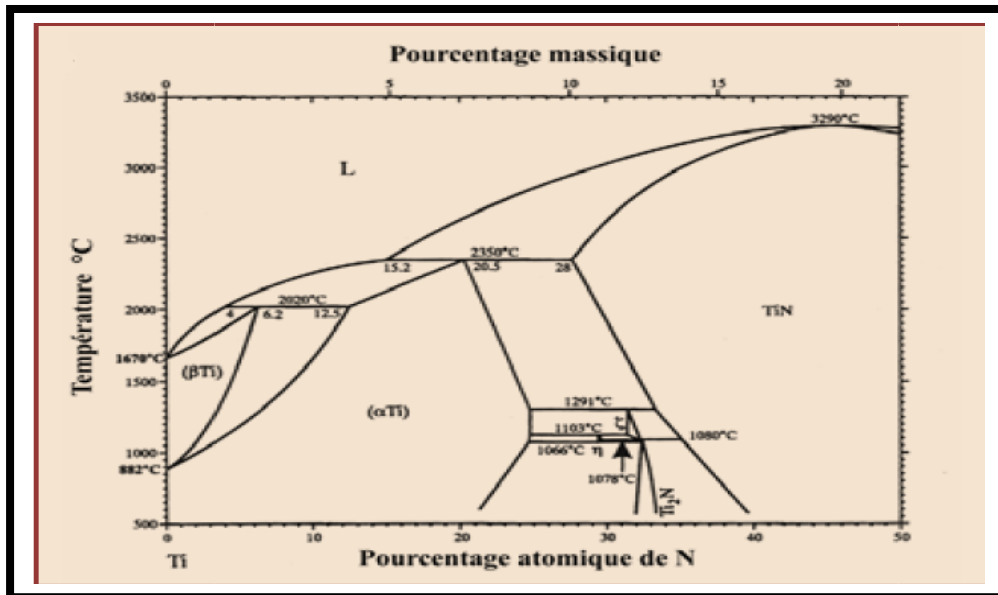


Figure I.4 : Diagramme de phase de système Ti-N [2].

### I.6.3. Propriétés mécaniques

#### a. Dureté

Grâce aux liaisons covalentes, le TiN possède des propriétés mécaniques très intéressantes, en particulier sa dureté et son module de Young. La dureté d'un revêtement représente sa résistance à la pénétration d'un autre matériau. Tandis que le module de Young traduit la rigidité, c'est-à-dire la résistance à la déformation élastique d'un matériau soumis à une contrainte mécanique [6].

De manière générale dans le cas des films minces, les valeurs de module de Young et de dureté sont inférieures à celle de matériau TiN massif :

- Le film mince TiN produit par PVD comporte des porosités inter-colonnaires, de sorte que la densité du film ne peut pas être aussi élevée que le matériau TiN massif ;

- La microstructure des revêtements TiN est constituée de grains poly-cristallins généralement colonnaires et les joints de grains ont tendance à diminuer le module de Young de revêtements.

#### **b. Effet de la stœchiométrie sur la dureté**

L'influence de la stœchiométrie de nitrure de titane sur la dureté a été étudiée de nombreuses fois. Schiller et al [7]. Ont rapporté que la dureté du TiN<sub>x</sub> atteint une valeur maximale de 30 GPa pour un rapport N/Ti de 0,6 et diminue jusqu'à 20 GPa à la composition stœchiométrique N/Ti=1. Par contre Sundgren *et al* [8]. Ont indiqué que la dureté de TiN<sub>x</sub> s'augmente rapidement à mesure que la teneur en azote dans le revêtement est augmentée et atteint une valeur maximale de 22 GPa. Sproul [9] a indiqué que la modification du rapport N/Ti peut jouer sur la dureté de deux manières :

- Par la présence de défaut ponctuel de lacunes, azote ou de titane.
- Par la modification de la texture du film qui a un effet prépondérant sur la dureté.

#### **I.6.4. Domaine d'application**

Le nitrure de titane est utilisé comme

- Barrière métallique dans la technologie de semi-conducteurs car non seulement il empêche le passage d'atomes métalliques dans le silicium, mais aussi il maintient une certaine conductivité électrique entre les composants séparés.
- Le nitrure de titane sert de film anti-usure pour les outils de coupe, surtout les aciers rapides et les armes. On protège ainsi les outils employés dans les procédés de séparation des matériaux, comme les forets ; les poinçons et les fraiseuses.
- Le nitrure de titane possède un éclat doré ce qui nous permet de l'utiliser comme placage décoratif d'objets, bijoux comme les montres et bracelets, ou encore les couverts de cuisine.

#### **I.7. Nitrure de chrome CrN**

Parmi les nitrures dotés de caractéristiques qui intéressent la famille des mécaniciens tribologues se trouvent les nitrures de titane et de chrome. Cette étude vient pour compléter et appliquer de nouveaux paramètres de dépôt dans le but d'améliorer la performance du système Cr-N. Bien que le Cr-N possède des propriétés mécaniques moins bonnes que le TiN,

ces dernières sont compensées par une meilleure résistance à l'oxydation pour des températures plus élevées (800°C) [10]. Le choix de ce système s'est aussi porté grâce à sa bonne aptitude d'adhérence sur les couteaux en aciers rapide et allié, ce qui permet de doubler la durée de vie des outils de coupe. Ces bonnes propriétés, et le domaine élargi des applications de ce système (outils de coupe, roulements et pistons, implants, prothèses, revêtements décoratifs, revêtements autolubrifiants ...) sont à l'origine du choix fait dans cette étude.

Le système du nitrure de chrome est largement étudié depuis longtemps. Il est connu pour cristalliser sous deux formes de composés définis: le nitrure de chrome cubique CrN et le nitrure de chrome hexagonal Cr<sub>2</sub>N. Figure I.5.

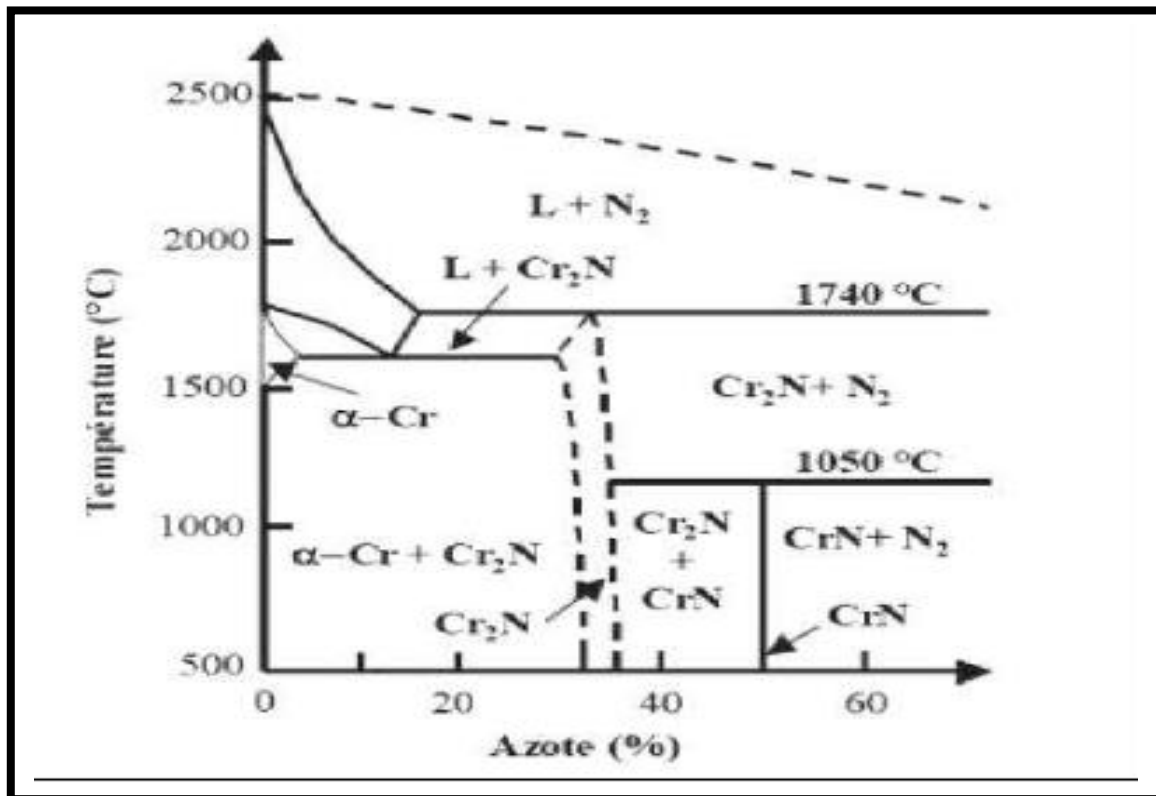


Figure I.5 : Diagramme d'équilibre du système Cr-N [10].



Les principales propriétés des couches CrN et Cr<sub>2</sub>N sont données dans le tableau I.5.

Propriétés	Cr <sub>2</sub> N	CrN
<b>Structure cristalline</b>	hexagonale	c.f.c. (NaCl)
<b>Paramètres de maille</b> a (nm) c (nm)	0,2752-0,2775 0,4448-0,4483	0,4130-0,4150
<b>Microdureté Vickers (HV 0,05)</b>	1570-2100	1100-1800
<b>Température de décomposition (°C)</b>	1500-1650	1083-1500
<b>Stabilité à l'oxydation (°C)</b>	-	700
<b>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</b>	6,54	6,18
<b>Module d'Young (GPa)</b>	-	255
<b>Couleur</b>	-	gris argent-brun
<b>Diverses</b>	Stable dans l'air humide Attaqué lentement et à chaud par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Attaqué par HCl sec, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentré et l'eau

**Tableau I.5** : Propriétés physiques et mécaniques du nitrure de chrome cubique et Hexagonal [10].

Les couches de Cr<sub>2</sub>N présentent des valeurs de dureté plus importantes que celles de CrN cubique. Ceci peut être expliqué par le fait que la phase hexagonale coexiste avec le chrome pur, et dans certains cas, avec la phase cubique, ce qui induit des grains de petites tailles ayant un effet sur la morphologie des revêtements qui seront plus denses.

## I.8. Nitrure de titane et chrome (Ti,Cr)N

### I.8.1 Etats de phase microstructural du système Ti-Cr-N

Dans le système Ti-Cr-N, le titane avec le chrome à l'état liquide sont indéfiniment solubles l'un dans l'autre. À la diminution de la température.

Les alliages cristallisent en formant une série continue de solution solide (Ti, Cr)-β. Les principales transformations se produisent à l'état solide. Les phases intermédiaires se forment près de la composition de TiCr<sub>2</sub> [11].

Le troisième élément de système Cr-Ti-N est l'azote qui diffère de manière significative des propriétés chimiques des métaux, formant ainsi ce composé. L'azote avec les métaux de transitions peut former des composés de structure ordonnée. Ces composés forment à partir des solutions solides et peuvent produire des phases de composition variables. Les phases et les différentes transformations polymorphes de grande variété existent également dans le composé azoté avec le titane et le chrome. Ceci est dû à la liaison chimique de ces composés à caractère divers.

Les nitrures de TiN et de CrN sont totalement solubles entre eux et forment des solutions solides en série continue. La région d'homogénéité du composé ternaire (Ti, Cr) N est large. Le TiN et le CrN sont des groupes de nitrure non stœchiométriques est non ordonnés dans la région à large homogénéité. Dans le composé  $TiN_x$ , les atomes de Ti forment un sous-réseau cubique à faces centrées pouvant contenir N atomes interstitiels ou lacunes dans ses interstices octaédriques. Le maintien de la structure cristalline du composé désordonné et non stœchiométrique, lors du changement de concentration des lacunes, entraîne la présence de la région d'homogénéité [11].

