N° Ordre...../FT/UMBB/2021

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté de Technologie

Thèse de Doctorat

Présentée par :

BOUAMERENE Mohammed Saïd

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT en Sciences** en **:**

Filière : Sciences et Génie des matériaux
Option : Physique et Mécanique des matériaux

TITRE
APPORT DES MULTICOUCHES A BASES DE CrN AUX PERFORMANCES DES MOULES EN FONDERIE D'ALUMINIUM

Devant le jury composé de :

Mr. CHEMANI Bachir	Professeur	UMBB	Président
Mr. ABDELBAKI Noureddine	Professeur	UAMO Bouira	Examinateur
Mr. GACEB Mohamed	Professeur	UMBB	Examinateur
Mme. AISSANI Lynda	MCA	UAL Khenchela	Examinateur
Mme NOUVEAU Corinne	MC « HDR »	ENSAM Cluny	Co-directeur de thèse
Mr. AKNOUCHE Hamid	Professeur	UMBB	Directeur de thèse

Année Universitaire 2020/2021

Résumé

Les coûts d'outillage entrent pour une part importante dans le prix de revient des pièces moulées en moule métallique. Les phénomènes de collage et de brasage sont à l'origine de la diminution de la qualité de production et de la durée de vie des moules, Broches et noyaux avec une augmentation conséquente du coût du procédé. Des revêtements multicouches à base de nitrures de métaux de transition, déposés par dépôt physique en phase vapeur (PVD) ont montré un grand avantage en tant que revêtements protecteurs.

Dans cette étude, des revêtements multicouches Cr/CrN/CrAlN ont été élaborés, caractérisés puis testés en fonderie par gravité. Le choix du nitrure de chrome comme base de ces revêtements a été motivé par nombreuses études qui présentent d'intéressantes propriétés mécaniques et tribologique de ces nitrures. L'ajout de l'aluminium est considéré par certaines études comme améliorant ses propriétés.

L'objectif premier est de comprendre les mécanismes de dégradation de ces revêtements PVD de type multicouche, tant d'un point de vue physico-chimique que tribologique, afin de définir les règles d'élaboration optimisées, nécessaire à leur industrialisation ultérieure.

Les résultats apportent une contribution à la compréhension des mécanismes complexes d'endommagement des revêtements PVD multicouches destinés à la fonderie d'aluminium. L'évaluation, à l'échelle du laboratoire, de leur aptitude à résister aux dégradations physiques ou chimiques auxquelles ils sont soumis en service (usure, corrosion, oxydation), a fait appel à une approche pluridisciplinaire en science des matériaux (microscopie, tribologie, résistance au collage, etc.).

Mots clés : PVD, multicouche, usure, Cr/CrN/CrAlN, collage, fonderie, moules, aluminium

Summary

Tooling costs are an important part of the cost price of parts cast in metal molds. The phenomena of bonding and brazing are at the origin of the reduction in the production quality and the lifespan of the molds, pins and cores; with a consequent increase in the cost of the process. Multilayer coatings based on transition metal nitrides deposited by physical vapor deposition (PVD) have shown great advantage as protective coatings.

In this study, multi-layer Cr/CrN/CrAlN coatings were developed, characterized and then tested in a foundry. The choice of chromium nitride as the basis of these coatings was motivated by numerous studies, which show interesting mechanical and tribological properties. The addition of aluminum is described by some studies to improve those properties.

The aim of this study is to understand degradation mechanisms of these PVD multilayer coatings, both from a physicochemical and tribological point of view, in order to define the optimized production rules, necessary for their subsequent industrialization.

The results contribute to the understanding of the complex damage mechanisms of multilayer PVD coatings intended for aluminum smelting. On a laboratory scale,the evaluation of their ability to resist to physical or chemical degradations, to which they are subjected in service (wear, corrosion, oxidation), needed for a multidisciplinary approach in materials science (microscopy, tribology, resistance to sticking, etc.).

Key words: PVD, multilayer, wear, Cr/CrN/CrAlN, bonding, foundry, molds, aluminum.

ملخص

تشغل تكاليف الأدوات جزءًا مهمًا من سعر تكلفة الأجزاء المصبوبة في القوالب المعدنية. تعتبر ظاهرتي الترابط واللحام اللأمي سبب انخفاض جودة الإنتاج والعمر الافتراضي للقوالب والمغازل والنوى مع ما يترتب على ذلك من زيادة في تكلفة العملية. أظهرت الطلاءات متعددة الطبقات القائمة على نيتريدات المعادن الانتقالية المترسبة عن طريق ترسيب البخار الفيزيائي (PVD) ميزة كبيرة كطلاءات واقية.

في هذه الدراسة، تم تطوير الطلاءات متعددة الطبقات Cr/CrN/CrAlN ودراسة خصائصها ثم اختبارها في المسبك بالجاذبية. كان الدافع وراء اختيار نيتريد الكروم كأساس لهذه الطلاءات اهتمام العديد من الدراسات التي أظهرت الخصائص الميكانيكية و الاحتكاكية لهذه النتريدات. وقد تم بحث إضافة الألمنيوم في بعض الدراسات لتحسين خصائصها.

الهدف الأول هو فهم آليات تدهورطلاءات PVD ، من النوع متعدد الطبقات ، من وجهة نظر فيزيوكيميائية واحتكاكية من أجل تحديد قواعد الإنتاج الأمثل ، اللازمة لتصنيعها اللاحق.

تساهم النتائج في فهم آليات التلف المعقدة لطلاءات PVD متعددة الطبقات الموجهة لمسابك الألمونيوم. يتطلب التقييم ، على نطاق المخبر ، قدرتها على مقاومة التدهور الفيزيوكيميائي الذي تتعرض له في الخدمة (الاهتراء،التآكل والأكسدة) ، انتهاج طريقة متعددة الاختصاصات في علم المواد (الفحص المجهري ،عتم الاحتكاك والمقاومة للالتصاق ، إلخ.)

الكلمات المفتاحية: PVD, متعدد الطبقات ، الاهتراء ، Cr/CrN/CrAlN، الإلتصاق ، المسبك ، القوالب ، الألومنيوم.

A mes parents
A ma fille et mon épouse
A mon amieLatifa Haderbache
Aux gens qui m'ont soutenu par une parole, un geste, une pensée …

Affectueusement

Remerciements

Ce travail a été possible grâce à de nombreuses personne qu'il convient de remercier à cette étape préliminaire du manuscrit.

Mes remerciements vont d'abord à Mr ***Gaceb Mohamed****, Professeur à la FHC UMBB, Mr* ***Abdelbaki Noureddine*** *Professeurs à l'université Akli Mohand Oulhadj de.* ***Bouira****, et Mme* ***Aissani Linda****, Maitre de conférences HDR à l'Université Abbes Laghrour de Khenchela pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse, et pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de mes travaux. Je suis honoré par les encouragements qu'ils ont formulés, ainsi que le Pr.* ***Chemani bachir****tant pour sa générosité humaine et scientifique et que pour avoir accepté d'être Président de mon jury de thèse.*

J'exprime ma gratitude à ***Corinne NOUVEAU****, HDR, ENSAM Paristech, ma co-directrice de thèse, pour ses directives et ses corrections tout au long de ces années de thèse et pour son aide précieuse ainsi que sa patience dont elle a fait preuve.*

Je remercie très sincèrement le Prof. ***Aknouche Hamid,*** *directeur de thèse, pour m'avoir guidé et toujours soutenu tout au long de ces années. J'ai particulièrement apprécié sa dextérité dans le travail, son ouverture d'esprit, ses qualités intellectuelles et humaines qui m'ont permis d'aller jusqu'au bout. Mais avant tout, il a été pour moi une source d'inspiration qui m'a permis d'acquérir une grande autonomie dans le travail.*

Mes remerciements vont aussi à Mr ***Philippe JACQUET****, Enseignant chercheur HDR à l'ECAM de Lyon pour son aide, sa disponibilité et sa gentillesse.*

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

Un grand merci à mes amis, le professeur ***ZERIZER Abdelatif*** *et mes deux collègues et ami de toujours* ***CHALLALI Mohand Oulhadj*** *et* ***HADERBACHE Latifa*** *pour leur présence, leur soutien et leur conseils.*

*Merci à l'ensemble des personnes, Responsables, collègues de travail, doctorants enseignants chercheurs, techniciens secrétaires de l'****URMPE*** *en particulier et de l'****UMBB*** *en général et qui ont aidés de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.*

Enfin, je dois de la reconnaissance et remerciements à ma femme et ma fille, pour leur soutien, particulièrement pendant la période de fin de thèse, ô combien difficile moralement. Ma reconnaissance pour eux va bien au-delà des mots.

BOUAMERENE Mohammed Saïd

Glossaire scientifique

AlN Nitrure d'aluminium

AFM Microscope à Force Atomique

a- amorphe

at.% Pourcentage atomique

Cmoy Courbure moyenne

CrAlN Aluminium nitrure de chrome

CrN Nitrure de chrome, phase cubique

Cr2N Nitrure de chrome, phase hexagonale

CSM Continous Stiffness Measurement

CVD Dépôt chimique en phase vapeur

DRX Diffraction des rayons X

DC Courant continu (direct Curent)

dhkl (nm) Distance inter-réticulaire des plans h, k, l

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

es (mm) Epaisseur du substrat

ef (mm) Epaisseur du film

eV Electon-Volt

FN Force normale

hkl Indices de Miller

HPPMS La décharge magnétron impulsionnelle à forte puissance (High Power PulsedMagnetron)

H (GPa) Dureté

HV Dureté Vickers

Lc1 Effort correspondant à la fissuration de la couche

Lc2 Charge critique cohésive

mTorr Millitorrs

Mc Masse perdue suite à la corrosion

MDF Panneaux de fibres de bois de moyenne densité (Medium Density Fiberboard)

MEB Microscope Electronique à Balayage

MZS Modèle de Zones de Structures

nc- Structure nanocomposite

PLC Programmable logic controller

PVD Dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition)

Pmax(N) Force maximale appliquée par l'indenteur

PSI (Phase Shift Interference

RF Radio Fréquence (Radio Frequency)

R Rayon de courbure après dépôt

R0 Rayon de courbure avant dépôt

Rmoy Rayon de courbure moyenne

SiC Carbure de silicium

TiN Nitrure de titane

T Température

V Volts

VSI Vertical Shift Interference

Vtot Usure total

WDS Spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (Wavelength Dispersive Spectroscopy)

WC-Co Outils en carbure de tungstène avec un liant cobalt

θ (°) Angle que forment les rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire

n Nombre entier appelé ordre de réflexion

λ (nm) Longueur d'onde du faisceau incident de rayons X en DRX

Kα Transition d'un électron de la couche électronique L à la couche K

σ Contrainte totale

σt Contrainte thermique

σint Contrainte intrinsèque

σs Contrainte de structure

αs Coefficient de dilatation thermique du substrat

αf Coefficient de dilatation thermique du film

Δt Différence entre la température du dépôt et la température ambiante

ν Coefficient de Poisson

LaBoMaP : Laboratoire Bourguignon des Matériaux et Procédés

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition chimique des nuances H11 et H13 (% en masse) 7
Tableau 2: Propriétés physiques et mécaniques du nitrure de chrome cubique et hexagonal [106-108]. 25
Tableau 3: Caractéristiques principales des méthodes de dépôt sous vide..... 34
Tableau 4 : Avantages et inconvénients des procédés PVD et CVD 49
Tableau 5 : Composition chimique des aciers utilisés..... 61
Tableau 6 : Principaux mécanismes d'usure 74
Tableau 7 : Récapitulatif des techniques d'élaboration et de caractérisations employées .. 75
Tableau 8 : Conditions de dépôt des couches de CrN et CrAlN. 77
Tableau 9 : Conditions d'élaboration des revêtements de CrN 78
Tableau 10 : Composition des couches de CrN déterminées par EDS pour différentes températures de dépôt. 79
Tableau 11 : Les conditions de dépôt. 83
Tableau 12 : Composition des couches de CrAlN déterminées par EDS pour différentes températures de dépôt. 85
Tableau 13 : Conditions de dépôt des couches de Cr/CrN/ et Cr/CrN/CrAlN 99
Tableau 14 : Composition chimique des films de Cr/CrN/CrAlN réalisés avec différentes Températures de dépôts 100
Tableau 15 : Dimensions des traces et volume d'usure des billes utilisées lors des tests de frottements 108
Tableau 16 : Conditions opératoires des procédés de moulage de l'aluminium. 111

Liste des figures

Figure 1 : Couche de TiN après attaque du substrat par l'aluminium fondu. 11
Figure 2: Procédé « duplex » pour la fonderie. 14
Figure 3: Couche de compatibilité à gradient de composition. 16
Figure 4: Structure avec barrière thermique, (a) : sans traitement thermique, (b) : avec traitement thermique 16
Figure 5 : Deux revêtements sur une couche de conversion. 17
Figure 6: Structure nanocomposite. 22
Figure 7 : Diagramme d'équilibre du système Cr-N. 24
Figure 8: Méthodes de dépôt de couches minces sous vide. 33
Figure 9: Exemple de réacteur de CVD thermique à paroi froide 36
Figure 10: Principe du procédé PVD 40
Figure 11 : Sources d'évaporation à arc 41
Figure 12 : Principe de la pulvérisation cathodique 42
Figure 13 : Système de pulvérisation cathodique Diode. 44
Figure 14 : Système de pulvérisation cathodique Triode 45
Figure 15 : Principe de la pulvérisation Magnétron. 46
Figure 16 : Effet de la cathode magnétron. 46
Figure 17: Evolution de l'énergie du germe en fonction de l'énergie de surface et de volume. 52
Figure 18 : Modèle de zones de structure pour la pulvérisation donné par Movchan et Demchishin 53
Figure 19 : Diagramme de Thornton des zones de microstructure en fonction des paramètres de dépôt 54
Figure 20 : Structure colonnaire de couche mince. 55
Figure 21 : Système de dépôt KENOSISTEC-KS40V-113K12 du LaBoMaP. 58
Figure 22 : Schéma du système de fonctionnement de la machine KENOSISTEC-KS40V-113K12. 59
Figure 23 : Chambre de dépôt de la machine rectangulaire KENOSISTEC-KS40V-113K12. Figure 24 : Cathodes magnétron 60
Figure 25 : Illustration de la loi de Bragg 63
Figure 26 :(a) Interaction rayonnement/matière, (b) Zones d'interaction rayonnement matière [171] 64
Figure 27 : Schéma de principe du MEB. 65
Figure 28 : Dépôt en compression (a) et en tension (b) 69
Figure 29 : Schéma des composants du profilomètre optique VEECO-Wyko NT1100 (LaBoMaP) 71
Figure 30 : Représentation schématique du principe de l'interférométrie 71
Figure 31 : Imagerie par profilomètre optique (objectif × 10) : (a) mesure de l'épaisseur d'un film, (b) cartographie en 3D de la trace d'usure, (c) mesure en 2D des dimensions de cette trace, (d) cartographie en 3D du substrat en silicium pour la mesure des rayons de courbure, (e) mesure en 2D de sa courbure. 72
Figure 32 : Synoptique multi échelle mis en œuvre dans un contact 72

