

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DELA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

FACULTÉ DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de **MAGISTER** en Physique

OPTION

Physique de Rayonnement et Plasmas

PAR

Melle. GHEMOUDA ZAKIYA

THEME

Effet de plasmas des ions d'argon (Ar^+) sur l'interaction entre des couches minces réfractaires et des substrats en acier : analyse par le rayonnement x

Soutenu le /.... / 2009

Devant le Jury :

Président : Mr M. T. Mefteh Prof. Université de Ouargla

Rapporteur : Mr R. Gheriani M.C. Université de Ouargla

Examineurs : Mr R. Halimi Prof. Université de Constantine X Decade

Mr A. Bouabellou Prof. Université de Constantine

Mr A. Boukraa M. C. Université de Ouargla

Invité : Mr A. Djerbaoui M. C. C. Université de Ouargla



Remerciements

Ce travail est le fruit de travaux réalisés au laboratoire de Développement des Energies Nouvelles et Renouvelables dans les Zones Arides et Sahariennes (LENREZA) de l'université de Ouargla et aux laboratoires de Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) à Alger.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le Docteur R. Gheriani qui a assuré la direction de ce travail. Je le remercie vivement de m'avoir constamment guidé et conseillé, ainsi que ces nombreux encouragements qu'il m'a prodigués m'ont permis de continuer mes travaux. Je veux exprimer dans cette occasion ma profonde reconnaissance et mon respectueux attachement.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur le professeur M. T. Mefteh, Directeur de recherche au laboratoire de Développement des Energies Nouvelles et Renouvelables dans les Zones Arides et Sahariennes (LENREZA) de l'université de Ouargla pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur le professeur R. Halimi Directeur de Recherche au Laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI), Unité de recherche Physique des Matériaux et Applications de l'Université de Constantine que me fait le très grand honneur d'examiner mon travail, malgré ces larges occupations. Je tiens à lui exprimer mes plus vifs remerciements.

J'exprime mes remerciements à Monsieur le professeur A. Bouabellou Directeur de Recherche au Laboratoire Couches Minces et Interfaces (LCMI), Unité de recherche Physique des Matériaux et Application de l'Université de Constantine, qui a bien accepté de participer à la commission d'examen de cette thèse, malgré ces nombreuses occupations. Je le remercie également pour leur assistance.

Je remercie vivement Monsieur le Docteur A. Boukraa, Directeur de laboratoire de Développement des Energies Nouvelles et Renouvelables dans les Zones Arides et Sahariennes (LENREZA) de l'université de Ouargla d'avoir accepté examiner ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur A. Djerbaoui Maître assistant chargé de cours à l'université de Ouargla d'être parmi le Jury et avoir accepté examiner ce travail.

Enfin, je ne saurais oublier mes collègues et tous ceux qui m'ont apporté une aide pratique ou morale pour réaliser ce travail.

Sommaire :

Introduction.....	1
Chapitre 1 : Généralités sur l'acier	
1- Introduction	4
1. 2- Définition de l'acier	4
1. 3- Classification de l'acier	4
1. 4- Effets des éléments d'addition	5
1. 5- Diagramme d'équilibre fer – carbone	5
Chapitre 2 Généralités sur les carbures des métaux de transition	
2. 1- Introduction	7
2. 2- Définition du carbure	7
2. 3- La structure cristalline	7
2. 4- Les types des carbures des métaux de transition	9
2. 4. 1- Les carbures du groupe IV.....	9
2. 4. 2 - Les carbures du groupe V.....	9
2. 4. 3- Les carbures du groupe VI.....	9
2. 5- Les propriétés des carbures des métaux de transition.....	10
2. 5. 1- La dureté	10
2. 5.2- La réfractarité	10
2. 5.3- L'adhérence	11
2. 5. 4- Les contraintes résiduelles	11
2.5.5- Diagramme de phase Ti-C.....	11
Chapitre 3 : Diffusion à l'état solide et Traitements superficiels des aciers	
3-1- Diffusion à l'état solide	13
3. 1-1- Introduction	13
3.1- 2- Les divers modes de diffusion.....	13
3. 1-3- Mécanismes de la diffusion	13

3-2-Traitements superficiels des aciers.....	15
3.2- 1- Introduction	15
3.2-2- Revêtements superficiels	17
A- Dépôts physique en phase vapeur ou PVD.....	18
B- Dépôts chimique en phase vapeur ou CVD	19
C - Revêtement par projection thermique	19
3.2- 3 - Traitement de modification de zones superficielles	20
1- Traitements thermiques	20
2 - Traitement de transformation structurale	20
3- Trempe	20
4- Revenu	21
5 - Recuit	21
6- Traitements thermochimiques.....	21
6. 1 -Cémentation	21
6. 2- Carbonituration	22
6. 3- Nitruration	22

Chapitre 4 : Elaboration des échantillons et les méthodes expérimentales

4.2- Elaboration des échantillons	23
4.2.1-Préparation des substrats.....	23
4.2.2- Les paramètres de déposition	24
4.2.3- Déposition de la couche mince	24
4.2.4- Mesure de l'épaisseur de la couche mince.....	25
4.2.5- Traitements thermiques.....	26
4.3- Les méthodes expérimentales.....	26
4.3.1- Pulvérisation cathodique	26
4.3.1.1 - Pulvérisation cathodique magnétron	27
4.3.2 - Le microscope électronique à balayage	28
4.3.2.1- Le Principe du microscope électronique à balayage	28
4.3.2.2- Interaction faisceau électronique-matière.....	29
4.3.2.3- Electrons secondaires.....	29
4.3.2. 4- Electrons rétrodiffusés.....	30

4.3.2.5- Rayons x.....	30
4.3.3- Les principales composantes du MEB	30
4.3.4- Microanalyse X.....	32
4.3.5- Diffraction des rayons x :.....	32
4.3.5.1- Théorie de la de diffraction des rayons x par cristaux	33
4.3.4.2- Le principe de diffraction des rayons x et la loi de Bargge	33
4.3.5- La spectroscopie d'électrons Auger (AES)	35
4.2.5.1- Le principe du spectromètre d'électrons Auger (AES)	35
4.3.5.2- Dispositifs expérimentaux	36
4.3.5.3- Analyse des couches minces par AES	37
4.3.4- Mesure de la microdureté.....	37
Chapitre5 : Etude structurale	
6.1- Etude par diffraction des rayons x.....	40
6.1.1- Analyse par diffraction des rayons x	40
1) Analyse par diffraction des rayons x avant recuit thermique.....	40
2) Analyse par diffraction des rayons x après recuit thermique.....	42
3) Discussion des résultats.....	49
6-2-Analyse morphologique avec microscope électronique à balayage	50
6-2-1-Discussion.....	58
6-3-Analyse qualitative et semi-quantitative par microanalyse x.....	59
6-4-Analyse par spectroscopie d'électrons Auger (AES).....	65
6-4-1-Analyse des échantillons après décapage ionique.....	65
6-4-2-Discussion des résultats obtenus.....	71
6-5- Propriétés mécaniques.....	72
6-5-1 Mesure de la microdureté.....	72
6-5-2-Discussion des resultants obtenus.....	73
Conclusion.....	77
Références.....	79

Introduction

Introduction :

La tenue des pièces travaillants sous sollicitations mécaniques, thermiques ou chimiques dépend des couches superficielles des matériaux qui les constituent. Pour améliorer les propriétés des surfaces, ils sont souvent revêtues par des dépôts métalliques ou céramiques.

Les carbures des métaux de transition sont des matériaux réfractaires et de ce fait sont largement utilisés comme revêtements dans la technologie des hautes températures ceci est dû exclusivement à la particularité de leurs propriétés physico-chimiques : haute stabilité thermique, bonne résistance à la corrosion. Les différentes études réalisées à ce jour montrent que les films des carbures et des nitrures améliorent considérablement les caractéristiques des zones superficielles des matériaux par l'augmentation de la dureté, la réduction des frottements des pièces en contact et la protection contre la corrosion.

Le carbure de titane (TiC) fait partie des matériaux utilisés principalement dans les secteurs relevant de haute technologies. En cet effet, ce composé présente des propriétés physiques et mécaniques remarquables, communes à la plupart des carbures et nitrures des éléments des groupes IV à VI. Leur point de fusion élevé (3067°C pour le TiC). À cause de leur bonne résistance à l'abrasion et à la corrosion il est largement utilisé pour les pièces mécaniques soumises à des contraintes extrêmes de fonctionnement.

L'avantage principal d'obtention de couches minces dures avec pulvérisation cathodique suivi des traitements thermiques relativement aux procédés de déposition avec introduction de gaz réactifs (CH₄, N₂,...) dans l'enceinte réside dans la qualité de l'adhérence des couches au substrat. En effet, la faible adhésion du film à son support, l'inhomogénéité de la composition et la présence de gaz explosif (toxique) sont les principaux problèmes posés lors de la déposition directe de carbure ou de nitrure de métaux de transition par PVD ou CVD. Cependant dans la première méthode, l'interface n'existe pratiquement pas, vu l'interdiffusion des éléments du substrat dans le film vis-versa. On obtient ainsi, une quasi-continuité de la matière du substrat au revêtement et une adhérence très forte des couches au substrat.

Les conditions opératoires de déposition, tel que la vitesse de déposition, la pression, et le bombardement ionique, peuvent entrainé des effets remarquables dans la microstructure et l'état morphologique et par conséquent dans les propriétés physiques et surtout mécaniques des couches minces obtenues : les grandes vitesses et les hautes pressions peuvent donner des structures ouvertes avec faibles joints des grains, résultant des faibles duretés dans les composés réfractaires.

Dans ce travail, on se propose d'élaborer des films minces de carbures de titane par déposition des couches minces de Ti purs par la méthode de la pulvérisation cathodique sur des substrats en acier 100C6 de 1% mass en carbone, puis par recuit de l'ensemble sous vide dans l'intervalle de température 200°C à 1000°C, il se forme des carbures de Ti. On s'attend donc à une amélioration des caractéristiques mécaniques telles que la dureté et l'adhérence.

A cause de l'effet remarquable des paramètres de déposition on a préparé deux séries, la première avec une haute pression d'argon et énergie remarquable des atomes arrachés, dans le cas de la deuxième série la pression et l'énergie cinétique sont relativement moins importantes. Les échantillons de la série 2 donnent des caractéristiques plus outilles : une structure compacte et propriétés mécaniques intéressantes.

Le présent travail a cinq chapitres en plus de l'introduction, la conclusion générale et une liste bibliographique. Les trois premiers chapitre sont bibliographiques et concentrent sur les matériaux utilisés, les carbures des éléments de transition et la diffusion dans l'état solide et traitements superficiels des aciers qui donnent des notions utiles pour la discussion des résultats et mécanismes étudiés dans les chapitres suivants.

Le quatrième chapitre montre les différentes étapes de préparation des échantillons ainsi que les méthodes expérimentales utilisés.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude structurale, morphologique et mécanique, par divers techniques, notamment, la diffraction des rayons x (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), couplée à la microanalyse élémentaire X(EDS) et spectroscopie d'électron Auger (AES). Dans ce chapitre, on a présenté les résultats obtenus concernant la cinétique de réaction entre les couches minces de titane et

les substrats d'acier, indiquant leur influence sur la structure, la morphologie et la microdureté du système étudié sous l'effet des traitements thermiques entre 200 et 1000°C. Le chapitre montre l'effet des traitements thermiques sur la réaction entre les deux parties, conduisant à la diffusion de carbone de substrat vers les couches extérieurs, provoquant la formation et la croissance de carbure de titane TiC relativement à la température de recuit.

La microdureté augmente progressivement avec la température de recuit et par conséquent avec le taux de carbure dans les zones superficielles ainsi que la concentration de carbone dans le carbure TiC lui-même. La diminution de Hv après les valeurs importantes et due à la diffusion de fer et d'oxygène vers les couches superficielles et la formation des oxydes dans les températures les plus élevées.

Les résultats montrent clairement l'effet des conditions de création de plasma des ions Ar⁺ sur les propriétés et les caractéristiques des échantillons. Des hautes pressions des ions Ar⁺ et des énergies cinétiques élevées des atomes à déposer donnent des structures ouvertes et plus oxydables et moins dur.

Chapitre 1

Généralités sur l'acier

Chapitre 1 :

Généralités sur l'acier :

1. 1- Introduction :

L'acier joue un rôle très important dans la vie quotidienne des hommes. Il est utilisé dans plusieurs domaines. Il est à l'origine de toutes les révolutions scientifiques et industrielles [1] grâce à leurs propriétés.

1. 2- Définition de l'acier :

Le mot acier à l'origine désignait les alliages de fer contenant 0,10 à 1,70% de carbone forgeables, susceptibles de durcir par trempe. Les atomes de carbone plus volumineux (rayon 0,077 nm) que les intersites existants entre les atomes de fer distordent le réseau de fer. En plus d'autres effets, cette distorsion change la dureté de l'acier. [2]

1. 3- Classification de l'acier :

Les aciers ont plusieurs Classification sur la base de la composition chimique, le procédé d'élaboration et le mode d'emploi.

- Sur la base de la composition chimique on a désigné de deux classe suivent :

1-Acier non allies :

Dont les teneurs limites des divers éléments sont inférieures à celle de tableau (1).

2- Acier allies :

Dont les teneurs limites des divers éléments sont supérieures ou égales à celles de tableau (1), [3]

Tableau. 1 : teneurs limites des divers éléments (massiques)

% lim	% lim	% lim	% lim
Al 0,10	Cu 0,40	Pb 0,40	V 0,10
B 0,0008	Mn 1,65	Se 0,10	W 0,10
Bi 0,10	Mo 0,08	Si 0,50	Zr 0,05
Co 0,10	Ni 0,30	Te 0,10	Autre sauf N ,C ,P,O 0,05
Cr 0,30	Nb 0,06	Ti 0,05	

- Sur la base du mode d'emploi, a désigné de les types suivant :

1- Les aciers de construction :

Ils sont utilisés pour la construction, pour lesquels les qualités désirées sont la résistance aux efforts continus et aux chocs, aux efforts alternés et à l'usure.

2- Les aciers à propriétés physique et chimique spéciales :

Ils contiennent les aciers inoxydables les aciers à propriétés magnétiques spéciales, les aciers à propriétés de dilatation.

3- Les aciers à outils :

Ces aciers sont utilisés dans la fabrication d'instruments. Leurs qualités intrinsèques sont la dureté et la résistance aux efforts statiques, la ténacité et la résistance à l'usure. On distingue quatre classes selon le mode de travail de l'outil :

- Aciers à outils au carbone;
- Aciers à outils alliés pour travail à chaud;
- Aciers à outils alliés pour travail à froid;
- Aciers rapides; [2]

1. 4- Effets des éléments d'addition :

Les éléments d'addition ont pour but :

- De donner des caractéristiques mécaniques élevées à l'acier.
- De modifier sa réponse aux traitements thermiques.
- De conférer des caractéristiques particulières : tenue au fluage ; tenue à la corrosion ; tenue à la corrosion à chaud (aciers réfractaires) ; tenue à l'usure ...

Les éléments d'addition modifient le diagramme fer-carbone (éléments alphagènes et gammagènes). Certains éléments peuvent abaisser la température de transition de résilience des aciers à structure ferrite-perlite : nickel, manganèse...ou la relever : silicium. Quelques éléments ont des effets dont le sens est variable avec la teneur. Les éléments d'addition possèdent d'autres propriétés comme l'amélioration de la tenue au fluage. [4]

1. 5- Diagramme d'équilibre fer – carbone :

Le diagramme fer-carbone est indispensable pour étudier toutes les alliages binaires fer-carbone tel que les aciers et les fontes, ou plutôt ces diagrammes permettent la prévision ou la compréhension de la plupart des structures et de toutes les transformations, sauf celles associées aux traitements thermiques qui relèvent d'autres équilibres.

Les diagrammes fer-carbone sont intéressants en raison, à la fois, du comportement du fer pur et du comportement du carbone qui peut se combiner au fer de diverses manières.

Le système binaire fer-carbone peut subir deux types d'évolution selon que la phase riche en carbone qui se forme est la cémentite (Fe_3C) ou le graphite (C_{gt}). [4].

On s'intéresse à l'étude du diagramme d'équilibre Fe_3C (métastable), parce que dans les conditions courantes de fabrication des aciers, on observe un quasi-équilibre avec une phase intermédiaire appelée cémentite. [1] Les phases de fer α , γ et δ forment avec le

carbone dans l'état solide des solutions interstitielles. La variation de la solubilité du carbone dans chaque phase avec la température est illustrée dans la figure (1) [2].

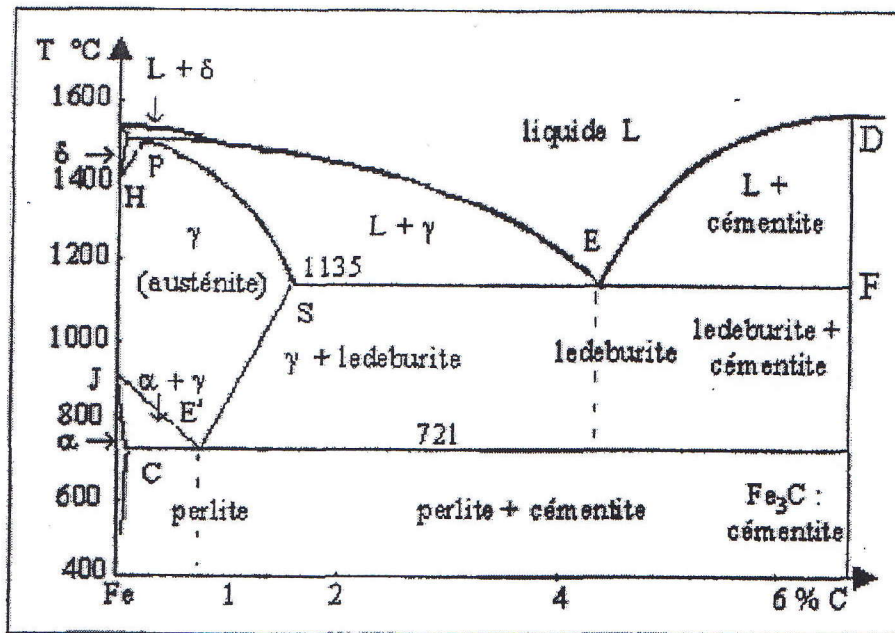


Figure 1: Diagramme d'équilibre Fe-Fe₃C.

Chapitre 2

Généralités sur les carbures des métaux de transition

Chapitre 2 :

Généralités sur les carbures des métaux de transition :

2. 1- Introduction :

Les carbures et les nitrures de métaux de transition sont fréquemment les plus utilisés grâce à leurs propriétés réfractaires exceptionnelles et leurs remarquables propriétés mécaniques (dureté, extrême).

Divers procédés, tel que les dépôts physiques et chimiques en phase vapeur (PVD et CVD), permettent de produire ces revêtements sous forme de couches minces ou multicouches. [5]

Les films de carbures et nitrures améliorent considérablement les caractéristiques des zones superficielles des matériaux par l'augmentation de la dureté, la réduction des frottements des pièces en contact, la protection contre la corrosion. [6]

2. 2- Définition du carbure :

les carbures sont des combinaisons de carbone avec un autre élément au plus, du système périodique, qui peut être aussi un métal de I_A, II_A, III_A et peut être aussi un métal de transition du groupe IV_A, V_A, VI_A. Les carbures sont généralement covalents, très durs et réfractaires. [2]

2. 3- La structure cristalline :

La plupart des carbures de métaux de transition sont des composants interstitiels où les atomes du carbone s'incorporent dans les réseaux du métal de transition. La géométrie des sites interstitiels et la liaison entre le carbone et le métal sont des caractéristiques nécessaires pour déterminer la structure cristalline des carbures.

La structure des carbures des métaux de transition se détermine selon la règle de « Hagg » [7] qui nous montre que :

Pour les composés de métal de transition (carbures, nitrures, borures ...) si le rapport $r = \frac{r_x}{r_m}$ (r_x est le rayon de l'atome non métallique et r_m est le rayon de l'atome métallique) est

inférieur à 0,59, la structure sera simple de type B1 (NaCl) ou hexagonale, si r est supérieur à 0,59, la structure sera complexe avec une maille élémentaire géante. Les composés du 1^{er} type (ou la structure est simple) sont interstitiels parce que pour les atomes du non métal (le carbone pour les carbures par exemple) s'incorporent dans les sites interstitiels : octaédrique ou dans le centre du prisme trigonal.

Par contre dans le 2^{eme} type (ou la structure complexe), le réseau de métal subit des distorsions lorsque le carbone s'incorpore.

Tableau 2: rapport u rayon de l 'atome de carbone au rayon atomique du métal

Ti (0.526)	V (0.576)	Cr (0.609)
Zr (0.483)	Nb (0.530)	Mo (0.556)
Hf (0.486)	Ta (0.529)	W (0.553)

Dont la structure cristalline du carbure ne dépend pas que de la relation de taille mais dépend aussi d'effet de stabilité de l'interstitiel .La théorie de « Engl-Brewer » que dépend de la densité des électrons de valence, peut détermine la structure cristalline de carbures.

Généralement, on distingue trois genres de structure de carbures des métaux de transition figure (2), selon le type de réseau de métal :

- 1) La structure B1 (NaCl) où les sites interstitiels octaédriques de l'élément métallique, de type (Fcc), sont totalement occupés par les atomes de carbone. Elle présente la structure des mono carbures stœchiométriques des groupes IV et V par exemple TiC, ZrC, HfC, VC, NbC et TaC.
- 2) La structure L'_3 , ou les atomes de carbone occupent la moitié sites interstitiels octaédriques du sous réseau de l'élément métallique, de type hexagonal compact (Hcp) existe dans les composés stœchiométriques de type M_2C , V_2C , TaC, M_2C et W_2C .
- 3) La structure WC, où les atomes de carbone occupent les sites interstitiels du centre d'un prisme trigonal du sous réseau de l'élément métallique, est hexagonale simple.

2. 4- Les types des carbures des métaux de transition :

Les carbures des métaux de transition sont groupés selon la position de métal de transition dans le système périodique. Lorsque l'atome de carbone s'insère dans les réseaux la structure de métal varie. [2]

Tableau 3: les groupes des carbures des métaux de transition

IV	V	VI
TiC	VC, V ₂ C,	Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₆ , Cr ₂₃ C ₆
ZrC	NbC, Nb ₂ C,	Mo ₂ C, Mo ₃ C ₂ , MoC _{1-x}
HfC	Ta ₂ C, TC	W ₂ C, W ₃ C ₂ , WC

2. 4. 1- Les carbures du groupe IV :

Ce groupe contient les carbures de titane, zirconium et hafnium, ont la structure B1 (NaCl), il sont utilisés comme revêtements d'outils de coupe pour améliorer leur propriétés superficielles.[2]

Les carbures de TiC déposé par CVD ou PVD sont plus étudiés .leur application comme revêtement déposé par CVD est en 1950[8], mais il n'a été appliqué dans le domaine de protection contre l'usure qu'en 1960[9,10]

2. 4. 2 - Les carbures du groupe V :

Ce groupe contient des monocarbures de vanadium, niobium et tantale et de composés stœchiométriques TaC, VC, et NbC, ce groupe admet des propriétés similaires à celles du groupe IV. Malgré qu'ils ont des propriétés similaires à ceux des carbures de group IV, les carbures VC, NbC, et TaC utilisés comme revêtement protectives contre l'usure sont moins étudiés. Cependant les filme de NbC sont plus étudiés à cause de leurs haute température de transition à des supraconducteurs. [11]

2. 4. 3- Les carbures du groupe VI :

Ce groupe comprend les carbures suivants : carbures de tungstène, de molybdène et de chrome qui ont des structures simples et complexes .le WC est le carbure qui maintient sa dureté à haute tempe Ces carbures sont appelés composés réfractaires.