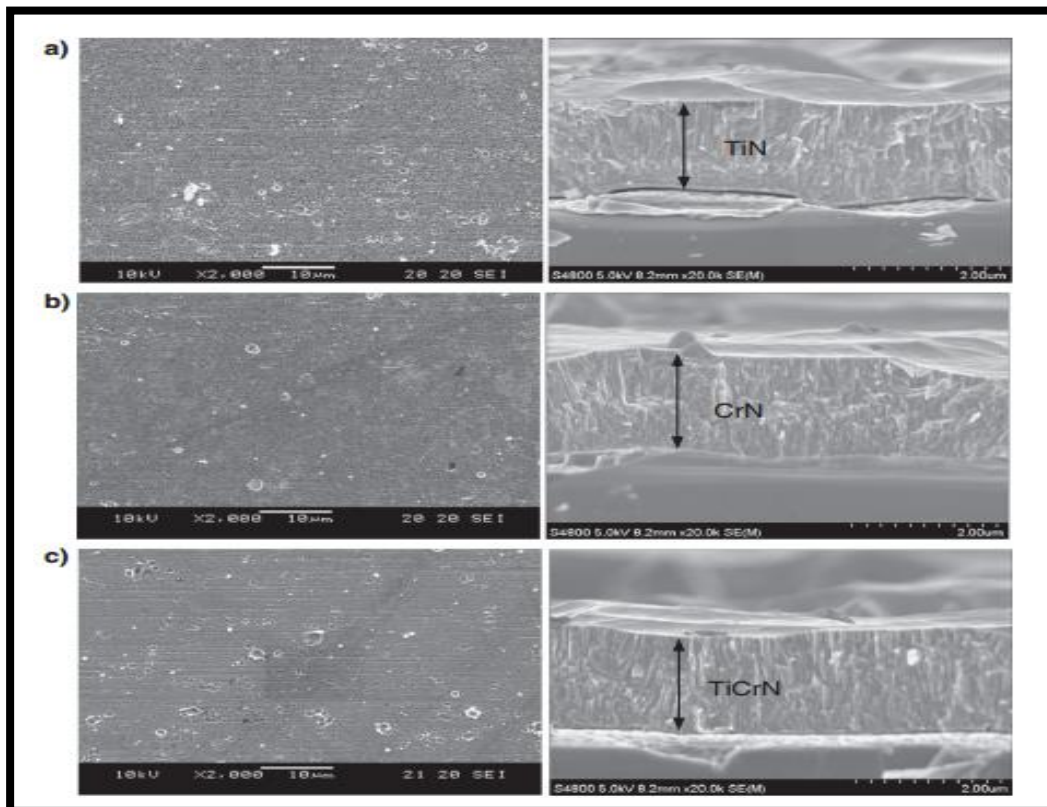
### **I.8.2 Influence des paramètres de dépôt**

Les paramètres de dépôt est une étape cruciale pour la détermination de la composition finale du dépôt TiCrN. Vetter et al [12] ont étudié la composition en Cr du dépôt TiCrN en fonction de la tension de polarisation. Une teneur maximale de 58 % (at) en Cr du dépôt TiCrN a été obtenue pour une polarisation de 50 V. avec un système de déposition à deux cibles (Ti + Cr). Par contre, une teneur minimale en Cr de 32.5 % (at) du dépôt (TiCr)N est obtenue pour une polarisation de 400 V. Avec le système à mono-cible (une seule cible Ti/Cr, élaborée par la métallurgie des poudres, 70 % (at) Ti et 30 % (at) Cr), les auteurs ont remarqué que la composition finale du dépôt (TiCr)N été maximale à 27,5 % (at) en Cr pour une polarisation de 50 V et minimale à 10 % (at) en Cr pour une polarisation de 400 V [12].

## **I.9. Morphologie et structure**

Les nitrures de titane et de chrome sont généralement connus pour développer une structure dense et colonnaire. Hsu et al [13]. Ont effectué une étude comparative des revêtements CrN, TiN et TiCrN où ils ont constaté que ces trois éléments ont une structure similaire, (comme le montre la figure I.6. Par ailleurs, la plupart des études ont rapporté que les films TiCrN cristallisent dans une structure CFC, (comme pour le CrN et le TiN).

Il peut y avoir parfois la formation d'une phase  $(CrTi)_2N$  de structure hexagonale, comme celle obtenue par Hone et al [14]. Ceci dépend de la concentration des différents composants ainsi que les paramètres de dépôt. La cause d'une orientation privilégiée et du type de texture rencontré sont restées inexpliquées jusqu'aux travaux de Pelleg et al [15], qui ont interprété l'orientation cristallographique des revêtements PVD sur la base d'une compétition entre énergie de surface et contraintes résiduelles. En effet, il est bien connu que dans les processus de germination-croissance d'un cristal, quel qu'il soit, l'énergie de surface joue un rôle prépondérant. Le matériau en formation s'oriente systématiquement pour chercher à minimiser son énergie de surface donc dans la direction de ses plans cristallins les plus denses.



**Figure I.6 :** Images MEB de la surface et de la vue en coupe transversale des films (a) TiN, (b) CrN et (c) TiCrN [13].

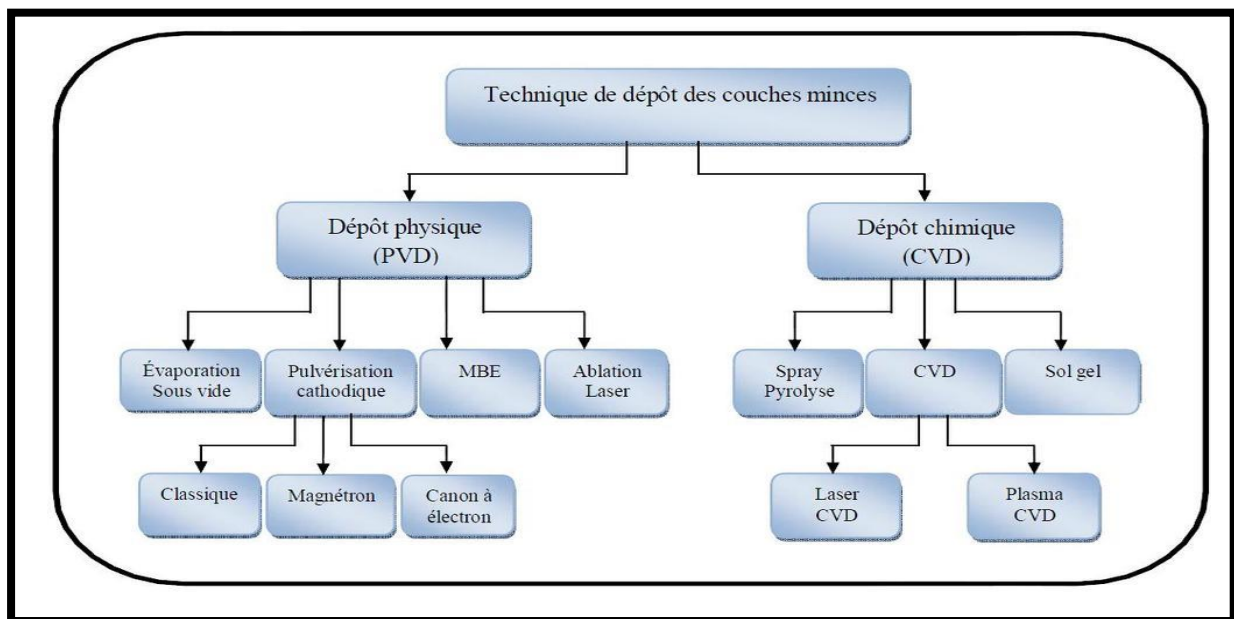
Dans le but de caractériser l'orientation cristallographique et calculer les différents paramètres de ce revêtement, la diffraction des rayons X a été largement utilisée. Les pics observés sont généralement en position intermédiaire entre ceux des phases binaires CrN et TiN.

## I.10. Techniques de dépôts

Plusieurs méthodes sont utilisées pour l'élaboration et la croissance des couches minces. Ces méthodes sont, en général, classées en deux grandes familles distinctes:

- dépôts chimique (CVD : chemical vapor desposition).
- dépôts physique (PVD : Physical vapor desposition).

Le schéma résumant les différentes techniques des dépôts comme le montre la figure I.7.



**Figure I.7 :** Schéma résumant les différentes techniques de dépôts.

### I.10.1 La technique PVD

Nous donnons un intérêt particulier à la techniques de pulvérisation cathodique magnétron, avec laquelle nous avons réalisé nos dépôts Ti, TiN et TiCrN sur des substrats en acier inoxydable AISI 316L.

Le dépôt par PVD est un procédé de recouvrement de surface par des atomes ou molécules d'un matériau à déposer, qui viennent adhérer sur le substrat à recouvrir en passant par un milieu passif (vide ou atmosphère inerte) ou actif (plasma, gaz réactif) [16]. Différents mécanismes physiques permettent de générer les espèces constituant le dépôt. Figure I.8.

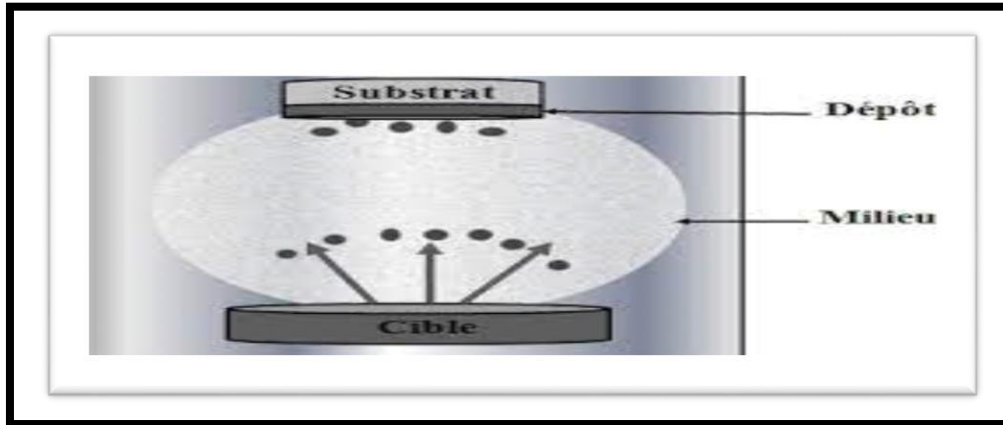


Figure I.8 : principe de procédé PVD [16].

### a. Pulvérisation cathodique

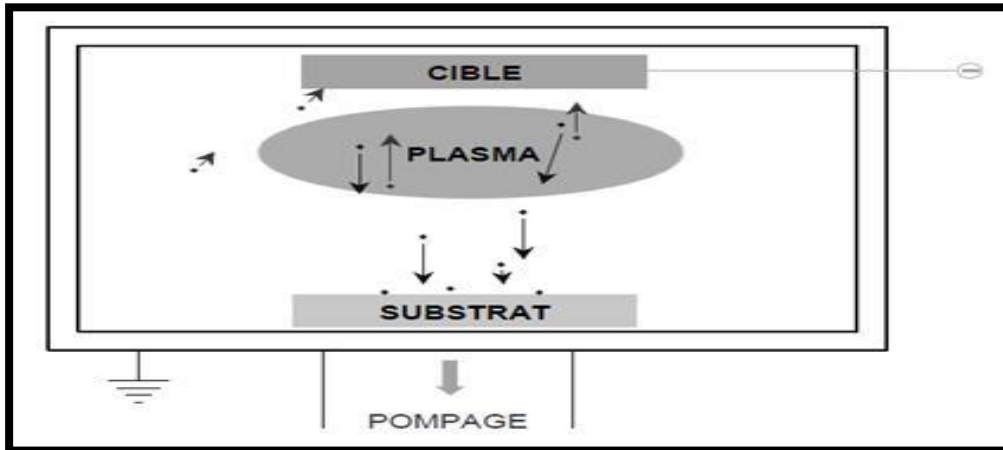
Le procédé de pulvérisation cathodique était classé comme non productif, jusqu'au développement de système diode (diode radiofréquence, triode, cathode magnétron ...) qui permet d'augmenter la qualité et surtout la vitesse de dépôt. Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient maintenant d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont peu performants au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt, mais ils sont plus simples à mettre en œuvre que d'autres procédés et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux difficiles à évaporer [16]. La cible dans ce cas est portée à un potentiel négatif (la cathode).

Figure I.9.

Les paramètres gouvernant le dépôt par pulvérisation sont :

- La pression de gaz partiel ;
- La composition du gaz partiel ;
- La puissance appliquée sur la cible ;
- La tension de polarisation du porte –substrat ;
- La densité de courant ;
- L'angle d'incidence des particules de bombardement ;
- La présence ou non des champs magnétiques ;

Il existe différents types de systèmes par pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu DC, triode à courant continu et diode radiofréquence RF.