Figure 33 : Tribomètre rotatif continu 74
Figure 34 : Spectres par EDS des films de CrN déposé à température: a) Ambiante, b) 100°c) 200° d) 300° 79
Figure 35 : Images MEB des sections transverses et les surfaces des films de CrN sous différentes températures de dépôt :a) 100°C, b) 200°C, c) 300°C, d) température ambiante. 80
Figure 36 : Modèle de zone de structure de Mahieu 81
Figure 37 : Modèles de croissance selon Rickerby et Hones 82
Figure 38 : Diffractogrammes de rayons X des films de CrN obtenus à 100, 200, 300°C et à température ambiantes. 82
Figure 39 : Spectres par EDS des films de CrAlN déposé à température: a) Ambiante, b) 100°c) 200° d) 300°. 84
Figure 40 : Diffractogrammes des films de CrAlN a différentes températures. 86
Figure 41 : Images MEB des sections transverses des films de CrAlN à température : a) Ambiante, b) 100°C, c) 200°C, d) 300°C. 87
Figure 42 : Images MEB de la morphologie de la surface des films de CrAlN à température : a) Ambiante, b) 100°C, c) 200°C, d) 300°C. 88
Figure 43 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue par la bille pour une couche de CrN contenant. 89
Figure 44 : Images MEB et profils de compositions chimiques par EDS dans les traces d'usure obtenues sur l'échantillon de CrN déposé sous une température de 300°. 91
Figure 45 : Taux d'usure des revêtements de CrN sous des températures de dépôts de 24°C ,100°C, 200°C, 300°C. 92
Figure 46 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue par la bille pour une couche de CrAlN contenant. 93
Figure 47 : Images MEB et profils de compositions chimiques par EDS dans les traces d'usure obtenues sur l'échantillon de CrAlN déposé sous une température de 300° et 100°C 95
Figure 48 : Volume d'usure des films de CrAlN en fonction de la température de dépôts. 96
Figure 49 : Schéma explicatif des multicouches de Cr/CrN et Cr/CrN/CrAlN réalisées .. 100
Figure 50 : Images MEB des morphologies de la surface et la section transverse des revêtements multicouches Cr/CrN/CrAlN. 101
Figure 51 : Diffractogrammes de rayons X des différentes multicouches Cr/CrN/CrAlN avec différents températures. 103
Figure 52 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue par la bille d'aluminium. 104
Figure 53 : Images MEB et profils de compositions chimiques par EDS dans les traces d'usure obtenues sur multicouches déposé à 100°C et 300°C. 105
Figure 54 : Observations MEB développées sur les multicouches déposés à 100°C et 300°C correspondant à la morphologie des traces d'usure. 106
Figure 55 : Volume d'usure des multicouches Cr/CrN/CrAlN déposées à 24°C, 100°C, 200°C, 300°C. 107
Figure 56 : Images optiques (× 10) des traces d'usure des billes d'aluminium en contact lors des tests de frottement. 108

Figure 57 : Schémas d’illustration du mécanisme d’étamage selon Shankar..... 115
Figure 58 : Broche en aciers X38CrMoV5..... 116
Figure 59 : (a) Illustration schématique du processus de coulée, (b) assemblage de moulage avec broches sur la machine d'essai de traction mécanique. 117
Figure 60 : Courbes de démoulage obtenues pour des échantillons revêtu avec des températures de dépôts 24 °C, 100°C, 200°C, 300°C. 118
Figure 61 : L’aspect de quelques surfaces après le démoulage. 119
Figure 62 : Observations MEB développées sur les broches obtenues après démoulage. 119
Figure 63 : Images de microscopie optique des surfaces de collage quantifiées. 120

SOMMAIRE

Introduction générale **1**

Chapitre 1 : Etat de l'art

1 Etat de l'art 5
1.1 Matériaux 6
1.2 Fabrication 7
1.2.1 Usinage 7
1.2.2 Traitement thermique 8
1.3 Couches de conversion diffuse 9
1.3.1 Nitruration 9
1.3.2 Boruration 9
1.4 Traitement de surface par procédé laser 10
1.5 Les Revêtements 10
1.5.1 Revêtements contre l'abrasion et coefficient de frottement 11
1.5.2 Revêtements contre la fatigue thermique 12
1.6 Multicouches pour la fonderie d'aluminium 13
1.6.1 Emploi de multicouches pour l'optimisation d'une seule propriété. 13
1.6.2 Emploi de multicouches pour l'optimisation de deux ou plusieurs propriétés. 14
1.6.3 Insertion d'une couche d'accrochage sous une couche « barrière chimique » 15
1.6.4 Emploi d'une couche «barrière thermique»sur les revêtements 16
1.7 Autre exemples de multicouches 17
1.7.1 Réduction de l'usure adhésive et de la corrosion 18
1.7.2 Les dépôts physiques en phase vapeur 20
1.7.3 Les multicouches à motifs alternés 21
1.7.4 Les nanocomposites à plusieurs phases 21
1.7.4.1 Les nc-céramique/a-céramique 22
1.7.4.2 Les nc-céramique/a-métal 22
1.7.4.3 Les nc-métal/a-métal 22
1.7.4.4 Les nc-céramique/a-C 23
1.8 Les couches alliées 23
1.9 Les revêtements à base de nitrures de chrome 23
1.9.1 Système CrN 23
1.9.2 Le système CrAlN 26
1.9.3 Les revêtements multicouches CrN/ CrAlN 27

Chapitre 2: 1ère partie- Techniques expérimentales

2 Techniques expérimentales 31
2.1 Introduction 31
2.2 Les techniques de dépôt 31
2.2.1 Définition d'un plasma 34
2.3 Les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) 35
2.3.1 Propriétés des dépôts réalisés par CVD thermique 36
2.3.2 Les procédés dérivés de la CVD thermique 37
2.3.2.1 Les différents procédés : MOCVD, LPCVD, ALE 37

2.4 Les dépôts physique en phase vapeur « PVD » 39
2.4.1 Techniques de dépôts physiques en phase vapeur 40
2.4.1.1 L'évaporation sous vide 40
2.4.1.2 Pulvérisation cathodique 42
2.4.1.3 Procédé Magnétron 45
2.4.1.4 Pulvérisation par faisceau d'ions 47
2.4.1.5 Synthèse 48
2.5 Formation d'une couche 50
2.5.1 La nucléation 50
2.5.2 L'interface 51
2.5.3 Germination et premières étapes de la croissance 52
2.5.4 Morphologie des dépôts sous vide 53
2.5.4.1 Conclusion 56

Chapitre 2: 2ème partie- Moyens d'élaboration et méthodes de caractérisation

2.6 Moyens d'élaboration et méthodes de caractérisation 57
2.7 Procédés d'élaboration des couches minces 58
2.7.1 Système de pulvérisation magnétron 58
2.7.1.1 Partie opérative 59
2.7.1.2 La partie de commande et d'alimentation 60
2.7.2 Préparation des substrats 61
2.7.2.1 Nettoyage des substrats 62
2.7.2.2 Nettoyage chimique 62
2.7.2.3 Nettoyage ionique 62
2.8 Méthodes de caractérisations 63
2.8.1 Caractérisations microstructurales 63
2.8.1.1 Diffraction de Rayons X 63
2.8.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) 64
2.8.1.3 Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS) 66
2.8.1.4 Spectroscopie Dispersive en longueur d'onde (WDS) 67
2.8.2 Caractérisation mécaniques 67
2.8.2.1 Détermination des contraintes résiduelles 67
2.8.2.2 Profilométrie optique 70
2.8.3 Caractérisations tribologiques 72
2.9 Synthèse 75

Chapitre 3: Caractérisation microstructurale

3 Introduction 76
3.1 Etude et caractérisation des couches de CrN 77
3.1.1 Propriétés physico-chimiques et structurales 78
3.1.1.1 Composition chimique 78
3.1.1.2 Microstructure 80
3.1.1.3 Structure des couches de CrN 82
3.2 Etude et caractérisation des couches de CrAlN 83
3.2.1 Propriétés physico-chimiques et structurales 83

3.2.1.1 Composition chimique 84
3.2.1.2 Microstructure 85
3.2.1.3 Observations au MEB 86
3.2.2 Propriétés tribologiques des revêtements CrN 89
3.2.3 Taux d'usure des couches de CrN 92
3.2.4 Propriétés tribologiques des revêtements CrAlN 93
3.2.4.1 Volume d'usure 96
3.3 Conclusion 97

Chapitre 4: Etude et caractérisation des multicouches

4 Introduction 98
4.1 Dépôt des multicouches de Cr/CrN/CrAlN 99
4.1.1 Conditions d'élaboration des multicouches 99
4.2 Propriétés des multicouches 100
4.2.1 Propriétés physico-chimiques 100
4.2.1.1 Propriétés tribologiques 104
4.3 Conclusion 109

Chapitre 5: Application en fonderie d'aluminium

5 Introduction 110
5.1 Mécanismes d'étamage (collage) 112
5.1.1 Modèle de Han 112
5.1.2 Modèle de Joshi 113
5.1.3 Modèle de Zhu 114
5.1.4 Modèle de Shankar 114
5.1.5 Modèle de Chen 115
5.2 Test de démoulage 117
5.3 Conclusion 121

6 Conclusion générale et perspectives 123

Références bibliographiques

Aujourd'hui, les pièces moulées en aluminium de haute qualité sont généralement produites à l'aide de moules métalliques permanents en moulage par gravité ou sous pression. Par rapport au moulage au sable, les moules permanents permettent la production à grand volume de pièces moulées plus uniformes, avec des tolérances dimensionnelles plus étroites, une finition de surface supérieure et des propriétés mécaniques améliorées à un coût relativement faible - par exemple pour des pièces automobiles telles que des blocs moteurs, des corps de carburateur, boîtes de transmission et corps de soupapes.

Les aciers pour outils de travail à chaud alliés au chrome ou « maraging » traités thermiquement sont généralement utilisés. La durée de vie des moules, broches et matrice ont une considération majeure dans le processus de moulage. Ainsi, pendant la durée de vie, les cavités et les noyaux subissent un grand nombre de cycles thermomécaniques. Habituellement, des lubrifiants commerciaux ou des agents de démoulage (poteyages) sont pulvérisés à chaque cycle sur la surface de la matrice, ce qui réduit l'usure, agit comme un réfrigérant et facilite le retrait de la pièce moulée. Le prix des moules est donc important et oblige les fondeurs à augmenter leur durée de vie. Une meilleure connaissance des mécanismes de dégradation est important pour améliorer les conditions d'utilisation des moules.

Actuellement, la fissuration de la surface des moules par chocs thermiques est le mécanisme principal de dégradation. Ce phénomène est provoqué par les températures élevées des coulées et par le refroidissement brutal provoqué par la pulvérisation de produit de poteyage.

Le collage est le deuxième facteur de dégradation des outillages en fonderie d'aluminium. C'est une attaque physico-chimique de l'acier du moule par l'alliage liquide. Il y a diffusion des éléments de l'alliage (Al, Si, etc.) dans le substrat métallique.

Les soi-disant dommages dus au collage sur les surfaces de cet outillage de travail sont attribués à la corrosion, à l'érosion et au brasage. Ils résultent de l'exposition de la surface de la matrice à l'aluminium liquide, du mouvement de l'aluminium liquide et de la solidification et du démoulage de la pièce moulée. La corrosion est causée par le fait que le fer et la plupart des éléments d'alliage dans l'acier sont plus ou moins solubles dans

l'aluminium liquide. De plus, les températures de coulée élevées peuvent provoquer une oxydation de la surface.

Bien que le problème soit complexe et fasse intervenir de multiples facteurs, pour améliorer la durée de vie des moules, deux approche peuvent être suivies :

- Une meilleure maîtrise de la thermique du moule doit permettre d'éviter les ruptures brutales au bout de quelques milliers de pièces. En particulier la mesure de la température de moule (thermocouple insérées, pyromètre infrarouge) pourrait permettre de mieux appréhender les températures au démarrage qui sont critiques et engendrent des chocs thermiques importants.
- L'utilisation de traitements de surface (PVD, CVD, Tenifer) diminue de manière importante les phénomènes de collage, pénalisants pour la productivité des chantiers de moulage.

La deuxième approche est l'objet de cette étude, la déposition d'une couche mince à la surface des moules, broches et matrices reste la solution la plus adéquate. Ces revêtements ont pour rôle d'augmenter la durée de vie de ces outils opérant dans des conditions sévères d'usure, d'oxydation et de corrosion. Ils permettent aussi d'augmenter les cadences de la production. Les matériaux en couche minces doivent présenter des propriétés excellentes. Plusieurs revêtements tels que des systèmes binaires, des systèmes ternaires, mais aussi des multicouches et des revêtements duplex ont été élaborés et optimisés depuis plus de deux décennies, au niveau du LaboMaP, lequel s'intéresse aux applications des couches minces dures.

Élaborés par pulvérisation cathodique magnétron, les monocouches binaires de TiN et CrN ont été largement étudiés au cours de ces dernières années. Ils ont trouvé nombreuses applications industrielles grâce à leurs propriétés mécaniques, tribologiques et physico-chimiques exceptionnelles. De nouvelles générations de revêtements ont été développées, comme les systèmes ternaires CrAlN, CrMoN, CrVN, et les systèmes quaternaires tels que le TiAlSiN, CrAlSiN. Dans un souci constant de rentabilité et d'amélioration, Aussi, de nouvelles structures sont développées telles que les revêtements super-réseaux et multicouches qui sont formés par plusieurs strates de matériaux en succession, tels que CrN/TiN, CrN/CrAlN, etc., dont l'épaisseur individuelle ne dépasse pas quelques dizaines de nanomètres.

L'objectif de cette thèse concerne l'étude des propriétés tribologiques et physico-chimiques des multicouches Cr/CrN/CrAlN. L'étude vise également à caractériser l'interaction, en fonderie par gravité, entre l'aluminium en fusion et ces multicouches dans le but de prédire l'évolution de l'endommagement par collage des moules et broches utilisés en fonderie d'aluminium en coulée par gravité.

Le premier chapitre expose une revue de l'état de l'art concernant l'endommagement des moules de fonderie d'aluminium. Les problématiques industrielle et scientifique y sont rapportées et commentées. A l'issue de l'analyse bibliographique est présentée et justifiée l'approche expérimentale retenue. L'environnement et le protocole expérimental ainsi que les techniques et les moyens de caractérisation permettant l'exploitation des différents essais sont décrits dans le Chapitre II, ou sont également présentés les matériaux utilisés.

Le Chapitre III porte sur l'étude des revêtements monocouches de CrN et de CrAlN, La caractérisation microstructurale et tribologique de ces monocouches sur des substrats en silicium Si (100) et en Acier X38CrMoV5. Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés au développement des binaire CrN et ternaire CrAlN, obtenues par pulvérisation magnétron et à l'étude de l'effet la température de dépôt dans ces revêtements monocouches. Le but est d'étudier les propriétés stœchiométriques, structurales, et tribologiques des films afin d'optimiser les propriétés de ces revêtements destinés à être utilisés pour le développement et la caractérisation des multicouches dans le chapitre IV.

Dans le chapitre IV, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'étude de l'effet de la température de dépôt dans les revêtements multicouches Cr/CrN/CrAlN, sur des substrats en silicium Si (100) et en acier X38CrMoV5, sur leurs propriétés structurales, morphologiques et tribologiques. Nous avons choisi de fixer le temps de dépôt à 4heures puis nous avons fait varier la température de dépôt. Ces multicouches sont destinés à être utilisés comme couches de protection contre les agressions du milieu de travail, dans notre cas la fonderie d'aluminium notamment l'usure et le collage de l'aluminium fondu.

Dans l'objectif de valider l'ensemble des études précédentes, plutôt d'approche « laboratoire », par une démarche plus pratique ; nous avons consacré le chapitre V au développement des multicouches Cr/CrN/CrAlN sur des Broches en aciers X38CrMoV5sur lesquelles des coulés d'aluminium ont été réalisées. Nous avons donc décidé de mouler de l'alliage d'aluminium sur les broches préalablement revêtues dont les caractéristiques sont censées être parmi les meilleures, et ensuite de mesurer la résistance à l'extraction de ces broches. On a pu ainsi observer et caractériser plusieurs phénomènes, comme le collage et la diffusion d'alliage, l'adhérence ou le décollement du dépôt.

1 Etat de l'art

La conception de surfaces possédant des propriétés particulières présente un enjeu important dans de nombreux domaines. La réalisation de revêtements permet de conférer des propriétés surfaciques adaptées aux différents types d'utilisation des matériaux traités. Il est ainsi possible de concevoir des barrières thermiques, des surfaces limitant les frottements ou résistant à la corrosion, ce qui permet d'allonger la durée de vie des pièces tout en améliorant leurs performances.