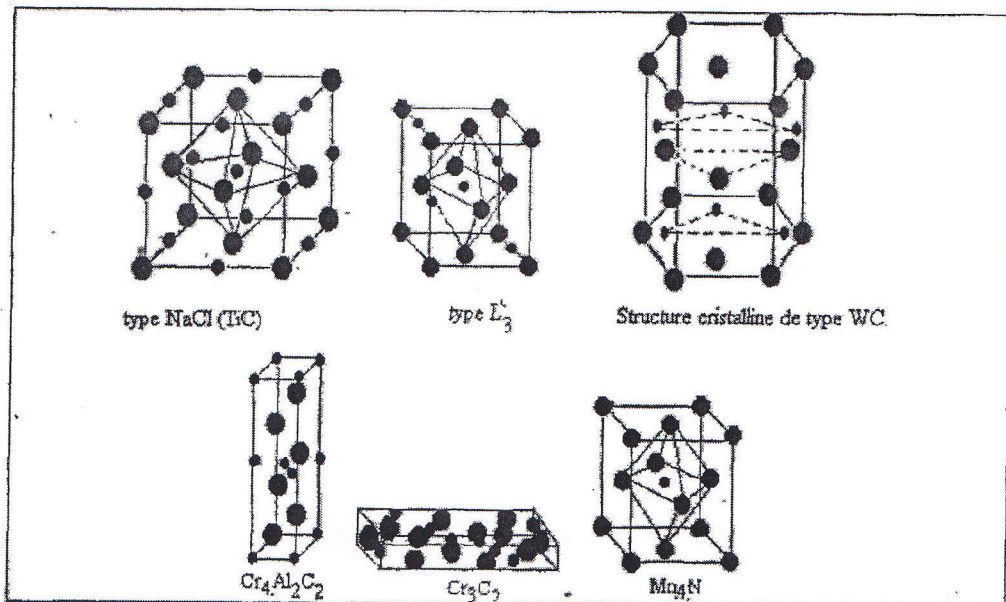


Figure 2: structure cristalline des carbures des métaux de transition

2. 5- Les propriétés des carbures des métaux de transition :

Les carbures de métaux de transition sont caractérisés par un point de fusion élevé, une haute stabilité, une grande dureté et une bonne conductibilité thermique et électrique, en même temps ils sont fragiles et s'oxydent.

2. 5. 1- La dureté :

Ces composés manifestent une extrême résistance à la déformation plastique nommée la dureté elle varie entre 2000 et 4000 Kg/mm², mais ces valeurs de dureté varient en fonction du mode de préparation du carbure (la température de préparation, la pression, la tension, le bombardement ionique de surface, l'épaisseur de coucheetc.), l'écart de stoechiométrie et la technique de mesure utilisée.

Généralement, les métaux les plus durs ont une énergie de cohésion élevée, une courte longueur de liaison et une forte liaison de valence. Les carbures des métaux de transition ayant des liaisons de type ionique, métallique et covalent. La liaison ionique et métallique réduit la dureté intrinsèque du cristal. [12]

2. 5.2- La réfractarité :

Les carbures des métaux de transition des groupes IV et VIII sont caractérisés par la réfractarité, c'est à dire ont un haut point de fusion (la température de décomposition) qui est supérieure à 2000°C, en plus ils ont une résistance appropriée aux déformations

mécaniques à une haute température d'après la théorie de Branski, la réfractarité des métaux dépend de configuration électronique des atomes de ces matériaux. [2]

2. 5.3- L'adhérence :

L'adhérence de revêtement de carbure avec son substrat s'exprime la force nécessaire pour rompre l'interface. L'adhérence dépend de la température. Elle varie avec la rugosité de surface la dureté du substrat et la nature chimique de l'interface. [12]

Le mécanisme exact pour améliorer l'adhérence dépôt –substrat n'est définitivement pas clair à cause de plusieurs paramètres qui ont une influence sur cette propriété. L'adhérence d'une couche est déterminée par l'énergie de ces particules condensées à la surface de son substrat et par la pression de l'enceinte de déposition, R. Halimi, L. Chekour, ont montré que la microdureté et l'adhérence augment avec l'élévation de la température de recuit. [13]

2. 5. 4- Les contraintes résiduelles :

Touts les films élaborés par la méthode PVD présentent des contraintes internes, ces contraintes dites résiduelles de traction ou de compression, elles sont reliées aux déformations élastiques irréversibles qui subsistent même en absence de la sollicitation externe. Elles sont dues à l'élaboration du dépôt lui même, elles sont parfois élevées et atteignent la limite de rupture du matériau. Les contraintes résiduelles mesurées par diffraction des rayons X. [14]

2.5.5- Diagramme de phase Ti-C:

Le titane, qui fait partie des métaux de transition, présente une transformation allotropique à la température 882°C. Au dessous de cette température sa structure est hexagonale compacte, notée α -Ti. Le titane ne forme qu'un seul carbure TiC_x de structure cfc (x représente le rapport des concentrations atomiques du carbure et du titane) qui sétend sur un large domaine de composition avec des écarts à la stoechiométrie pouvant aller de 0.47 à 1. [11]

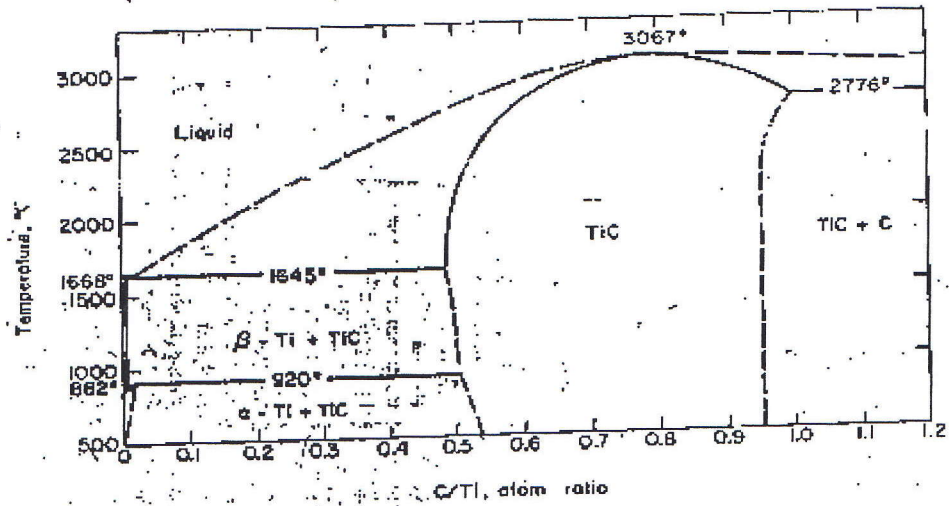


FIG. 1. Phase diagram of the Ti-TiC system.

Figure 3: Diagramme d'équilibre Ti-C.

Tableau 4 : Quelques propriétés importantes des carbures

Group	Point de fusion (°C)	Microdureté (Kg/mm ²)
group V		
Ti	1940	
TiC	3220	2000
Group IV		
V	2170	2900
VC	2970	
Ta	3250	1800
TaC	4070	
Group VI		
Cr	3130	
Cr ₃ C ₂	2070	1400
Mo	2890	
Mo ₂ C	2770	1100
W	3670	
WC		2200

Chapitre 3

Diffusion à l'état solide

&

Traitements superficiels des

aciers

Chapitre 3 :

3-1-Diffusion à l'état solide:

3. 1-1- Introduction :

La diffusion est un déplacement aléatoire d'atomes ou d'ions dans le réseau cristallin provoqué par l'agitation thermique dont la longueur, au moins égale à une distance interatomique, peut être relativement grande par rapport à cette distance. La diffusion joue un rôle fondamental dans toutes les étapes de la préparation et de la transformation des métaux, qu'il y ait changement de phase ou non. C'est ainsi qu'elle intervient dans toutes les traitements thermiques. [4]

3.1- 2- Les divers modes de diffusion :

On peut envisager plusieurs modes de diffusion :

- Diffusion en volume qui se fait à travers le cristal;
- Diffusion intergranulaire, le long de joints et sous joint de grains;
- Diffusion dans les dislocations;
- Diffusion à la surface de l'échantillon; [4]

3. 1-3- Mécanismes de la diffusion :

Les mouvements des atomes se produisent grâce aux agitations thermiques dont l'amplitude augmente avec la température. Plusieurs mécanismes de déplacement peuvent être imaginés [3] :

1- Echange direct :

Ce mécanisme apparemment le plus simple est en fait très improbable, sinon impossible dans une structure compacte ; ce qui est le cas de la plupart des métaux. En effet, la position intermédiaire au cours de cet échange de site engendrerait des forces de répulsion considérables ce qui requerrait un apport d'énergie énorme, évalué une dizaine d'eV dans le cuivre.

2- Echange cyclique :

Pour pallier cette difficulté ; on a imaginé un mouvement coordonné de plusieurs atomes, qui met à profit les forces de répulsion : chaque atome semble pousser son voisin,

suivant une sorte de permutation circulaire, ce mécanisme apparemment le plus simple est en fait très improbable.

3- Mécanisme lacunaire :

Si un site du réseau est vacant, l'un des atomes proches voisins peut sauter sur ce site, faisant apparaître une lacune au site qu'il vient de quitter le nombre de lacunes est bien conservé. C'est le mécanisme le plus fréquent, du moins dans les métaux.

4- Mécanisme interstitiel :

L'atome saut de site interstitiel en site interstitiel voisin. C'est évidemment le cas des atomes en solution solide d'insertion, H, C, et N dans le fer par exemple, mais ce ne peut être le cas de l'auto-diffusion ou de la diffusion de substitutionnels dans les métaux compacts, la probabilité de présence d'auto-interstitiels y étant négligeable. [15]

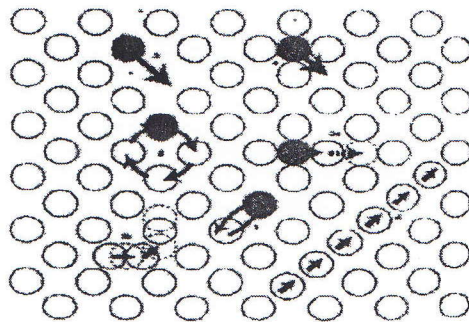


Figure 4: les mécanismes de la diffusion.

3-2-Traitements superficiels des aciers :

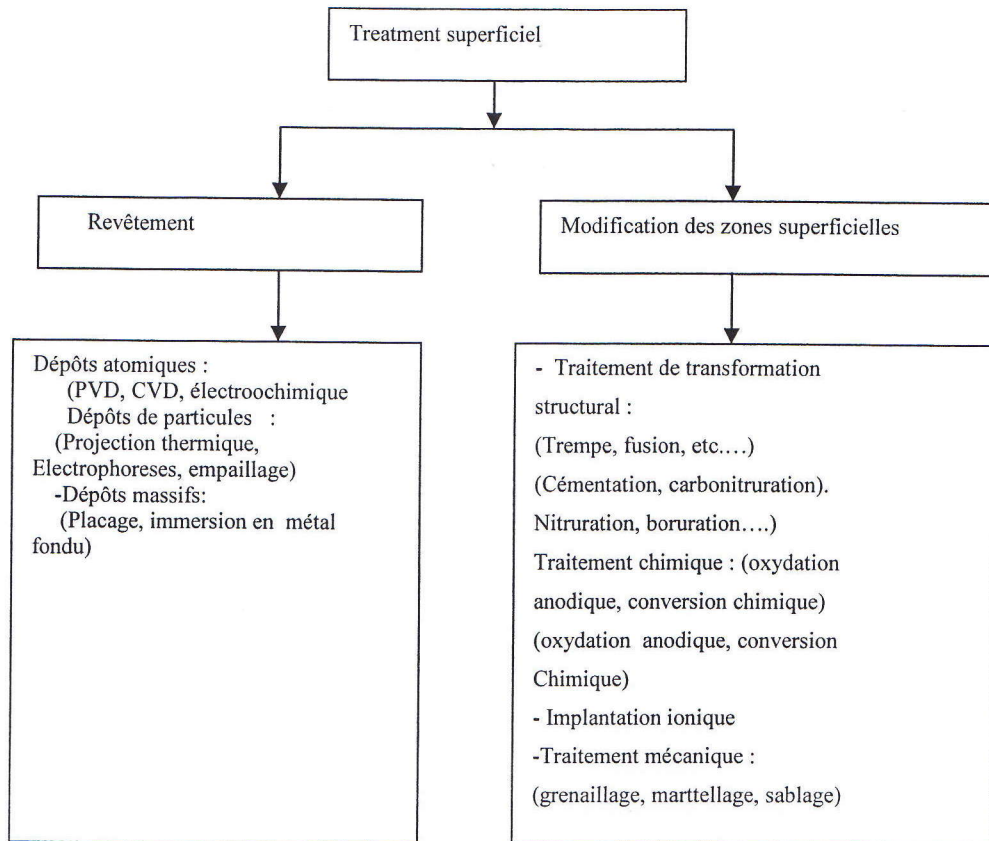
3.2- 1- Introduction :

Le développement des traitements et revêtements de surface est un domaine prioritaire dans la mise en œuvre des matériaux. Avec pour, objectifs l'amélioration de la résistance à la corrosion simple ou sous contrainte, de la résistance à l'usure, de la résistance à la fatigue ou encore de l'aspect esthétique.[4]

Les zones superficielles d'un composant sont directement exposées à l'agression extérieure. Pour améliorer les propriétés superficielles les procédés de traitement de surface se divisent en :

- Traitement de modification des zones superficielles;
- Traitement par déposition d'un revêtement sur la surface, obtenu par diffusion d'éléments d'alliages;
- Traitement par un double traitement, chimique par diffusion ensuite thermique par trempe et revêtement;

On résume les procédés principaux de ces traitement comme suite :



3.2-2- Revêtements superficiels :

Une catégorie de procédés de traitement de surface, se consiste à déposer une couche d'un matériau exogène ne réagissant pas ou peu avec le substrat et jouant le rôle d'un revêtement.

Un procédé de revêtement comporte trois étapes :

- Production ou synthèse de l'espèce à déposer;
- Transport de l'espèce à déposer vers le substrat;
- Dépôt sur le substrat et croissance de la couche;

On peut classer les divers revêtements à partir de la nature physique des espèces déposées :

*Dépôt d'atomes, de molécules ou d'ions, Dans cette catégorie entrent les procédés de base suivants :

- Dépôts physique en phase vapeur ou PVD.
- Dépôts chimique en phase vapeur ou CVD.
- Dépôts électrochimiques.

* Dépôt des particules solides ou liquides, Dans cette catégorie entrent toutes les versions des procédés de dépôts par projection thermique auxquels on peut ajouter le placage et le rechargement par soudure.

A- Dépôts physique en phase vapeur ou PVD :

- Techniques des dépôts :

Les espèces à déposer sont obtenues par :

- Evaporation thermique sous vide d'une substance solide dont la vapeur se condense sur le substrat. (figure 5)

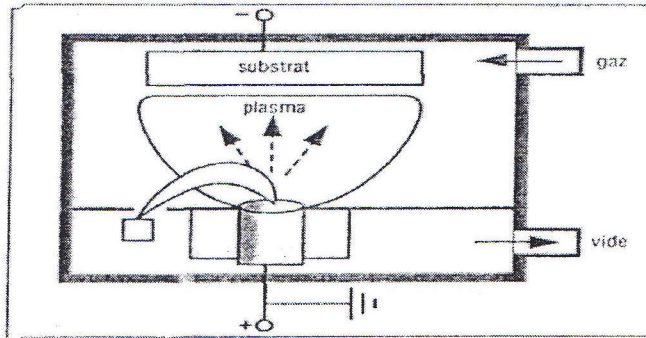


Figure 5 : Evaporation thermique sous vide

- Pulvérisation cathodique sous vide du matériau de la source bombardée par les ions positifs d'un plasma de gaz rare comme l'argon : les atomes arrachés de la source se condensent ensuite sur le substrat. (figure 6)

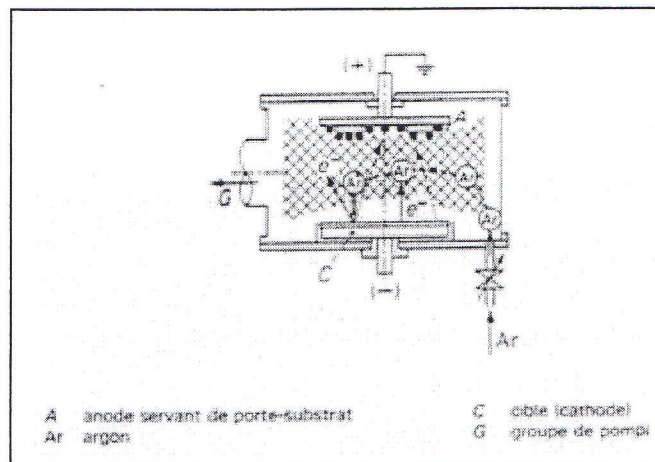


Figure 6 : Pulvérisation cathodique sous vide

- Dépôt ionique : l'espèce à déposer est obtenue par évaporation thermique sous vide et se condense sur le substrat dans un plasma de

gaz rare (Ar). Ce qui améliore les qualités du dépôt comme l'adhérence (figure 7)

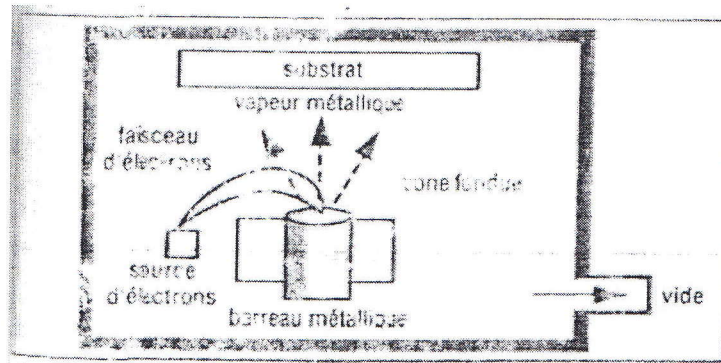
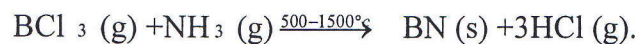
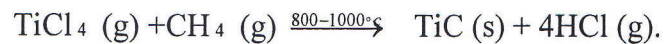


Figure 7 : Dépôt ionique

B- Dépôts chimique en phase vapeur ou CVD :

La substance à déposer se forme directement sur la surface du substrat ou à son voisinage immédiat par réaction entre deux ou plusieurs espèces gazeuses introduites dans le réacteur.

Le substrat doit être maintenu à température élevée pour activer thermiquement la réaction. Par exemple les réactions suivantes permettent de déposer du carbure de titane et du nitrure de bore.



La nécessité de maintenir le substrat à température élevée constitue un net désavantage des procédés CVD, sous leur forme classique, par rapport aux techniques PVD. Si le substrat est un cermet comme WC-Co, il peut supporter des températures élevées sans dégradation de ses propriétés. Si le substrat est un acier à outils, il subit une dégradation de ses propriétés et devra être retraité pour restaurer sa dureté et sa ténacité initiales. [3]

C - Revêtement par projection thermique :

Dans ce groupe de procédés des particules finement divisées d'un matériau, métallique ou non, à l'état fondu, sont projetées à grande vitesse par un jet de gaz sur un substrat convenablement préparé.

3.2- 3 - Traitement de modification de zones superficielles :

1- Traitements thermiques :

Les traitements thermiques sont des opérations de chauffage suivi de refroidissement qu'ont pour but de donner à une pièce métallique les propriétés les plus convenables pour son emploi ou sa mise en forme. Ils permettent d'améliorer dans une large mesure les caractéristiques mécaniques d'acier de composition déterminée.

Techniquement, un traitement thermique est défini par la variation de la température du métal en fonction du temps.

D'une façon générale un traitement thermique ne modifie pas la composition chimique de l'alliage. Mais il peut apporter des modifications relatives aux trois points de vue suivants :

- Constitution.
- Structure.
- Etat mécanique.

2 - Traitement de transformation structurale :

Pour améliorer les caractéristiques superficielles d'un acier contre l'usure, par l'augmentation de la dureté et contre la fatigue et la corrosion, par la génération des contraintes résiduelles de compression, il faut que la couche superficielle subi un traitement thermique conduisant à la formation d'une phase dure par transformation martensitique ou par précipitation :

- Traitement de durcissement superficiel par trempe.
- Traitement de durcissement superficiel par trempe après cémentation par le carbone.
- Cémentation gazeuse à pression atmosphérique.
- Traitement thermique après cémentation. [2]
-

3- Trempe :

La trempe superficielle permet de durcir les surfaces frottantes pour améliorer leur tenue à l'usure superficielle. Elle permet également d'introduire des contraintes superficielles de compression.

- Cycle thermique : le cycle thermique comporte trois phases successives :

- 1- Chauffage à une température θ_t (dit température de trempe) correspondant à un état austénitique et suffisamment prolongée pour que l'homogénéité thermique soit réalisée jusqu' au cœur de pièces.
- 2- Maintien à cette température θ_t de façon à réaliser plus ou moins complètement la mise en solution des carbures dans le fer γ et l'homogénéisation de l'austénite.
- 3- Refroidissement par immersion dans un milieu convenable suffisamment rapide pour éviter la transformation correspondant à la constitution prévue par le diagramme d'équilibre. [3]

4- Revenu :

L'acier trempé est souvent plus dur, et généralement trop fragile pour pouvoir être mis en service aussi la trempe est elle habituellement suivie d'un revenu qui consiste en chauffage au-dessous de AC1 avec maintien de durée suffisante ; suivi d'un refroidissement relativement rapide.

5 - Recuit :

➤ Cycle thermique : le cycle thermique comporte trois phases successives :

- 1- Un chauffage jusqu'à une température dite température de recuit,
- 2- Un maintien isotherme à cette température, de durée variable, ou des oscillations autour de cette température.
- 3- Un refroidissement généralement lent ; le refroidissement doit être moins rapide que le refroidissement critique de recuit, il s'opère généralement à l'air lorsque ce traitement n'entraîne pas la trempe de l'acier ; sinon on utilise un milieu assurant une vitesse de refroidissement plus faible (fours, cendres...). [3]

6- Traitements thermochimiques :

6.1 -Cémentation :

La cémentation est une opération de durcissement superficiel par accroissement de la teneur en carbone suivie de trempe. [4] on introduit du carbone par diffusion, sur une épaisseur qui sont ensuite trempées .ce traitement leur confère une dureté superficielle supérieur a 60 HRC.