**Figure I.9 :** Principe de la pulvérisation cathodique [16].

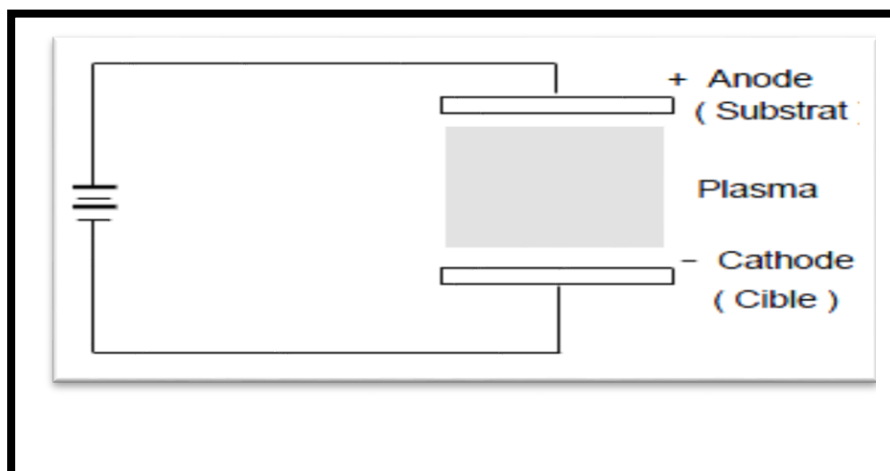
### b. Le procédé diode DC

Le système de pulvérisation cathodique DC présente l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre. Dans le procédé diode, la cible crée elle-même son plasma et attire les ions qu'elle avait engendrés.

Son inconvénient majeur est la formation d'impuretés au niveau des couches déposées même à pression élevée vu qu'il n'y a pas assez d'électrons pour ioniser le plasma (contamination des couches par milieu). Dans le cas de pulvérisation d'un matériau conducteur, les charges électriques des ions bombardant la cible s'accumulent à sa surface. Par conséquent, elles y créent un champ électrique qui repousse les ions du plasma.

Ce qui réduit considérablement l'efficacité de la pulvérisation de ce type de matériau [2].

Figure I.10.



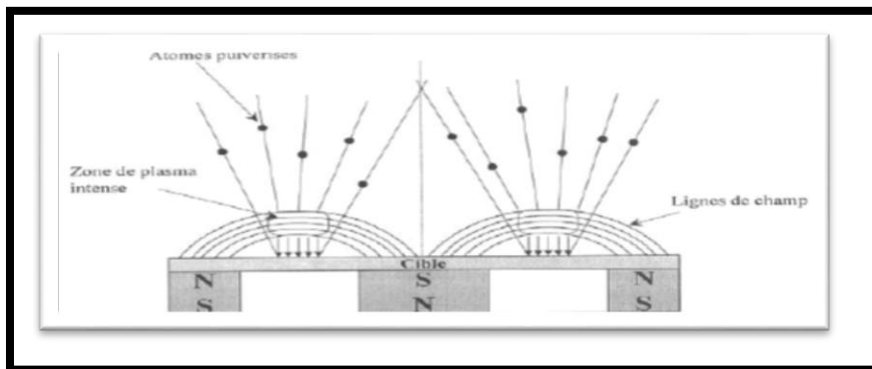
**Figure I.10 :** Système de pulvérisation cathodique DC [2].

### c. Le procédé diode RF

Le dispositif haut fréquence présente la même structure que la pulvérisation DC, mais un champ électrique alternatif à haut fréquence remplace le champ électrique. La tension d'attraction des ions est donc alternative c'est-à-dire que la cible attire alternativement des ions pulvérisant ou des électrons qui neutralisent les charges apportées par ces ions. De cette manière, les charges sont éliminées d'une alternance à l'autre, pour ne pas s'accumuler. On peut donc pulvériser des matériaux conducteurs ou diélectriques. Ce procédé mène à des revêtements plus denses avec une surface plus lisse que le procédé DC tout en éliminant la croissance colonnaire des couches [16].

### d. Pulvérisation cathodique magnétron

Ce type de procédé consiste une évolution de la pulvérisation cathodique classique. Originellement, la pulvérisation cathodique était surtout utilisée pour la microélectronique, mais grâce à l'apport de procédé magnétron, cette technique est maintenant aussi utilisée pour des applications mécaniques ou électriques. Dans le cas de l'utilisation d'une cathode magnétron, un champ magnétique orienté perpendiculairement au champ électrique (parallèle à la cathode) est créé par des aimants placés aux alentours du métal. Il permet ainsi de confiner les électrons au voisinage de la cathode. Figure I.11.

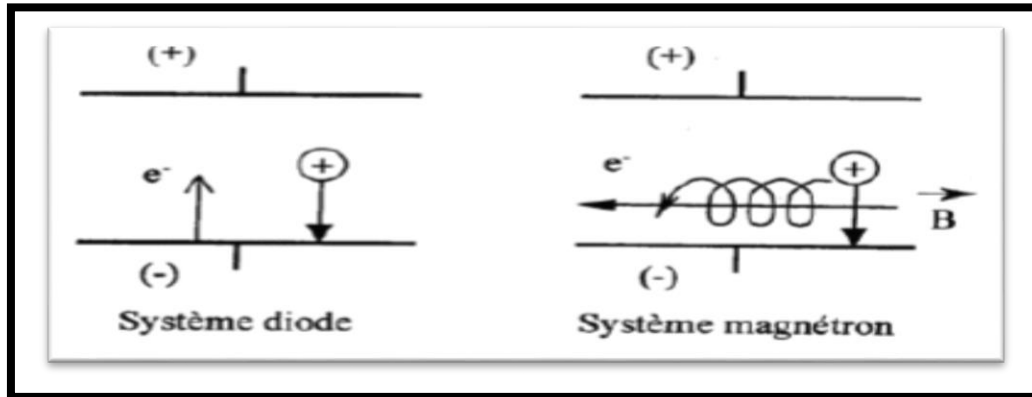


**Figure I.11** : Principe de pulvérisation cathodique magnétron [16].

Les électrons s'enroulent autour des lignes de champ magnétique. Figure I.12. Augmentant considérablement les probabilités d'ioniser une molécule de gaz ce qui permet d'accroître le taux d'ionisation du gaz.

Ce dispositif permet d'accroître de manière importante le rendement de dépôt comparativement à une pulvérisation cathodique conventionnelle.

Il permet également de provoquer l'ionisation du gaz à une pression plus basse ce qui améliore la pureté des revêtements. Les vitesses de dépôt sont considérablement accrues et peuvent atteindre plusieurs  $\mu\text{m}/\text{min}$ . La pulvérisation magnétron peut être effectuée en utilisant une ou plusieurs cathodes qu'on appelle « dual magnétron » pour déposer des multicouches.

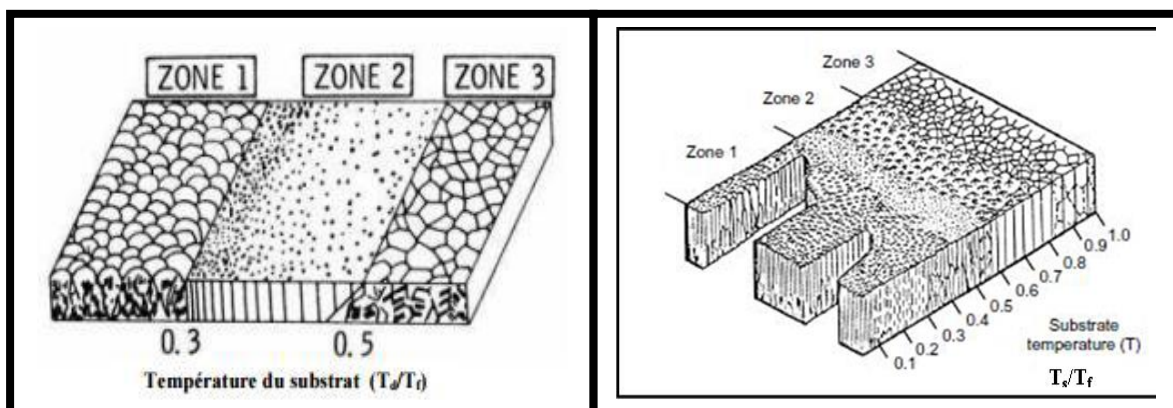


**Figure I.12** : Effet de la cathode magnétron [16].

### I.11. Morphologie des dépôts PVD

La microstructure d'une grande majorité de revêtements obtenus par PVD se caractérise par des grains en forme de colonnes. La forme des grains dépend notamment des variables suivantes : température du substrat, pression partielle de gaz neutre ou gaz réactif, énergie des ions bombardant la surface de dépôt en phase de croissance, épaisseur du dépôt. Des modèles rendent compte des effets des paramètres d'élaboration principaux sur la microstructure des dépôts.

Un premier modèle de zones de structure (MZS) a été proposé par Movchan et Demchishin présenté dans la figure I.13, pour des couches épaisses ( $> 10 \mu\text{m}$ ) élaborées par PVD [2].



**Figure I.13** : Modèle de zone de structure proposé par Movchan et Demchishin [2].



Ces zones ont été définies en fonction d'une température normalisée exprimée par le ratio

$$T_n = \frac{T_{\text{dépôt}}}{T_{\text{fusion}}}, \text{ selon le tableau suivant :}$$

Zone	$T_n = T_d / T_f$	$T_d$ est la température du dépôt dans la chambre. $T_f$ est la température de fusion du matériau déposé.
1	$T_n < 0.25 - 0.3$	pour l'évaporation.
	$T_n < 0.3$	pour la pulvérisation cathodique en fonction de la pression d'Argon.
	$T_n < 0.4$	pour les dépôts ioniques en fonction de l'énergie des espèces qui bombardent la surface.
2	$T_n \leq 0,5$	pour l'évaporation.
	$T_n \leq 0,75$	pour la pulvérisation et les dépôts ioniques.
3	$T_n > 0,5$	pour l'évaporation.
	$T_n > 0,75$	pour la pulvérisation et pour les dépôts ioniques.
T	$0,1 < T_n \leq 0,5$	Pulvérisés en fonction de la pression partielle d'Argon.
	$T_n \leq 0,5$	Obtenus par dépôts ioniques en fonction de l'énergie des ions.

**Tableau I.6 :** Zones de structure proposée en fonction des températures normalisé [2].

Dans la Zone (1) les grains sont sous forme de colonnes séparées par des espaces vides : ce sont des pores. Le microscope électronique à balayage (MEB) montre de plus que ces colonnes sont plus fines : ce sont des nano colonnes.

Les films qui cristallisent dans cette zone ont alors une faible résistance mécanique latérale et ne sont pas denses.

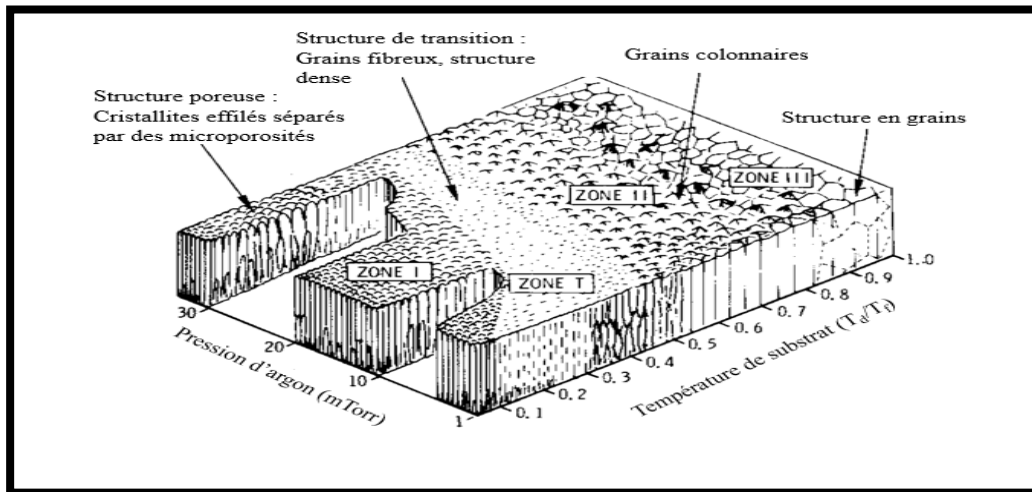
La Zone (2) Elle se caractérise par des grains sous forme de colonnes accolées les unes aux autres. Les films qui cristallisent dans cette zone n'ont pas de pores. Les propriétés mécaniques des dépôts de cette zone se rapprochent de celles du matériau massif. Elle se caractérise par des grains sous forme de colonnes accolées les unes aux autres. Les films qui cristallisent dans cette zone n'ont pas de pores. Les propriétés mécaniques des dépôts de cette zone se rapprochent de celles du matériau massif.