Dans notre étude, nous étudierons les revêtements de l'outillage du travail à chaud et notamment les moules et broches utilisés en fonderie d'aluminium en coulée par gravité. Dans ce milieu, les poteyages sont utilisés spécialement pour moduler les échanges moule/pièce lors de la solidification, pour éviter à la pièce un refroidissement trop rapide et pour protéger les moules et les broches métalliques contre diverses agressions (usure, chocs thermiques, corrosion). La dégradation trop rapide des surfaces a des conséquences pénalisantes; les rebuts imputables au poteyage dégradé, des arrêts ponctuels ou prolongés des chantiers de fabrication pour retouche localisée ou le renouvellement complet du poteyage [1].

Le moulage en moule métallique par gravité est un procédé très répandu en fonderie d'aluminium dont on peut estimer à 30-40 % la part de marché en volume.

Ses principaux avantages sont les suivants :

- Possibilité de fabrications de grandes séries avec un haut degré de mécanisation ;
- Possibilité de fabrication en moyennes et petites séries avec des investissements modestes ;
- Fiabilité et faible dispersion des résultats à condition d'assurer une maîtrise et un contrôle des paramètres ;
- Propriétés mécaniques excellentes et possibilité de traitements thermiques ;
- Possibilité d'employer des noyaux.

Le moule peut être réalisé selon les contraintes, en différents matériaux : fonte grise, fonte à graphite sphéroïdale, aciers de diverses nuances y compris alliés. Les différentes parties du moule peuvent être soit usinées dans la masse, soit produites par moulage.

Il est constitué d'autant de parties moulantes qu'il est nécessaire pour permettre l'extraction de la pièce. Les parties non démoulantes sont réalisées sous la forme de noyaux en sable, détruits à chaque coulée. Les broches et les noyaux métalliques sont réalisés dans les mêmes nuances que les parties moulantes principales appelées « chape ». Quelquefois certaines broches sont fabriquées en métaux meilleurs conducteurs de la chaleur : cuproalliages au nickel. Les parties du moule très sollicitées thermiquement et qui doivent assurer un grand nombre de cycles sans se fissurer sont réalisées de plus en plus en nuances d'aciers alliés pour travail à chaud du type X38CrMoV5.

Les aciers pour travail à chaud sont des aciers à outils destinés à travailler à des températures élevées jusqu'à 600°C. Ces aciers ont pour point commun d'avoir un taux de carbone inférieur à 0,60 % en masse, avec addition de chrome, de molybdène et de vanadium. La caractéristique recherchée est la plus grande stabilité dimensionnelle possible pour résister à la fatigue thermique. Les trois nuances les plus couramment utilisées sont le X38CrMoV5, le X40CrMoV5 et le 55NiCrMoV7 traité thermiquement. Ce sont des aciers principalement utilisés pour les moules servant à la réalisation de pièces produites en grandes séries dans le secteur automobile (carter moteur, etc.), l'électroménager, ou dans des entreprises produisant des vis, rivets, boulons ou écrous.

L'acier qui constitue la coquille du moule est usiné pour avoir la forme souhaitée, puis traité thermiquement pour atteindre une dureté de 44 à 58 HRC selon la nuance choisie. Ce sont donc des aciers servant à la réalisation de moules pour fonderie de coulée par gravité, sous pression, de coulée centrifuge et de matrices de forge. Ils sont souvent à l'état recuit et destinés à être trempés, puis à subir un double revenu voir un triple revenu afin d'obtenir les propriétés optimales requises.

1.1 **Matériaux**

Un matériau pour outillage de Fonderie doit combiner une multitude de propriétés pour résister aux sollicitations auxquelles il sera soumis en production. Les propriétés optimales requises sont selon Reynoldson[2] :

- une réactivité chimique faible avec l'aluminium liquide et avec l'oxygène,
- un coefficient de dilatation thermique faible,
- un coefficient de conductivité thermique élevé,
- une résistance au revenu élevée,
- une résistance à chaud élevée,

- une bonne ductilité,
- une bonne ténacité.

Les matériaux les plus utilisés pour la fabrication des moules de Fonderie d'Aluminium sont les aciers pour travail à chaud. La réalisation d'outils en acier ''Maraging'' (acier allié au nickel, au cobalt et au molybdène), ou en alliages de cuivre, de tungstène ou encore de molybdène est également possible, mais leurs applications sont plus restreintes[3]. En effet, les aciers Maraging sont spécifiquement mis en œuvre pour résister aux sollicitations de fatigue thermique, tandis que les alliages réfractaires sont préférentiellement destinés à la fabrication de petits inserts [4].

Aujourd'hui, les nuances d'aciers pour travail à chaud les plus connues et les plus utilisées sont les nuances H11 et surtout H13, dont les compositions figurent dans le tableau1 [5, 6].

Tableau 1 : Composition chimique des nuances H11 et H13 (% en masse) [7].

Elément (%) mass	C	Si	Cr	Mo	V	Fe
H11	0,36	1,10	5,00	1,30	0,40	balance
H13	0,39	1,00	5,10	1,30	1,00	balance

Ces nuances d'acier H11 et H13 semblent représenter le meilleur compromis pour leurs différentes propriétés chimiques, physiques et mécaniques.

Les caractéristiques du matériau sont le résultat du traitement thermique qu'il a subi à l'issue de sa fabrication. Toutefois, avant l'opération de traitement thermique, il convient de considérer la phase d'élaboration de l'acier. En effet, de nombreux auteurs ont insisté sur l'importance de cette étape, en mentionnant qu'un processus de traitement thermique normal ne peut corriger les défauts d'une structure médiocre à l'état recuit [5, 8, 9].

1.2 **Fabrication**

1.2.1 Usinage

En dehors de l'usinage conventionnel par enlèvement de matière, deux types d'usinage sont couramment utilisés : la rectification et l'électroérosion. Ces deux types d'usinages peuvent entraîner des dégradations de la structure (la surface du moule) [10]. Ces dégradations de la structure à la surface et les contraintes superficielles ainsi créées par

l'usinage diminuent la résistance de l'acier, c'est pourquoi un traitement thermique s'impose.

1.2.2 Traitement thermique

Cette opération a pour but de conférer au matériau traité les propriétés physiques et mécaniques appropriées aux sollicitations auxquelles celui-ci sera soumis. C'est pourquoi, de nombreux auteurs s'accordent à dire que, en terme de rendement de l'outil, le traitement thermique est primordial[2-4]. Selon Siaut [11], la qualité de cette opération dépend des caractéristiques suivantes :

- la taille de grain,

- la composition chimique superficielle des pièces, la réaction de l'oxygène avec l'acier à haute température produisant les phénomènes de carburation et ou décarburation,

- la structure finale, qui doit être exempte de joints de grain marqués et de précipités de carbures.

Le traitement thermique d'un moule en X38CrMoV5 se fait généralement suivant la procédure suivante [11] :

1. Chargement dans un four éventuellement préchauffé (~300°C);

2. Préchauffage jusqu'à 750°C, puis maintien en température : cette étape, appelée recuit de relaxation, homogénéise la température dans le lopin, et permet aux contraintes résultantes des opérations antérieures de se relaxer à l'intérieur du matériau [12];

3. Austénitisation à 990°C : le maintien à température est généralement d'une heure, et permet la mise en solution des carbures primaires;

4. Trempe, avec une vitesse de refroidissement supérieure à 40°C/min;

5. Premier revenu à 550°C : ce premier revenu a pour effet d'augmenter la ductilité de la martensite brute de trempe, et de transformer l'austénite résiduelle en martensite ''secondaire'' [13, 14] ;

6. Second revenu aux alentours de 600°C : ce second revenu augmente la ductilité de la martensite secondaire et surtout confère au matériau, en ajustant la température de maintien, la dureté souhaitée par coalescence des carbures secondaires [15, 16].

Ainsi, pour les gros moules sous pression d'alliages légers, la dureté visée en fin de traitement est comprise entre 42- 44HRC, tandis que pour les moules de moyenne et petite taille, la gamme de dureté est respectivement de 44 - 46HRC et 46 - 48HRC [11].

1.3 Couches de conversion diffuse

1.3.1 Nitruration

La nitruration est réputée conférer une meilleure résistance à la fatigue superficielle aux aciers, grâce à l'augmentation de la dureté superficielle et à la création de contraintes de compression superficielles [17].

La nitruration a souvent été proposée pour les moules de fonderie d'aluminium, tant par bain de sels (mécanisme décrit dans la littérature [18]), que par voie gazeuse, à partir d'ammoniac [19], ou par voie ionique [20-22].En nitruration ionique, l'azote est mis en solution dans l'acier, typiquement sur quelques centaines de micromètres d'épaisseur «case depth». Selon la manière dont est mené le procédé, il y a ou non formation de composés fer-azote de surface, sur quelques micromètres que l'on appelle la « couche blanche » [18, 19, 22]. Dans le cas des aciers pour travail à chaud, il s'agit de couches de phase γ' (Fe_4N) ou ε ($Fe_{2-3}N$), ou d'un mélange de ces phases. La nitruration en bains de sels apporte éventuellement du carbone, avec formation de Fe_3C [18]. L'ajustement des paramètres, en nitruration ionique, permet de moduler l'importance de la couche blanche [23].

1.3.2 Boruration

On peut réaliser une boruration à partir d'une phase solide, de sels fondus ou d'un gaz précurseur [24]. La boruration ionique permet de ne pas exposer le substrat à des températures de plus de 500°C et, donc, de préserver les propriétés découlant des traitements thermiques. La boruration était déjà connue pour conférer à l'acier une résistance aux métaux fondus [25]. Tsipas [26]a étudié la corrosion dans l'aluminium d'un acier au carbone boruré, et a observé des durées de vie de plus de 120 heures en conditions statiques. L'auteur propose d'ailleurs ce traitement aux pièces servant à entreposer l'aluminium fondu.

Dans une étude de boruration par bain de sels à 900-1000°C en conditions statiques Hairy [27] observe un comportement remarquable, par rapport à tous les autres traitements proposés dans une étude comparative. Par contre, des essais en conditions industrielles ont

montré que le procédé était inadéquat pour les moules. L'auteur observe un fort collage de l'aluminium, ainsi que des fissures, sans s'attacher plus au mécanisme de collage.

Suite à une boruration mise en œuvre à partir d'une poudre de B_4C sur différents substrats, Lou [28] a observé une moindre corrosion lorsque le substrat était un alliage Ti-Al ou un acier fortement allié (22 % Cr – 5 % Ni) boruré plutôt qu'un acier H13 classique boruré. D'Ans [29] note qu'aucune publication relative à la fonderie de l'aluminium ne propose de boruration par procédé électrochimique.

1.4 Traitement de surface par procédé Laser

C'est la formation d'une couche, par laquelle un matériau d'apport dont la température de fusion est inférieure à celle du substrat, est fondu pour former une couche appelée «Laser beam cladding». Ce procédé permet la recharge des moules endommagés [30] ainsi que la modification de la microstructure superficielle de l'acier, en le fondant en présence d'une poudre qui s'y dissout et reprécipite en partie ou s'allie au refroidissement. Des particules de TiC [31] ou de VC [32] ont ainsi été incorporées. Dans le cas de TiC sur un acier H13, de la ferrite a pu être formée avec une poudre de TiC de granulométrie 300 nm, et de la martensite, dans le cas de 2 µm. Cela est dû à la réaction entre l'acier et le Ti du TiC [31].

Sont capables aussi d'inhiber le « soldering », les couches de carbure de vanadium obtenues par procédé thermochimique, ceci a été démontré en sollicitations de moulage par injection accéléré [33]. Les performances en conditions de moulage par injection sont comparables à celles de monocouches obtenues par PVD, [20]. Sont également citées dans la littérature, d'autres couches de conversion telle que la carbonitruration [20, 27, 34] et l'oxynitruration [35], mais sans résultats concluants.

1.5 Les Revêtements

Les matériaux proposés comme revêtements *« barrière » (anticorrosion) par PVD* ou CVD, en fonderie d'aluminium sont nombreux : TiN [20, 22, 34, 36-41], (Ti,Al)N [27, 38, 42], CrN [38, 39, 42, 43], Cr_2N , (Cr,Al)N [43], Ti(C,N) [36, 37, 41], CrC [28, 38, 43], Cr(C,O) [44], Cr(C,N) , B_4C , (Ti,Al,Cr)N [27], (Ti,Al)(C,N) [36, 37, 41], TiB_2[27], TiCNO [27], ZrN [27], Ti(B,N) [32, 36, 40, 41], SiC et Si_3N_4 .

Protégeant le substrat contre la corrosion par l'aluminium, ils jouent le rôle d'une barrière de diffusion à condition de posséder une structure étanche. Les épaisseurs sont de

quelques micromètres. Ils possèdent également de bonnes propriétés anti-usure. Les revêtements *résistants à la corrosion par l'aluminium fondu* améliorent la tenue au «soldering » de l'acier, et ainsi, sa durée de vie ; Ils se dissolvent très peu ou pas du tout dans l'aluminium fondu. Au test de l'immersion, ils sont supérieurs à la nitruration, mais nettement inférieurs à la boruration [39, 44].Ils peuvent inhiber la diffusion de l'aluminium. Le TiN obtenu par CVD par Shin [45] contient de l'oxygène comme impureté, qui se place dans les joints de grains, jouant ainsi un rôle de blocage.

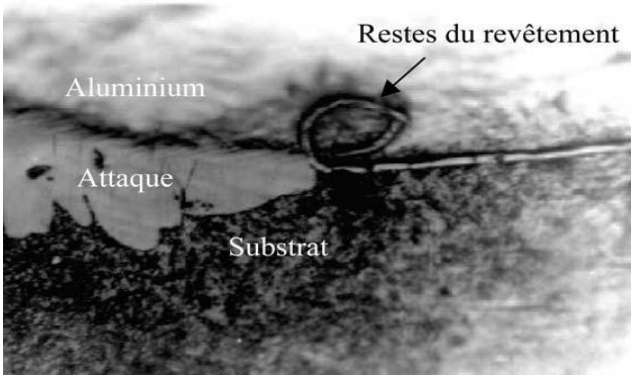


Figure 1 : Couche de TiN après attaque du substrat par l'aluminium fondu [39].

Des piqûres de corrosion localisée due à l'aluminium sont quand même rapportées, l'aluminium au contact de l'acier donne lieu au «soldering» [39]. Cela est dû soit aux défauts de surface, qui permettent d'initier le contact acier-aluminium; les intermétalliques du système fer-aluminium se forment, créant des cellules de corrosion localisée. Le revêtement se déchausse alors progressivement à partir de ces points (Fig.1) [39, 46] ; soit à la différence de coefficient de dilatation thermique entre les couches et le substrat, qui génère des contraintes internes pouvant mener à la rupture [47]. Le rôle des contraintes, à la fois thermiques et de déposition, est aussi évoqué par Mitterer [36]. Un bombardement ionique plus intense mène à une structure plus dense, à moins de défauts du revêtement, à l'absence de structure en colonnes, donc à un meilleur résultat [39]. Les paramètres de dépôt influencent la structure des couches, donc leur capacité à servir de barrière [5].

1.5.1 Revêtements contre l'abrasion et coefficient de frottement

Pour les applications où un frottement a lieu entre la pièce et de l'aluminium, beaucoup de travaux ont étés cités. Pfohl [40] a remarqué que TiN et Ti(B,N) obtenus par PACVD permettent de diminuer la quantité de lubrifiant nécessaire en conditions de moulage par injection. Lugscheider [43] a montré que (Cr,Al)N présente un meilleur

comportement en usure et en frottement que CrN et CrC, eux-mêmes plus favorables en usure que l'acier à outil nu. Selon Pellizzari [48], Ti(C,N) s'use plus vite face à l'aluminium que (Ti,Al)N et CrN, bien qu'il présente un coefficient de frottement plus faible.

1.5.2 Revêtements contre la fatigue thermique

Plusieurs revêtements minces obtenus par PVD sur la tenue à la fatigue thermique ont étés étudiés. En fatigue «pure» (non-thermique), Baragetti [49] observe, une augmentation de 15 % de la limite en fatigue thermique d'un revêtement CrN déposé sur un acier H11. Cette légère amélioration est corrélée avec les profils de dureté et de contraintes de compression en surface de la pièce, qui augmentent la dureté. TiN et CrN se comportent différemment, selon Starling [50]; TiN diminue la densité des fissures et leur profondeur maximale alors que CrN est moins favorable. L'auteur explique que les contraintes de compression sont plus élevées dans la couche de TiN et que CrN connaît des transformations structurales.