Les pièces cémentées trempées ont un bonne résistance à l'usure en frottement et en roulement, une bonne tenue aux chocs et un bon comportement en fatigue. [5]

Ce traitement s'applique aux aciers à basse teneur en carbone ($0.05\% < C < 0.25$) non alliés ou faiblement alliés. [3]

6. 2- Carbonitruration :

La carbonitruration est un procédé de durcissement superficiel des pièces en acier que l'on chauffe dans une atmosphère gazeuse ($CO+N_2+C_3H_8$), permettant au métal d'absorber simultanément du carbone et de l'azote, ce traitement est suivi d'une trempe. Ce procédé est donc compromis la cémentation et la nitruration le rôle de l'azote est surtout d'abaisser le point de transformation AC_3 . [4]

6. 3- Nitruration :

La nitruration est un traitement thermochimique permettant d'enrichir superficiellement les alliages ferreux en azote atomique. On forme alors des nitrures par combinaison des atomes d'azote avec les atomes de fer ainsi qu'avec les éléments d'addition des aciers (Cr, Al, Ti, V, Mo). La pénétration de l'azote dans les aciers au carbone est plus rapide que celle du carbone à la température $550^\circ C$, [13] l'addition de chrome et d'aluminium dans l'acier permet la création de nitrure d'aluminium et de chrome qui augmentent effectivement la dureté des pièces nitrurées. La nitruration n'est suivie d'aucun traitement thermique ce qui permet d'éviter toute oxydation du métal et toute déformation des pièces. [4]

Chapitre 4

Elaboration des échantillons et **les méthodes expérimentales**

Chapitre 4:

Elaboration des échantillons et les méthodes expérimentales:

4.1- Introduction :

Dans notre travail les principaux métaux utilisés sont : l'acier 100C6 contenant (1%) de carbone, la composition chimique de cette substrat est données dans le tableau suivant:

Tableau 5: Composition chimique des substrates utilisés

Nuance	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr
100C6	1	0.1-0.35	0.25-0.4	<0.025	0.00	1.3

En utilisant comme revêtement le titane de haute pureté (99.99%) qui est un métal de transition dur.

4.2- Elaboration des échantillons

4.2.1-Préparation des substrats

Les substrats utilisés sont préparés selon les étapes suivantes :

- 1- Tronçonnage : avec une tronçonneuse électrique munie d'un système de refroidissement (par eau), afin d'éviter les changements structurales des nuance à cause de l'échauffement et conserver l'état initiale, on a préparé des petits échantillons sous forme de disque de 1cm en diamètre et 1 mm d'épaisseur.
- 2- Polissage mécanique : polissage primaire avec une série de papiers abrasifs à base de carbure de Si : 100, 240, 500, 800, 1000. Puis un polissage de finition avec l'alumine à différentes étapes, 3h, 12h, 24h, 48h, qui permet l'élimination des fines rayures du polissage primaire, cette opération permet d'obtenir une surface lisse des substrats.

- 3- Nettoyage chimique : après le polissage mécanique et pour éliminer les traces de cette étape, on a effectué un nettoyage chimique qui comprend les étapes suivantes :
 - a- Rinçage à l'eau courante, puis à l'eau distillée, suivi de séchage à l'air chaud.
 - b- Dégraissage par le trichloréthylène dans un bain ultrason pendant 10 minutes pour enlever les huiles ou les graisses provenant des opérations précédentes tels que le tronçonnage, le polissage,..
 - c- Dégraissage des échantillons à l'acétone dans un bain ultrason pendant 10 minutes, pour enlever les traces de trichloréthylène.
 - d- Nettoyage au méthanol dans l'ultrason pendant 10 minutes.
- 4- Nettoyage ionique : afin d'enlever les traces des opérations de nettoyage précédent et les couches de contamination, une partie des substrats a subi un nettoyage ionique par bombardement ionique d' Ar^+ , dans l'enceinte de déposition juste avant l'opération de dépôt pendant 4 minutes.

4.2.2- Les paramètres de déposition :

Les paramètres de déposition, tel que la vitesse de déposition, la pression, et le bombardement ionique, peuvent entraîner des changements considérables dans la microstructure, spécialement les grandes vitesses et les hautes pressions peuvent donner des structures ouvertes avec faibles joints des grains, résultant des faibles duretés dans les composés réfractaires. L'argument le plus communément utilisé pour expliquer l'accroissement de la dureté avec la température de substrat pour les composés réfractaires qui possèdent généralement un incomplète homogénéité structurale et une certaine déviation de la stœchiométrie, est la réduction de défauts de structure [14].

4.2.3- Déposition de la couche mince :

On a préparé des couches minces de titane de pureté 99.99%, avec les substrats de nuance et 100C6 par la méthode de pulvérisation cathodique. Dans notre travail nous proposons d'étudier l'influence d'énergie des particules condensées sur la surface et la pression de l'enceinte de déposition (Les conditions de création d'un plasma) sur l'adhérence et qualité des couches minces déposées. Pour cela nous avons préparé deux séries des échantillons. Les conditions de préparation sont montrées dans le tableau (6):

Tableau 6: la condition préparation

Conditions	Pression d'Argon (mbr)	Tension (V)	Intensité (A)	Vide (mbr)	Température de substrat (C°)	Temps de dépôt (min)
100C6/Ti (Série 1)	5×10^{-3}	300	1	10-6	200	30
100C6/Ti (Série 2)	3.5×10^{-3}	200	1	10-6	200	30

4.2.4- Mesure de l'épaisseur de la couche mince:

On peut distinguer deux méthodes de mesure [15], méthode de mesure d'épaisseur hors enceinte telle que les méthodes optiques, électroniques, gravimétriques, mécaniques, les méthodes utilisant un rayonnement. La deuxième concerne les méthodes in-situ tels que les moniteurs optiques et les moniteurs à quartz piézo-électrique. La méthode de palpeur mécanique nécessite une marche dans le film déposé et le substrat, soit en masquant une partie du substrat soit en enlevant une partie de la couche après dépôt, et généralement on utilise un témoin placé à côté du substrat de façon de ne pas détériorer le film. La marche est déplacée en translation devant un palpeur qui amplifie sa dénivellation. La différence de déplacement vertical est convertie en signal électrique par un transducteur, qui sera amplifiée. On a utilisé la méthode de palpeur mécanique, l'épaisseur moyenne mesurée de cinq mesures est de l'ordre de $0.6 \mu\text{m}$ figure (8).

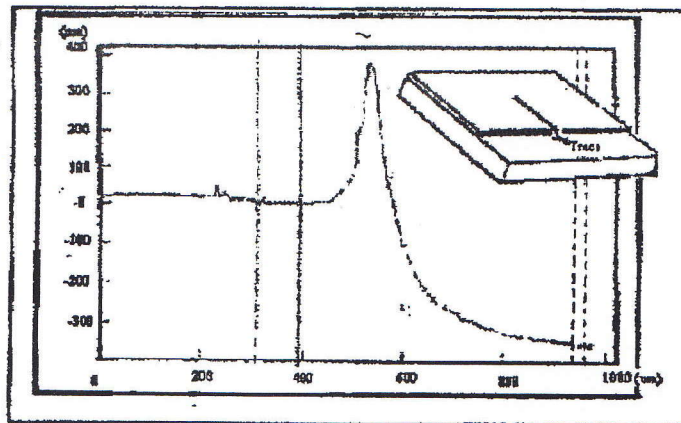


Figure8: la trace obtenue avec le talystep

4.2.5- Traitements thermiques:

Pour activer la réaction entre les couches minces de titane déposées et les substrats, nous avons effectué des recuits dans l'intervalle de température 200 à 1000°C pendant une heure. Nous avons aussi effectué les mêmes traitements thermiques sur les substrats non revêtus pour pouvoir faire la comparaison entre les deux d'états des échantillons. Le traitement est réalisé sous vide (10^{-5} mb) dans un tube en quartz pour minimiser l'effet d'oxydation.

4.3- Les méthodes expérimentales:

4.3.1- Pulvérisation cathodique :

La pulvérisation cathodique est une technique de dépôt sous vide basée sur l'ionisation d'un gaz (le plasma) sous faible pression [10^{-1} à 10^{+2} Pa]. On l'utilise pour former des couches métalliques très minces. Le principe de pulvérisation cathodique se base sur les trois étapes suivantes :

- 1- Vaporisation de l'espèce à déposer.
- 2- Transfert de cette vapeur sous vide ou à travers un gaz éventuellement réactif de la source au substrat.
- 3- Condensation de la vapeur sur le substrat.

Les systèmes de pulvérisation sont très utilisés dans le milieu industriel. Ils sont plus simples à mettre en œuvre que les procédés CVD. Par contre, il est difficile de pulvériser les matériaux très volatils ou encore les solides organiques et les polymériques à cause de l'augmentations de température de la cible [16]. Les différents types de pulvérisation cathodique sont :

- ❖ la pulvérisation diode a tension continue (D.C).
- ❖ la pulvérisation cathodique radiofréquence.
- ❖ la pulvérisation réactive.
- ❖ la pulvérisation cathodique magnétron.

4.3.1.1 - Pulvérisation cathodique magnétron :

Le principe de Pulvérisation cathodique en courant continu peut être décrit brièvement comme suit : un cible, à partir de la quelle un film sera synthétisé, est placée dans une enceinte à vide, où un substrat est fixé sur le porte échantillon qui fait face à la cible et un gaz généralement de l'argon est introduit dans l'enceint. Quand une différence de potentiel suffisante est appliquée entre la cible et le substrat, les électrons libres présents dans l'enceinte sont accélérés et ionisent par collisions les molécules rencontrées. Ces ions positifs sont attirés par la cathode (cible) où ils expulsent des atomes et des électrons qui sont accélérées à leur tour et produisent de nouvelles ionisations. Si la pression répond aux conditions de déclenchement du plasma (1-10 Pa), le phénomène s'amplifie jusqu' à un état d'équilibre dans lequel les neutralisations compensent les ionisation. Durant la décharge les ions positifs issus du gaz ionisé éjectent les atomes de la cible qui vont migrer dans toutes les directions de l'enceinte à vide jusqu'à ce qu'ils rencontrent une surface où ils peuvent s'y condenser. Si on équipe la cathode avec des aimants permanents qui créent un champ magnétique parallèle à la surface de la cathode, figure 9 on peut augmente la vitesse de dépôt d'un facteur 50 [16]. Etant donné la présence du champ magnétique parallèle a la surface de cathode, les électrons émis par le bombardement ionique de la cathode ne peuvent pas s'échapper vers l'anode mais sont piégés dans un mouvement aléatoire autour des lignes de champ magnétique, ce mouvement entraîne un allongement de la trajectoire des électrons et augmente la probabilité d'un collision ionisante. La densité ionique augmente donc près de la cathode, ce qui augmente le nombre des ions attirés vers la cathode et l'ordre de 0.1 Pa. Le champ magnétique des aimants permanents (alliage Al-Ni-Co) utilisés dans un magnétron sont généralement compris entre 200 et 500 gauss [16]. Pour éviter que ces aimants s'échauffent au dessus de leur température de curie pendant la décharge, la cathode est refroidie par une circulation d'eau.

Le principal désavantage d'une cathode magnétron est lié à l'érosion non uniforme de la cathode (l'érosion est plus importante dans la région où le champ magnétique est parallèle à la surface de cathode [18]).

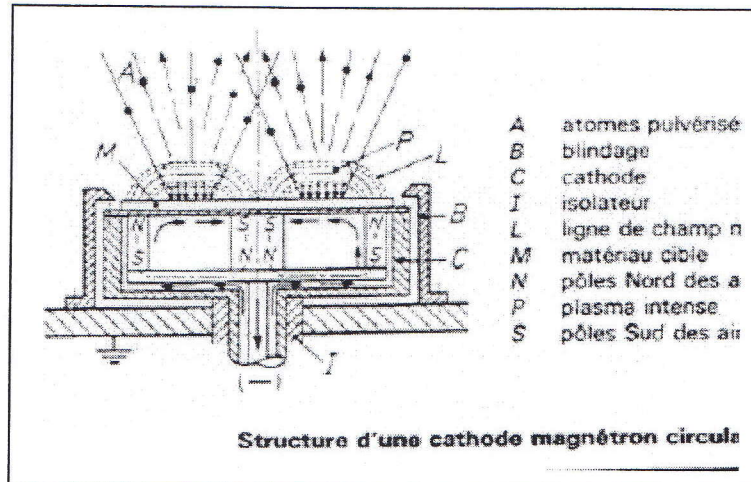


Figure 9 : Structure d'une cathode magnétron circulaire

4.3.2 - Le microscope électronique à balayage :

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyse ; pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en biologie, chimie, métallurgie, médecine et géologie.

4.3.2.1- Le Principe du microscope électronique à balayage :

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme des images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié.

Il est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire.

La source d'électrons est un filament de tungstène parcouru par un courant de chauffage. Le wehnelt, plaque percée d'un orifice est portée à une tension positive de

quelques centaines de Volts, est placée à proximité de la pointe du filament. L'accélération des électrons est réalisée par une deuxième plaque percée également d'un orifice, et portée à un potentiel ajustable. Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électromagnétiques. Des bobines déflectrices en x et en y permettent de déplacer le pinceau électronique à la surface de l'échantillon.

4.3.2.2- Interaction faisceau électronique-matière :

Le faisceau électronique pénètre ponctuellement dans l'échantillon et y diffuse dans un volume qui dépend de la densité de la matrice ainsi que de l'énergie des électrons incidents, donc de la tension d'accélération du microscope. L'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon produit l'émission d'électrons d'énergies différentes, de rayons x et de luminescence (figure 10).

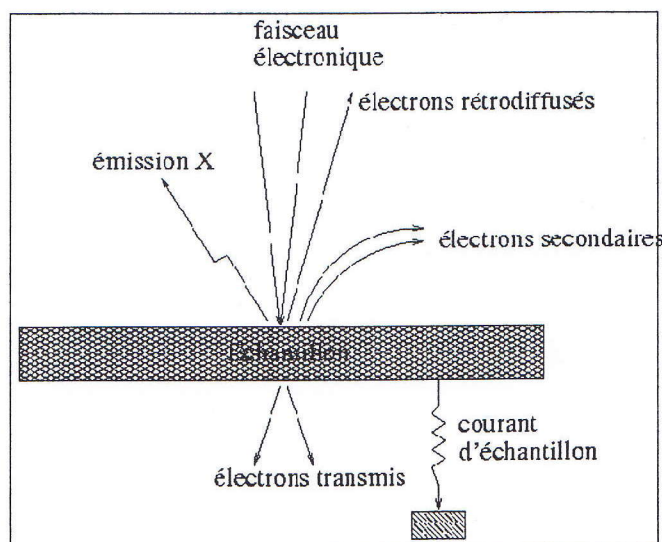


Figure10 : Interaction entre le faisceau électronique et l'échantillon

4.3.2.3- Electrons secondaires :

Un électron incident éjecte un électron d'un atome de l'échantillon. Ces électrons secondaires ont une faible énergie cinétique et pour qu'ils ressortent du solide, il faut qu'ils soient émis près de la surface de l'échantillon. De ce fait, ils sont très sensibles à la topographie de l'échantillon. Les électrons secondaires sont détectés à l'aide d'un détecteur formé d'un scintillateur (qui absorbe les électrons et restitue une partie de leur énergie sous forme de photons) associé à un photomultiplicateur qui convertit ensuite les photons en

électrons par effet photoélectrique. Le détecteur possède une grille métallique portée à un potentiel positif qui accroît l'attraction des électrons secondaires.

4.3.2. 4- Electrons rétrodiffusés :

L'électron incident qui passe au voisinage d'un noyau atomique subit une très forte attraction. L'électron rétrodiffusé est réémis avec une énergie identique (choc élastique) ou légèrement inférieure à angle d'incidence. Plus l'échantillon est riche en éléments lourds, plus le pourcentage d'électrons rétrodiffusés est élevé. Les détecteurs d'électrons rétrodiffusés sont constitués par des semi-conducteurs.

4.3.2.5- Rayons x :

Lorsqu'un électron incident éjecte un électron d'une couche interne d'un atome, celui-ci devient excité. L'atome revient à son état fondamental par des transitions électroniques, libérant l'énergie correspondante notamment sous forme de rayons x. L'ensemble de ces transitions définit un spectre discret de raies x, dont les longueurs d'onde et les énergies sont caractéristiques de l'élément excité. Le parcours moyen d'un rayon x dans l'échantillon est beaucoup plus élevé que celui d'un électron. Le volume de réémission des rayons x est donc plus important que celui des électrons secondaires ou rétrodiffusés.

La détection des rayons x se fait en fonction des longueurs d'onde (spectrométrie à dispersion de longueur d'onde, WDS) ou en fonction de l'énergie (spectrométrie à dispersion, EDS) des rayons x. Les détecteurs de type EDS sont des semi-conducteurs (Silicium dopé au Lithium).

4.3.3- Les principales composantes du MEB :

- 1- Le canon à électrons servant à produire et à cheminer les électrons primaires jusqu'à l'échantillon.
- 2- Les détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon et produit par le bombardement du faisceau primaire.
- 3- Les écrans cathodiques et la console permettant de visualiser et d'ajuster les paramètres optiques afin d'obtenir des images de qualité provenant des signaux de l'échantillon. [5]

Grâce à un programme spécial dans l'ordinateur lié au microscope électronique à balayage, on peut évaluer les concentrations des différents éléments présents dans le volume analysé par calcul de correction ZAF figure (11), [4].

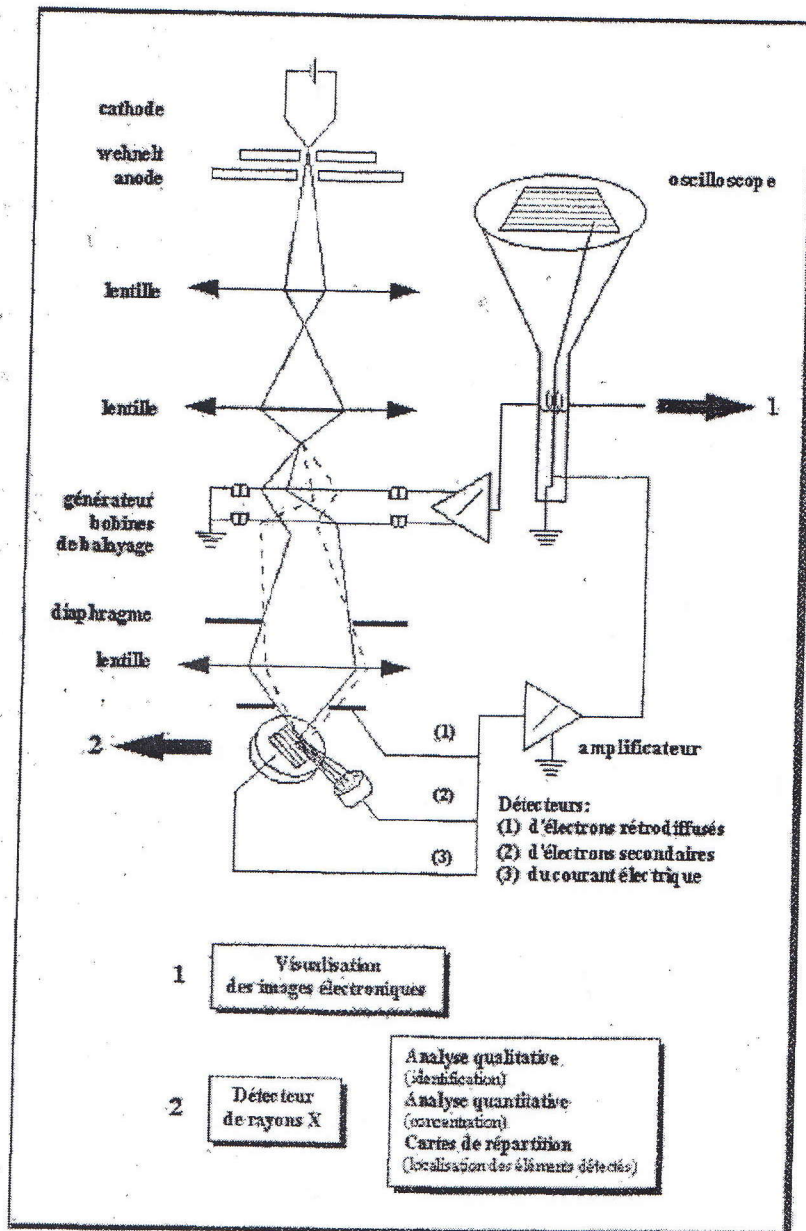


Figure 11: schème du microscope électronique à balayage.

4.3.4- Microanalyse X:

L'interaction du faisceau d'électrons du MEB avec la cible crée, entre autres, des rayons X. La détection de ce rayonnement permet l'analyse qualitative et quantitative des spécimens. Pour recueillir les rayons X l'échantillon lors de l'impact du faisceau primaire, un détecteur à dispersion en énergie (en anglais: Energy Dispersion Spectrometry ou EDS) est relié au microscope électronique à balayage mis en œuvre.

Le spectre des rayons X est constitué de deux parties : les raies caractéristiques des niveaux profonds des atomes excités par les électrons primaires et le fond continu composé du rayonnement de freinage et de fluorescence. Le rayonnement correspondant au fond continu n'a pas d'utilité pratique. Seules les raies caractéristiques donnent des renseignements sur la nature des éléments constituant le corps analysé. [5]

La concentration des éléments, existant dans le volume excité peut être déterminée. Pour cela on choisit une longueur d'onde correspondant à un élément donné on mesure l'intensité correspondante transmise par le détecteur. La concentration est donnée par la relation suivante:

$$C_e = F \cdot C_t \frac{I_e - I_{BF}}{I_t - I_{BF}}$$

I_t, I_e : sont les intensités de RX mesurées sur le témoin et l'échantillon respectivement.

I_{BF} : l'intensité de bruit de fond.

C_t : la concentration d'élément considéré, dans le témoin.

C_e : la concentration d'élément considéré, dans l'échantillon.

F : un facteur de correction utilisé pour éviter l'effet de matrice.

Ce facteur dépend du numéro atomique (Z), de l'effet d'absorption (A) et de l'effet de fluorescence (F). Ces corrections (ZAF) sont maintenant bien connues et des programmes de correction existent.

4.3.5- Diffraction des rayons x :

Dans la technique de la diffraction des rayons x, on tentera d'identifier les éléments qui nous sont inconnus et nous déterminerons également les indices de Miller et les phases les plus probables.

4.3.5.1- Théorie de la de diffraction des rayons x par cristaux :

Quand un faisceau de rayon x tombe sur la matière, une partie de l'énergie est transmise, une partie est absorbée et ce qui nous intéresse ici, une partie est diffusée, c'est à dire que un rayonnement de même longueur d'onde que le rayonnement incident est émis dans des directions différentes de celles du faisceau primaire.