Dans la Zone (3) Les atomes peuvent diffuser dans toutes les directions. Les films cristallisés dans cette zone ont des grains équi-axiaux qui caractérisent les matériaux massifs.

En 1977, Thornton a développé une approche basée sur le modèle MZS pour des couches élaborées par pulvérisation cathodique en faisant varier la pression d'Argon en fonction de  $T_d/T_f$ .

Les films ont été observés au MEB en section transverse. Il a constaté les mêmes phénomènes que Movchan et Demchischin, avec toutefois une zone supplémentaire, la zone T ou de transition, qui a été mise en évidence.

Cette zone se caractérise par des grains en forme de fibres arrangés d'une façon plus compacte que dans la zone I, les espaces vides autour des grains disparaissent alors. Cela est dû à l'énergie de bombardement qui permet de déplacer les atomes dans les directions latérales [2]. Figure I.14.



**Figure 1.14 :** Modèle de zone de structure donné par Thornton, prise en compte de la pression d'argon et ajout d'une nouvelle zone T [2].

**Zone I :** Structure poreuse : cristallites effilés séparés par une microporosité.

**Zone T :** Structure de transition, grains fibreux structure dense.

**Zone II :** Grains colonnaires.

**Zone III :** Structure en grains cristallisés.

## I.12. Stabilité thermique et chimique des dépôts

Le TiN a été pendant longtemps le nitrure le plus couramment utilisé en raison de ses bonnes propriétés tribologiques et mécaniques pour la résistance à l'usure. Cependant, l'inconvénient

majeur que représente ce système est son oxydation rapide et sa faible stabilité thermique jusqu' à 600 °C.

Cette étude vient pour appliquer de nouveaux paramètres de dépôt dans le but d'améliorer la performance du système Cr-N. Bien que le Cr-N possède des propriétés mécaniques moins bonnes que le TiN, ces dernières sont compensées par une meilleure résistance à l'oxydation pour des températures plus élevées (800°C) [2].Figure I.15.

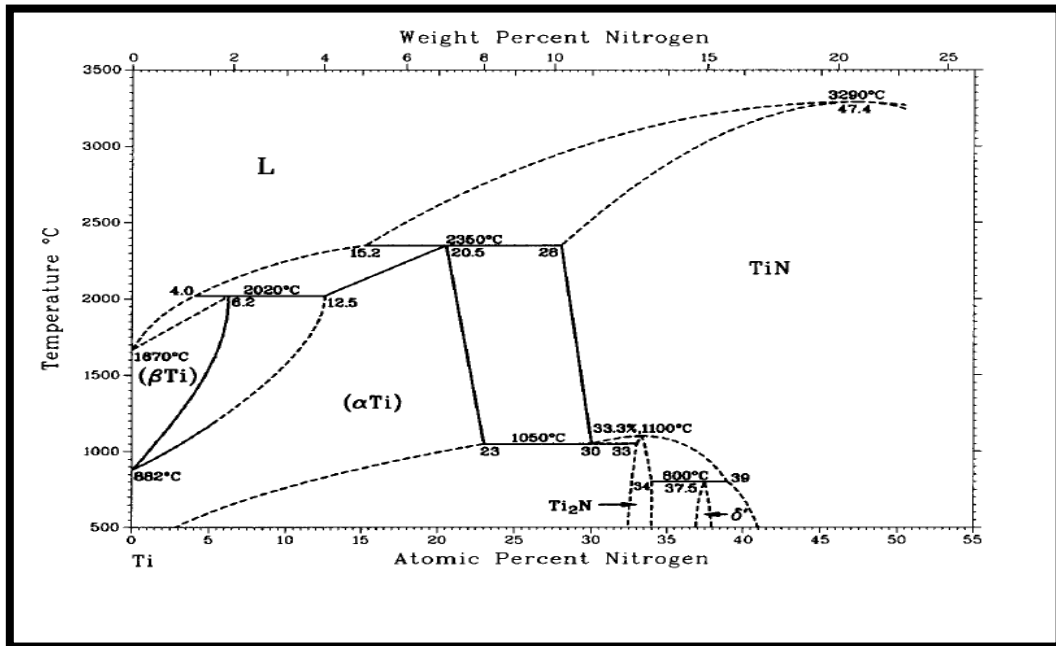


Figure I.15 : Diagramme d'équilibre du système TiN [2].

La réaction d'oxydation du TiN est la suivante :



A partir de diagramme d'équilibre de phases du système Ti-N. Nous retrouvons tout d'abord la transformation allotropique β → α à 882 °C, Plusieurs phases stables existent à basse température, en fonction de la fraction d'azote. La solubilité de l'azote dans le titane-α à basse température est d'environ 3% atomique. Au-delà, le composé Ti<sub>2</sub>N est formé ainsi que le composé δ' jusqu'à 41% at. d'azote. Le TiN est stable et possède un grand domaine d'existence, allant de 30% at. (à 1000 °C) jusqu'à 55 % at.

Les revêtements de TiCrN, déposés par pulvérisation cathodique magnétron à des températures comprises entre 450 °C et 500 °C, sont composés d'une solution solide (Ti,Cr)N avec un réseau cfc. Les revêtements de TiCrN formés en utilisant la condensation des flux de plasma, ayant des atomes de Ti et de Cr dans une atmosphère en N<sub>2</sub>, sont des mélanges de phases ayant une teneur allant de (Ti, Cr) N + Cr à TiN + (Ti, Cr) N, avec un rapport de concentration (Ti/Cr) croissant. Cela signifie que l'augmentation de la teneur en chrome entraîne la formation de mélanges de phases dans le revêtement, telle que la solution solide de (Ti,Cr) N + Cr, et l'augmentation de la teneur en titane conduit à la formation de mélange de phases, telle que la solution solide de (Ti,Cr) N + TiN.

La composition en phase du dépôt TiCrN a été étudiée. Vetter et al [12], ont rapporté que le dépôt TiCrN est composé d'une seule phase homogène de type (TiCr)N pour une teneur en Cr de 10% (at). Pour les autres teneurs en Cr (17-58%(at)), le dépôt TiCrN est composé de deux phases : une phase majoritaire (TiCr)N cubique et une phase (CrTi)<sub>2</sub>N-β hexagonale à faible intensité.

### **I.13. Conclusion**

Dans ce premier chapitre une synthèse bibliographique sur l'acier inoxydable AISI 316L et les éléments de transitions à base de nitrure, et les revêtements TiN, qui montre leurs caractéristiques structurales et mécaniques. Et l'Etats de phase microstructural et Influence des paramètres de dépôt pour le TiCrN.

Après, nous avons présenté les différents techniques de revêtements avec une description de procédé d'élaboration par la technique de dépôt physiques en phase vapeur, et en particulier la pulvérisation cathodique magnétron, et une morphologie des dépôts PVD avec les zones de structure proposé.

**Chapitre II : Techniques  
Expérimentales et Matériaux  
utilisés**

Dans ce deuxième chapitre nous présentons la technique d'élaboration de nos dépôts utilisés lors de cette étude : la pulvérisation cathodique magnétron. Nous présentons également les techniques de préparation de la substance sur lesquelles nous avons déposé les revêtements de type Ti, TiN et TiCrN. Enfin, l'ensemble de technique de caractérisation structural et microstructurale, électrochimique et mécanique nous avons utilisé sont décrites.

## II.1 Technique de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron

Tous les films que nous avons étudiés ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron sous vide. Le choix de cette technique d'élaboration a été établi grâce aux nombreux avantages qu'elle présente, notamment :

- La possibilité de déposer différents composés chimiques tel que les nitrures, les carbures, les oxydes, etc.,
- La possibilité de contrôler les paramètres de dépôt durant l'élaboration du revêtement ce qui permet d'étudier l'influence de chaque paramètre sur les propriétés globale de la couche obtenue et de produire des revêtements a des vitesses de dépôt bien contrôlées ;
- Le recouvrement total des surfaces,
- La production des revêtement pouvant avoir une très grande pureté grâce a la très faible pression résiduelle durant le dépôt [16].

## II.2 Substrat 316L

La connaissance du substrat est essentielle pour choisir les conditions d'élaboration d'un dépôt PVD. Par exemple, la composition du substrat peut influencer sur l'adhérence d'un dépôt, et sa température de fluage est aussi à prendre en compte pour éviter sa rupture pendant le dépôt.

Le substrat utilisé durant ce travail est une plaque de forme rectangulaire en acier inoxydable 316L dont la composition est présentée dans le tableau 2-1. Technique utilisée fluorescence X [2].

%	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	Mo	S
AISI 316L	< 0,03	< 2	< 0,75	17-19	8-12	< 0,035	< 2	< 0,035

**Tableau II.1:** pourcentage des compositions d'acier 316L [2].

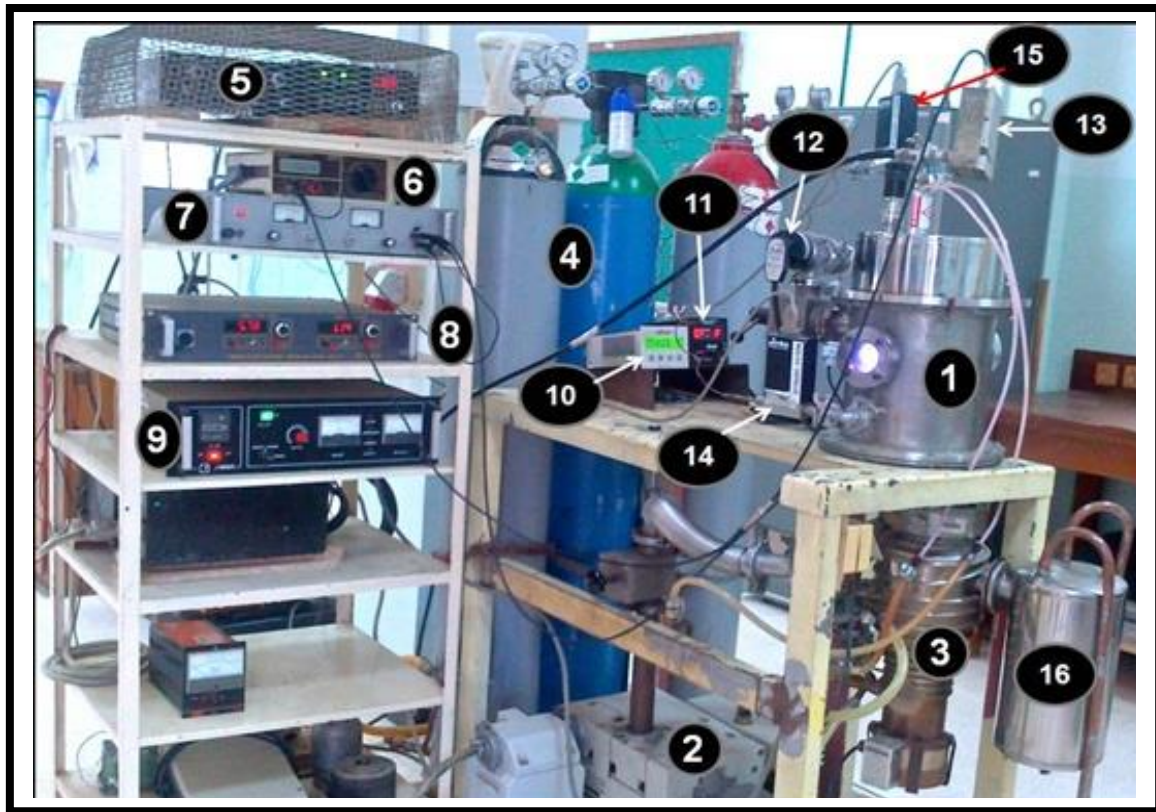
L'acier AISI 316L est non magnétique et de composition en poids, selon le tableau ci-dessus. Mise à part le fer, l'autre élément principal est le chrome, qui confère à l'acier son caractère de résistance à la corrosion par la formation spontanée en surface d'une couche d'oxyde stable  $Cr_2O_3$  très adhérente.