Une autre étude de Persson[42] relate l'effet néfaste d'une couche mince de CrN en tenue à la fatigue. Mais cet effet néfaste est plus moindre que celui qu'on observe avec la nitruration. Les températures de déposition qu'on emploie dans cette étude ne dépassent pas 400°C, températures pourtant inférieures aux températures de revenu des aciers pour travail à chaud. On remarque l'effet important des paramètres de dépôt selon les résultats trouvés sur la couche de CrN. Il se pourrait qu'un bombardement ionique plus important, générateur de contraintes de compression, joue un rôle favorable.

Le substrat est un autre paramètre important d'après les résultats de Wang [38], la couche qui résiste le mieux au faïençage lors de tests d'immersion dans l'aluminium, suivie d'une trempe à l'eau, diffère selon l'acier choisi. Ceci suggère un possible effet de la différence de coefficient de dilatation thermique entre les couches et les substrats.

Des couches composites constituées de CrB_2 et de Cr_2NiB_4, dont la proportion peut être ajustée de telle manière que les coefficients de dilatation thermique de la couche et du substrat soient très proches, sont relatées dans un brevet concernant la protection des étuis contenant les thermocouples immergés dans l'aluminium fondu [51]. Un autre composite a également été breveté : il est constitué de MoB, de Ni ou de Co, de Cr et d'un borure de métal. Il est obtenu par projection thermique. MoB doit être présent à plus de 30 % en masse, pour assurer la protection contre la corrosion proprement dite [52].

La projection thermique donne des couches plus épaisses que celles obtenues par PVD : ainsi, Mizuno [53, 54] relate des durées de vie pouvant atteindre plusieurs centaines d'heures en conditions aussi bien statiques que lors de cycles thermiques. C'est le cas de la couche composite MoB-CoCr, qui est principalement constituée de borures, et qui offre des performances supérieures à celles d'autres couches projetées, comme les carbures cémentés habituellement utilisés pour les outils de coupe [53, 54]. Toutefois, Mizuno observe un effet important du substrat, dont la différence de coefficient de dilatation thermique affecte la durée de vie totale. Ces performances sont fortement réduites si l'on passe d'un substrat en acier à outils pour travail à chaud (H13) à un acier inoxydable à forte dilatation thermique [54].

Les revêtements pour les Moules et matrices [17]doivent d'abord posséder une très bonne résistance à l'usure pour la précision des formes, une adhérence importante ainsi qu'une très bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion à haute température, surtout pour les moules de fonderie d'aluminium dont la température peut atteindre 800-1000°C. Certains liquides ou émissions gazeuses sont très corrosives. La rugosité et la mouillabilité avec du liquide sont donc des propriétés importantes de la surface du moule.

Les monocouches ainsi présentées ne conviennent que dans un nombre limité de cas. Dans cette optique, des multicouches ont été proposées dans la littérature pour ce cas d'étude et quelques travaux utilisant des revêtements multicouches sont présentés ci-dessous.

1.6 **Multicouches pour la fonderie d'aluminium**

1.6.1 Emploi de multicouches pour l'optimisation d'une seule propriété.

La multicouche ZrN (PVD) / CrN (PVD) / acier H11 est utilisée pour bloquer le «soldering» par l'emploi de deux couches au lieu d'une [36]. Dans cette étude, Molinari,relate que ce type de revêtement résiste moins bien au «soldering» que ZrN **ou** CrN sur nitruration, mais mieux que ZrN ou CrN seuls. La raison de cette amélioration n'est pas claire. Il se peut que l'amélioration soit due, dans cet exemple, au fait que l'auteur utilise des épaisseurs différentes pour les multicouches par rapport aux monocouches de référence, l'amélioration de l'effet barrière provenant de la différence d'épaisseur [38].

1.6.2 Emploi de multicouches pour l'optimisation de deux ou plusieurs propriétés.

La structure schématisée en figure 2 représente le procédé «duplex» classique couche « barrière chimique » sur couche de conversion diffuse, C'est des multicouches composés de combinaison de dépôts de TiN [22, 36, 37, 41], (Ti,Al)N , TiB_2[23], Ti(B,N) [23, 36, 37, 41], (Ti,Al)N [27], (Ti,Al)(C,N)[36, 37, 41], Ti(C,N) [36, 37, 41], CrN [35, 55-57] ou ZrN [27, 35]. La fonctionnalité chimique est principalement assurée par le revêtement, généralement mince et obtenu par PVD, CVD ou PACVD (dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma). Une charge critique d'adhérence particulièrement élevée (120 N lors d'un essai de scratch-test) est rapportée par Klimek [58], si la couche externe présente un gradient de composition, allant du nitrure de titane sur la face intérieure, au borure de titane sur la face extérieure.

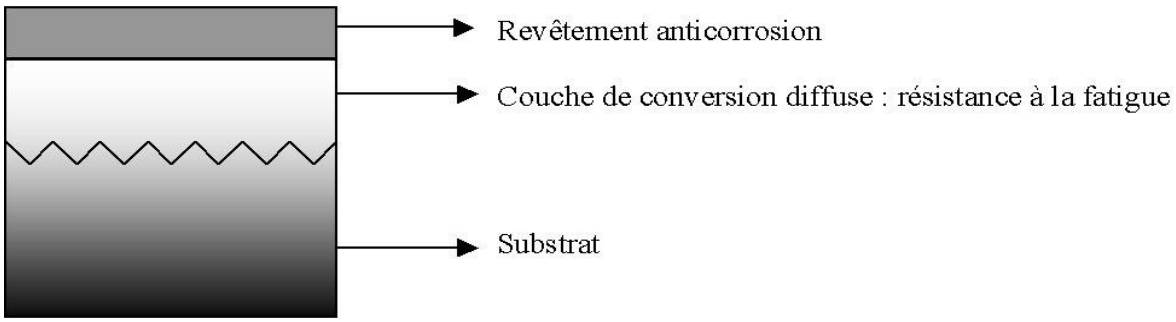


Figure 2: Procédé « duplex » pour la fonderie.

Souvent rapportés dans les applications tribologiques du fait de leur dureté, ces traitements «revêtements/ nitruration» présentent également une bonne tenue à l'abrasion. Le duplex CrAlN / nitruration a été testé récemment à l'échelle industrielle en Belgique [59]. La nitruration, dans ces exemples peut, diminuer la fatigue thermique, spécialement si elle se fait sans précipitation de nitrures de fer [41], offrir un meilleur support mécanique à la couche dure, et, ainsi, limiter l'effet « coquille d'œuf » [23]. Elle peut aussi augmenter l'adhérence de la couche dure, spécialement si elle s'accompagne de Fe_4N, ou en l'absence de couche blanche [23]. Cette structure est indiquée pour les moules, broches et noyaux de moulage, car elle donne de meilleurs résultats en conditions de moulage que les couches minces seules et la nitruration simple. Elle présente également un avantage logistique, car les deux procédés peuvent être réalisés dans la même chambre [22].

Lin, Ke [55] a proposé dans une étude, une couche de protection contre l'usure adhésive sur une couche «barrière chimique», d'acier / CrN / Cr_2O_3.Le choix de Cr_2O_3 comme revêtement extérieur est motivé par une réduction du frottement, lorsqu'il s'agit de démoulage, c'est une propriété intéressante. Dans ce cas, la multicouche serait de type multifonctionnel. Il reste qu'il est difficile de simuler les conditions d'usure adhésive observées en fonderie au moyen des essais pion-disque classiques. La résistance à l'usure adhésive est ici mesurée au moyen d'un essai pion-disque, le corps antagoniste étant une bille en WC [55].

1.6.3 Insertion d'une couche d'accrochage sous une couche « barrière chimique »

Les performances du TiN monocouche peuvent être améliorées par l'insertion d'une couche d'accrochage, toutes deux pouvant être déposées dans la même chambre de pulvérisation cathodique [20] : par exemple le système acier / Ti /TiN.

Dans les travaux de Mizuno [60], relatifs aux barrières chimiques obtenues par projection thermique, un autre exemple de couche de compatibilité est donné. Il avait été observé que les couches de MoB/CoCr ne pouvaient pas être déposées sur un acier inoxydable sans voir leur durée de vie diminuée sensiblement lors d'un test de cyclage thermique et d'immersion dans un alliage Al-Zn. En effet, le substrat, présente un coefficient de dilatation thermique de presque le double de celui de ces couches. L'insertion d'une couche d'accrochage métallique présentant un coefficient de dilatation thermique intermédiaire est la solution retenue. L'optimisation de l'épaisseur de cette dernière s'est faite de manière empirique (remarque : le choix de l'acier inoxydable par l'auteur dans ce cas de figure précis était en rapport avec des rouleaux de galvanisation à chaud d'un alliage Al-Zn). L'idée peut être étendue en rendant progressive la transition entre les deux couches. On peut espérer une adhérence encore meilleure [61, 62]. Il s'agit alors d'une couche à gradient de composition représentée en Figure 3.

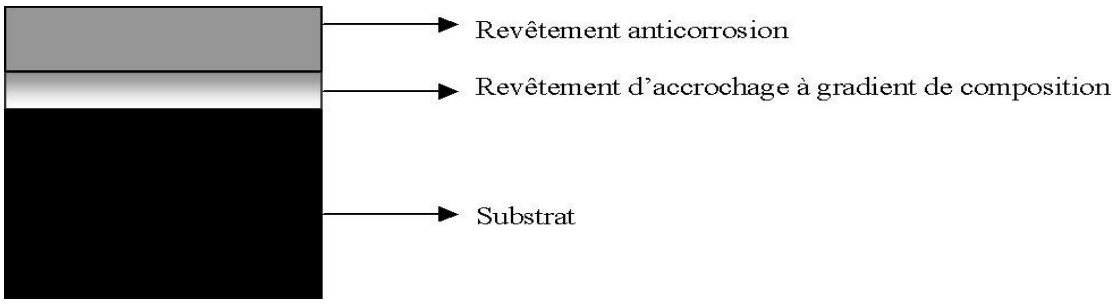
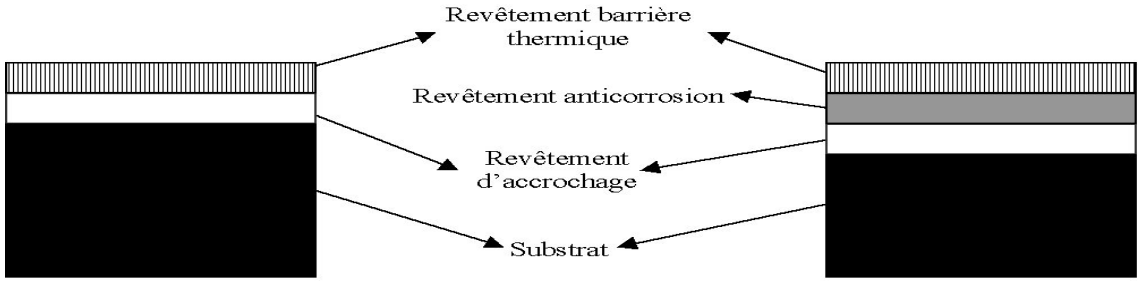


Figure 3: Couche de compatibilité à gradient de composition [61, 62].

1.6.4 Emploi d'une couche «barrière thermique» sur les revêtements

Pour diminuer les chocs thermiques ressentis par les couches sous-jacentes Srivastava [63] a suggéré une couche isolante thermique en « top layer »: acier/ Ti / (Ti,Al)N/ couche isolante La composition de la barrière thermique n'est pas précisée. La couche de Ti sert à l'accrochage et celle de (Ti,Al)N, de barrière chimique.

La même structure sans la barrière chimique a aussi été étudiée avec ou sans traitement thermique préalable de durcissement. En présence de ce dernier, la structure de la figure 4(b) est la plus résistante lors de cycles de température dans l'aluminium fondu. En son absence, la structure de la figure 4(a) est la plus favorable. L'interprétation de l'auteur est que, dans la structure de la figure 4(b), le TiAlN, qui agit comme barrière de diffusion contre la corrosion, est également dur et fragile et demande donc un support mécanique adéquat [63].



(a) (b)

Figure 4: Structure avec barrière thermique, (a) : sans traitement thermique, (b) : avec traitement thermique [63]

1.7 **Autres exemples de multicouches**

On parlera ici de la combinaison de revêtements anticorrosion, de résistance à la fatigue et tribologiques Dans des travaux de Molinari [35], on retrouve une étude sur le revêtement multicouches, acier H11/ nitruration par plasma / CrN (PVD) / ZrN (PVD) / qui est plus efficace pour assurer les deux rôles de protection contre la corrosion et augmenter la dureté, que les monocouches correspondantes déposées sur une nitruration, ce qui semble montrer, une nouvelle fois, l'intérêt des revêtements multicouches. Toutefois, dans cet exemple, les épaisseurs de nitrures obtenues par PVD sont différentes. Pour obtenir une bonne tenue à la fatigue thermique, l'auteur recommande d'enlever la couche blanche de la nitruration. Le choix de CrN et de ZrN ne serait pas le plus judicieux, car ces couches présenteraient une forte différence de dilatation thermique avec le substrat. Molinari suggère, de même, que permuter ZrN et CrN permettrait de placer la couche qui se dilate le plus thermiquement du côté du substrat, et donc d'améliorer le résultat [35].

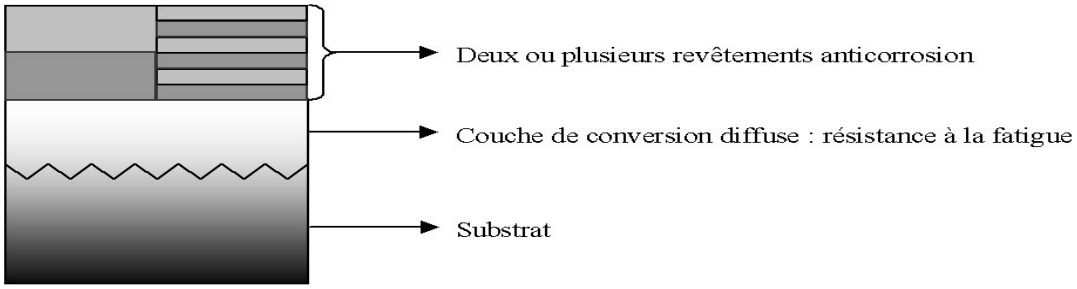


Figure 5 : Deux revêtements sur une couche de conversion [35].

D'autres propositions existent, dans d'autres travaux, comme alterner des couches barrière selon un motif $\{\ \}_n$ répété n fois ($n \geq 1$) où toutes les couches comprises dans les $\{\ \}_n$ sont à la fois dures et « barrières » lorsqu'elles sont prises individuellement, On peut citer parmi celles-ci :

- acier / nitruration / $TiN\}_n$ (PVD) / {Ti(B,C,N) ou Ti(C,N) ,
- acier/ nitruration / $\{TiN\}_n$ (PVD) / Ti(B,N)/Ti(C,N) ,
- acier /nitruration /$\{CrN/TiN\}_n$ (PVD) [55, 56],

Cette structure, par rapport au duplex simple acier/ nitruration / CrN retient mieux les piqûres de corrosion par l'aluminium, du fait de sa structure alternée [56]. Il a été aussi proposé la structure alternée: acier/ nitruration / $\{TiN/Ti\}_n$ (PVD) qui permet une meilleure accommodation en présence d'une déflexion en reportant la déformation sur la

couche à faible module de Young. Mais elle résiste moins bien aux conditions de moulage par injection que acier/ nitruration / TiN_n (PVD) / Ti(C,N) {Ti(B,N)}.

1.7.1 Réduction de l'usure adhésive et de la corrosion

Kawata [34]a envisagé la réduction de l'usure adhésive en plaçant une couche de TiAlON ou de TiAlCN sur du TiN, en utilisant la technique de PACVD :

acier/TiN / TiAlON ou TiAlCN / TiAlN. L'auteur justifie la présence de la couche de TiAlN intermédiaire par la nécessité d'améliorer l'adhérence de la couche extérieure. Des essais de frottement (bille-disque avec billes en acier) montrent un abaissement du coefficient de frottement et du taux d'usure si l'on choisit TiAlCN comme couche extérieure.