Supposons d'abord un électron isolé baignant dans un faisceau de rayons monochromatiques et parallèles, d'intensité I_0 par cm^2 de section. L'intensité diffusée à la distance r de l'électron diffuseur est sous l'angle 2θ est donnée par la formule de THOMSON :

$$I_e = 7.94.10^{-26} \cdot \frac{I_0}{r^2} \left(\frac{1 + \cos 2\theta}{2} \right)$$

Si l'on remplace l'électron par un atome isolé, l'intensité devient : $I = f^2 \cdot I_e$;

F : fonction de $\sin \theta / \lambda$, s'appelle le facteur de diffusion de l'atome à l'angle nul, il égal au nombre atomique et décroît quand $\sin \theta / \lambda$ croit. [19]

4.3.4.2- Le principe de diffraction des rayons x et la loi de Barge :

Quand un faisceau de rayon x de loguer d'onde λ , frappe sous un angle θ , la surface d'un cristal (qui contient un ensemble de plans (hkl) dont l'interdistance dit d_{hkl}) figure (12)

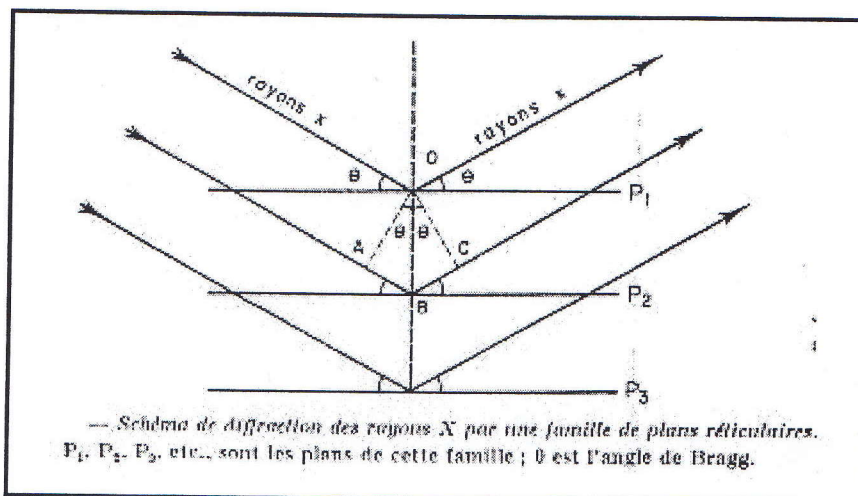


Figure (12) : Diffraction des rayons x par une famille de plans réticulaire.

La diffraction de faisceau des rayon x se réalisé si l'interaction des R_x avec les atomes des plans (hkl) satisfait la loi de Bragge :

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

λ : la longueur d'onde rayonnement incident.

θ : Angle de Bragge.

n : ordre de la diffraction.

La diffraction conduit à la réflexion du faisceau de rayonnement. (Selon des directions distinguées). La méthode très récente qui permet la mesure précise de l'intensité du rayonnement. Dans cette méthode, le faisceau diffracté reçu par le détecteur placé correctement dans le diffractomètre 2θ , (figure 13).

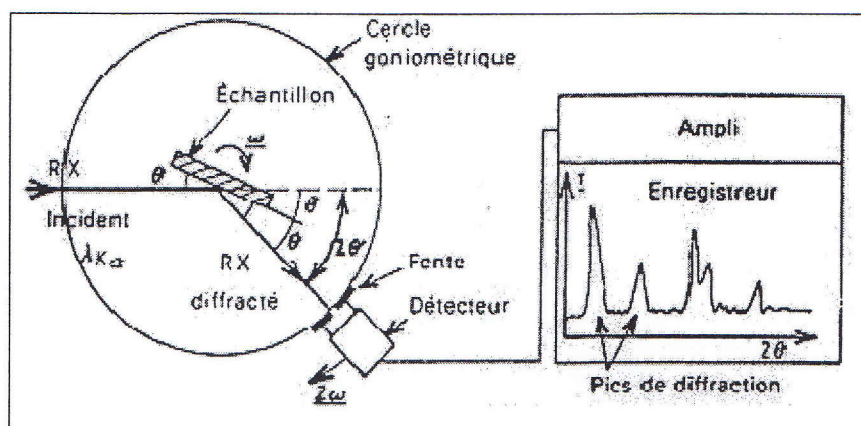


Figure 13 : Schéma d'un diffractomètre à compteur.

Après amplification et intégration le signal du détecteur est enregistré sur un écran qui affiche un spectre dit de diffraction $I(2\theta)$ formé des pics caractéristiques avec un spectre continu.

Tableau 7 : utilisation de la diffraction des rayons x en métallurgie.

Position des pics de Diffraction θ	<ul style="list-style-type: none"> - Nature des phases. - Composition d'un solide. - Transformation ordre désordre. - Diagrammes d'équilibre.
Variation $\Delta \theta$ de la position d'un pic	<ul style="list-style-type: none"> - Contraintes résiduelles.
Intensité des pics de diffraction I	<ul style="list-style-type: none"> - Analyse qualitative et quantitative de phases.
Variation ΔI d'intensité d'un pic.	<ul style="list-style-type: none"> - Textures cristallographique. - Mesures d'épaisseur.
Forme d'un pic de diffraction	<ul style="list-style-type: none"> - Taille de cristallite. - Micro- déformations. - Micro- déformations.(taux d'écrouissage).

4.3.5- La spectroscopie d'électrons Auger (AES) :

La spectroscopie d'électrons Auger (AES) est essentiellement une méthode d'analyse d'extrême surface c'est à dire l'analyse des premières couches atomique d'un solide. La spectroscopie d'électrons Auger est largement utilisée pour l'étude des couches les plus superficielles des matériaux, typiquement quelques plans atomiques. Elle permet l'analyse qualitative et quantitative des éléments et la connaissance de l'état de liaison des ces éléments.

4.2.5.1- Le principe du spectromètre d'électrons Auger (AES) :

Lorsque on bombarde la surface d'un échantillon par un faisceau d'ions, de rayon x ou d'électron incidents, ayant une énergie suffisante pour ioniser un des niveaux internes d'un atome (k sur la figure) la trou crée est comblée par un électron provenant d'un couche externe (L_2) qui émet un quantum d'énergie $h\nu = \Delta E$ égal a la différence d'énergie entre les deux niveaux impliquées cette énergie peut être libérée suivant deux processus :

a) processus radiatif

L'émission d'un photon x d'énergie $h\nu$ sous forme d'une radiation, c'est le rayonnement de fluorescence x émis avec une probabilité P_x , (Figure 14- a).

b) processus non radiatif

L'énergie libérée est transmise à un électron d'un troisième niveau (L_3), qui sera éjecté avec une énergie cinétique caractéristique et une probabilité P_a . L'électron éjecté est appelé «électron Auger », (figure14- b).

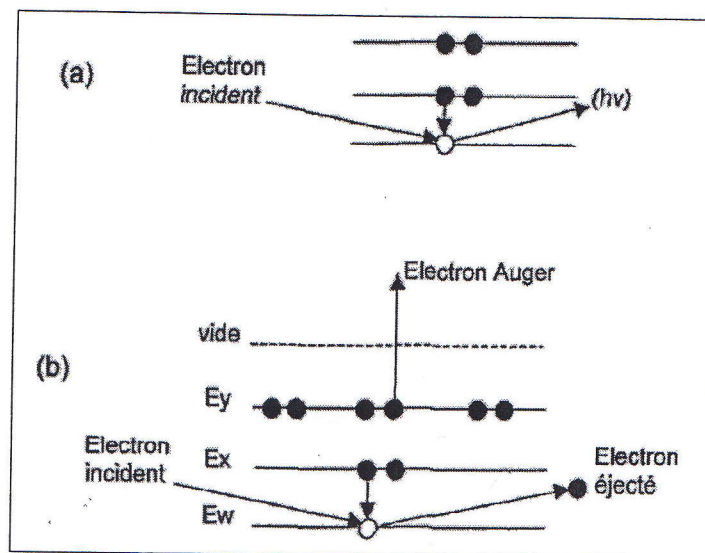


Figure 14:diagramme des interactions d'un électron avec un échantillon solide

Microanalyse : émission de rayons X (a) ; AES: émission d'électron Auger (b)

Les électrons Auger émis sont filtrés par un analyseur et multipliés, l'ensemble fournit un signal proportionnel à $E \cdot dN(E)$. ($N(E)$ est la densité spectral des énergies des électrons secondaires) qui est amélioré par la différenciation de ce signal par des analyseurs CMA (analyseur à miroir cylindrique) ou RFA (analyseur à champ retardateur), qui sépare clairement l'électron Auger du bruit de fond. Le spectre résultant est $E \cdot \frac{dN(E)}{dE}$. L'étude de la position de pic Auger permet de déterminer la composition chimique et l'étude chimique des premières couches. La spectrométrie AES permet aussi de donner les spectres de la variation de la composition avec la profondeur sous la surface et elle peut aussi donner des images de répartition d'éléments à la surface. [9]

4.3.5.2- Dispositifs expérimentaux :

Le spectromètre Auger est constitué d'un canon fournissant les électrons primaires et d'un analyseur chargé d'effectuer la discrimination en énergie des électrons émis par l'échantillon. L'ensemble est placé dans une enceinte à ultra-vide (10^{-8} Pa), ce qui est très

important pour minimiser la pollution de surface. D'autres accessoires sont parfois nécessaires : mesure du vide et des pressions partielles, système de transfert, porte échantillon chauffant, canon à ions pour le décapage (nettoyage et profil) et collecteur d'électrons secondaires [2]

4.3.5.3- Analyse des couches minces par AES :

A partir de spectres d'AES on peut déterminer le courant Auger (normalisé) :

$$I_n(v) = \int_{ev}^{\infty} N(E) \cdot dE .$$

Qui dépend de la durée du décapage ionique t qui a subi la surface. Au delà des graphes $I=g(t)$ on peut déterminer la concentration d'un élément i à l'instant t :

$$C_i = \frac{I_i / S_i}{\sum_j (I_j / S_j)}$$

C_i : la concentration atomique des atomes i .

I_i : le courant Auger

S_i : la sensibilité relative de l'élément i sur la courbe $\frac{dN}{dE}$ la hauteur pic à pic P_i est proportionnelle à l'intensité Auger on peut donc écrire :

$$C_i = \frac{P_i / S_i}{\sum_j (P_j / S_j)}$$

R : est la résistance

4.3.4- Mesure de la microdureté:

La dureté d'un métal qu'il oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur que lui, [7]. Donc la dureté est une propriété physique complexe, qui dépend non seulement des caractéristiques du matériau, mais aussi de la nature et de la forme de pénétration et du mode de pénétration [11]. Dans les essais de la dureté, on exerce sur un poinçon une force constante pendant un temps donné [15], pour déterminer la dureté du revêtement lorsque le substrat interfère sur la mesure de dureté il est alors nécessaire de séparer ces contributions pour cela ; plusieurs des modèles existent qui compte ce comportement. L'application de chacun des ces modèles, qui sont utilisés principalement dans le cas de revêtement durs, peut conduire à une estimation de la dureté du film.

Les principales méthodes de mesure de la dureté sont :

- ❖ les méthodes par pénétration statique.
- ❖ les méthodes par rebondissement.
- ❖ les méthodes par pénétration par choc, [2].

La méthode par pénétration statique est la plus courante, elle consiste à enfoncer une pénétration plus dure dans le métal d'essai qui prend des formes différentes.

La dureté H s'exprime par la relation suivante :

$$H \text{ (gf/} \mu \text{ m}^2\text{)} = \frac{F}{S}$$

S : la surface de l'aire de l'empreinte laissée par les essais Brinell, Vickers et Rockwell

F : la force appliquée sur la surface.

Par exemple la mesure de dureté Vickers se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre face égal à 136°. L'empreinte a donc la forme d'un carré ; on mesure les deux diagonales d_1 et d_2 de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur d en effectuant la moyenne de d_1 et d_2 . C'est d qui sera utilisé pour le calcul de la dureté. La force et la durée de l'appui sont également normalisées, donc la dureté Vickers est

Définie par :

$$H_v = \frac{P}{S} = 2 \frac{P}{d} \sin(136/2)^\circ .$$

$d[\mu \text{ m}] = \frac{(d_1 + d_2)}{2}$: la diagonale moyenne de l'empreinte.

P[μ gf] : la charge appliquée sur la surface de pénétration.

Chapitre 5

Etude structurale

Chapitre 5

Etude structurale :

5.1- Etude par diffraction des rayons x :

La diffraction des rayons X (DRX) permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et les intensités des faisceaux diffractés permet l'identification des phases présentes, la mesure des contraintes résiduelles....

Dans ce travail Le diffractomètre utilisé est de type Siemens D500, équipé d'un filtre en Ni et d'une anticathode de cuivre utilisant la radiation $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 1.5406\text{\AA}$.

Les conditions expérimentales de travail sont:

U= 40 kV

I= 30 mA

Angle de départ [$2(\theta^\circ)$]= 10

Angle final [$2(\theta^\circ)$]= 120

V= 0.02°/S

5.1.1- Analyse par diffraction des rayons x :

1) Analyse par diffraction des rayons x avant recuit thermique:

La figure (14) montre le spectre de diffraction de rayon X du substrat 100C6 non recuit qui est constitué principalement de la ferret ($Fe\alpha$) et du cémentite (Fe_3C).

Cependant dans le cas des échantillons 100C6/Ti ; série 1, échantillons revêtus avec des couches minces de titane et non recuits, la figure (15-a) montre en plus des pics de substrats avec des intensités moins importantes que celles des substrats sans couches minces, on signale l'apparition des pics caractéristiques de Ti. Cela nous confirme que les films déposés sont constitués de titane pur.

La figure (15-b) montre le spectre de diffraction de rayon X du substrat 100C6/Ti, série 2 non traités, On remarque la dominance des pics de Ti par une augmentation remarquable de leurs intensités par contre une réduction dans le nombre et l'intensité des pics du

substrat par apport aux échantillons de la série 1, en plus le spectre montre l'apparition de pic de carbure de titane TiC(200).

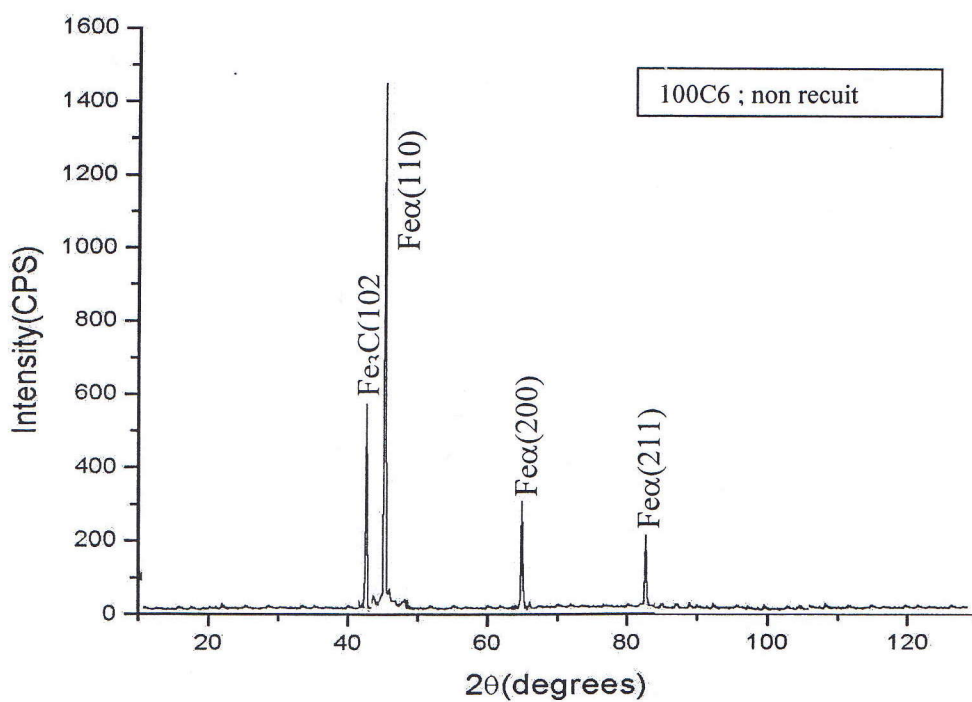


Figure (14) : montre le spectre de diffraction de rayon X du substrat 100C6 non recuit

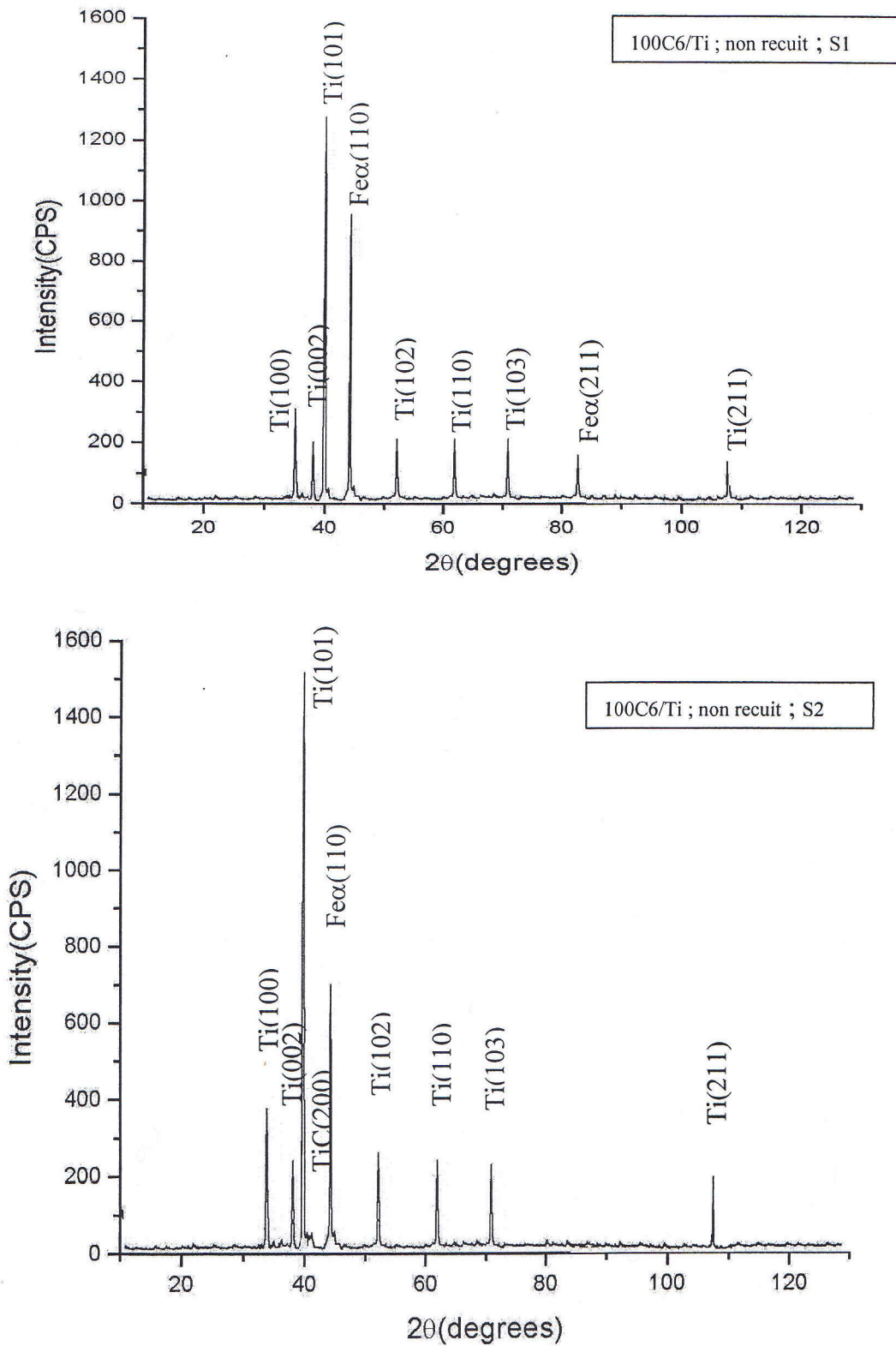


Figure (15) : le spectre de diffraction de rayon X des échantillons 100C6/Ti non recuit ; Série1, Série2.

2) Analyse par diffraction des rayons x après recuit thermique:

La figure (16) montre l'évolution des spectres des rayons x des échantillons 100C6/Ti recuit à 400°C pendant une heure.

L'analyse du spectre de diffraction de l'échantillon 100C6/Ti recuit à 400°C pendant 1h de la série 1 (fig.16- a) montre, outre les pics du fer et du titane, avec une diminution remarquable dans leurs nombre et intensité, l'apparition des pics de carbure de titane TiC due à la réaction entre les couches minces de titane et le substrat. Dans le cas des échantillons 100C6/Ti, recuit à 400°C pendant 1h de la série 2, (fig. 16-b) on note une forte réduction dans le nombre et

Intensité des pics caractéristiques de titane, ainsi que les pics de substrat mais d'une façon moins importante en plus l'apparition des pics du TiC avec des intensités plus importantes que celles remarquées dans le cas de la série 1.