Cette couche d'oxyde, d'épaisseur de 1 à 10 nm, a une très faible perméabilité ionique et protège l'acier 316L de toutes agressivités extérieures. Sa composition et sa structure dépendent de substrat métallique et des conditions dans lesquelles il s'est formé. Le film passif est généralement décrit comme étant un composé majoritairement formé d'oxyde de chrome dans sa partie interne et d'oxy-hydroxydes de fer dans sa partie externe. L'acier inoxydable austénitique AISI 316L est considéré comme nuance austénitique très résistante à la corrosion.

Le nickel stabilise la phase austénitique à température ambiante et augmente la résistance à la corrosion. La présence de molybdène augmente aussi la résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses.

### II.3 Techniques de PVD magnétron utilisés

Le réacteur plasma utilisé dans notre étude pour déposer nos revêtements Ti, TiN et TiCrN, a été conçu et réalisé à CDTA par l'équipe plasma et application [16]. Figure II.1.



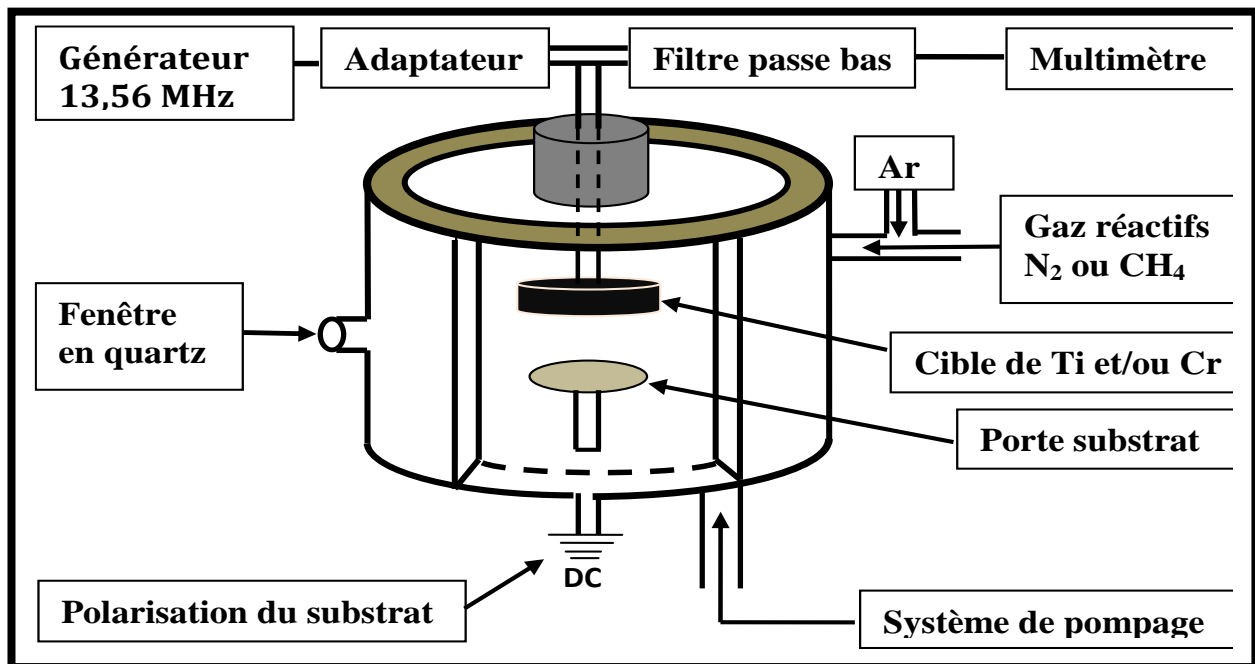
**Figure II.1** : photo d'ensemble du dispositif expérimental de la pulvérisation magnétron utilisé pour le dépôt des films [16].

1	Enceinte de dépôt	9	Générateur RF
2	Pompe primaire	10	Coffret de jauge pour la lecture de la pression primaire
3	Pompe secondaire	11	Coffret de jauge pour la lecture de la pression secondaire
4	Bouteilles de gaz (N <sub>2</sub> ) et (Ar)	12	Jauge secondaire
5	Contrôleur de débit	13	Filtre passe bas
6	Multimètre	14	Débitmètre massique d'azote
7	Alimentation DC	15	Débitmètre massique d'argon
8	Adaptateur d'impédance	16	piège à azote liquide de refroidissement



Le dispositif expérimental de pulvérisation magnétron est constitué de trois parties essentielles qui sont comme le montre la figure II.2 [16] :

- Une enceinte de décharge munie d'un système d'admission de gaz,
- Un générateur de courant radiofréquence (RF) et son adaptateur d'impédance,
- Un système de pompage.



**Figure II.2 :** Schéma d'ensemble de l'enceinte utilisé pour le dépôt des films Ti, TiN et TiCrN [16].

### II.3.1 L'enceinte à décharge

Elle est fabriquée en acier inoxydable, de forme cylindrique, dont les dimensions sont : hauteur  $h = 250$  mm, diamètre  $\Phi = 230$  mm. Les parois de l'enceinte sont très épaisses pour éviter l'écrasement dû à la pression atmosphérique extérieure. Elles sont mises au potentiel de la masse et constituent ainsi l'anode [16].

Comme le montre la figure II.1. L'enceinte à décharge est constituée de deux parties :

- Une première partie basse fixe, reliée à un système de pompage, et à une alimentation continue externe. Deux hublots en quartz sont fixés diamétralement opposés sur les parois de cette partie, permettant ainsi la visualisation des phénomènes qui se déroulent à l'intérieur.

- Une deuxième partie haute mobile, où est fixé la cathode magnétron à laquelle est fixé la cible.

Le porte-substrat, lui aussi est en acier inoxydable qui a un diamètre de 100 mm et peut être polarisé négativement en continu de 0 à  $-150$  V (0 à 3 A) par une alimentation Hewlett-Packard (Harrison 64438).

La cathode utilisée est de type AJA (A330-4-A-PH-S) RF. PLANAR Magnétron. Elle peut être utilisée soit en RF (13,56 MHz) soit en continue, donc le matériau pulvérisé peut être conducteur ou isolant. La cathode est refroidie par une circulation d'eau froide.

La cible a un diamètre de 76 mm et une épaisseur de 6 mm. Sa face arrière est fixée à la cathode par l'intermédiaire d'une bague. La cible utilisée est une cible de titane qui a une pureté de 99,99 %. Figure II.3.



**Figure II.3** : Vue de l'extérieur et de l'intérieur de l'enceinte de décharge. [16]

L'installation comprend un ensemble de bouteilles de gaz comprimés, qui sont l'argon (AR) et l'azote ( $N_2$ ). Les deux gaz sont connectés à l'enceinte de dépôt, dont la régulation et leur débit est assurés en amont par un contrôleur de débit massique, tandis que la mesure est effectuée par des débitmètres massiques.

L'argon est un gaz neutre, il produit un plasma et facilement ionisable. L'argon ne va pas réagir avec les atomes métalliques en mouvement pour produire des composés chimique non désiré mais il sera responsable de la pulvérisation de la cible.

L'azote est appelé gaz réactif, car sa présence dans la chambre à vide va engendrer des réactions chimique capable de synthétiser des composés chimique stable.

Ces deux gaz sont incolores, inodores, ininflammable et non toxique. Les gaz utilisé dans notre étude « Argon N60 et Azote N60 » ont une pureté 99,9999%. Les taux d'impureté des gaz sont donnés dans le tableau II.2 [16].

Impureté	Argon (ppm)	Azote (ppm)
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	0,05	0,01
CO+ CO <sub>2</sub>	0,05	--
CO	--	0,11
CO <sub>2</sub>	--	0,05
H <sub>2</sub> O	0,5	0,6
O <sub>2</sub>	0,1	0,1
H <sub>2</sub>	0,01	0,1
N <sub>2</sub>	0,3	0,1

**Tableau II.2** : les taux d'impureté des gaz [16].

#### II.4 teste de dureté Vickers HV des dépôts

La dureté Vickers est calculé en mesurant les longueur des deux diagonale (d<sub>1</sub> et d<sub>2</sub>) d'une empreinte laisser par l'introduction d'un pénétrateur diamant pyramidal à une charge donnée dans un matériaux pour la détermination de la dureté Vickers selon ISO 6507, le pénétrateur diamant pyramidal avec un angle au sommet entre face de 136° est presse avec une charge d'essai définie jusqu'au 100 kgf contre un échantillon. Figure II.4.

La dureté HV est le rapport entre la force d'essai appliqué F (N) et la surface de l'empreinte rémanente sur l'échantillon (équation II.1). Pour le calcul de la surface de l'empreinte pyramidale rémanente, on utilise la valeur moyenne des deux diagonal d1 et d2 (mm), la base des empreintes Vickers n'étant souvent pas exactement carré [17].

$$HV = 0.102 \times \frac{2F(\sin\frac{136^\circ}{2})}{d^2} = 0.1891 \times \frac{F}{d^2} \dots \dots \dots \text{II.1}$$

Où :  $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$  (mm) est la moyenne des deux diagonales  $d_1$  et  $d_2$ .

Les normes internationales (ISO 6507, ASTM E384) incites à prendre certaines précautions lors des mesures de la dureté Vickers à savoir :

- Il convient d'éviter les essais générant des longueurs des diagonales inférieures à 20  $\mu\text{m}$ , car cela rendrait l'imprécision de mesure trop élevée,
- La différence entre les deux longueurs de diagonal Vickers doit être de maximum  $\pm 5\%$ . Dans le cas contraire, l'essai doit être écarté,
- Le temps de pénétration est de 10 à 15 secondes,
- En gamme macro, on applique de préférence les charges 49, 98, 196, 294, 490 et 980 N, la valeur la plus courante dans la pratique étant de 294N.

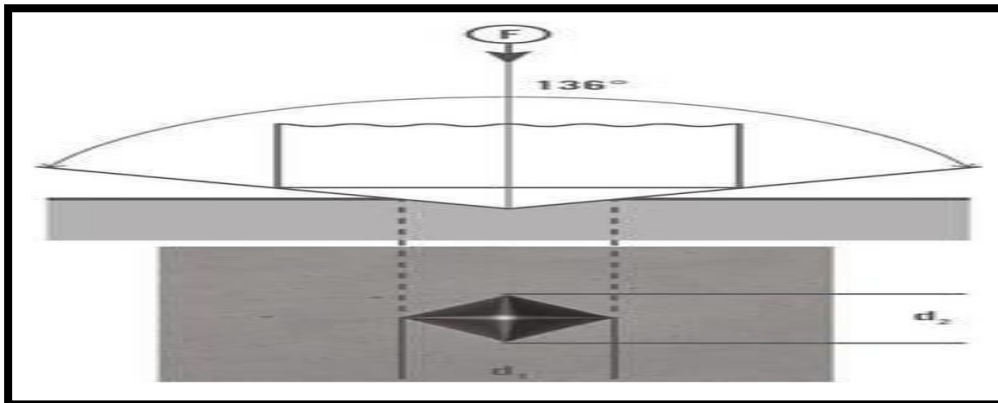


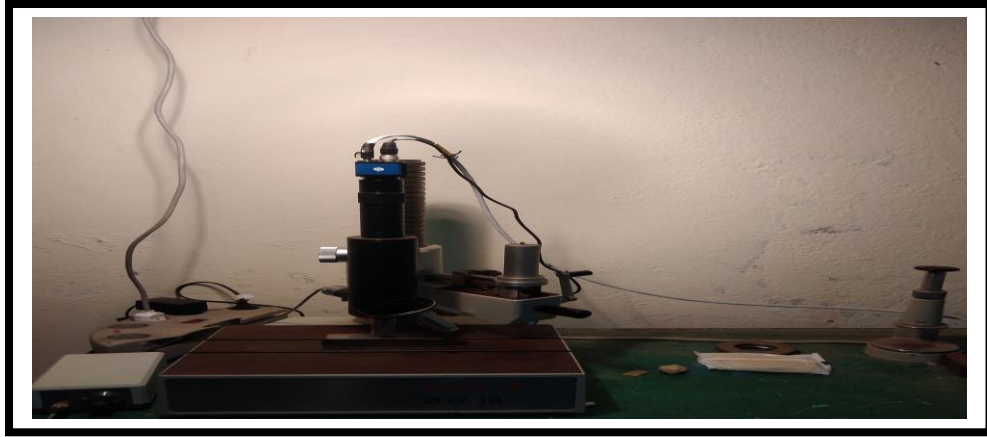
Figure II.4: Schéma de principe de l'application de l'essai Vickers [17].