Le «triplex» acier/ nitruration / (WC/a-C :H) / TiN ou CrN ou Cr(N,O), a été proposé pour les applications de moulage par injection de l'aluminium , où (WC/a-C :H) est une couche composite constituée de carbure de tungstène et de carbone amorphe, obtenue par PACVD[64]. La couche intermédiaire est obtenue par PVD. La couche extérieure est à la fois autolubrifiante et résistante à l'aluminium fondu.

Les multicouches «substrat / couche de type « MCrAlY/ composite bore – métal / Zircone yttriée/»», sont brevetées [52], où la zircone yttriée est imprégnée de polymétallocarbosilane, résistant aux métaux fondus, pour assurer la propriété d'autolubrification. La couche de composite contient du MoB, du CrB_2, du chrome et du nickel ou du cobalt et joue le rôle anticorrosif. « MCrAlY » dénote un alliage de Cr, Al, Y et, au choix, M= Ni ou Co. Cette couche a, en principe, un coefficient de dilatation thermique « α » intermédiaire à celui du substrat et à celui de la couche précédente. Les couches sont obtenues par projection thermique.

Enfin, Salas [64] et Lin [65] proposent l'architecture générique suivante (de l'extérieur vers l'intérieur) : une couche fonctionnelle, qui assure l'inertie chimique, la non mouillabilité par l'aluminium fondu, la résistance à l'usure et la résistance à l'oxydation. Les auteurs présentent une batterie de tests pour sa sélection : test de démoulage, d'oxydation, de la goutte posée et scratch-test. Les auteurs retiennent finalement :

- un oxyde de chrome et d'aluminium : $(Al,Cr)_2O_3$,

- une couche intermédiaire présentant un gradient de composition, qui a pour but d'accommoder les contraintes superficielles d'origine thermique pouvant survenir lors des chocs thermiques, par exemple : CrN sur la face intérieure et (Cr,Al)N sur la face extérieure,
- une couche d'accrochage mince (100 à 200 nm), par exemple, en chrome,
- une modification du substrat, par exemple, une nitruration ionique, pour diminuer la fatigue thermique, spécialement si elle se fait sans précipitation de nitrures de fer, pour offrir un meilleur support mécanique à la couche dure, et, ainsi, limiter l'effet « coquille d'œuf » ,augmenter l'adhérence de la couche dure, spécialement si elle s'accompagne de Fe_4N, ou en l'absence de couche blanche[18-23, 66].

Nous avons évoqué, dans ce chapitre, des conditions de fonctionnement des dispositifs de fonderie d'aluminium traités en surface ou non comme les broches et les moules ; Les mécanismes de rupture dominants rencontrés sont le «soldering» et les effets des contraintes d'origine thermique. D'autres sollicitations ont été citées : usures adhésive et abrasive des moules et usure dite « érosive ». Leur importance relative dans les diverses parties des dispositifs diffère et offre, ainsi, plusieurs terrains d'investigation, combinant l'étude de la corrosion et de la tribologie. Dans ce travail, c'est le « soldering » (collage) qui sera principalement étudié.

Une littérature abondante commente la tenue des traitements de surface en présence d'une ou de plusieurs de ces sollicitations. Les solutions proposées vont de la transformation structurale au revêtement, en passant par la couche de conversion avec précipitation de composés définis. Des multitraitements sont aussi proposés. Si l'on considère comme inévitable la présence d'une couche barrière de corrosion en présence d'aluminium fondu, celle-ci doit être complétée par des traitements adéquats en présence de fatigue thermique ou de frottement.

Plusieurs solutions ont étés proposées, concernant la fatigue thermique, une augmentation de la résistance à la fatigue superficielle du substrat en précédant la pose de la couche barrière thermique d'une modification structurale (grenaillage) ou d'une couche de conversion diffuse adéquate, en posant une couche barrière thermique et aussi augmenter la résistance de la couche barrière de corrosion, en intercalant, entre elle et le substrat, une couche présentant un coefficient de dilatation thermique intermédiaire . Pour le cas du frottement, une couche présentant un faible coefficient de frottement dans les

conditions de travail ou placer en « top-layer » une couche présentant une faible mouillabilité avec l'aluminium fondu semblent être de bonnes alternatives.

Dans ce qui suit, on s'intéresse à présenter les différents revêtements obtenus par PVD, ce procédé essentiellement ceux destinés à la protection contre le « soldering » ainsi que les revêtements contre les contraintes thermiques, l'usure ou la corrosion.

Nous présenterons aussi les composés à base de nitrures de chrome, sur lesquels se basera notre travail, ainsi que l'influence de l'ajout d'aluminium sur ces nitrures à travers les différents travaux et études déjà effectués dans le passé.

1.7.2 Les dépôts physiques en phase vapeur

Les procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD- Physical Vapor Deposition) constituent un ensemble de techniques de synthèse de revêtements métalliques ou de films céramiques trouvant leurs applications dans des domaines aussi divers que la mécanique, l'optique, l'électronique, les industries chimique et aéronautique, etc. D'un point de vue général, les revêtements sont réalisés sous atmosphère raréfiée (< 10 Pa) suivant trois étapes : la création d'une vapeur métallique à partir d'une source (ou cible), son transport au sein d'un réacteur et sa condensation à la surface d'un substrat à revêtir.

Les techniques de PVD, dont l'une d'elles, la pulvérisation cathodique magnétron réactive permettent de synthétiser des dépôts multiéléments, parmi lesquels, des borures, des nitrures ou encore des carbures de métaux de transition. Il a été montré que certains d'entre eux confèrent à l'acier une résistance notable au collage d'aluminium fondu.

De nombreuses études relatent les propriétés et/ou l'optimisation des conditions de dépôts de systèmes binaires. Il s'agit notamment :

- des borures de chrome [67] et de titane [68, 69].
- des nitrures de titane [68-71], de chrome [68-70, 72-74],
- de zirconium [70, 75-77], de tungstène [78], de molybdène [79], de niobium [68], d'aluminium [68] et de bore [68, 80].
- des carbures de titane, de tantale, de silicium et de bore [81].

Le cas de la fonderie n'est pas le seul auquel ces travaux sont appliqués, les propriétés tribologiques et mécaniques de ces couches retiennent aussi l'attention des chercheurs et de l'industrie mécanique (usinage), en particulier, la dureté, l'adhérence du dépôt, le taux d'usure lors de tests tribologiques standardisés ou industriels ou le

coefficient de frottement. La résistance aux températures élevées, en particulier, la conservation de la résistance à l'oxydation est parfois requise, notamment pour les applications relatives au tranchant des outils de coupe.

Une multitude de travaux et d'études a été recensée ces dernières années pour améliorer les propriétés de ces couches [82]. Un résumé de quelques-unes telles que l'emploi de multicouches, la synthèse de structures nanocomposites et l'adjonction d'éléments d'alliage est présenté ci-après.

1.7.3 Les multicouches à motifs alternés

De nombreux auteurs [83-85] ont étudiés les propriétés mécaniques des multicouches. L'automatisation importante des procédés sous vide a facilité les motifs nanométriques alternés cités précédemment. Des duretés de 70 GPa ont été rapportées, dans le cas des dépôts par PACVD, en alternant des couches de nitrure de titane et d'alliage Ti-B-N [86].

1.7.4 Les nanocomposites à plusieurs phases

Un revêtement nanocomposite est constitué de deux phases, l'une, cristalline et majoritaire, à grains nanométriques, l'autre, amorphe, très mince, résultant du dopage de la première, et séparant les grains cristallins. On note "nc-" la phase nanocristalline et "a-", la phase amorphe (par exemple : nc-TiN/a-Si_3N_4), (Fig. 6). Pour cela, il faut disposer d'au moins deux phases mutuellement insolubles, la phase amorphe précipitant aux joints de grains de la phase cristalline. Il faut également que le dépôt se fasse à une température suffisante, pour que la ségrégation ait lieu. Il est possible d'étendre ce principe à plus de deux phases. Pratiquement, les deux phases peuvent s'obtenir par pulvérisation magnétron, en utilisant une cible pour le matériau cristallin et une pour la phase amorphe. Ces revêtements sont souvent le siège de contraintes de compression élevées. La dureté et les autres propriétés dépendent des choix des deux phases, ce que nous allons résumer à présent.

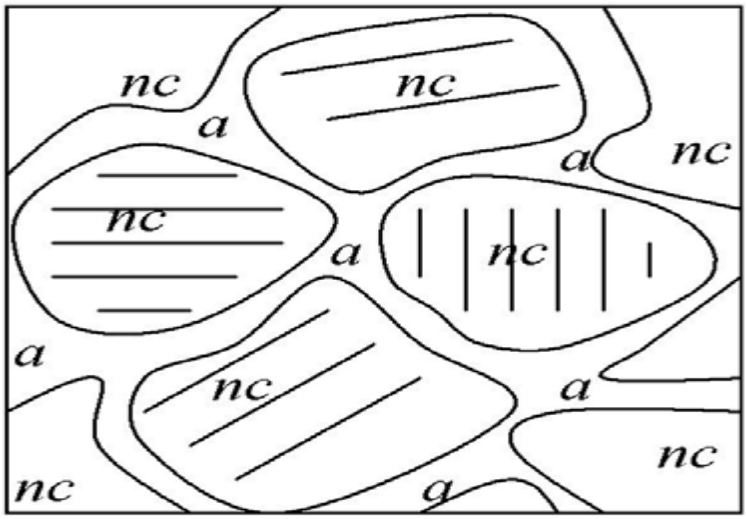


Figure 6: Structure nanocomposite.

Les principales catégories de couches nanocomposites tribologiques sont :

1.7.4.1 Les nc-céramique/a-céramique

Ces nanocomposites sont constitués de céramiques peu ou pas solubles, typiquement des nitrures, toutes les deux intrinsèquement dures. L'une, majoritaire, est un nitrure de métal de transition ; l'autre est un nitrure covalent, par exemple : nc-TiN/a-Si_3N_4, nc-VN/a-Si_3N_4. Une dureté très élevée (typiquement > 40 GPa) est obtenue en ajustant la pression d'azote dans la chambre, la température de dépôt et la fraction de dopant dans la couche (qui permet le contrôle de la taille des grains) [87-90]. Certaines couches dans le système Ti-B-N permettent également d'atteindre des duretés très élevées, par exemple, en formant des structures du type nc-TiN/a-(TiB_2, BN) [91].

1.7.4.2 Les nc-céramique/a-métal

Le principe est identique, mais la phase « a- » est constituée d'un métal ne formant pas de nitrure, par exemple, le cuivre, l'yttrium ou le nickel, tels que : nc-ZrN/a-Cu, nc-ZrN/a-Y [92, 93]. Il est parfois mentionné que ces nanocomposites ont une moindre tenue à haute température que les précédents [88].

1.7.4.3 Les nc-métal/a-métal

L'aptitude à éviter les déformations d'un revêtement est souvent corrélée à H/E. Les deux approches précédentes visent à augmenter la dureté H ; cette approche-ci vise plutôt à abaisser E, en utilisant deux phases métalliques, mais au détriment de la dureté. Il ne s'agit pas de nitrures à proprement parler, mais ces revêtements peuvent être dopés à l'azote : ce dernier se place en position interstitielle dans la phase "nc-" et participe à l'augmentation de la dureté. L'avantage de ces revêtements est de posséder un module d'Young proche de

celui des substrats habituels, garant d'une meilleure accommodation aux déformations du substrat [94].

1.7.4.4 Les nc-céramique/a-C

Les « DLC » (*diamond-like carbon*) présentent une dureté très élevée, de même que des propriétés autolubrifiantes. Toutefois, le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), utilisée pour les obtenir, fait subir à l'acier du substrat des températures élevées, au risque d'en modifier les propriétés. D'où l'idée de partir de revêtements en carbure obtenus par PVD obtenue à "basse" température, donc, mais de les réaliser avec un excès de carbone. On précipite ainsi des phases riches en carbone aux joints de grains et on confère au revêtement les propriétés lubrifiantes des DLC. De tels revêtements, tels que nc-TiC/a-C, sont caractérisés par de faibles coefficients de frottement[81, 88]mais présentent une résistance à l'oxydation limitée [88].

1.8 Les couches alliées

Si la modification de la dureté des couches monophasiques est ainsi obtenue, dans certains cas, les variations sont moindres que celles pouvant survenir avec les nanocomposites [82]. De manière analogue à l'ajout d'éléments d'alliage dans l'acier, des éléments tels que Al ou Zr améliorent la résistance à l'oxydation de TiN ; les couches dites de « TiAlN » sont d'ailleurs commercialisées : elles forment une couche d'alumine protectrice en surface [82]. Une combinaison de l'approche nanocomposite avec le dopage par l'aluminium de TiN a déjà été proposée[90]. Il est possible d'additionner des éléments en vue d'améliorer les propriétés tribologiques : coefficient de frottement et taux d'usure dans des situations particulières. Il n'est pas possible de prédire ces propriétés : des tests expérimentaux sont indispensables [82]. De nombreux travaux étudient de telles couches alliées, avec généralement une seule phase cristalline. Les propriétés visées sont aussi bien tribologiques que mécaniques ou chimiques [69, 80, 94-96].

1.9 Les revêtements à base de nitrures de chrome

1.9.1 Système CrN

La recherche de meilleures caractéristiques superficielles des pièces et outillages est le premier objectif du développement des nitrures de métaux de transition comme les nitrures de chrome. De nombreuses techniques de dépôt peuvent les synthétiser dont la pulvérisation magnétron [95, 97, 98], les PVD assistés par faisceau d'électrons [95, 99], ainsi que par arc électrique [100, 101]. Le CrN cristallise en système cubique à faces

centrées avec un paramètre de maille théorique de 4,14 Å [102]. C'est un matériau présentant une bonne dureté : dans la littérature on la trouve généralement autour de 20 GPa, un module élastique d'environ 280 GPa [98] et une passivité importante face aux phénomènes de corrosion grâce à la formation d'une couche d'oxyde Cr_2O_3 en surface. Le nitrure de chrome présente également une forte stabilité chimique qui permet une utilisation dans des milieux soumis à haute température. Sa température d'oxydation est d'environ 700°C.

Le diagramme d'équilibre thermodynamique entre le chrome et l'azote (Fig. 7) montre la présence de deux composés définis en fonction de la teneur en azote. Selon les conditions de dépôt, il est ainsi possible de former les phases Cr_2N, qui cristallise selon un réseau hexagonal compact, ou CrN, la phase cfc de type NaCl.

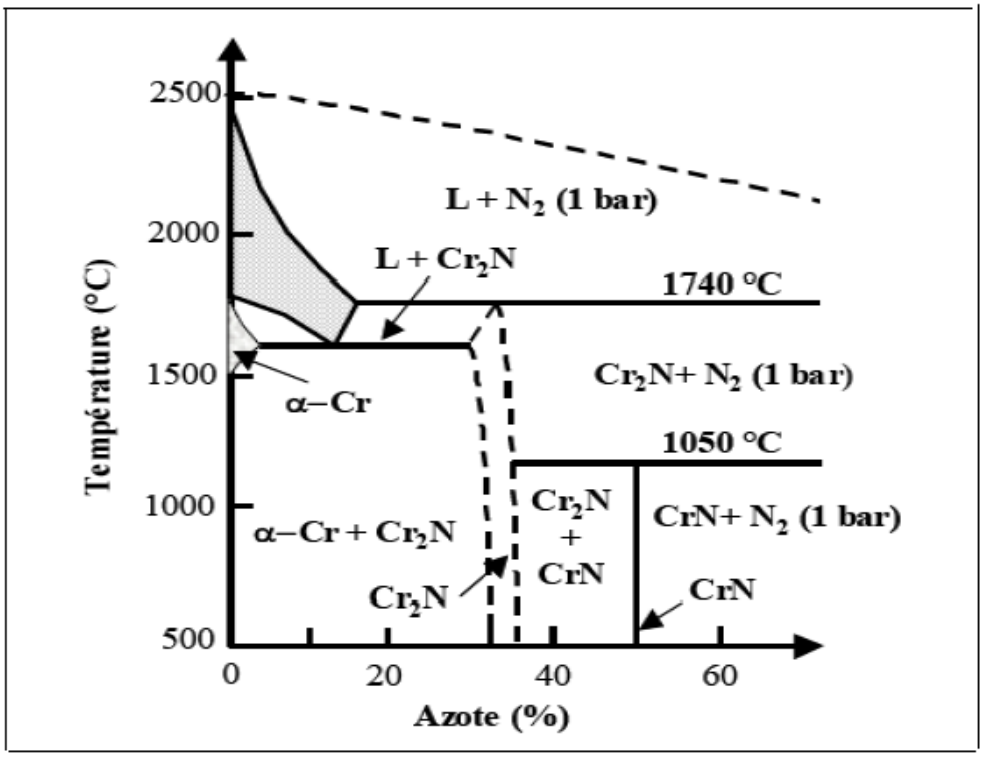


Figure 7 : Diagramme d'équilibre du système Cr-N.