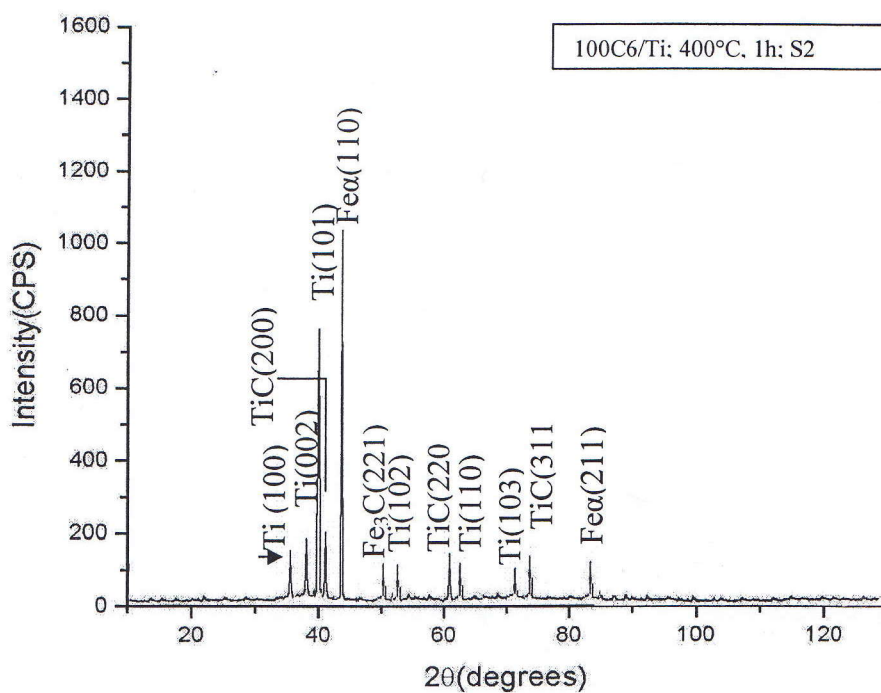
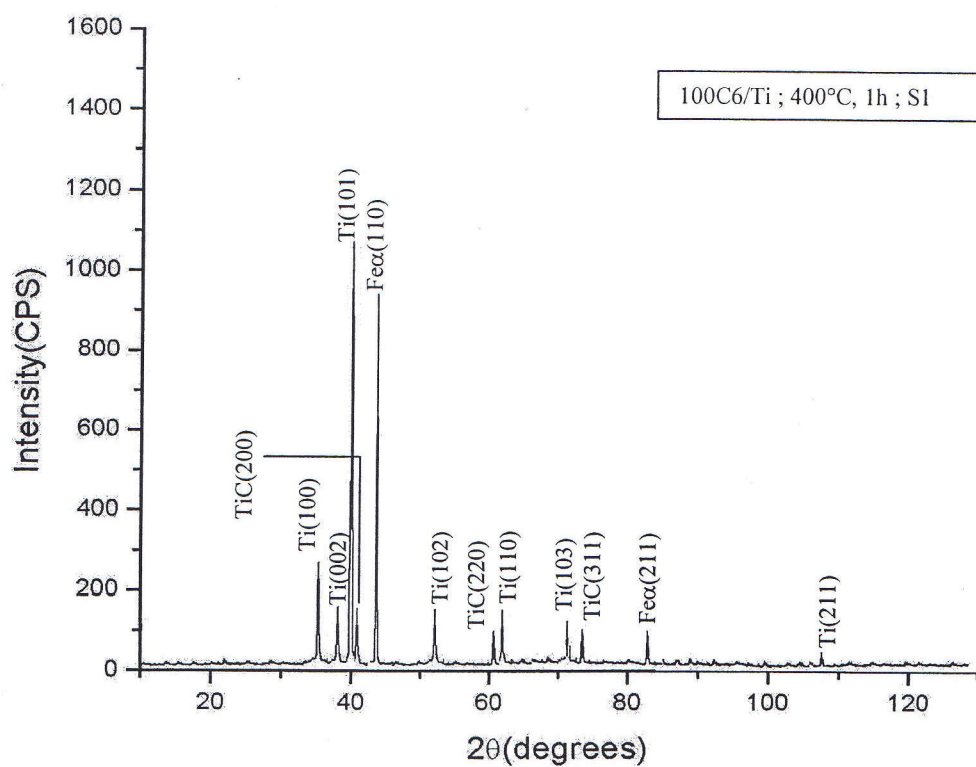


Figure (16) : le spectre de diffraction de rayon X des échanti 100C6/Ti recuit à 400°C, 1h

Les diffractogrammes des échantillons traités dans l'intervalle de température de 600 à 1000°C pendant une heure, figures,(17,18,19-a) série 1, montrent la réduction progressive des intensités, de nombre de pics de titane et de l'autre côté une augmentation progressive des intensités et de nombre des pics de carbure binaire du titane (TiC). Cette phase n'a aucune orientation préférentielle. Les spectres montrent aussi la diffusion progressive de fer vers les couches extérieures et la transformation de $Fe\alpha$ au $Fe\gamma$ dans l'échantillon traité à 1000°C. Nous remarquons aussi l'apparition d'oxyde de titane dans les échantillons traités à hautes températures, figures (19-a)

On remarque les mêmes aspects dans les échantillons de la série 2 figure (17, 18,19-b) traités dans le même intervalle de température mais avec des vitesses plus importantes de la consommation de titane et de la formation de carbure de titane TiC que celles observées dans les échantillons de la première série. L'oxyde de titane TiO_2 est observé dans les échantillons traités à 1000°C.

Malgré que le Mn a une plus haute affinité à l'oxygène, on note l'absence des pics d'oxydes de Mn, même après la diffusion de Mn du substrat vers les couches externes comme montré dans les spectres EDS et dans les figures de l'étude morphologique. C'est possible qu'il se forme en petites quantités que la diffraction des rayons x ne le détecte pas, à cause de la basse concentration de Mn (0.25 – 0.4%) dans la composition chimique de substrat.

La formation et la croissance de la phase TiC est dû à la réaction du titane avec le carbone du substrat diffusé vers les couches extérieures [11] résultant la consommation de la couche du titane à partir de l'interface vers la surface libre des échantillons qui est traduite par une réduction en nombre et intensité des pics correspondants ou titane.

De l'autre côté nous constatons que l'augmentation de nombre et d'intensité des pics du carbure de titane (quantité de carbure formée) dépend de la nature de couche du titane déposée.

Niklas Hellgren [20] a montré que pour des basses concentrations de plasmas ou des bas bombardements des ions la structure des films formés devient bourreuse et dans le cas des concentrations élevées

Les conditions opératoires de la déposition des couches minces dans le cas de la première série résultent une structure ouverte et moins compacte que dans le cas de la deuxième série ce qui limite la quantité de titane réagi avec le carbone diffusé par conséquence la quantité de carbure de titane formée.

L'apparition des oxydes du titane TiO_2 , est due probablement aux conditions opératoires insuffisantes pendant les traitements thermiques (vide insuffisant) dans les températures élevées, et la diffusion d'oxygène adsorbé dans les substrats pendant le polissage mécanique dans les échantillons traitées à hautes températures. A. Mitsuo, S. Uchidas et leurs collaborateurs ont trouvé que le carbure du titane, TiC , commence à s'oxyder au-dessus de température $723^{\circ}K$ [21]. La vitesse d'oxydation dépend de la nature des couches minces déposées. L'oxydation d'une structure ouverte avec des vides le long des joints du grain a été observée pour le TiN [22]. C'est comme observé dans notre cas, les échantillons de la série 1 commencent à s'oxyder à $800^{\circ}C$, cependant on remarque la formation de TiO_2 qu'à partir $1000^{\circ}C$ dans les échantillons de la deuxième série.

Suivant les diagrammes d'équilibre fer-carbone, la transformation $Fe_{\alpha} \rightarrow Fe_{\gamma}$ se passe entre 700 et $800^{\circ}C$ [23]. D'après les résultats de diffraction des rayons x des échantillons revêtus et traités, on note la transformation totale de la phase Fe_{α} au Fe_{γ} dans les échantillons traité après ce domaine de température. Alors que, la présence de Cr et la diffusion de Ti vers le substrat, comme a été trouvé dans le travail de R. gheriani [11], provoquent l'élévation de la transformation $Fe_{\alpha} \rightarrow Fe_{\gamma}$. Ces deux éléments sont des alphas, ils élargissent donc le domaine $Fe_{\alpha} \rightarrow Fe_{\gamma}$. En effet, d'après la référence précédente les éléments dits alphas ($Cr, Mo, W, V, Ti, Si,$ et Al) provoquent l'instabilité de l'austénite, l'augmentation de la teneur en métal réduit le domaine γ , la température de transformation $Fe_{\gamma} \rightarrow Fe_{\alpha}$ est abaissée et celle de $Fe_{\alpha} \rightarrow Fe_{\gamma}$ est généralement élevée, et pour une teneur suffisante en métal, les points de transformation sont élevés et le fer de l'alliage reste à l'état ferritique même à la température $1000^{\circ}C$. Dans notre cas c'est peut être que relativement le faible teneur en Cr (1.3%) et la faible diffusion de Ti vers le substrat sont insuffisante pour retarder la transformation $Fe_{\alpha} \rightarrow Fe_{\gamma}$.

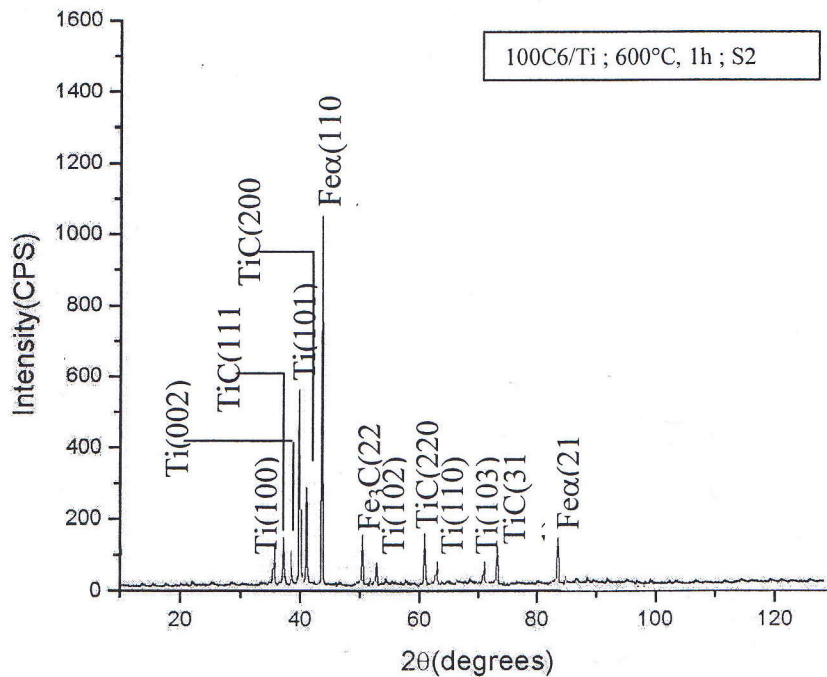
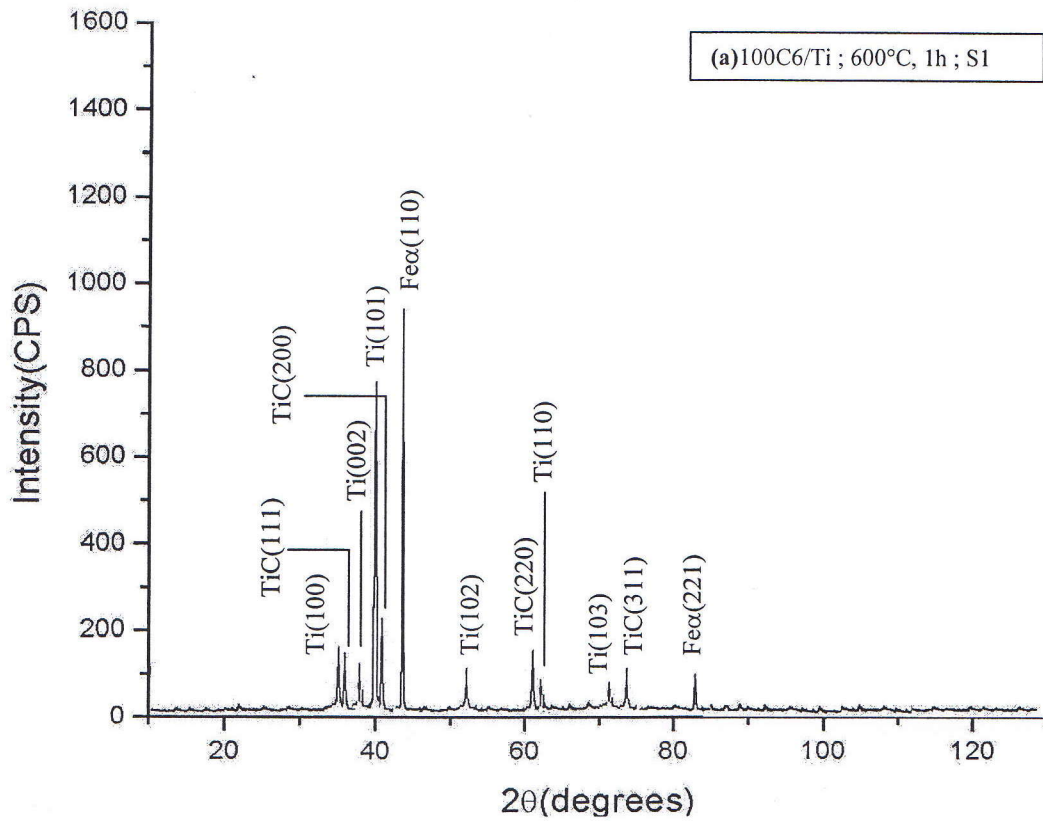


Figure (17) : le spectre de diffraction de rayon X du substrat 100C6/Ti recuit à 600°C ; 1h

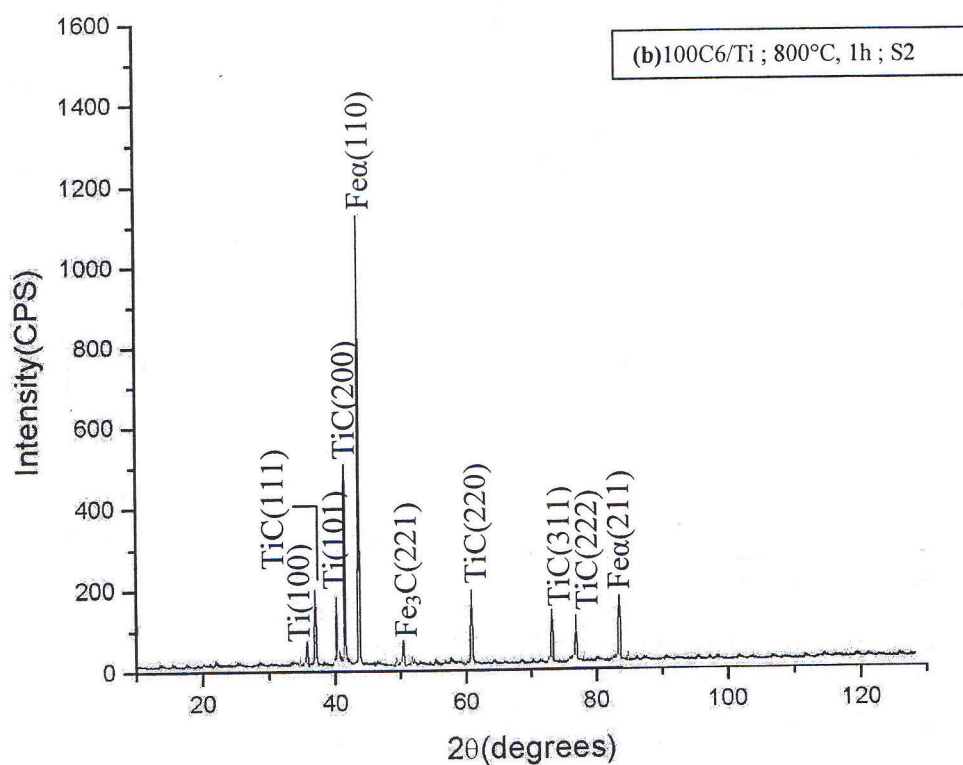
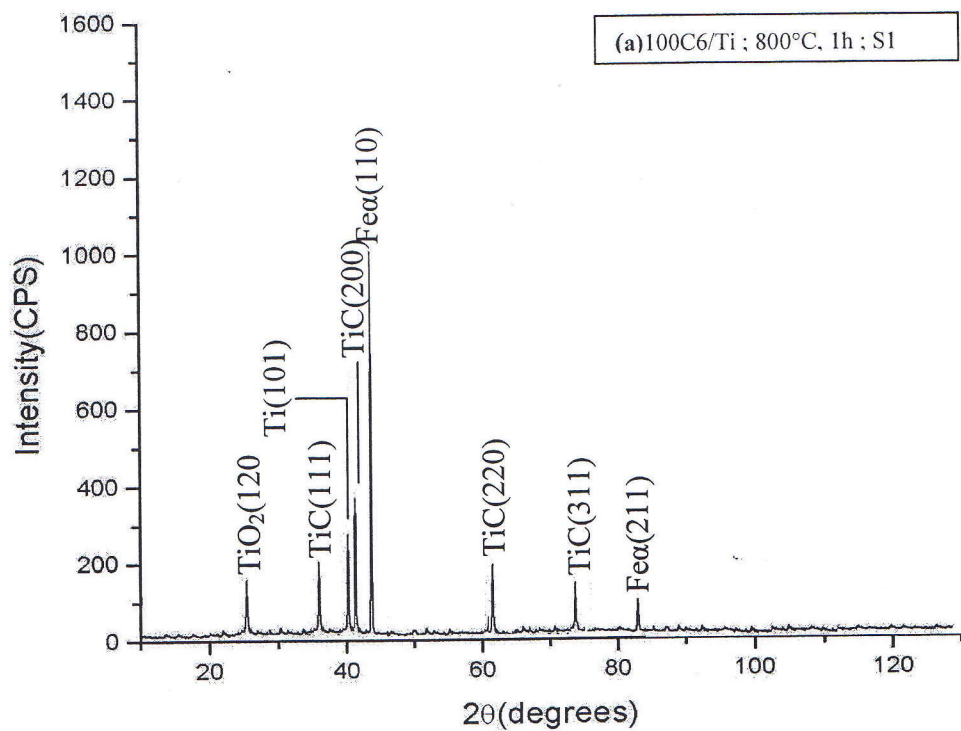


Figure (18) : le spectre de diffraction de rayon X du substrat 100C6/Ti recuit à 800°C ; 1h

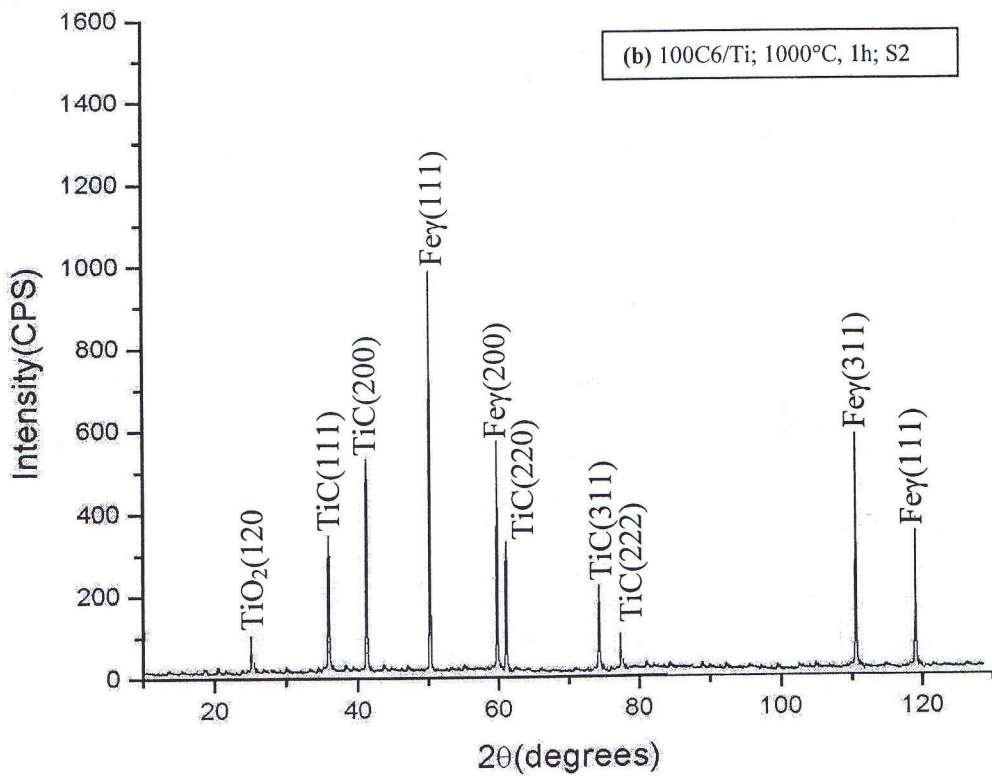
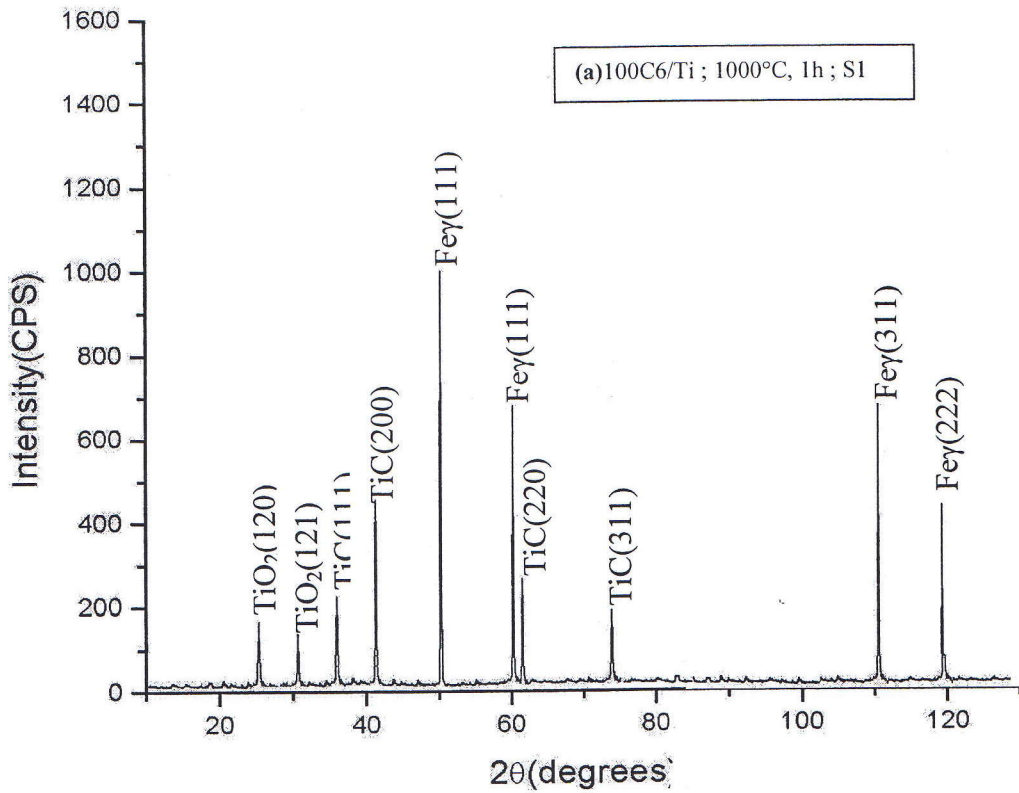


figure (19) : le spectre de diffraction de rayon X du substrat 100C6/Ti recuit à 1000°C ; 1h

3) Discussion des résultats:

La formation de la phase TiC dans les échantillons 100C6/Ti non recuits de la série 2 est due probablement à la température de substrat pendant la déposition (200°C) provoquant la diffusion du carbone de substrat vers la couche mince de titane, puis sa réaction avec la couche mince de titane. L'augmentation du nombre de raies de TiC au fur et à mesure que la température de recuit s'élève est dû à l'augmentation de flux de diffusion de carbone vers le substrat. La croissance de la phase TiC se fait par consommation de la couche de titane, qui se traduit par la diminution de l'épaisseur et de l'intensité de pics correspondants, par contre on note l'augmentation d'intensité et de nombre des pics de TiC.

La différence dans la densité de la couche mince déposée entre les deux séries préparées résulte une différence dans la vitesse de la formation de carbure de titane ou une différence dans la vitesse de réaction entre le titane et le carbone diffusé, aussi à ce paramètre leur influence sur la rapidité (accessibilité) d'oxydation des échantillons.

L'observation des raies du substrat est due à l'épaisseur relativement faible de la couche de titane par rapport à la profondeur de pénétration du rayonnement d'analyse et aussi à la diffusion du fer vers les couches superficielles pour les échantillons traités à hautes températures.

L'apparition d'oxyde de titane (TiO₂) est due à l'effet d'accumulation d'oxygène sur les substrats durant leur stockage avant le dépôt de la couche mince, puis celui-ci se diffuse facilement lors des traitements thermiques vers les couches superficielles des échantillons et réagit donc avec le titane, en donnant naissance à des couches d'oxyde. Ces derniers sont provoqués par l'oxygène se trouvant dans l'enceinte de pulvérisation et le tube en quartz dans lequel on a effectué nos recuits. A cause de cela les applications des carbures de transition sont limitées du fait de leur faible résistance à l'oxydation.