#### II.4.1 Micro-dure-mètre utilisé

La dureté Vickers (HV) est calculée en effectuant une mesure optique des longueurs des 2 diagonales de l'empreinte du pénétrateur. Les mesures sont converties en HV au moyen d'une table ou d'une formule. Figure II.5 [16].

En utilisant une machine d'essai de dureté **zwick ZHV 10**.

1. Placer l'échantillon sur la platine.
2. Utiliser le glisser-déposer de la souris pour mettre l'échantillon en position.
3. Mettre au point avec la molette.
4. Sélectionner la méthode d'essai et la charge.
5. Choisir un objectif et un nom de tâche.
6. Utiliser la caméra d'observation macro pour positionner le pénétrateur.
7. Démarrer l'essai.



**Figure II.5:** Microduromètre Zwick ZHV 10.

## II.5 l'oxydation

### II.5.1 préparation des échantillons

Des échantillons de 7 cm<sup>2</sup> de surface de substrat 316L avec dépôt en TiN et TiCrN ont été découpés dans un premier temps en trois partis, pour la réalisation des essais d'oxydation. Les tests d'oxydation en fonction de la température et le temps de maintien à ces trois températures différentes (750, 850 et 1050°C), est réalisé dans des fours présentés dans la figure II.6. Puis on fait rentrer nos échantillons aux différents fours et on chauffe chaque échantillon et on le maintient pendant une heure sous l'effet des températures choisies. Après que le temps de maintien passe on fait sortir l'échantillon du four avec une pince et on le trempe directement dans l'eau ce qui nous permet de garder les phases formées à ces températures.



**Figure II.6 :** Fours à haute température.

## II.5.2 matériaux utilisés

Pour la préparation de nos échantillons pour le teste d'oxydation on utilise :

- Des supports cylindriques de diamètre de 5 cm qui portent nos échantillons.
- Une pince pour rentrer et sortir nos échantillons du four à haute température.
- Une enceinte remplie d'eau pour le refroidissement rapide.

## II.6 Technique de caractérisation structurales et microstructurales

### II.6.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (notée DRX) a été utilisée dans le but de déterminer les phases en présence dans les revêtements TiN et TiCrN. Cette technique permet aussi de déterminer les contraintes internes et la taille de grains de l'échantillon. Figure II.7 [16].

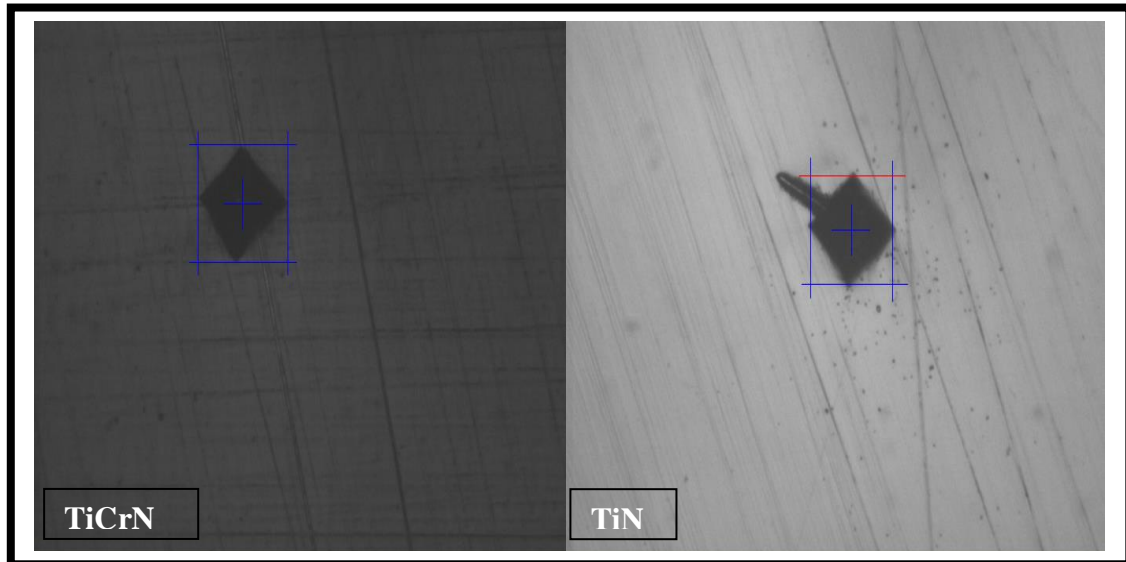


**Figure II.7** : Diffractomètre a rayon X [16].

# **Chapitre III : Résultats et Discussion**

### III.1 Testes de dureté Vickers des échantillons

Les tests de dureté Vickers pour les dépôts TiN et TiCrN sont appliqués selon le schéma de la figure III.1.



**Figure III.1:** Schéma des empreintes d'appuis de l'essai Vickers.

La charge utilisée en gamme macro est de 0.2 Kgf, selon les normes internationales (ISO 6507, ASTM E384). Le temps de pénétration est de 10 secondes et la dureté Vickers est déterminée selon l'équation III.1 suivante :

$$HV = 0.102 \times \frac{2F(\sin \frac{136^\circ}{2})}{d^2} = 0.1891 \times \frac{F}{d^2} \dots \dots \dots \text{III.1.}$$

L'ensemble des résultats sont représentés dans le tableau III.1.



Dépôt	TiN	TiCrN
$d_1(\mu\text{m})$	21.5	43.4
$d_2(\mu\text{m})$	23.3	42.3
$d$ (moyennes)( $\mu\text{m}$ )	22.4	42.85
HV ( $\text{kg}/\text{mm}^2$ )	3691	1010

**Tableau III.1** : Résultats de dureté Vickers HV obtenus.

Rappelons que ces dépôts sont à base de nitrure des métaux de transition, connus pour leur grande dureté. Le dépôt Ti pur possède la plus faible dureté par rapport aux dépôts TiN, TiCrN.

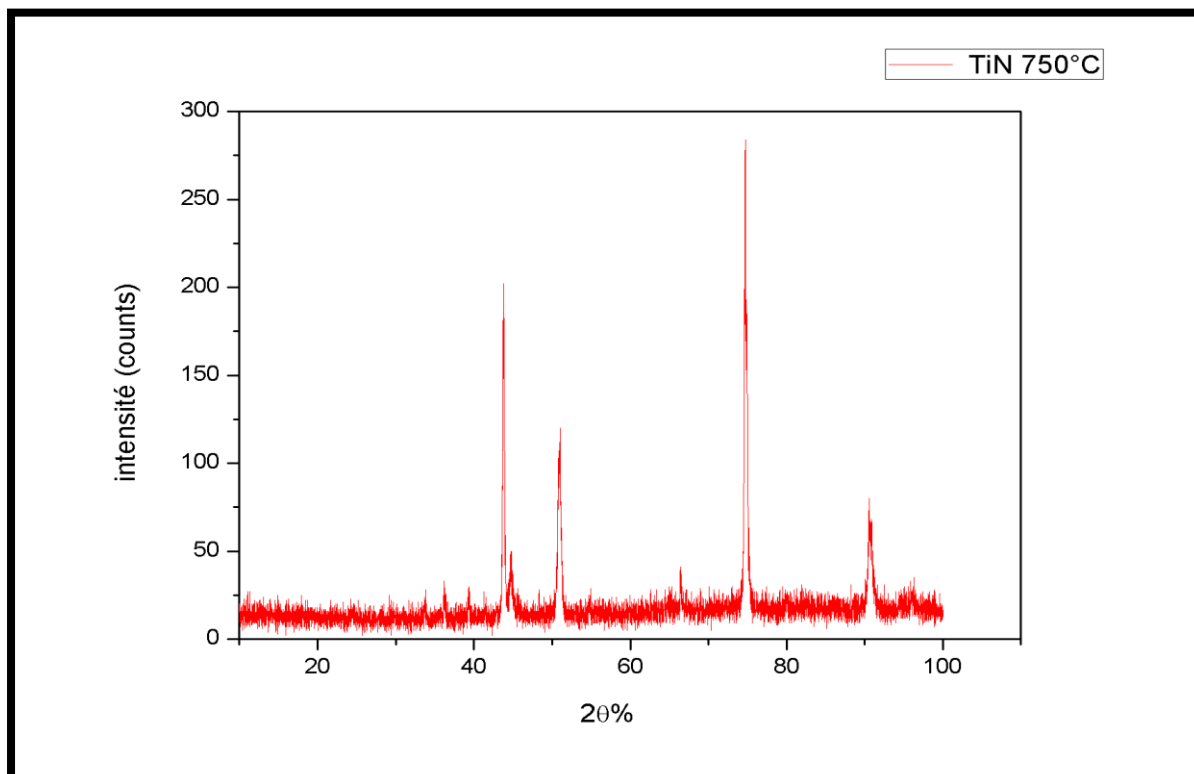
Nous remarquons que le dépôt TiN est très dur devant le dépôt TiCrN, cela est dû à la présence de porosité dans le dépôt TiCrN.

### III.2 Test d'oxydation

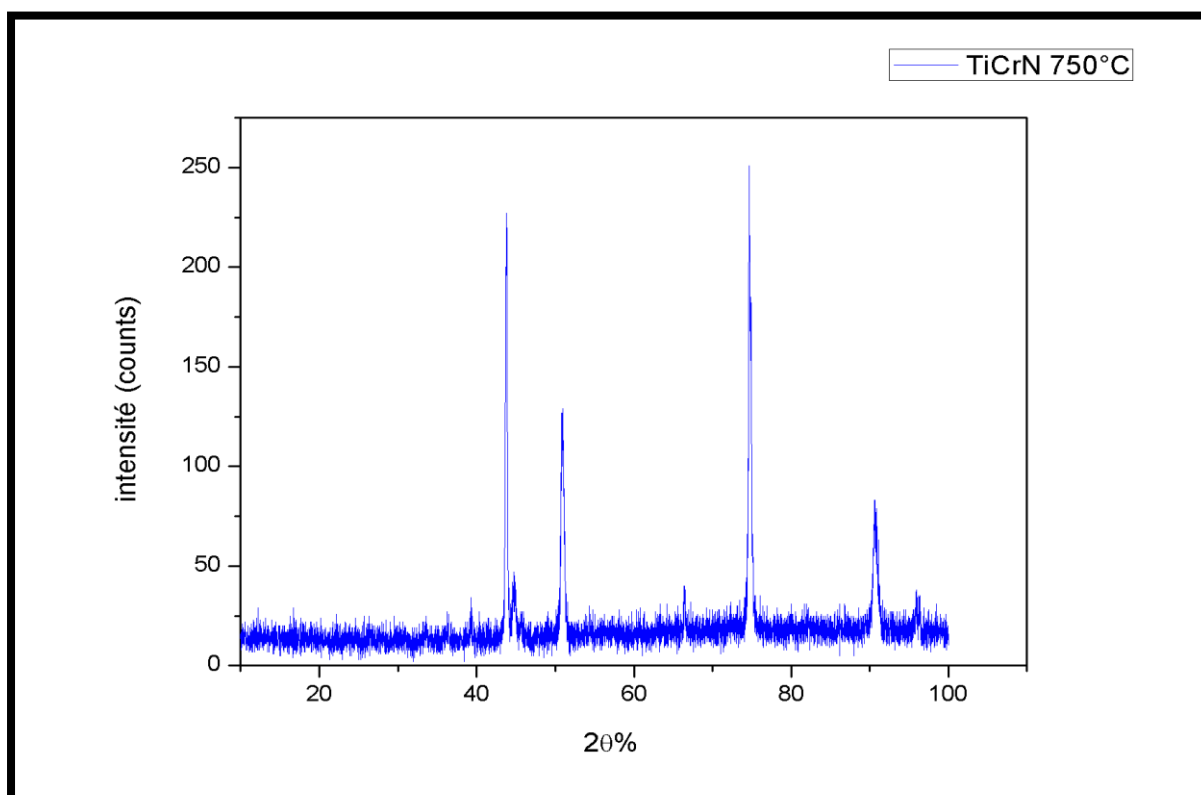
La diffraction des rayons X a été utilisée dans le but de déterminer la nature des phases oxydes, formés à haute température.