Le diagramme d'équilibre du système Cr-N met en évidence que la phase hexagonale est dépendante de la température et que son domaine d'existence varie entre 30,3 à 33,3 % atomique d'azote. Ce dernier est suivi par un domaine où coexistent les phases cubique et hexagonale. L'obtention des phases dépend des paramètres de dépôt.

Les principales propriétés des couches CrN et Cr_2N sont données dans le tableau 2. Les couches de Cr_2N présentent des valeurs de dureté plus importantes que celles de CrN cubique.

Ceci peut être expliqué par le fait que la phase hexagonale coexiste avec le chrome pur, et dans certains cas, avec la phase cubique, ce qui induit des grains de petites tailles ayant un effet sur la morphologie des revêtements qui seront plus denses. Les revêtements de CrN cubique présentent des contraintes internes (en tension ou en compression) de l'ordre de +0,1 à -2,5 GPa, ce qui est extrêmement faible en comparaison des revêtements de TiN déposés dans les mêmes conditions pour lesquelles les contraintes internes peuvent atteindre -11,2 GPa [103], ou encore -12 GPa [104] pour des couches de nitrures de bore. Les contraintes dépendent étroitement des paramètres de dépôt.

Du point de vue tribologique, les revêtements du système Cr-N présentent un coefficient de frottement de l'ordre de 0,5±0,3, une résistance à l'usure et à la corrosion élevée [105]ainsi qu'une bonne adhérence surtout sur acier.

Tableau 2: Propriétés physiques et mécaniques du nitrure de chrome cubique et hexagonal [106-108].

Propriétés	**Cr_2N**	**CrN**
Structure cristalline	hexagonale	c.f.c. (NaCl)
Paramètres de maille a (nm) **c (nm)**	0,2752-0,2775 0,4448-0,4483	0,4130-0,4150 -
Microdureté Vickers ($HV_{0,05}$)	1570-2100	1100-1800
Température de décomposition (°C)	1500-1650	1083-1500
Coefficient d'expansion thermique ($.10^{-6}\,°C^{-1}$)	9,41 (20-1100°C)	2,3 (20-800°C) 7,5 (850-1040°C)
Stabilité à l'oxydation (°C)	nc	700
Densité (g/cm^3)	6,54	6,18
Module d'Young (GPa)	nc	255
Contrainte (GPa)	-1,5/-2	+0,1/-2,5
Coefficient de frottement / 100Cr6/S45C/ S45C	nc	0,5-0,57 0,9 (TiN : 1,3)
Charge critique Lc_2 (N) : **sur 100Cr6** **sur acier rapide**	 40-30 40-50	 27-40 57-70
Couleur	nc	gris argent-brun
Diverses	Stable dans l'air humide Attaqué lentement et à chaud par H_2SO_4 concentré ou l'eau régale	Attaqué par HCl sec, H_2SO_4 concentré et l'eau régale

Les propriétés des couches minces de nitrure de chrome dépendent des conditions opératoires de dépôt tel que la pression partielle du gaz réactif, la durée de dépôt, la distance cible/substrat, etc. On a focalisé notre étude sur l'optimisation de ce type de système de couches minces en tenant compte du choix de la méthode de dépôt, des conditions opératoires de chacune des méthodes utilisées à savoir, l'épaisseur de la couche, la quantité d'azote introduite dans le plasma et l'addition d'un élément ternaire comme l'aluminium pour obtenir des couches ternaires de CrAlN.

Bien que le Cr-N possède des propriétés mécaniques moins bonnes que le TiN, ces dernières sont compensées par une meilleure résistance à l'oxydation pour des températures plus élevées (800°C) [103]. Le choix de ce système s'est aussi fait grâce à sa bonne aptitude d'adhérence sur des substrats en aciers rapide et allié, ce qui permet de doubler la durée de vie des outils de coupe [109, 110]. La température et la polarisation du substrat modifieront essentiellement la taille des grains ce qui affectera donc la dureté des couches.

1.9.2 Le système CrAlN

Les revêtements CrAlN ont été développés dans la continuité des films à base de titane comme le TiAlN. L'intérêt principal de l'addition d'aluminium est le gain obtenu en résistance à l'oxydation. La clé de ce type de structure est ainsi d'incorporer un maximum d'aluminium tout en gardant la structure cubique à faces centrées propre à CrN. La synthèse de CrAlN remonte au début des années 1990[69, 70].

Le CrAlN est composé d'une solution solide de substitution entre les atomes de chrome et d'aluminium. On peut incorporer de grandes quantités d'aluminium, jusqu'à des concentrations de 77 % mass [78]. Toutefois, des concentrations inférieures à 70 % donnent une structure cubique à faces centrées [74], alors qu'au-delà, la structure devient hexagonale. L'ajout d'aluminium à CrN s'accompagne d'une diminution du paramètre de maille due à la substitution du chrome par l'aluminium.

La plupart des auteurs s'accorde à dire que CrAlN est un candidat exceptionnel pour des applications sévères. L'étude de Spain fait état des meilleures caractéristiques de CrAlN pour la plupart des propriétés fonctionnelles. On constate des valeurs de dureté de 56 GPa pour CrAlN, contre 53 GPa pour TiAlN, ou 34 à 36 GPa pour respectivement CrN et TiN. On trouve aussi dans la littérature d'autres valeurs inferieures de l'ordre de 34 et 36 GPa mais toujours supérieures à la dureté de CrN [74, 77]. Concernant la résistance à

l'usure, elle est augmentée par rapport à TiAlN, Knotek [102] a montré que le gain en volume usé est de l'ordre de 3. Pilloud [75] a observé des résultats similaires et attribuent ce meilleur comportement tribologique à une résistance à l'oxydation plus élevée couplée à une plus faible tendance à la fracturation. Les essais conduits en conditions industrielles révèlent également une durée de vie 2 à 3 fois plus élevée que TiN et TiCN [111].

L'ajout d'aluminium à CrN permet d'augmenter sa dureté, sa résistance à la corrosion et sa température d'utilisation[110]. Des tests de dureté Knoop montrent que CrAlN est plus dur que CrN [112]. Lors du formage de l'aluminium semi-solide, des mécanismes complexes d'usure dus essentiellement au phénomène d'accrochage de l'aluminium sur la paroi des moules ont lieu. En utilisant la méthode de mesure de l'angle de contact, il s'avère que le CrAlN est un revêtement qui améliore la résistance à l'usure des moules. Une comparaison avec CrN montre que CrAlN est plus efficace pour cette application [43]. Dans une autre étude de comparaison entre CrAlN et TiAlN et avec un rapport de Cr/Al et Ti/N de 1/1, Ding [112] et Zhao [113] concluent que CrAlN a une résistance à la corrosion meilleure que TiAlN.

CrAlN semble donc être un revêtement extrêmement durable et adapté à des conditions sévères. La plupart des études attribuent ces caractéristiques à la présence d'aluminium qui permet de stabiliser les liaisons chimiques à l'intérieur de la structure[112, 113]. Ainsi, en fonderie d'Aluminium et en coulée par gravité où la température peut être très élevée (800°), l'étude du comportement d'un revêtement ayant de bonnes caractéristiques thermiques se justifie.

Les revêtements CrAlN sont essentiellement obtenus par pulvérisation magnétron [113] et par évaporation par arc cathodique[112].

1.9.3 Les revêtements multicouches CrN/ CrAlN

Nous allons nous focaliser sur les composés à base de nitrures de chrome, sur lesquels se basera notre travail. Avec de très bonnes performances les nitrures de titane (TiN) furent longtemps les premières monocouches les plus étudiées pour leurs caractéristiques fonctionnelles ; Elles permettent en effet d'augmenter la durée de vie surtout de l'outillage travaillant dans des conditions sévères. Ces deux dernières décennies et malgré ces bonnes performances, plusieurs recherches se penchent de plus en plus vers les nitrures de chrome qui offrent en plus d'une résistance mécanique, une bonne tenue aux phénomènes d'oxydation et de corrosion.

En effet, des combinaisons multicouches ont été étudiées et en particulier CrAlN dont des résultats donnent une bonne résistance à l'oxydation et à l'usure adhésive ou abrasive [114, 115]. Chim [115] a systématiquement étudié la résistance à l'oxydation des revêtements TiN, CrN, TiAlN et CrAlN en utilisant la diffraction des rayons X, l'EDS et la nanoindentation. Les températures d'oxydation initiale ont été indiquées comme 500 °C pour TiN, 600 °C pour TiAlN et 700 °C pour CrN et CrAlN. A l'aide de la microscopie à force atomique et de la diffraction des rayons X, Lin [65] a montré que les revêtements $Cr_{1-x}W_xN$ avec x = 0,04 et 0,07 ont commencé à s'oxyder à 600 °C. La résistance à l'oxydation est également étudiée, par ATD (analyse thermique différentielle) ou ATG (analyse thermo-gravimétrique). Les résultats prennent la forme de thermogrammes ou de la mesure de la température d'oxydation [37, 38]. La connaissance de ces propriétés sert surtout à mieux connaître les mécanismes d'attaque par l'aluminium. La résistance à l'oxydation n'est pas une propriété recherchée à tout prix lorsque l'on est en présence d'aluminium fondu. En fait, l'oxydation est parfois bénéfique : elle rend protecteur les revêtements en AlN en les convertissant en alumine [116].

En 2008, Lin [96], a étudié l'effet de la teneur en Al sur la résistance à l'oxydation du système Al-Cr-N et il a découvert que les films $Al_{0.60}Cr_{0.40}N$ présentaient une oxydation plus élevée que le CrN. Des phénomènes similaires sur l'amélioration de la résistance à l'oxydation du système de revêtement Al-Ti-N par augmentation de la teneur en Al ont été rapportés par Ichimura [116].

Dans ses travaux en 2016, Wang[117] a étudié le niveau d'adhérence entre un alliage d'aluminium solidifié avec des substrats nus et revêtus (acier à outil H13). La force d'adhérence du substrat nu H13 (déterminée avec un test d'adhérence en aluminium AAT) n'est pas très élevée par rapport à celle de certains échantillons revêtus. Des réactions (soudure) de couches intermétalliques ont été observées à l'interface alliage d'aluminium et H13 nu. Dans ces mêmes travaux, une comparaison de différents dépôts (AlCrN, AlTiN, CrWN, TiAlN,CrN CrWN, Cr, TiN, TiB_2, H13, Cr) permet de conclure que le revêtement CrAlN répond le mieux et est donc le meilleur candidat pour les applications en fonderie d'aluminium.

Dans le domaine de l'usinage du bois et sous différentes conditions de dépôts Djouadi [118, 119] a travaillé sur le système CrN obtenu par pulvérisation triode. Il a été remarqué alors, qu'un mélange argon/azote dans le plasma favorise la formation de CrN et

Cr_2N ce qui permet d'avoir de bonnes propriétés mécaniques et tribologiques, et diminue par conséquent l'usure des outils de coupe [120]. Il a aussi été montré que le dépôt de CrN cubique ou de Cr2N hexagonal sur les deux faces de l'arête de coupe permet d'avoir de meilleures performances que lorsque seule la face d'attaque ou de dépouille est revêtue[120].

Il a aussi été constaté qu'un mélange de 80 % d'argon et de 20 % d'azote dans le plasma permet d'avoir du CrN cubique ayant de bonnes propriétés mécaniques et tribologiques. Ce système a été optimisé, par pulvérisation magnétron, dans une étude menée par Nouveau[120], CrN obtenu avec à 100 % d'azote dans le plasma a été comparé avec Cr_2N obtenu à 10% d'azote et 90% d'argon ainsi qu'avec des multicouches à base de CrN et Cr_2N. Lestests de dureté ont montré que le CrN obtenu avec 100 % d'azote et le Cr_2N sont plus durs quele CrN obtenu à 20% d'azote. Cependant ce dernier adhère mieux sur les substrats en WC-Co ce quileur confère une meilleure résistance à l'usure. D'autre part, l'utilisation des multicouches à base de CrN et Cr_2N a donné des résultats prometteurs.

Dans une comparaison effectuée entre plusieurs traitements de surface, (CrN, TiN, multicouches de CrN et de Cr_2N, nitruration ionique et un traitement duplex (nitruration + CrN)), Labidi [121] a constaté que tous les outils modifiés résistent mieux à l'usure que l'outil de base. La nitruration ionique et le traitement duplex semblent apporter la meilleure résistance à l'usure abrasive, alors que le CrN s'est montré beaucoup plus résistant aux chocs et à l'abrasion, ces traitements ont été testés en usinage de plusieurs types de bois.

L'influence de l'ajout d'aluminium dans le système Cr-N a été étudiée par Tlili [122] qui a développé des revêtements de type multicouches en CrN/CrAlN et Cr/CrN/CrAlN. Dans un premier temps, il a été montré que l'ajout de faibles quantités d'aluminium modifie fortement les propriétés thermiques des couches. La couche de CrAlN constitue alors une très bonne barrière thermique. Il s'avère que le taux d'aluminium est optimal pour une teneur de 5 % en masse dans les couches. En outre, Benlatreche[97], a remarqué que l'utilisation des couche minces de CrAlN et CrVN améliorait la résistance à l'usure des outils en carbure de tungstène. Cependant, plus le pourcentage d'Al ou de V augmente, plus la résistance à l'usure diminue. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour les faibles pourcentages en éléments d'addition (5 % at. d'Al et 2,4% at. de V) sans pour autant améliorer les performances par rapport aux couches

binaires VNou CrN, ces travaux ont été réalisés sur des outils de coupe pour l'usinage du bois.

Tous les travaux précités montrent l'importance des couches minces à base du système Cr-N dans l'amélioration des performances mécaniques, tribologiques et une modification des propriétés thermiques et chimiques des surfaces. C'est pourquoi nous étudierons dans le cadre de ce doctorat différentes combinaisons de dépôts multicouches CrAlN/CrN sur un Acier Z38CrMoV5. Cet acier est généralement utilisé pour la fabrication de l'outillage de travail à chaud, et plus précisément de Fonderie après un traitement thermique et éventuellement une nitruration.

Dans le chapitre qui suivra, on s'attache à décrire les dispositifs expérimentaux d'élaboration et de caractérisation des couches minces réalisées lors de cette étude. Dans un premier temps, les différentes parties du système de pulvérisation magnétron utilisé pour élaborer les dépôts ainsi que la méthodologie qui a été appliquée sont présentés. Ensuite, les techniques d'analyse employées dans ce travail seront abordées.

2 Techniques expérimentales

2.1 Introduction

Les matériaux élaborés sous la forme de couches minces possèdent des propriétés physico-chimiques différentes en de nombreux points de celles des matériaux massifs. La nature chimique, la morphologie et la structure cristallographique du film sont en effet fortement liées à l'interaction se produisant entre le matériau à déposer et le substrat, lors de l'élaboration du revêtement. Afin de comprendre l'influence des conditions d'élaboration sur les propriétés finales du dépôt, l'étude des phénomènes réactionnels conduisant à la formation de l'interface et à la croissance du film est donc essentielle. C'est dans ce but que le présent chapitre a été réalisé.