5-2-Analyse morphologique avec microscope électronique à balayage :

L'étude morphologique des échantillons revêtus de la série 2 avant le recuit avec le microscope électronique à balayage (MEB), montre une surface lisse avec une couleur grise, figure 20. Les échantillons de la série 1 montre une surface plus claire avec des taches blanches réparties aléatoirement, l'analyse qualitative de ces taches avec EDS montre qu'ils sont riches en manganèse figure 21.

Dans le cas des échantillons 100C6/Ti, série 2, traité à 400°C pendant une heure (figure 22), nous observons que sa surface comporte des reliefs, et la couleur devient moins sombre. Avec un autre agrandissement (x 6000), la figure 22-b montre clairement cet aspect qui présente deux parties : revêtue et non revêtue (substrat). La figure 23 montre l'état de la surface de l'échantillon 100C6/Ti de la première série recuit à 400°C pendant une heure, on remarque l'augmentation de la concentration des taches de manganèse, justifiant la diffusion des éléments de substrat vers la surface. Un autre agrandissement montre une structure poreuse,(figure 23-b,c.)

La figure 25 montre une surface compacte des échantillons de la série 2 revêtus et recuit à 600°C, pendant une heure.

Dans le cas des échantillons 100C6/Ti recuits à 800°C pendant une heure, série 1, on observe l'accumulation du manganèse diffusé (figure 26-a), et la structure devient plus fragile près les taches du manganèse (figure 26- b).

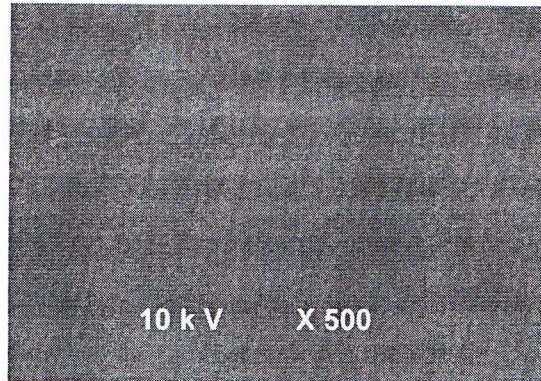


Figure 21: Etude morphologique avec MEB des échantillons 100C6/Ti, non recuit, série 2.

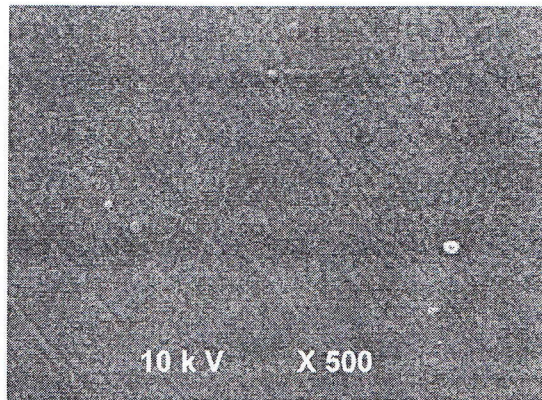


Figure 22: Etude morphologique avec MEB des échantillons 100C6/Ti, non recuit, série 1.

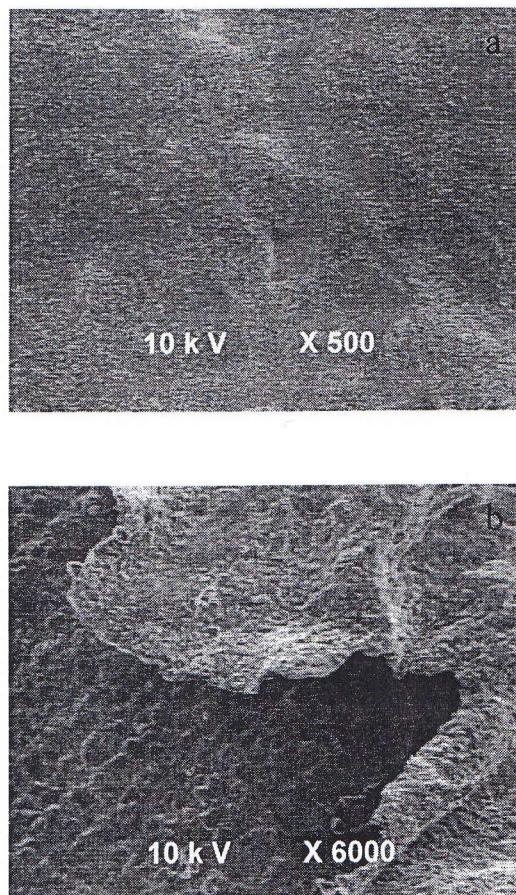


Figure 23: Etude morphologique avec MEB des échantillons 100C6/Ti, recuit à 400°C; pendant 1h ; série 2 :(a)x500 et (b) x6000

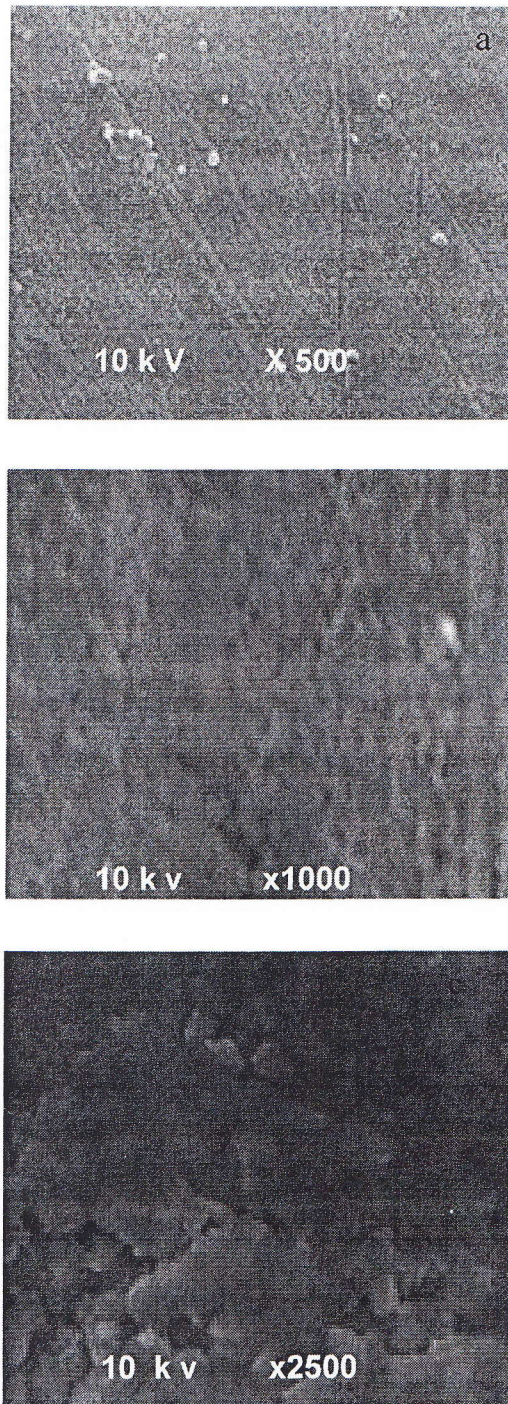


Figure 24: Etude morphologique avec MEB des échantillons 100C6/Ti, recuit à 400°C pendant 1h, série 1 :(a) x500 (augmentation de la concentration des taches de Mn) ; Structure ouverte ; (b) x1000 et (c) x2500

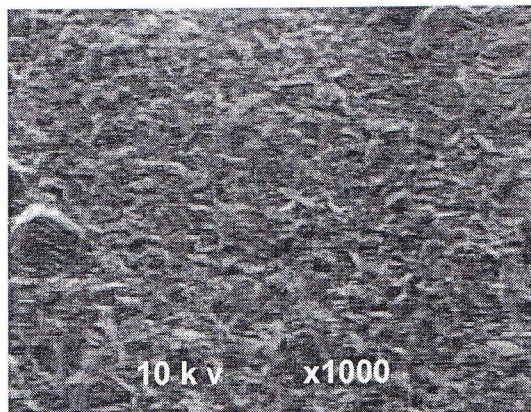


Figure 25 : Etude morphologique avec MEB des échantillons 100C6/Ti, recuit à 600°C, x1000; pendant 1h; série 1: Structure compacte.

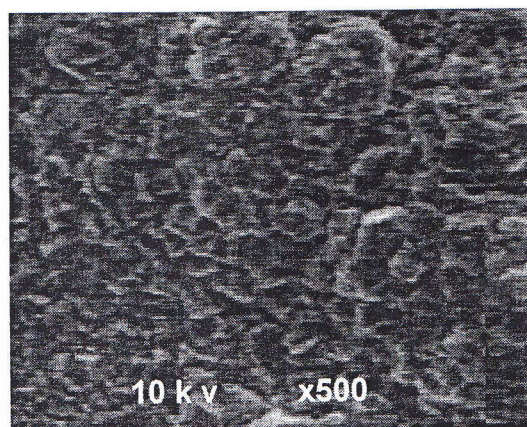


Figure 26: Etude morphologique avec MEB des échantillons 100C6/Ti, recuit à 600°C, x 500 ; pendant 1h, série 2 : Structure compacte

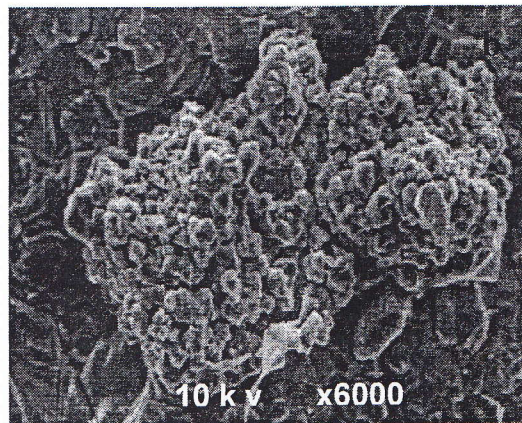
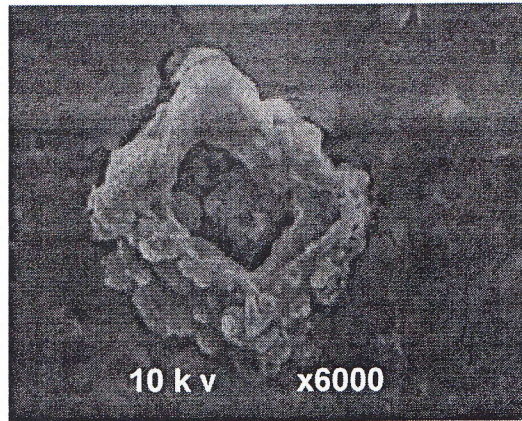


Figure 27: Etude morphologique avec MEB des échantillons 100C6/Ti, recuit à 800°C, x6000 ; pendant 1h, série1: (a) Les taches de Mn, (b) Accumulation du Mn.

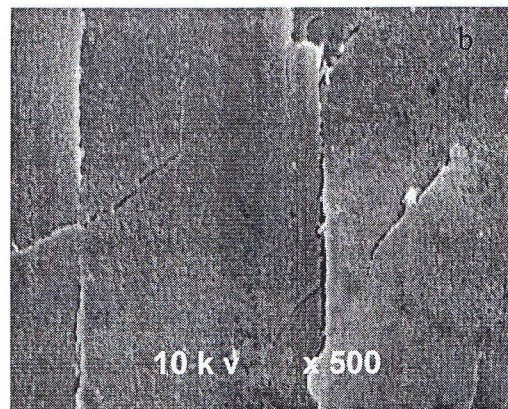
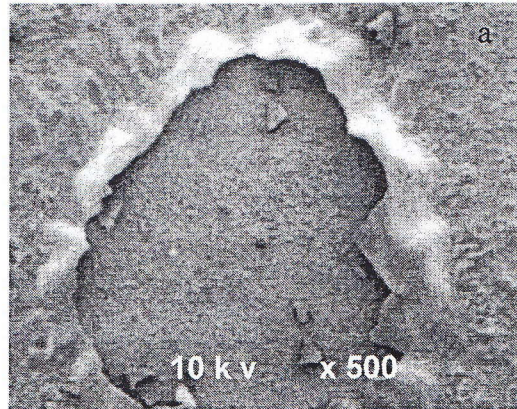


Figure 28: Etude morphologique avec MEB des échantillons 100C6/Ti, recuit à 1000°C x500 ; pendant 1h, série 1; (a) Gonflement puis détachement de la couche (b) fissuration puis détachement de la couche.

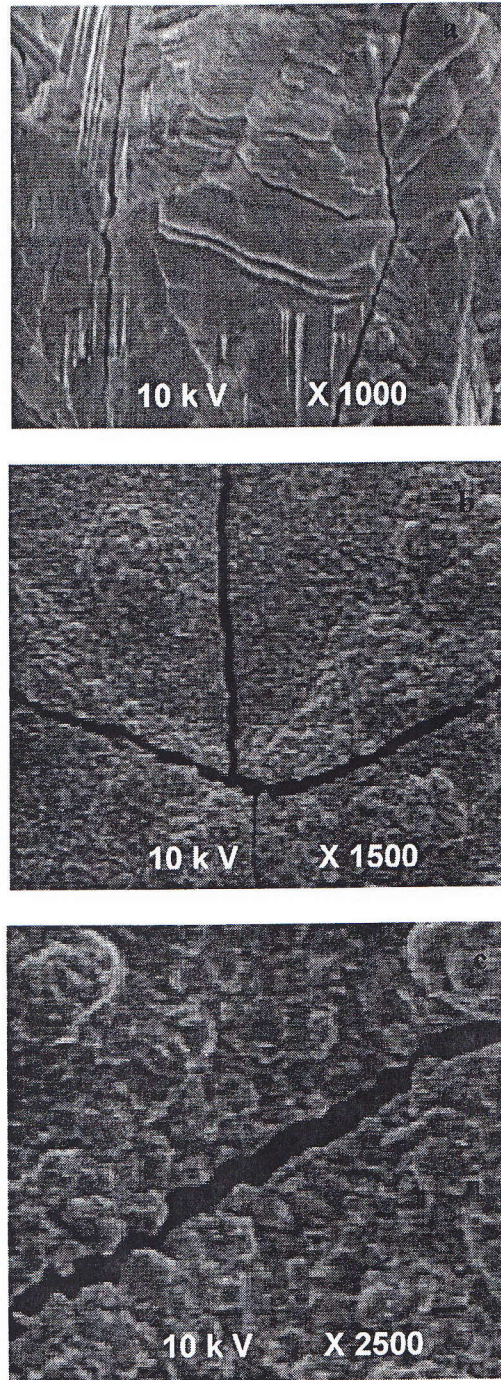


Figure 29: Etude morphologique avec MEB des échantillons 100C6/Ti, recuit à 1000°C Pendant 1h, série2: (a) x1000 ; (b) x1500 Fissuration à hautes températures (c) x2500 type de fissuration

La figure 28 montre l'effet de la différence dans les propriétés thermiques entre le substrat et la couche déposée résultant la fissuration des échantillons de la série 2 traités à 1000°C pendant une heure et la couche reste toujours attaché au substrat.

La concentration et la vitesse des ions de bombardement et par conséquent la concentration et la vitesse des atomes arrachées des substrats ont leurs influence sur l'adhérence entre le substrat et la couche déposée. Une faible énergie cinétique des atomes de l'espèce déposée résulte une faible adhérence entre la couche et le substrat. Alors que la figure 28 montre le décollement total de la couche mince des échantillons 100C6/Ti, série 1, traité à 1000°C pendant une heure, nous observons deux sortes de détachement de la couche : fissuration puis détachement de la couche, figure 27a ; et gonflement puis détachement de la couche mince, figure 27b.

5-2-1-Discussion

Généralement, plusieurs paramètres influent sur l'adhérence substrat-couche mince : (a) - Les contraintes dans la couche mince. (b) - Contamination au niveau de l'interface. (c) - La liaison chimique entre la couche mince et le substrat. (d) - Les propriétés physiques et la rugosité des substrats. (e) - Le pré-nettoyage chimique des substrats. (f) - Nettoyage par bombardement ionique des substrats est devenu la méthode efficace pour améliorer l'adhérence des couches minces, qui assure l'élimination des couches superficielles contaminées des substrats. Cette relation entre le bombardement ionique des substrats et l'adhérence des couches minces est trouvée par Kari Koski, Jorma Hölsa et leur collaborateur [24]. A cause de ces plusieurs paramètres qui ont une influence importante sur cette propriété, le mécanisme exact pour améliorer l'adhérence dépôt-substrat n'est définitivement pas clair. Dans notre travail nous proposons d'étudier l'influence d'énergie des particules condensées sur la surface et la pression de l'enceinte de déposition sur l'adhérence et la qualité des couches minces déposées. Ceci explique que les dépôts de Ti ou de Cr obtenus par l'implantation ionique ou par pulvérisation sont nettement plus adhérents que ceux obtenus par évaporation [25]. La technique de déposition par PVD à faible pression produit des dépôts fortement adhésifs. Mukherjee et al. [26] ont montré que l'adhérence TiC/acier augmente avec l'augmentation de la température du substrat. Stanislav et al. [27] ont montré que le film de TiN déposé sur l'acier allié (Cr, Mo) présente une meilleure adhérence qu'à ce déposé sur les autres aciers dans les mêmes conditions.

De ces précédents résultats, on peut justifier la grande différence en adhérence entre les deux séries obtenues avec des différentes énergies cinétiques des atomes déposées, ce phénomène trouve son explication probablement que le choc des atomes avec des grandes énergies cinétiques avec la surface de substrat provoque l'arrachement des atomes faiblement liées, ainsi que l'arrachement d'oxygène et de carbone adsorbée sur la surface des substrats, comme des couches de contamination qui détériore par la suite l'adhérence des films de titane.

5-3-Analyse qualitative et semi-quantitative par microanalyse x.

Analyse qualitative

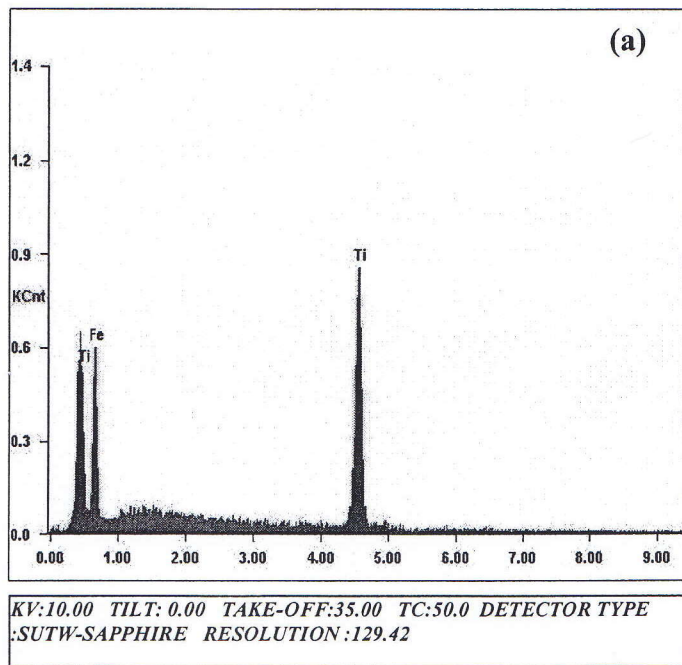
La projection d'un faisceau d'électrons avec une énergie convenable sur un échantillon provoque une émission de rayons x. Le spectre complet comporte un fond continu et des raies caractéristiques des éléments constituant le volume analysé.

L'intensité du spectre continu croît proportionnellement avec la tension d'accélération des électrons incidents. Elle dépend aussi de l'intensité du courant du faisceau d'électrons. Le fond continu a pour origine un ralentissement des électrons incidents par les champs électromagnétiques des noyaux atomiques de la cible. La perte d'énergie correspondante effectue une émission de photons x.

Le spectre d'analyse qualitative des échantillons revêtus avec la couche de titane et non recuits montre qu'ils sont principalement constitués de titane, on peut avoir aussi des raies de fer provenir des substrats à cause de la faible épaisseur de la couche mince et en plus de la profondeur de pénétration de faisceau électronique liée à leur énergie initiale. Les spectres montrent une différence d'intensités entre les deux séries, des intensités de titane plus importantes dans la série 2, figure 32.

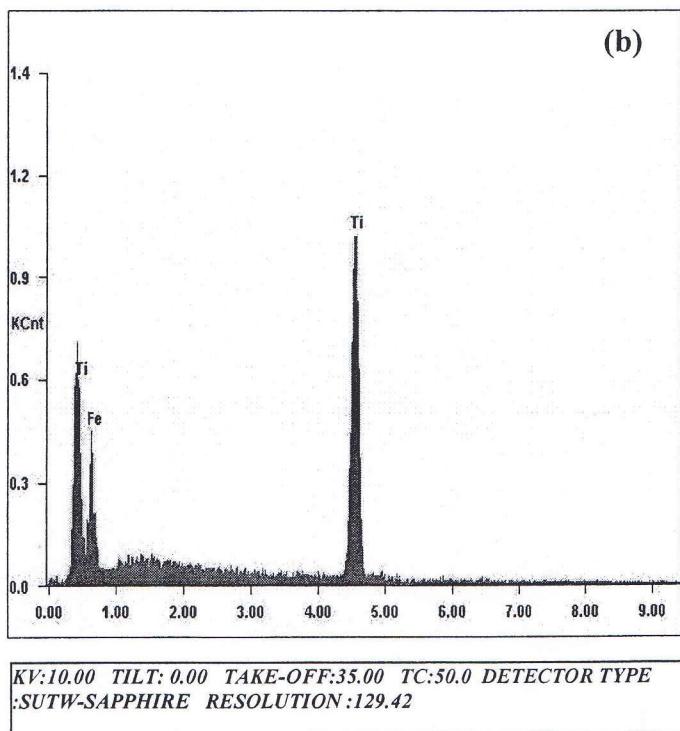
Les spectres d'analyse EDS des échantillons recuits pendant 1 heure dans l'intervalle considéré de température (400-1000°C), montre une diminution progressive de l'intensité du signal de titane lorsque la température de recuit augmente. Nous constatons en même temps que l'intensité des signaux de carbone et du fer augmente progressivement. Nous remarquons aussi l'apparition des éléments de substrats par ordre selon leur concentration dans la composition des substrats, figures 33, 34, 35,36. Les spectres des échantillons traités à 800°C et 1000°C pendant une heure, montrent des signaux d'oxygène du probablement aux conditions de stockage et de traitement thermique en plus la diffusion

d'oxygène vers les couches extérieures dans les températures élevées de traitement thermique. La vitesse de consommation de titane dans le cas des échantillons de la série 2 est plus importante que celle de la première série.



Element	Wt %	At %
Ti K	80.28	82.58
FeK	19.72	17.39

EDAX ZAF QUANTIFICATION STANDARDLESS S.
TABLE : USER



Element	Wt %	At %
Ti K	92.88	93.85
FeK	07.12	06.15

EDAX ZAF QUANTIFICATION STANDARDLESS SEC
TABLE : USER

Figure 32: Analyse qualitative et quantitative avec microanalyse x des échantillons : 100C6/Ti, non recuit : (a) série 1 ; (b) série 2.