Les diffractogrammes représentent l'intensité des rayons diffractés en fonction de  $2\theta$  et chaque pic de diffraction correspond à une famille de plans  $\{hkl\}$  d'une phase. L'identification des pics de diffraction permettra de déterminer la phase présentée en se référant à des valeurs tabulées. Dans le cadre de ce travail, cette technique nous a permis de mettre en évidence la présence de nouvelles phases formées à l'oxydation des dépôts à haute température.

Les résultats du test DRX sont représentés dans les figures ci-contre :



**Figure III.2** : Spectre DRX de TiN à 750°C.



**Figure III.3** : Spectre DRX de TiCrN à 750°C.

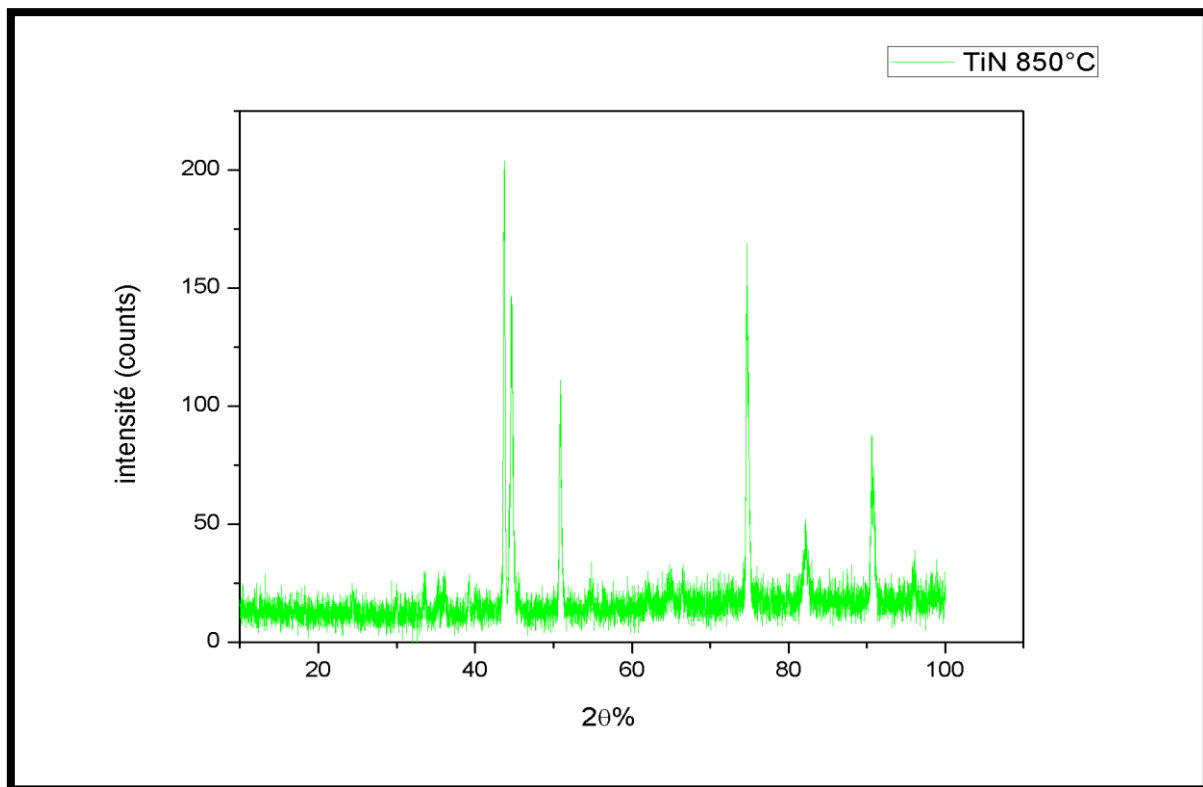


Figure III.4 : Spectre DRX de TiN à 850°C.

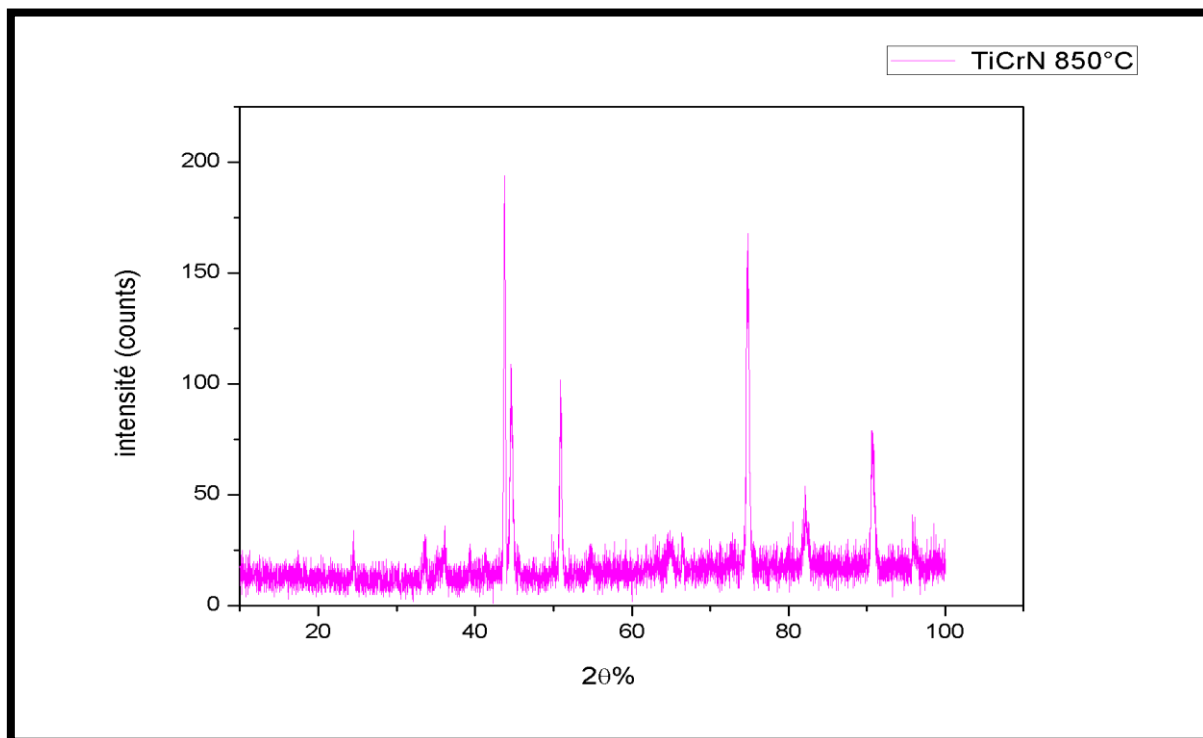
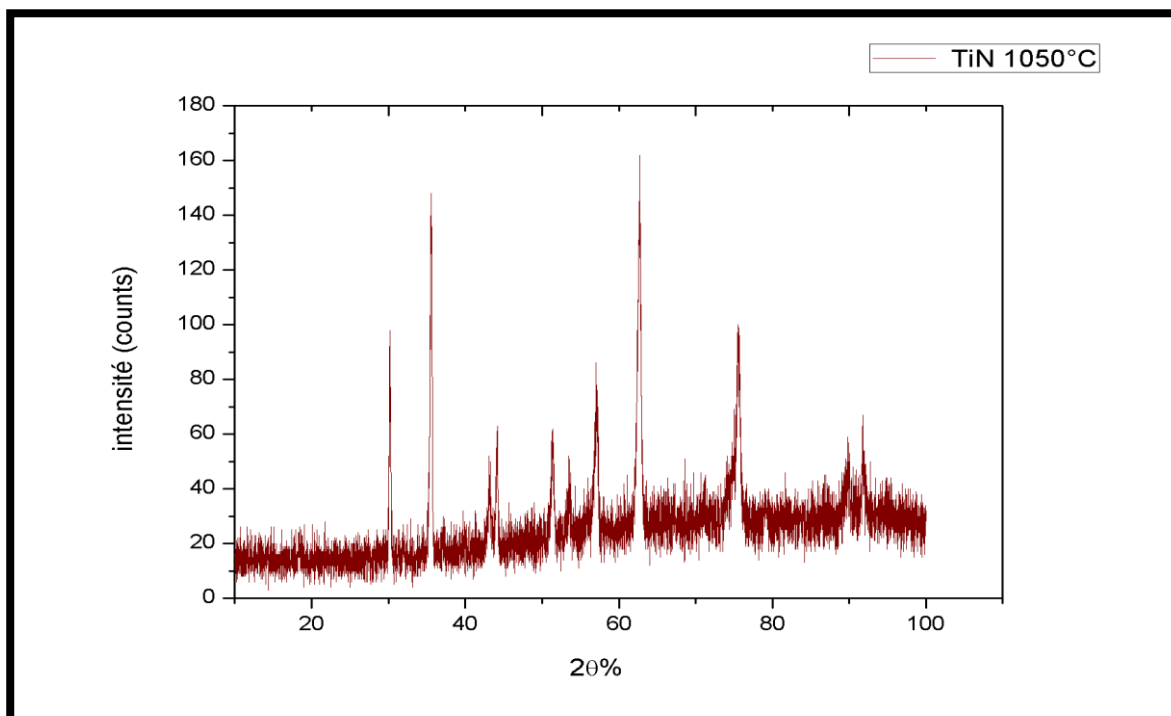
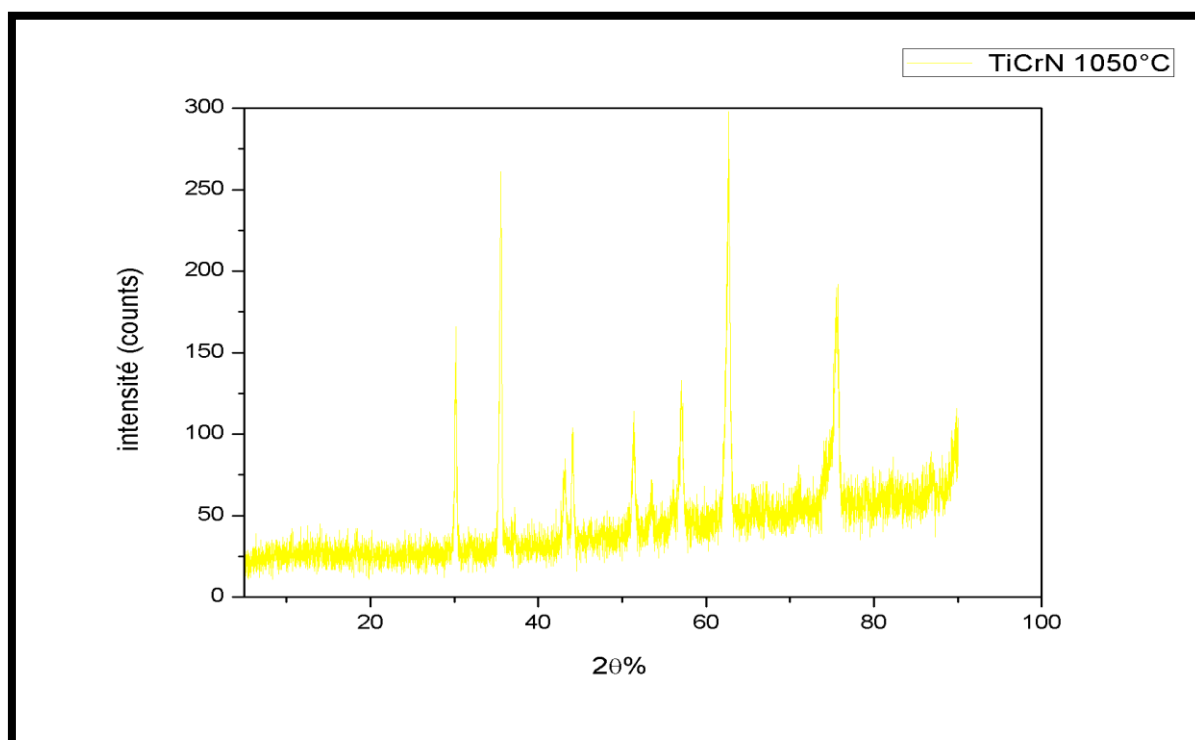


Figure III.5 : Spectre DRX de TiCrN à 850°C.