Ce chapitre présente tout d'abord les méthodes d'élaboration des dépôts ainsi que les avantages qu'offrent les techniques les plus représentatives en usage actuellement. On abordera ensuite les mécanismes physico-chimiques de formation des dépôts atomistiques. On s'intéressera dans la seconde partie aux méthodes de caractérisation des revêtements réalisés, ce sont des thèmes qui apparaissent de manière récurrente dans la plupart des travaux antérieurs et seront de première importance dans l'interprétation ultérieure de nos résultats.

2.2 Les techniques de dépôt

Un nouvel état de la matière, le plasma, a été exploré par M. Faraday au début du 19ème siècle à partir de la décharge dans un tube de verre sous vide [123]. Le terme et le processus que l'on appelle aujourd'hui «pulvérisation cathodique» sont crédités à W.R. Grove [124] après avoir pulvérisé avec succès des espèces d'oxydes sur des plaques d'argent, de cuivre ou de platine polies en 1852. Plus tard, ses résultats pionniers ont encouragé d'autres chercheurs à poursuivre le développement des techniques de dépôt de films minces. En 1858, A. W. Wright [125] a utilisé un «appareil de dépôt électrique» pour créer des miroirs. Un progrès significatif a été le modèle de «tramage d'électrons», proposé par Penning dans les années 1930, qui résulte de la combinaison de champs électriques et magnétiques connus sous le nom de décharge de Penning. Cette étude était tout à fait essentielle pour une amélioration accrue des configurations de sources de pulvérisation de magnétron, plus développées par Mattox et al. En 1970 [126].

Parmi les premiers systèmes de dépôt utilisant la pulvérisation cathodique sont les films diélectriques pulvérisés par Davidse en 1966 [127] et les films de résistance Cermet utilisant des métaux (c'est-à-dire Ni, Al, Cu) préparés par Hohenstein [128]. En mettant l'accent sur les efforts scientifiques visant à développer de telles méthodes, il a conduit à des revêtements durs rigoureusement pulvérisés sur les outils au milieu des années 1970 et à être commercialement disponible au début des années 1980.

Les techniques de dépôt peuvent être généralement classées en tenant compte de la nature du processus de dépôt, soit par une réaction chimique (dépôt chimique en phase vapeur), soit par un mécanisme physique (dépôt physique en phase vapeur). Il existe de nombreux schémas qui classent ces techniques à partir de différents points de vue. Par exemple, l'approche chimique donnée par Campbell [129] considère le chevauchement entre les méthodes physiques et chimiques (c'est-à-dire l'évaporation et la croissance thermique). Une classification plus profonde a été proposée par Schiller [130] en fonction des techniques de dépôt sous vide, en particulier des dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) et des dépôts physiques en phase vapeur (PVD).

La première technique englobe les méthodes qui sont basées sur des réactions chimiques où l'on trouve les dépôts chimiques en phase vapeur (Chimical Vapor Deposition, CVD). C'est un procédé exploité industriellement depuis de nombreuses années dans des secteurs d'activité variés tels que l'électronique, l'aéronautique, la décoration, etc. L'inconvénient le plus important qui limite la diffusion des techniques CVD dans l'industrie est la température élevée (> 800 °C) nécessaire pour la décomposition thermique des précurseurs (par ex : halogénures gazeux) utilisés pour réaliser les dépôts. D'autre part, ces techniques comportent des processus complexes et mettent en présence des produits toxiques et/ou explosifs. La croissance de films se faisant dans une atmosphère réactive, le substrat ou l'équipement peut être attaqué et subir des dommages.

La seconde technique englobe les méthodes de dépôts physiques qui se basent soit sur un processus d'évaporation thermique, soit sur un processus d'éjection de matière par pulvérisation. Les techniques de dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapor Deposition, PVD) sont parmi les applications les plus utilisées [131] par rapport aux autres techniques comme les dépôts CVD qui nécessitent des températures élevées (800 °C) [132].La figure 8illustre La classification des techniques de dépôts sous vide.

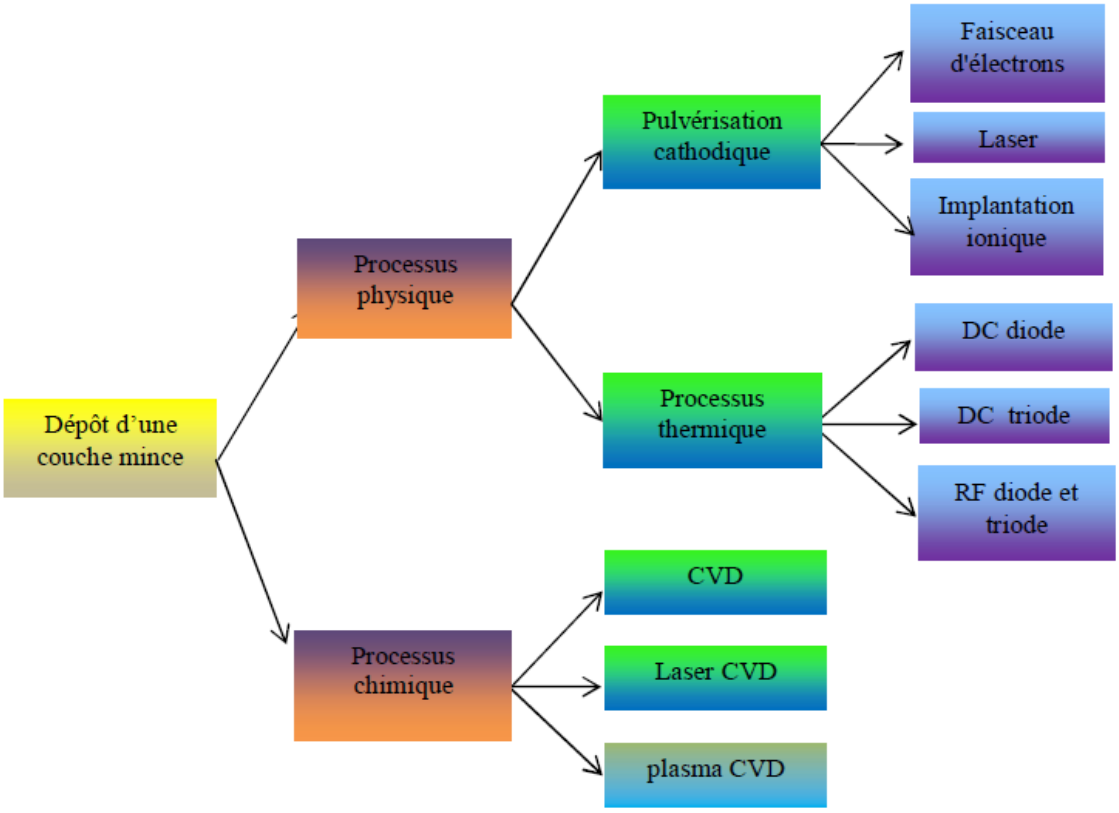


Figure 8: Méthodes de dépôt de couches minces sous vide.

Le tableau3résume les paramètres de dépôt principaux que l'on doit prendre en compte lorsque l'on doit choisir une technique de dépôts. Dans un premier temps, il faut déterminer la technique d'élaboration à utiliser en fonction du matériau que l'on veut déposer et des propriétés visées du revêtement.

Le choix d'une technique de dépôt doit être bien étudié. Outre les paramètres précités, on doit également tenir compte [109]:

- de la vitesse de dépôt désirée,
- des limites imposées par le substrat (température, etc.),
- de l'adhérence du dépôt sur le substrat,
- de la géométrie des substrats (forme simple ou complexe),
- de la pureté du matériau choisi,
- de la préservation de l'environnement,
- de la facilité d'approvisionnement du matériau à déposer.

Tableau 3: Caractéristiques principales des méthodes de dépôt sous vide [109]

Caractéristiques	**Evaporation**	**Ion Plating**	**Pulvérisation**	**C.V.D.**
Production de l'espèce à déposer	Energie thermique	Energie thermique	Transfert de moment	Réaction chimique
Vitesse de dépôt	Jusqu'à75 µm/mn	Jusqu'à 25 µm/mn	Faible (sauf pour métaux purs)	Moyenne (200 à 2500 Å/mn)
Espèce déposée sous forme de	Atomes et ions	Atomes et ions	Atomes et ions	Atomes
Dépôt sur : **-Des substrats de formes complexes -** **Dans des trous borgnes de petit diamètre**	Peu recommandée Résultats médiocres	Bons résultats mais épaisseur non uniforme Résultats médiocres	Assez bons résultats mais épaisseur non uniforme Résultats médiocres	Bons résultats Résultats moyens et limités
Dépôt de métaux, alliages, composés réfractaires	Oui	oui	Oui	Oui
Energie des atomes de l'espèce déposée	Faible 0,1 à 0,5 eV	Peut-être élevée 1 à 1000 eV (et plus)	Peut-être élevée 1 à 100 eV	Peut-être élevée en PACVD
Bombardement du substrat puis de la couche par des ions de gaz inerte	Non (sauf assistance Par un canon à ions externe)	oui	Oui	Possible en PACVD
Perturbations introduites à l'interface de croissance	Non	oui	Oui	Oui
Chauffage du substrat par moyens externes	Oui	Oui ou non	Oui ou non	oui en CVD oui ou non en PACVD

Comme nous l'avons vu précédemment, de nombreuses techniques de dépôts utilisent des plasmas soit pour créer des espèces énergétiques (ions), soit pour dissocier des molécules. Nous allons donc dans ce qui suit décrire de manière succincte ce qu'est un plasma.

2.2.1 Définition d'un plasma

Si l'on fournit une énergie suffisante à un gaz moléculaire, celui-ci va progressivement se dissocier en un gaz atomique à cause des collisions entre particules dont l'énergie cinétique est supérieure à l'énergie de liaison de la molécule [133, 134]. A des températures suffisamment élevées, une fraction croissante des atomes aura assez d'énergie cinétique pour dépasser, par collisions, l'énergie de liaison des électrons des couches supérieures et obtenir ainsi un gaz ionisé ou plasma.

Dans le cas de la pulvérisation magnétron, le plasma est obtenu par une décharge électrique dans un gaz entre la cible et un second élément. Le champ électrique accélère les électrons libres à des énergies suffisamment élevées pour ioniser les atomes par collisions. Le champ électrique appliqué transfère plus efficacement de l'énergie aux électrons (légers) qu'aux ions (relativement lourds). La température des électrons est de ce fait plus élevée que celle des ions car le transfert d'énergie thermique des électrons aux particules plus lourdes est lent.

Toutefois, pour que le gaz soumis au champ électrique s'ionise, il est nécessaire qu'un certain nombre de conditions (pression, tension de polarisation, distance inter-électrodes, etc.) soit rempli : ce sont les conditions de Paschen [135].

2.3 Les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD)

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, CVD) n'utilise pas une source de vapeur solide mais un précurseur gazeux. La première utilisation industrielle (dépôts de tungstène pour la réalisation de lampe à incandescence) date de 1893 [136].

Cette technique consiste à mettre en contact un composé volatil du matériau (ou précurseur) avec la surface à recouvrir, en présence ou non d'autres gaz [137]. On provoque alors une ou plusieurs réactions chimiques, donnant au moins un produit solide au niveau du substrat. Les autres produits de réaction doivent être gazeux afin d'être éliminés hors du réacteur.

La réaction peut se décomposer en 5 phases :

- transport (du ou) des espèces réactives gazeuses vers le substrat,
- adsorption de ces réactifs sur la surface,
- réaction en phase adsorbée et croissance du film,
- désorption des produits secondaires volatils,
- transport et évacuation des produits gazeux.

La création du dépôt ne peut se faire que dans des conditions thermodynamiques permettant la réaction : l'énergie nécessaire à la réaction est apportée sous forme thermique en chauffant soit l'intégralité de l'enceinte (four à paroi chaude) soit seulement le porte-substrat (four à parois froides) (Figure 9).

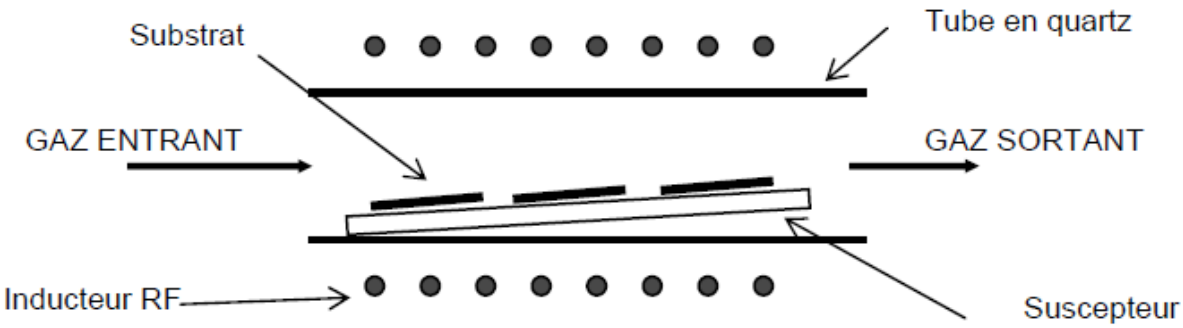


Figure 9: Exemple de réacteur de CVD thermique à paroi froide

Les premières recherches sur les dépôts d'alumine par CVD thermique ont commencé dans les années 60 [138] mais ont été rapidement concurrencées par des techniques assistées qui seront détaillées dans le paragraphe suivant.

Les principaux précurseurs utilisés en CVD thermique pour le dépôt d'alumine par exemple sont le chlorure d'aluminium ($AlCl_3$) comme source d'aluminium, le dioxyde de carbone (CO_2) comme source oxydante, les gaz étant dilués dans l'hydrogène (ce mélange conduisant à la formation d'eau, source de l'oxydation de $AlCl_3$) [139].

2.3.1 Propriétés des dépôts réalisés par CVD thermique

Contrairement aux techniques PVD, la CVD thermique permet la réalisation de dépôt à pression atmosphérique et peut être facilement intégrée à une chaîne de production en continu. Cependant, la CVD nécessite non seulement l'utilisation de gaz dangereux (explosifs à l'air, à l'eau, inflammable, etc.) comme des halogénures mais aussi un contrôle très précis de la température des substrats lors du dépôt (dépôt limité par la réaction de surface). Compte tenu des contraintes thermodynamiques, les températures nécessaires à la réalisation des dépôts sont de l'ordre de 700-1000°C et conduisent à différents types de cristallisation par exemple les dépôts l'alumine [140-142] avec des vitesses de dépôt relativement faibles (≈1 $\mu m.h^{-1}$) et des taux de contamination en chlore limités (0,1 % en poids). Cette gamme de température élevée limite l'utilisation de cette technique de dépôt aux substrats pouvant subir un tel traitement thermique (les revêtements d'alumine sont très utilisés pour revêtir des outils de coupe [142, 143] ou comme barrière de diffusion [140]).

2.3.2 Les procédés dérivés de la CVD thermique

En CVD thermique, la température nécessaire à l'activation de la réaction est souvent supérieure à la température maximale que peut admettre le substrat. Afin de réduire la température de synthèse, il faut utiliser des précurseurs plus réactifs à basses températures, ou changer de source d'énergie.

2.3.2.1 Les différents procédés : MOCVD, LPCVD, ALE

L'utilisation d'un précurseur plus réactif passe par l'utilisation d'un ou plusieurs composés présentant des liaisons de faible énergie et qui se rompent à basse température. Les plus utilisés sont les organométalliques qui comportent, la plupart du temps dans leur structure, des liaisons caractéristiques du matériau à déposer. Toutefois les dépôts par MOCVD (Metal Organic CVD), réalisés à des températures inférieures de 200 à 500 °C par rapport à la CVD thermique, ont un coût supérieur induit par le prix élevé des précurseurs organométalliques.