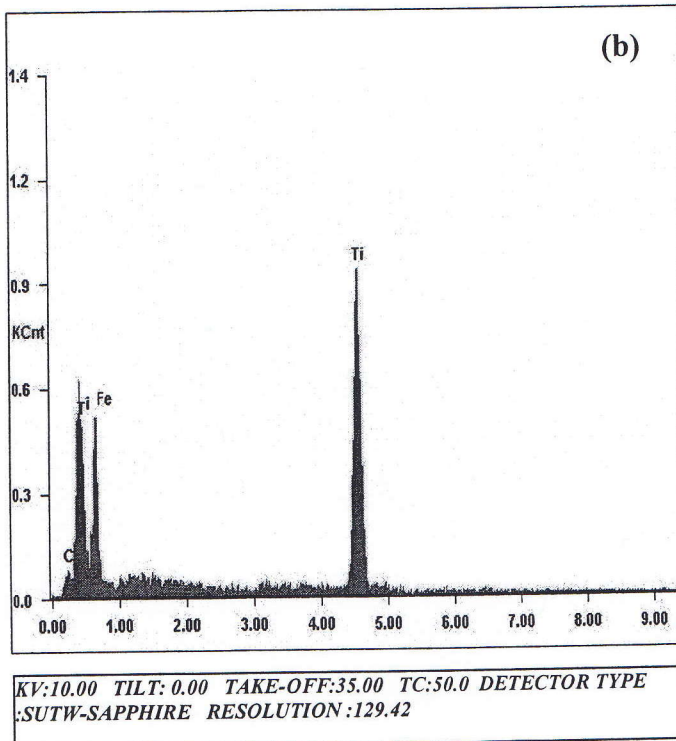
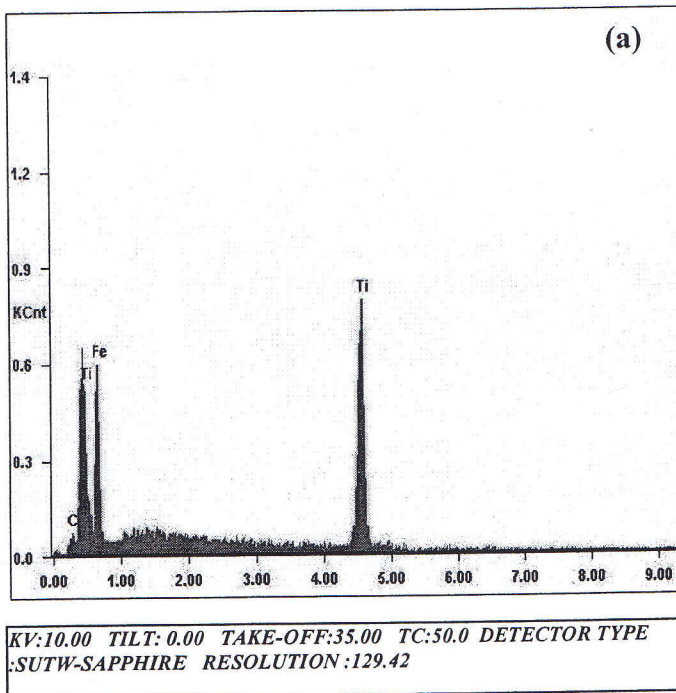
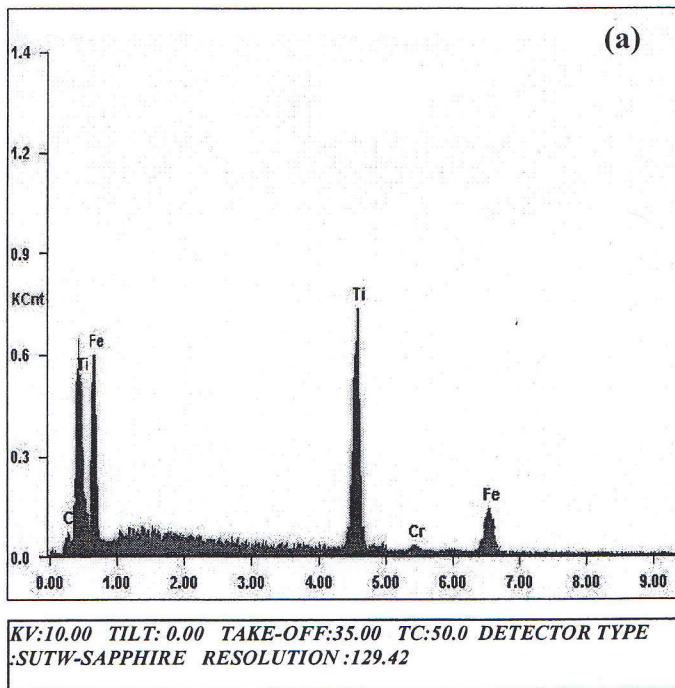
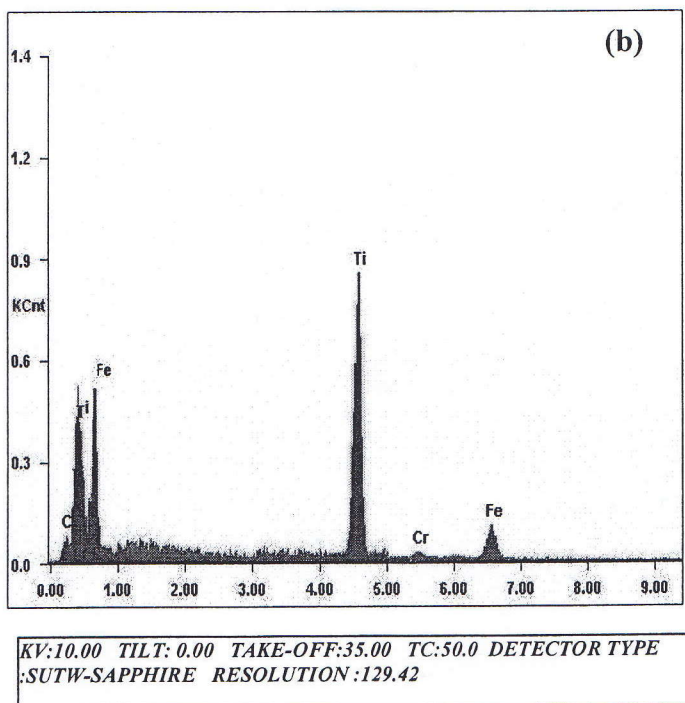


Figure 33: Analyse qualitative et quantitative avec microanalyse x des échantillons :
100C6/Ti, recuit à 400°C, 1h : (a) série 1 ; (b) série 2.



Element	Wt %	At %
C K	06.28	21.66
Cr K	01.59	1.25
TiK	61.19	54.16
FeK	30.94	22.93

EDAX ZAF QUANTIFICATION STANDARDLESS
TABLE : USER

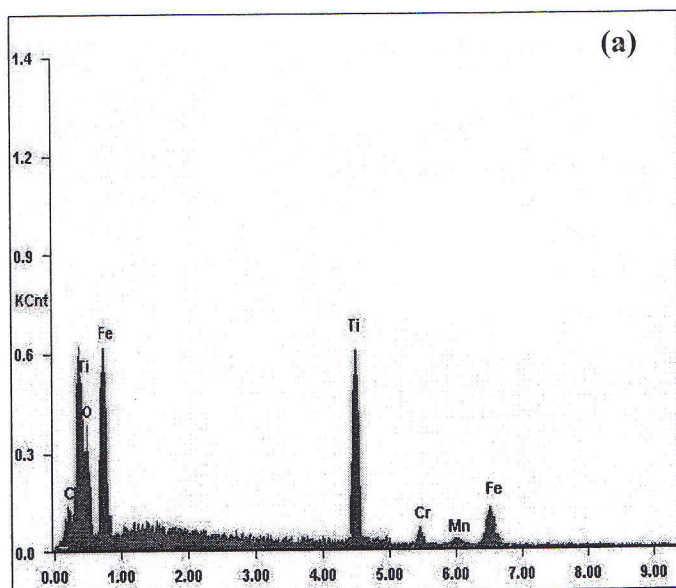


Element	Wt %	At %
C K	06.91	23.48
Cr K	01.13	0.85
TiK	71.67	60.98
FeK	20.29	14.67

EDAX ZAF QUANTIFICATION STANDARDLESS S.
TABLE : USER

Figure 34: Analyse qualitative et quantitative avec microanalyse x des échantillons :

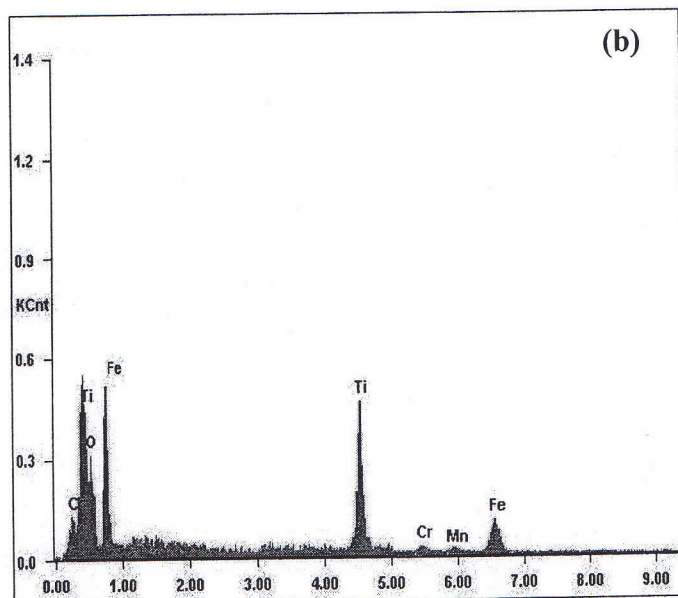
100C6/Ti, recuit à 600°C, 1h : (a) série 1 ; (b) série 2.



Element	Wt %	At %
<i>C K</i>	07.12	18.89
<i>Cr K</i>	02.32	01.43
<i>MnK</i>	01.15	0.67
<i>OK</i>	12.45	24.79
<i>TiK</i>	44.94	29.98
<i>FeK</i>	32.02	18.26

EDAX ZAF QUANTIFICATION STANDARDLESS SE
TABLE : USER

KV:10.00 TILT: 0.00 TAKE-OFF:35.00 TC:50.0 DETECTOR TYPE
:SUTW-SAPPHIRE RESOLUTION :129.42



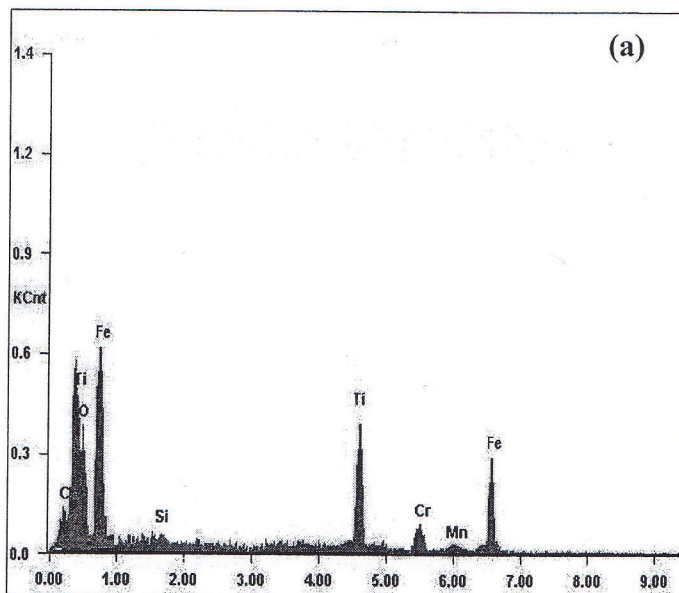
Element	Wt %	At %
<i>C K</i>	08.64	26.03
<i>Cr K</i>	01.86	01.29
<i>MnK</i>	00.84	0.56
<i>OK</i>	05.64	12.75
<i>TiK</i>	52.16	39.37
<i>FeK</i>	30.86	19.99

EDAX ZAF QUANTIFICATION STANDARDLESS SE
TABLE : USER

KV:10.00 TILT: 0.00 TAKE-OFF:35.00 TC:50.0 DETECTOR TYPE
:SUTW-SAPPHIRE RESOLUTION :129.42

Figure 35: Analyse qualitative et quantitative avec microanalyse x des échantillons :

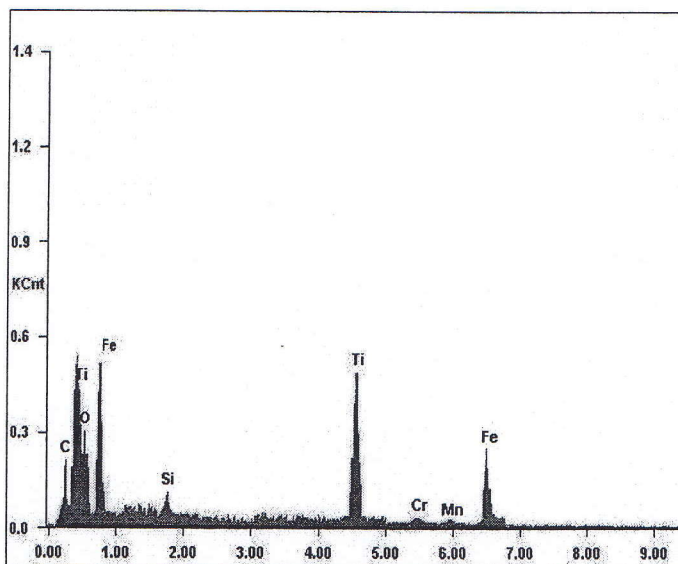
100C6/Ti, recuit à 800°C, 1h : (a) série 1 ; (b) série 2.



Element	Wt %	At %
<i>C K</i>	08.14	22.24
<i>Cr K</i>	02.69	1.69
<i>Mn K</i>	01.34	0.79
<i>Si K</i>	01.01	1.17
<i>OK</i>	13.35	27.35
<i>Ti K</i>	39.05	26.67
<i>Fe K</i>	34.42	20.15

EDAX ZAF QUANTIFICATION STANDARDLESS SE
TABLE : USER

KV:10.00 TILT: 0.00 TAKE-OFF:35.00 TC:50.0 DETECTOR TYPE
:SUTW-SAPPHIRE RESOLUTION :129.42



Element	Wt %	At %
<i>C K</i>	10.52	29.81
<i>Cr K</i>	02.61	1.71
<i>Mn K</i>	01.71	1.05
<i>Si K</i>	01.57	1.95
<i>OK</i>	06.83	14.52
<i>Ti K</i>	40.92	29.05
<i>Fe K</i>	35.84	21.91

EDAX ZAF QUANTIFICATION STANDARDLESS SE
TABLE : USER

KV:10.00 TILT: 0.00 TAKE-OFF:35.00 TC:50.0 DETECTOR TYPE
:SUTW-SAPPHIRE RESOLUTION :129.42

Figure 36: Analyse qualitative et quantitative avec microanalyse x des échantillons :

100C6/Ti, recuit à 1000°C, 1h : (a) série 1 ; (b) série 2.

5-4-Analyse par spectroscopie d'électrons Auger (AES):

L'analyse par spectroscopie d'électrons Auger (AES) est fréquemment utilisée dans les études des propriétés superficielles et en profondeur des matériaux.

Dans le domaine des surfaces en particulier, l'utilisation de la spectroscopie Auger comme méthode d'analyse élémentaire est extrêmement répandue. Elle s'applique parfaitement aux études : d'adsorption-désorption, de réactions superficielles, de nucléation et croissance, et de ségrégation. Dans les expériences de laboratoire, la vérification de la propriété d'une surface s'effectue communément par spectroscopie Auger. Les contaminants de surface peuvent être détectés à des teneurs de l'ordre du 1/100 de monocouche.

L'apport de la spectroscopie Auger à l'étude des matériaux est extrêmement riche et varié. Les propriétés chimiques (corrosion, oxydation, activité catalytique des surfaces), les problèmes rencontrés dans la technologie microélectronique (défaillances électriques et/ou mécaniques dues à la contamination, l'oxydation), fournissent des sujets particulièrement bien adaptés à des études de spectroscopie Auger. En microélectronique et en métallurgie, la spectroscopie Auger joue un rôle très important [11].

5-4-1-Analyse des échantillons après décapage ionique

L'analyse des échantillons après décapage ionique permet la réalisation des profils de répartition de leur constituants en fonction de la profondeur permettent le contrôle de beaucoup de processus tels que la diffusion, l'oxydation, la corrosion, la ségrégation interfaciale,...

Les méthodes chimiques d'analyse sont liées avec des inconvénients tel que la modification de certaines propriétés mécaniques et chimiques de la matrice du matériau. Une méthode universelle applicable au décapage ou l'érosion des couches solides est de bombarder la surface de ces couches avec des ions d'énergie comprise entre quelques centaines et quelques milliers d'eV. En parallèle avec ce décapage ionique, la détection simultanée des ions pulvérisés (SIMS) est un puissant moyen pour l'analyse de profondeur. Nous pouvons citer deux catégories des techniques de réalisation de profils de répartition en profondeur: les techniques destructives et les techniques non destructives. Dans les techniques destructives, une surface de la couche mince est érodée dans presque tous les cas par un faisceau d'ions ou par un laser. En général, l'analyse de la surface et l'érosion

ionique doivent avoir lieu dans les mêmes conditions de vide afin d'obtenir un profil continu et d'éviter la contamination de la surface des couches minces (oxydation).

La sensibilité de l'analyse varie d'une technique à l'autre. Deux aspects différents sont à considérer, le type d'information qu'on veut obtenir par une méthode spécifique (atomes, hydrogène, isotopes ou composés) et les limites de détection de cette méthode. Deux cas sont à distinguer en ce qui concerne la résolution : la résolution latérale et la résolution en profondeur. La résolution en profondeur est déterminée par l'homogénéité du processus d'érosion et par la profondeur de la zone qui émet les particules analysées. La résolution en profondeur idéale doit être de l'ordre de quelques Å (de l'ordre d'une monocouche), et ceci spécialement dans l'étude de l'extension des régions des interfaces.

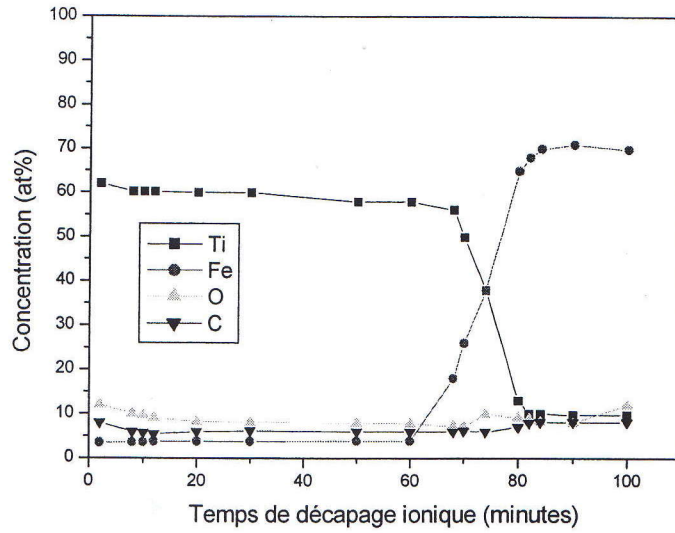
La figure (37-a) représente le profil Auger décapage ionique-analyse d'échantillon 100C6 /Ti, série 1, avant recuit. Sous l'effet d'atmosphère sur la surface des échantillons avant l'analyse et l'accumulation d'oxygène et de carbone, on note des concentrations élevées en carbone et en oxygène ; ceci résulte une diminution en concentration de titane.

Les profils montrent que juste après 9 minutes de décapage ionique les concentrations d'oxygène et de carbone diminuent rapidement, ce que confirme que les revêtements obtenus par la méthode de pulvérisation cathodique sont relativement purs.

Après les couches des contaminations la concentration de titane sur les substrats reste constante jusqu'à 60 minutes de décapage ionique, après on remarque un léger abaissement de concentration de titane dans l'intervalle 60 à 65 minutes de décapage ionique dû probablement à une légère réaction (interdiffusion) entre le substrat et la couche mince pendant l'opération de déposition dû à la température de substrat (200°C). Le profil montre une légère diffusion de carbone et de fer vers les couches extérieures.

La concentration élevée d'oxygène au niveau de la surface des échantillons non traités résulte de l'adsorption de l'oxygène sur la surface libre des films de titane pendant le stockage avant leur analyse. Cependant, l'apparition de l'oxygène au niveau de l'interface est causée par l'accumulation de l'oxygène sur la surface des substrats avant le dépôt des couches de titane et principalement par la diffusion facile d'oxygène vers les couches internes à travers la structure ouverte et moins intense de titane.

(a)



(b)

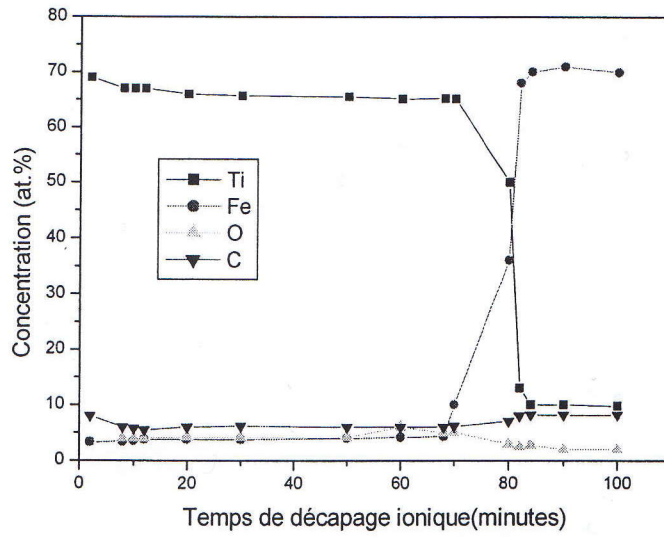


Figure 37: Profils AES de concentration obtenus sur l'échantillon 100C6/Ti, avant recuit : (a) série1, (b) série 2.

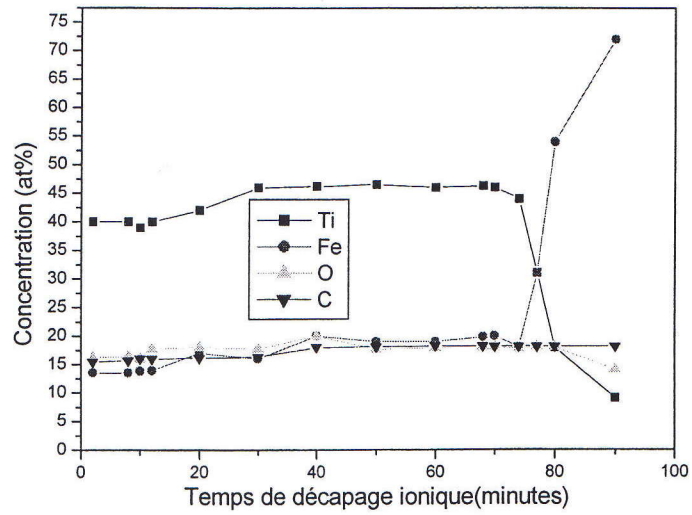
On atteint l'interface substrat-film, Après 65 minutes de décapage ionique on observe une augmentation notable de la concentration en fer dans le substrat.