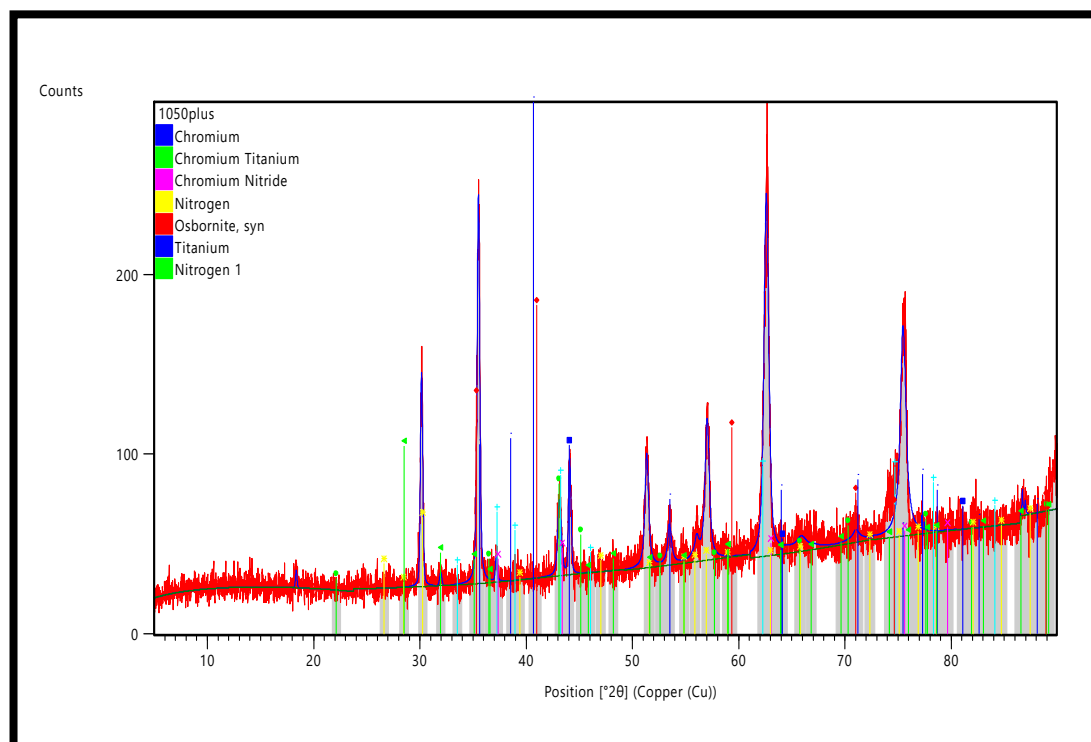


**Figure III.6 :** Spectre DRX de TiN à 1050°C.



**Figure III.7 :** Spectre DRX de TiCrN à 1050°C.

L'identification des phases en ce référent à la base de données JCPDS nous a permis d'indexer un échantillon TiCrN à température 1050°C et le résultat de l'index est présenté dans la figure III.8.



**Figure III.8 :** Diffractogrammes indexer à base de données JCPDS.

On voit les spectres de différents pics qui représentent des différentes phases formées à  $T_H = 1050^\circ\text{C}$  de l'échantillon TiCrN et chaque pic représente une phase comme il est mentionné sur la figure III.8.

**Remarque :** Osbornite = TiN.

On remarque l'existence du chrome (Cr) à l'angle de diffraction  $2\theta = 44.6^\circ$ , et du chrome titane ( $\text{Cr}_2\text{Ti}$ ) à des angles de diffraction  $2\theta = 43.09^\circ$ ,  $65.83^\circ$ , et  $77.25^\circ$ . Aussi l'existence de chrome nitride (CrN) à des angles de diffraction  $2\theta = 43.09^\circ$  et  $75.41^\circ$ . Le nitrogène (N) a des angles de diffraction  $2\theta = 31.92^\circ$ ,  $35.48^\circ$  et  $86.70^\circ$ . L'osbornite qui signifie (TiN) à des angles de diffraction  $2\theta = 35.48^\circ$ ,  $37.17^\circ$ ,  $62.55^\circ$ ,  $70.98^\circ$  et  $78.39^\circ$ . Le titane (Ti) à des angles de diffraction  $2\theta = 35.48^\circ$ ,  $53.45^\circ$ ,  $70.98^\circ$ ,  $75.41^\circ$ ,  $77.25^\circ$ , et  $78.39^\circ$ . et le nitrogène 1 (N1) à des angles de diffraction  $2\theta = 31.92^\circ$ ,  $35.48^\circ$ ,  $51.30^\circ$  et  $78.39^\circ$ .

### **III.3 Conclusion**

En conclusion, la dureté Vickers montre que le dépôt TiN possède la plus grande dureté que le dépôt TiCrN à cause de la présence de porosités, de défauts et la structure cristalline qui augmente la dureté de dépôt TiN.

L'oxydation des dépôts TiN et TiCrN n'apporte pas de nouvelles phases et de nouvelles réactions chimiques en fonction de la température. Par contre nous avons remarqué que les dépôts TiN et TiCrN sont détruits après l'oxydation à 1050°C, ce qui témoigne de leur instabilité à haute température.

Les revêtements TiN et TiCrN ont une grande résistance à l'oxydation thermique et à la stabilité chimique à des températures inférieures à 850°C.

# **Conclusion générale**

## **Conclusion générale**

Le mémoire nous a permis tout d'abord, de prendre connaissance sur les dépôts à base de nitrures d'éléments de transition et de se familiariser avec la technique d'élaboration des revêtements par la PVD magnétron.

Les résultats de dureté Vickers des dépôts, ont montré que le dépôt TiN a une grande dureté par rapport au dépôt TiCrN.

Les tests de l'oxydation à hautes températures 750°C, 850°C et 1050°C ont montré que les dépôts TiCrN et TiN sont instables à 1050°C (destruction des dépôts). Par contre, à des températures inférieures à 850°C, les dépôts TiN et TiCrN sont stables.

L'absence de réaction chimique et la formation de nouvelles phases dans les dépôts TiN et TiCrN à des températures 750°C et 850°C, témoignent de leur stabilité chimique et thermique.

Cette technologie de dépôt nous a permis d'améliorer les propriétés de surface de l'acier inoxydable 316L pour une éventuelle utilisation dans des environnements à températures élevées.

Comme notre étude s'est focalisée sur les dépôts des nitrures d'éléments de transition, il serait intéressant, pour un travail futur, d'explorer et d'analyser les spectres DRX pour mieux comprendre la formation de phases pendant le traitement d'oxydation.

L'étude de la stabilité chimique et thermique des dépôts nécessite aussi des tests plus poussés comme la thermogravimétrie pour identifier d'éventuelles phases formées en fonction de la température d'oxydation.



# **Bibliographies**

# Bibliographies

- [1] **B. THIERRY, L. BILODEAU, M. TABRIZIAN:** Encyclopedia of biomaterials and Bioengineering materials”, Editions, M. Dekker, New York, 1403-1411, 2004.
- [2] **S.GROSSO :** revêtements architecturés de Ti, TiN, et TiO<sub>x</sub> élaborés par pulvérisation cathodique sur des fils en acier inoxydables, Relation entre la composition chimique, la microstructure et les propriétés d’usage. Thèse de Doctorat, Université de Grenoble Alpes, 2016.
- [3]**C. LEYENS, M.PETER:** Titanium and titanium alloys, fondamentales applications, 2003.
- [4] **S.T. OYAMA, IN:** The chemistry of transition metal carbides and nitrides: Blackie academic and professional, New York, 1996.
- [5] **J. LAFAIT, J\_M.BEHAGHEL, B. SERGE, J. RIVORY :** journal de physique, (42), 1981.
- [6] **R. GAHLIN, M. BROMARK, S. HEDENVIST, S. HAGMARK, G. HAKANSSON:** surface and coating technology, (76), 1995.
- [7] **S. SCHILLER, U. HEISIG, G. BEISTER, K. STEINFELDER, J. STRÜMPFEL, C. KORNDÖRFER, W. SIEBER.W:** Thin Solid Films, (118), 1984.
- [8] **J.E.SUNDGREN, B.O.JOHANSSON, HENTZELL.H.T.G, S.E. KARLSSON:** Thin solid films, (105), 1983.
- [9] **W. SPROUL:** Surface and coatings technology (81), 1996.
- [10] **B. NAVINSEK, P. PANJAN, A. CVELBAR:** Characterization of low temperature CrN and TiN (PVD) hard coatings, Surface and Coatings Technology 74-75, 155-161, 1995.
- [11] **S.B. KISLITSIN, A.I. POTEKAEV, V. VUGLOV, A.A KLOPOTOV, V.D. KLOPOTOV, Y.F. IVANOV, A.T. PARPIEV:** Steel surface TiCrN, TiMoN coatings structural phase state change features after low-energy alpha particles irradiation, IOP Conferences series, Materials science and Engineering (289) 1-6, 2018.

- [12] **J. VETTER, H.J. SCHOLL, O. KNOTEK:** (TiCr)N coating deposited by cathodic vacuum arc evaporation, surface and coating technology 74-75, 286-291, 1995.
- [13] **C.H. HSU, C.K. LIN, K.H. HUANG, Ou. K. L:** Surface and coating technology. (231) 380–384, 2013.
- [14]**P. HONES, R. SANJINES, F. LÉVY:** Thin Solid Films (332) 240-246, 1998.
- [15] **J. PELLEGG, L.Z.ZEVIN, S. LUNGO, N. CROITORU :** Thin Solid Films, (197) 117-128, 1991.
- [16] **D.AMARI:** Caractérisation de revêtements prothétiques élaborés par pulvérisation magnétron. Etude de leur comportement vis-à-vis de la corrosion dans une solution physiologique. Thèse de doctorat en sciences, Université A. Mira-Béjaia, 2020.
- [17]**G. FANTOZZI, J.C. NIEPCE, G. BONNEFONT :** Les céramiques industrielles : propriétés en, mise en forme et applications, Dunod, 2013.
- [18] **N. WHITE, A.L. CAMPBELL, J.T. GRANT, R. PACHTER, K. EYINK, R. JAKUBIAK, G. MARTINEZ, C.V. RAMANA :** surface / interface analysis and optical properties of RF sputter-deposited nano crystalline titanium nitride thin films, applied surface science, (292)74-85, 2014.

# Résumé

Ce travail de mémoire a porté sur les dépôts à base des nitrures d'éléments de transitions de TiN et TiCrN, par pulvérisation cathodique magnétron sur un substrat en acier inoxydable austénitique AISI 316L. Le traitement de surface de l'acier 316L, par un dépôt de couche mince en TiN et TiCrN, a montré une grande amélioration de son état de surface. La tenue à l'oxydation de ces dépôts a montrée une grande stabilité chimique et thermique à des températures inférieures à 850°C. Par contre, à la température de 1050°C, les deux dépôts été détruits. Ces dépôts peuvent être utilisés dans des conditions et environnements pénible, nécessitant des températures inférieures à 850°C.

---

## Abstract

This thesis focused on deposits based on nitrides of TiN and TiCrN transition elements, by magnetron sputtering on an austenitic stainless steel AISI 316L substrate. The surface treatment of 316L steel, by thin film deposition of TiN and TiCrN, has shown a great improvement in its surface condition. The oxidation resistance of these deposits showed high chemical and thermal stability at temperatures below 850 ° C. On the other hand, at a temperature of 1050 ° C, the two deposits were destroyed. These deposits can be used in harsh conditions and environments requiring temperatures below 850 ° C.

## Résumé

Ce travail de mémoire a porté sur les dépôts à base des nitrures d'éléments de transitions de TiN et TiCrN, par pulvérisation cathodique magnétron sur un substrat en acier inoxydable austénitique AISI 316L. Le traitement de surface de l'acier 316L, par un dépôt de couche mince en TiN et TiCrN, a montré une grande amélioration de son état de surface. La tenue à l'oxydation de ces dépôts a montrée une grande stabilité chimique et thermique à des températures inférieures à 850°C. Par contre, à la température de 1050°C, les deux dépôts été détruits. Ces dépôts peuvent être utilisés dans des conditions et environnements pénible, nécessitant des températures inférieures à 850°C.

---

## Abstract

This thesis focused on deposits based on nitrides of TiN and TiCrN transition elements, by magnetron sputtering on an austenitic stainless steel AISI 316L substrate. The surface treatment of 316L steel, by thin film deposition of TiN and TiCrN, has shown a great improvement in its surface condition. The oxidation resistance of these deposits showed high chemical and thermal stability at temperatures below 850 ° C. On the other hand, at a temperature of 1050 ° C, the two deposits were destroyed. These deposits can be used in harsh conditions and environments requiring temperatures below 850 ° C.