Les profils Auger des échantillons revêtus et traités aux différentes températures de recuit pendant une heure, montrent une diminution progressivement importante de la concentration de titane. La diminution est résulté de la réaction de titane avec le carbone provenant du substrat suivi de la formation de carbure de titane, que nous avons observé dans l'analyse avec diffraction des rayons x. On remarque aussi une diminution progressive de la concentration d'oxygène au niveau de surface libre des échantillons avec l'augmentation de la température de recuit, qui peut être expliquée par la formation des oxydes (TiO_2 , Fe_2O_3). L'oxygène peut être provenu aussi de conditions de recuit et d'analyse (vide).

On note aussi la diffusion de titane vers le substrat et le fer vers la couche mince, cette observation soit importante dans les températures de recuit les plus élevées, figures (38, 39-a).

Dans le cas des échantillons de la série 2 on note des concentrations plus importantes de titane et un palie plus long de la concentration constante de titane dans les échantillons non traitées figures (37-b). La concentration d'oxygène au niveau de l'interface est moins importante relativement à celle observée dans le cas de la première série du à la structure plus compacte figures (38, 39-b).

(a)



(b)

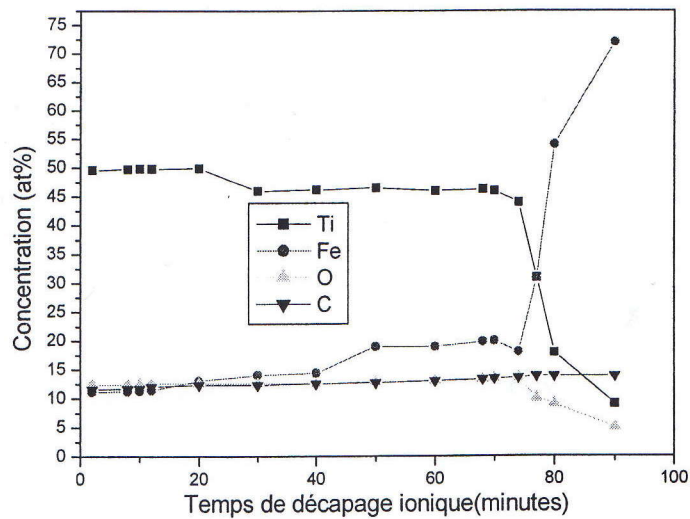


Figure 38: Profils AES de concentration obtenus sur l'échantillon 100C6/Ti, recuit à 600°C pendant 60min: (a) série 1, (b) série 2.

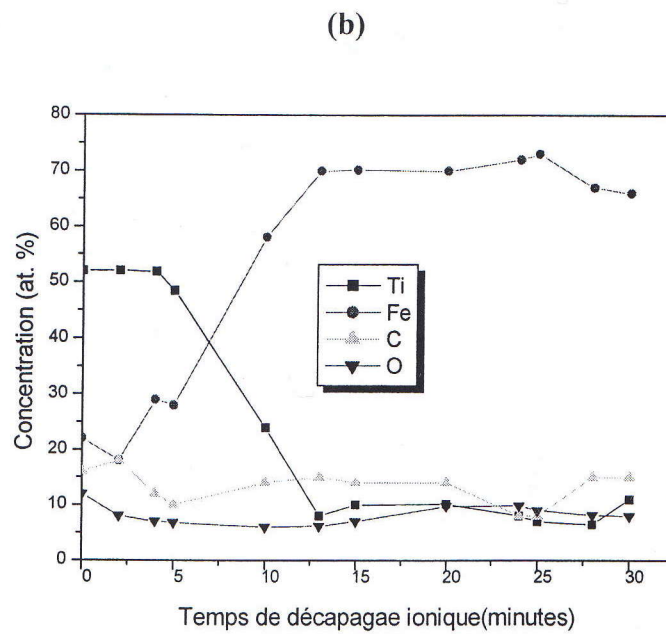
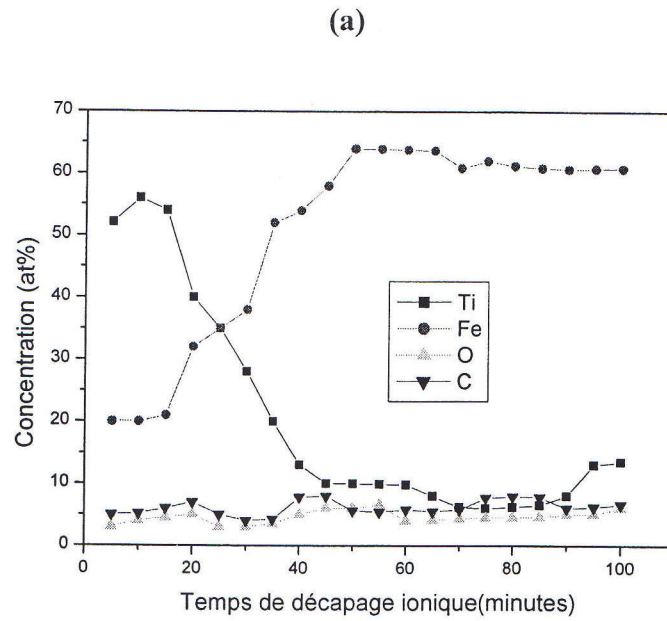


Figure 39: Profils AES de concentration obtenus sur l'échantillon 100C6/Ti, recuit à 1000°C pendant 60min: (a) série 1, (b) série 2.

5-4-2-Discussion des résultats obtenus

Les conditions opératoires de préparation des couches minces métalliques avec la méthode PVD ont leur grande influence sur la qualité et les caractéristiques des revêtements obtenus notamment la microstructure la densité limitant leur réaction avec les autres éléments et agents en contact.

La formation et la croissance des carbures de titane TiC et les oxydes de titane et de fer, peut

être expliquée à l'aide des considérations physico-chimiques et thermodynamiques. Pour ce qui concerne le carbure de titane, nous pensons qu'il se forme à l'interface substrat/titane, puis croisse dans la couche de titane, comme un résultat de diffusion du carbone de substrat dans le film de titane cette diffusion de carbone est favorisée par l'effet de taille (le carbone ayant le plus petit rayon atomique parmi les autres éléments, titane, fer, oxygène), par conséquent, le carbone diffuse facilement dans le titane et le fer, d'autre part, compte tenu des paramètres de diffusion donnés dans le tableau 8, l'énergie d'activation de diffusion de carbone dans l'intervalle de température 600 à 800°C (égale à 30.5 kcal/mol) est à peu près deux fois moins importante que l'énergie d'activation de diffusion de titane dans le fer et dans un intervalle de température plus élevée 1075 à 1225°C(égale à 60 kcal/mol) , malgré la contribution de la température facilitant le mécanisme de diffusion, cette observation justifie la considération précédente concernant l'avancement de front de réaction.

6-5- Propriétés mécaniques:

6-5-1 Mesure de la microdureté:

Afin de déduire l'effet des conditions opératoires ainsi que les traitements thermiques sur les propriétés mécaniques des deux séries , des mesures de la microdureté à l'aide d'un pénétrateur de mode Vickers de marque PHILIPS ont été effectués , on a choisi la charge $P = 40\text{g}$ et le temps de pénétration de 15 secondes convenables pour l'épaisseur relativement faible des couches déposées, .

Les valeurs de la microdureté sont déterminées par la formule suivante :

$$H_v = 1.8544 \frac{P}{d^2}$$

$H_v(\text{Kg/mm}^2)$: La microdureté.

$P(\text{g})$: La charge utilisée.

$d(\mu\text{m})$: diagonale de la pointe.

Pour évaluer l'influence des revêtements sur les substrats, nous avons effectué des mesures de la microdureté sur les substrats non revêtus recuits et non recuits. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau 8.

La figure 40 représente les variations de la microdureté en fonction de la température de recuit pour les substrats et les échantillons revêtus de la série (1, 2). On remarque pour la courbe représentant les substrats une augmentation de la microdureté jusqu'à une valeur maximale 455Kg/mm^2 à la température de recuit 500°C puis un décroissement relativement doux. Cependant les valeurs de la microdureté des échantillons revêtus sont plus importantes et atteindront leur maximum 1200 Kg/mm^2 à 900°C puis commence à décroître.

La courbe de la série 2 représente les mêmes comportements observés dans la première série mais avec des valeurs plus importantes.

5-5-2-Discussion des résultats obtenus

L'augmentation observée de la microdureté avec la température de recuit dans le cas d'échantillons 100C6/Ti, série 1, est due à la diffusion de carbone de substrat vers la couche de titane et puis la formation et la croissance de carbure de titane TiC. La vitesse d'avancement de front de réaction de l'interface vers la surface libre des échantillons ainsi que la concentration de carbone dans le carbure TiC sont liées à la température de recuit provoquant une influence remarquable sur les propriétés mécaniques et physiques des surfaces des échantillons comme montré dans le tableau 10. Ces données nous montrent clairement que la microdureté augmente avec l'augmentation de la concentration de carbone, liée au flux de diffusion de carbone.

En plus, une concentration plus élevée de carbone assure une structure plus compacte (plus dense). Une autre cause d'augmentation de la microdureté et la structure fine des échantillons traités aux températures correspondantes. Ceci justifie l'importante différence entre les résultats de mesure des deux séries.

La formation des oxydes Fe_2O_3 et TiO_2 les moins durs que TiC provoque la diminution de la microdureté après les valeurs maximales, après la diffusion de fer vers les couches extérieures. L'effet des substrats est improbable ou très faible, compte tenu de la charge utilisée $P = 40g$ qui est assez petite. La cause la plus importante, c'est qu'après la diffusion du carbone vers le film et la formation de TiC, ceci résulte la formation d'une zone fragile entre le revêtement et le substrat ou un ferrite doux. Donc, quand la couche de TiC dure posée sur le ferrite doux, pendant les mesures de la microdureté (même quand on utilise des petites charges) le ferrite se déforme et on peut lire des plus petites valeurs de la microdureté.

Tableau 8: Valeurs obtenues de la microdureté

Echantillons	100C6	100C6/Ti(Série1)	100C6/Ti(Série2)	Hv (Kg/mm²)
Températures (°C)				
25	300,12	356.26	596.23	
200	450,32	526.35	982.23	
300	462.61	570.54	994.19	
400	463.28	623.52	1005.29	
500	476.36	794.25	1258.23	
600	474.65	823.46	1756.28	
700	470,64	995.69	2101.29	
800	472.98	1000.26	2231.56	
900	460.28	1214.35	2385.16	
1000	459.13	1189.56	2380.69	

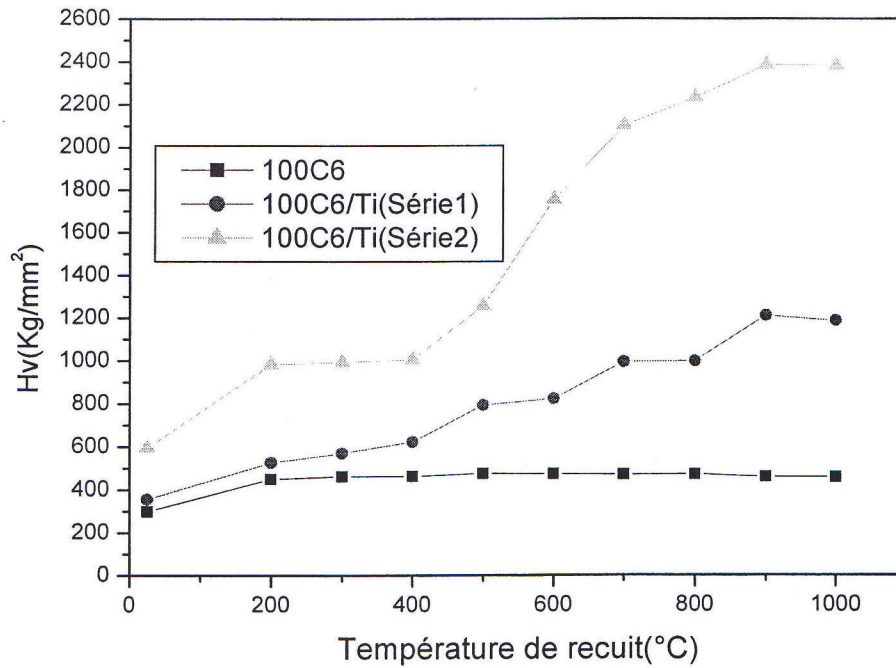


Figure 40: Variations de la microdureté avec la température de recuit des échantillons 100C6/Ti(série1, série2) et 100C6.

Tableau 9: Paramètres de diffusion.

Élément Diffusant	$D_0(\text{cm}^2/\text{s})$	Énergie d'activation (kcal/mol)	Intervalle de Températures(°C)	Références
Dans le titane				
^{14}C	7.9×10^{-4}	30.5	600-800	[29]
^{55}Fe	0.6	45.00	900-1300	[30]
Dans le fer				
^{14}C	Fe(α) 6.2×10^{-3}	19.2	350-850	[29]
	Fe(γ) 0.1	32.4	950-1060	[29]
Ti	0.15	60.00	1075-1225	[31]

Tableau 10 : Propriétés physiques et mécanique de TiC en fonction de la concentration de carbone.

X = C/Ti	Microdureté(Kg/mm ²) [32]	Modul de Young(GPa)[33]	Densité(g/cm ³) [34]	Paramètre de réseau[35]
0.75	2400	410	4.74	0.43223
0.85	2800	440	4.84	0.43243
0.95	3100	470	4.92	0.43258
1	3200	490	4.93	0.43270

Des études récentes montrent que la dureté des films de TiN décroît avec la concentration des vides dans les joints des grains [36,37]. Les matériaux avec des grains fines et faibles joints des grains contenant des vides se déforment facilement. La porosité et les microfissures dans les composés réfractaires abaissent considérablement la dureté [38]. On souligne aussi que la température de substrat a une grande influence sur les propriétés mécaniques obtenus de carbure de titane TiC. Westbrook et Stover [39] ont réalisé un grand nombre de mesures de microdureté sur différents carbures en fonction de la température de déposition. Ils ont trouvé que pour des faibles températures, le TiC est le carbure le plus dur mais qu'il perd rapidement sa dureté avec l'augmentation de la température.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre travail a comporté quatre étapes : la première est la préparation des substrats d'acier comme des éléments de base dans le bute d'améliorer l'état de la surface. La préparation contient plusieurs travaux lié l'un de l'autre et adaptés pour la déposition des couches minces. L'étape suivantes et de déposer des couches minces de titane par la méthode de pulvérisation cathodique, pour étudier l'effet des conditions de création de plasmas on a déposé deux séries avec des différentes valeurs de pression d'argon et énergie cinétique des atomes arrachés. Dans la troisième étape et pour activer la réaction couche mince - substrat, les échantillons des deux séries ont été traités thermiquement sous vide dans l'intervalle de température de 400 à 1000°C. La quatrième étape contient la caractérisation et l'étude structurales des échantillons.

Des différentes techniques d'analyse et de caractérisation mises en œuvre, diffraction des rayons x, microanalyse x, spectroscopie d'électron Auger, microscope électronique à balayage, microdurmètre, se sont révélées bien adaptées à la problématique posée.

Les résultats de la diffraction des rayons x montrent la formation et la croissance des carbures de titane (TiC) ainsi que des transformations de phases au niveau des substrats en fonction de la température de recuit. Des oxydes de titane et de fer (TiO₂ et Fe₂O₃) sont observés dans les températures de recuits élevées.

Dans le cas des échantillons 100C6/Ti, série 1, la structure est plus ouverte et s'oxyde facilement relativement au cas de la série 2, cependant pour les échantillons de la série 2 la structure est plus compacte et moins attaquée par les oxydes.

Les spectres de EDS (microanalyse x) mis en évidence une diminution progressive d'intensité des signaux de titane en fonction de la température de recuit, par contre une augmentation d'intensité des signaux de carbone. Après les traitements thermiques, nous avons souligné l'apparition des signaux des éléments de la composition de substrat, ainsi que celles de l'oxygène dans quelques échantillons.

Les profils AES des concentrations confirment la réaction substrats – couches minces. Nous avons montrée théoriquement et expérimentalement la phénomène d'interdiffusion

décapage ionique – analyse. Les atomes de carbone du substrat diffusent vers les couches minces, aussi que les atomes de titane diffusent avec des vitesses moins importantes vers les substrats, suivi par la germination et la croissance des carbures de titane jusqu'à la consommation presque totale des couches minces déposées. Aux températures de recuits élevées nous avons remarqué une diffusion intense de fer vers les couches extérieures.

Par microscope électronique à balayage et avec une étude morphologique nous avons montré l'effet des traitements thermiques sur la morphologie des surfaces des échantillons, ainsi que l'effet des conditions de déposition des couches minces sur l'adhérence substrat- couche mince nous avons signalé des différents aspects de fissuration des films déposés.

Nous avons montré par les mesures de la microdureté l'influence des revêtements sur les substrats, aussi que les traitements thermiques. L'augmentation de la microdureté est attribuée à la formation et croissance de carbures de Ti les plus durs. Cependant, sa décroissance est associée à la diffusion du fer et à la formation des oxydes. Les échantillons de la série 2 montre des valeurs de la microdureté plus importantes que celles de la première.

o

Références

Références :

- [1] Gérard Béranger, Guy Henry , Germain Surs , Le livre De L' acier , Ed. technique Et documentation. Lavoisier, Paris, 1994, p04
- [2] :N, Meftah " Etude Sutra ture ale Et Mécanique De Revêtements De titane Déposés Sur Un Acier à Outils: influence De Prétraitement De Surfaces Des Substrats – thèse de mages ter, Univ. D'OUARGLA .2003.
- [3] : BARRLIS (jeam), MAEDER (Gérard) Métallurgie: Elaboration structure-propriété normalisation -Ed- NATHAN, paris 1997.
- [4]:A CORNET, F:HLAWKA, Métallurgie mécanique.
- [5]: C. HARKATI," Elaboration et étude des propriétés structurales et mécaniques de revêtements durs de carbure de chrome ”, thèse de magister .Constantine ,1998.
- [6]: R. Gheriani, R. Bensaha,"Etude stuctural et mécanique des couches minces titane déposées sur des substrats en acier.
- [7]:S.T.Oyama, the chemistry of transition metal carbides and professional .USA ,First edition,1996 ,P2.
- [8]:A. MUNSTER and Ruppooert ,Z.Elektrochen .57,564 (1953).
- [9]:G. Persson, Met. Prog.97,81 (1970).
- [10]:P. O. Smell, Jern kontorets, Amn.154, 564 (1953).
- [11]: R. GHERIANI " influence de la proportion de phases dans le domaine de températures (400-1000°C) sur des films de Ti et de Cr, dépose sur des substrats en aciers- thèse de doctorat, Université d' Ouargla. juin 2005
- [12]: "étude de revêtements de substrats en acier par des films minces de métaux réfracte (Ta,Ti,Cr).
- [13]:C. HARKATI, R .HALIMI " Résumé élargie de these magister intitulée.
- [14]:L. Mohammedi " Elaboration et caractérisation de revêtements de titane sur des substrats d'acier- thèse de mages ter, Univ. D'OUARGLA .2003.
- [15]: mécanique Général

- [16]: I.Cadoff, J.P.Nielsem; Trans.Metall. Soc, AIME, 197248(1953)
- [17]: E.K. Storms, the refractory carbides .Ed. Academic press, New York(1967).
- [18]: Gissler w, Jehn H. A. Advanced techniques for surface Engineering, Kluwer
- [19]: technique l'engreneur.
- [20]: these d'état a "Sputtered. Carbon nitride Tim films «thin film physics division, Department of physics and Measurement Technology Linkoping Sweden, 1999.
- [21]: A.Mitsuo, S.Uchidas. Thin Solid Films, 190265-277 (1990).
- [22]: N.G.Odreym L.Tongon, J.v.Biggers, Tin Solid Films 79,83 (1981).
- [23] : H.D.Bhqtt, R.Vedula , C.T.A. Suchicital, S. B.Desu, Rev. Sci. Instum, Submitted.
- [24] Kari Koski, Jorma Hölsa et leurs collaborateurs
- [25]: P.A. Steinman, P.Laeng, l'essai d'adhérence par rayures applqe aux revêtements métallurgiques minces et dur , le vide , les couches minces 220,87 (1984)
- [26] : J.L.Mukherjee, L. G. Wu, Influence of Ar sputtering pressure on the adhésion of TiC films to steel substrates , Jour. Vac .Sci . Technol, Vol.12, N°4 ,850 (1975).
- [27] : J.Stanislav, J.Sikac, Properties of magnetron deposition polycrystalline TiN layers, Thin solid Films, 191,255 (1991).
- [28] : the M- L.E. Transition Metal Carbides and nitrides , Academic Press, New York(1967).
- [29] : the M-L.E.Toth, Transition Metal carbides and Nitrides, , Academic Press, New York(1971).
- [30] : E. K. Storme, The Refractory Carbbides , Academic Press, New York(1967).
- [31] : .Ohring, The Materials Science OF thin films , Academic Press , San Diego 547 (1992).
- [32] : H.Holleck, Vac Sci.Tech. A.4(6) 2661 (1996).
- [33] : R.H.J.Hannink, Murry , j.mater.Sci.9223(1980).
- [34] : G.V.Samsonv, L. A. Klochkov, I.I.Tomofeeva , refractory carbides naukov Dumka, KIEV ?P.46 (1975).

- [35] :S.S. Kiparisov, Y.V. Levinsky, A.P,Petroov, Titanium Carbide :Production, propriétés and Applications ,Moscow . Métallurgie, P. (1987).
- [36] M.K. Hibbs, B. O. Johansson,J.E. Sundgren, Thin solid Films 122, 115 (1984)
- [37] :D. E. Johansson ,R. F.Bunshah, and R. Nimmagadda,Thin solid Films 63,333 (1979).
- [38] :D.Burgess,M. Yust,K.G. Kreider,Sensors Actuat.A24 (1990) 155
- [39] :J. H. Westbrook,K. R. Stover. High Temperature materials and technology, Edi .E. Compbell and E. M. Sherwood,Wiley, New York 312 (1967).

Abstract

Hard protective coatings have significantly improved the performance of the surfaces of tools exposed to friction and wear. New developments aim at producing protective coatings with a combination of advantageous material properties such as enhanced hardness or wear resistance.

Titanium carbides are one of the most used. In this work we study the influence of plasmas conditions in PVD method on the obtained coatings properties. We have prepared two series of samples. Thin titanium films are deposited on steel substrates 100C6 of 1% carbon. To activate the reaction between thin films and substrates. The samples are sustained heat treatment under vacuum in the temperature range 200 to 1000 ° C. The samples and substrates were characterized with x-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), x microanalysis (EDS) and Auger electron spectroscopy.

High pressures of argon ions and high kinetic energy of atoms removed from the target provide coatings with open structures, less hard and easy to oxidize. The XRD spectra and concentration profiles by AES show these observations in the samples of both series.

The morphological study of the first series samples shows an open structure and several kinds of cracking and in others a total detachment of the thin film, especially in the high temperature annealing.

However, the structure of samples of series 2 is compact and homogeneous. The measurements of microhardness with Vickers method gives important values for samples of series 2, reaches a maximum and then begins to decrease.

The increase of Hv is due to the diffusion of carbon from substrate to titanium film and the formation of titanium carbides. The decrease of Hv is due to the diffusion of oxygen and iron to the external layers and the formation of the oxides TiO_2 , Fe_2O_3 .