Cependant, pour certains substrats très sensibles, cette diminution de température de dépôt n'est pas encore assez importante. En réduisant la pression (Low Pressure CVD), les réactions en phase gazeuse sont limitées tandis qu'une meilleure désorption des sous-produits permet d'obtenir un taux d'impureté plus faible. La gamme de pression (100-500 Pa) est quand même supérieure à celle utilisée en PVD car l'introduction de gaz limite le pompage.

L'utilisation d'une enceinte sous vide limite l'implantation dans une chaîne en continu. La technique de revêtement en lot (batch) est la plus développée au niveau industriel bien que certains réacteurs utilisent la technique du lit fluidisé [144].

A partir de la MOCVD, la croissance de dépôts épitaxiés est réalisée en contrôlant la réaction de façon à déposer monocouche par monocouche. L'ALE (Atomic Layer Epitaxy) consiste à introduire de manière séquentielle le précurseur de l'aluminium puis l'oxydant pour construire le dépôt sous forme de couches monoatomiques. Si la pression de vapeur saturante est trop faible, l'introduction d'un ou plusieurs précurseurs liquides directement dans le réacteur (Pulsed Injection MOCVD) , en atomisant les précurseurs dans un aérosol (Aerosol Assisted CVD) [137] et/ou en polarisant le substrat (Electrostatic Spray Assisted Vapor Deposition ESAVD) [137] permet de réaliser des dépôts à partir de précurseur liquide.

La réaction de dépôt peut aussi être activée grâce à :

- une onde électromagnétique [137, 145], laser ultraviolet ou visible, qui peut servir soit à chauffer localement le substrat, pour initier la réaction (effet photothermique) à des points chauds sur le substrat, soit à activer les réactions en phase gazeuse (effet photolytique),
- photo-Assisted CVD ou Laser CVD [146],
- un faisceau d'électrons ou d'ions [147] qui apporte directement les espèces ionisées (Electron-Beam/Ion-Beam CVD EB-CVD / IB-CVD),
- une flamme dans laquelle est injecté un spray atomisé du précurseur [137]. (Flame- Assited CVD ou Combustion CVD).

- **La CVD assistée par Laser (LCVD)**

La CVD assistée par Laser ou LCVD (« Laser Enhanced Chemical Vapor Deposition, en anglais) est un procédé permettant de déposer toutes sortes de matériaux [148]. Un laser est utilisé pour chauffer localement une petite zone du substrat à la température requise pour le dépôt. Le dépôt chimique en phase vapeur se fait alors à l'interface gaz-substrat. Lorsque la température augmente et que la réaction se produit, une fibre germe au point d'impact du laser et croit dans la direction du rayon laser. La LCVD a généralement un rendement de dépôt plus élevé qu'une CVD conventionnelle, offrant ainsi la possibilité de produire des NTC en grande quantité. Cependant, l'utilisation de la LCVD pour la production de NTC n'en est encore qu'aux premières étapes de développement. Comparé à la PECVD et la CVD thermique, peu d'études ont été faites sur la croissance des NTC par LCVD [149].

- **LA CVD assistée par plasma**

Pour certaines applications, les températures de dépôt par LPCVD sont encore trop élevées ou les réactifs ne sont pas assez efficaces pour permettre un dépôt rapide sur un substrat sensible. Pour accélérer la réaction, il faut donc apporter de l'énergie au système sous une autre forme que thermique. La technique d'assistance à la réaction la plus développée repose sur l'utilisation d'un plasma, source d'espèces très réactives pouvant grandement améliorer les vitesses de dépôt et propriétés des films.

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (ou PECVD, pour Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition en anglais) est un procédé utilisé pour déposer des couches minces sur un substrat à partir d'un état gazeux (vapeur). Des réactions chimiques se déroulent au cours du processus après la formation d'un plasma à partir des gaz du réacteur. Le plasma est généralement créé à partir de ce gaz par une décharge électrique pouvant être générée à partir de sources radiofréquences (13,56 MHz), micro-ondes (2,45 GHz) ou par une décharge électrique continue entre deux électrodes.

Les températures nécessaires à la synthèse sont basses (100-300°C) et permettent le revêtement de polymère [150] ou de verre [151] par des couches protectrices. Cependant, les films réalisés à trop basses températures contiennent un taux d'impuretés hydrogénés non négligeable sous la forme d'hydroxyle (OH) [152] tandis que le taux de contamination en carbone reste très faible. Les précurseurs employés sont les mêmes qu'en CVD thermique et qu'en MOCVD. Cependant, l'utilisation d'halogénure est encore plus à proscrire car la gravure d'oxyde par les ions halogénés est très rapide [153] : c'est d'ailleurs la base de la gravure des pistes en microélectronique par des gaz comme CF4 ou SF6 (incorporation de fluor dans les films jusqu'à 8% at.) [154].

2.4 Les dépôts physique en phase vapeur « PVD »

La technique PVD (Physical Vapor Deposition ou dépôt physique en phase vapeur) est en plein essor, surtout pour des raisons environnementales. Elle s'effectue sous vide poussé 10^{-6} Paet à des températures comprises entre 150 et 500 °C. Le matériau à déposer (des métaux comme le titane, le chrome ou l'aluminium), sous forme solide et d'une grande pureté, est évaporé par chauffage (effet Joule) ou par bombardement ionique, électronique ou photonique. Simultanément, un gaz réactif (par exemple de l'azote ou un gaz contenant du carbone) est introduit dans l'enceinte ; il forme un composé avec la vapeur de métal et vient se déposer sur les outils ou composants, sous la forme d'une couche mince très adhérente. Pour obtenir une épaisseur de dépôt homogène, on fait tourner les pièces à vitesse constante sur plusieurs axes.

Pour le PVD, on parle de famille de procédés puisqu'il existe plusieurs manières d'appliquer ce processus. Cette méthode de dépôt permet d'obtenir, à basse température, des couches denses ayant une bonne adhérence et de faibles contraintes internes. Un certain nombre de revêtements peut être produit avec ce système et notamment des

combinaisons de métaux ou d'alliages, des nitrures ou des carbures d'alliages (CrN,CrAlN, TiAlN, TiCN, etc.).

Enfin, le dernier avantage de cette famille est la bonne reproductibilité du processus. De ce fait, cette technologie permet de réaliser des dépôts multicouches ou des revêtements à gradient de propriétés [155]. Soulignons que les revêtements de Nitrure de métaux, utilisés pour les applications tribologiques se sont développés grâce à cette technique. De nombreuses améliorations ont été apportées à la technique PVD depuis sa création principalement au niveau du procédé d'évaporation de la matière et des champs électriques utilisés pour accélérer le processus. Les principales évolutions sont décrites ici :

2.4.1 Techniques de dépôts physiques en phase vapeur

Le dépôt physique en phase vapeur «PVD» est un procédé de recouvrement de surface par des atomes ou molécules d'un matériau à déposer, qui viennent adhérer sur le substrat à recouvrir en passant par un milieu passif (vide ou atmosphère inerte) ou actif (plasma, gaz réactif). Différents mécanismes physiques permettent de générer les espèces constituant le dépôt. La figure 10 illustre le principe de ce procédé.

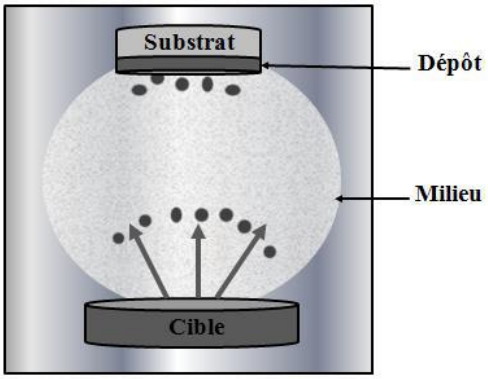


Figure 10: Principe du procédé PVD

2.4.1.1 L'évaporation sous vide

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau à déposer sous une température à laquelle il y a une pression de vapeur appréciable pour son évaporation ou sublimation. La matière ainsi éjectée perpendiculairement à la cible vient se condenser sur le substrat placé à son voisinage pour former un revêtement.

Les dépôts sont réalisés sous vide à une pression aux alentours de 10^{-3}-10^{-6} Pa [156], de façon à limiter la collision entre les atomes évaporés et celles du gaz résiduel pour limiter la contamination des couches déposées et augmenter la vitesse de dépôt.

L'évaporation par bombardement électronique est la méthode la plus utilisée actuellement, dû à sa forte énergie de bombardement permettant d'évaporer les matériaux réfractaires, et sa grande vitesse de dépôt qui peut atteindre 50 µm/s. Malgré la facilité de mise en œuvre de ce procédé, il présente plusieurs problèmes dus à la génération des émissions électrostatiques qui peuvent produire des étincèles et la pulvérisation du substrat lors de l'évaporation des matériaux diélectriques.

Quant à l'évaporation par ablation laser, c'est une technique qui utilise un faisceau Laser impulsionnel pour l'évaporation de la cible dans un milieu ultravide. Les impulsions lasers permettent l'évaporation de matériaux sous forme de plasma. La pureté des dépôts ne dépend, dans ce cas, que de la pureté de la cible utilisée. C'est un procédé qui permet le dépôt d'une large variété de matériaux de haute pureté à température ambiante, permettant ainsi le revêtement sur tout type de substrats.

L'évaporation de la cible peut être obtenue aussi par l'érosion d'une électrode au moyen d'arc électrique de très haute intensité dans une atmosphère réactive ou inerte. Les atomes éjectés en majorités ionisés, puis accélérés vers le substrat grâce à un champ électrique (fig.11) [156]. Ce procédé a été utilisé depuis longtemps pour le dépôt de filmes minces de carbone et de métaux. Il fournit une forte densité d'électron qui permet d'ioniser les particules solides éjectées. Ceci permet d'obtenir un revêtement homogène, même pour des échantillons de forme complexes. D'une manière générale, l'évaporation à arc est un procédé très énergétique qui peut atteindre des vitesses de dépôt appréciables (aux alentours de 2 µm/min) même pour la réalisation de multicouches alternées en utilisant plusieurs électrodes cibles [156].

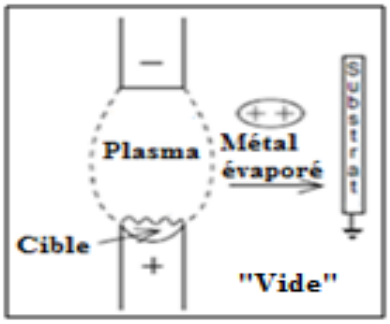


Figure 11:Sources d'évaporation à arc

2.4.1.2 Pulvérisation cathodique

Le procédé de pulvérisation cathodique était classé comme non productif, jusqu'au développement du «système diode » (diode radiofréquence, triode, cathode magnétron, etc.) qui permet d'augmenter la qualité et surtout la vitesse de dépôt [157]. Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient maintenant d'une très grande popularité en milieu industriel. Ils sont peu performants au niveau du nombre de couches traitées simultanément et de la vitesse de dépôt, mais ils sont plus simples à mettre en œuvre que d'autres procédés et ils permettent le dépôt de n'importe quel matériau solide à température ordinaire, surtout des matériaux difficiles à évaporer. La cible dans ce cas est portée à un potentiel négatif (la cathode) comme indique la figure 12, d'où le nom de pulvérisation cathodique.

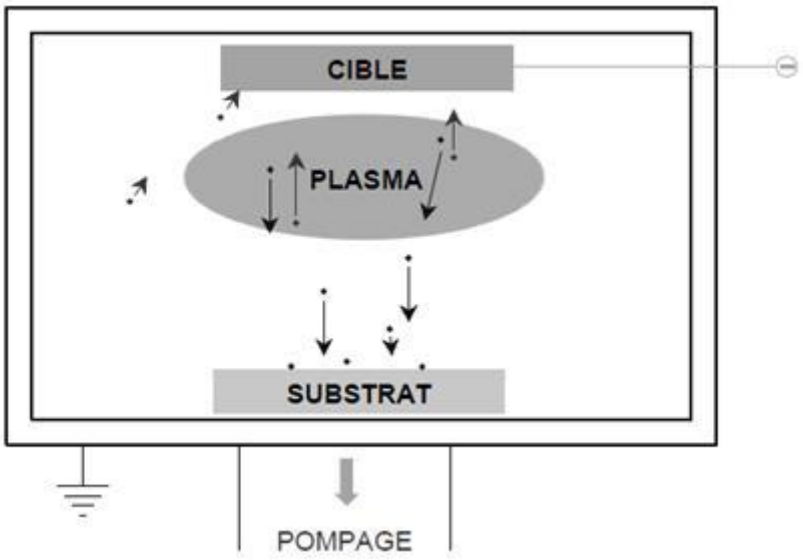


Figure 12: Principe de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation d'un matériau cible est gouvernée par des phénomènes électrochimiques. Les atomes de la cible sont éjectés dans un gaz ionisé (inerte ou réactif). Sous une pression dans l'enceinte, le champ électrique créé par une haute tension entre les deux électrodes conduit à l'ionisation du gaz introduit formant ainsi un plasma. Les ions présents dans le plasma sont attirés par la cathode, et par transfert de quantité de mouvement éjectent des atomes de la cible. Les particules pulvérisées sont en général électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte. Un certain nombre d'entre elles sont recueillies sur le substrat, sur lequel elles forment une couche mince. Donc le plasma, appelé aussi la décharge luminescente [156], est la base de la pulvérisation cathodique. La pulvérisation par un gaz réactif sous vide (pression d'environ 10^{-3} Pa) est

souvent utilisée pour les dépôts de composés tels que les nitrures, les carbures, les oxydes, et les sulfures.

Les paramètres gouvernant le dépôt de couches minces par pulvérisation sont :

- la pression du gaz partiel ;
- la composition du gaz partiel ;
- la puissance appliquée à la cible
- la tension de polarisation ;
- la densité du courant ;
- l'angle d'incidence des particules de bombardement;
- la présence ou non des champs magnétiques.

Comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique (transfert d'énergie de l'ion incident vers l'atome de surface au moment de la collision), on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques avec une bonne adhérence et recouvrement, et une faible porosité [156, 158].

Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolante) : diode à courant continu DC, triode à courant continu, ou haute fréquence RF. Nous décrirons ces méthodes de pulvérisation cathodique dans le paragraphe suivant.

- **Procédé diode**

Le plasma est créé par une décharge électrique dans le gaz introduit entre deux électrodes (fig. 13) : une cathode (cible) et une anode (porte-substrat).

- **Le procédé diode D.C**

Le système de pulvérisation cathodique DC présente l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre. Son inconvénient majeur est la formation d'impuretés au niveau des couches déposées même à pression élevée vue qu'il n'y a pas assez d'électrons pour ioniser le plasma (contamination des couches par le milieu). Dans le cas de pulvérisation d'un matériau conducteur, les charges électriques des ions bombardant la cible s'accumulent à sa surface. Par conséquent, elles y créent un champ électrique qui repousse les ions du plasma. Ce qui réduit considérablement l'efficacité de la pulvérisation de ce type de matériau.

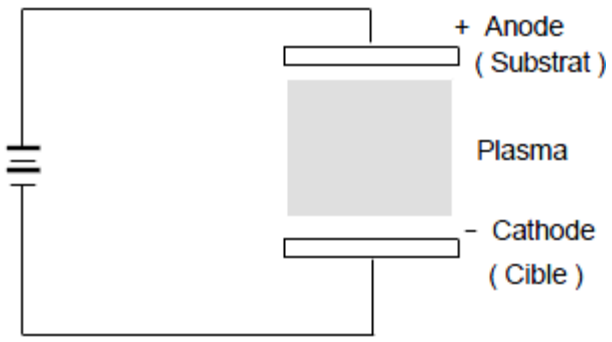


Figure 13 : Système de pulvérisation cathodique Diode.

- **Le procédé diode R.F**

Le dispositif haute fréquence présente la même structure que la pulvérisation DC, mais un champ électrique alternatif à haute fréquence remplace le champ électrique. La tension d'attraction des ions est donc alternative c'est-à-dire que la cible attire alternativement des ions pulvérisant ou des électrons qui neutralisent les charges apportées par ces ions. De cette manière, les charges sont éliminées d'une alternance à l'autre, pour ne pas s'y accumuler [156]. On peut donc pulvériser des matériaux conducteurs ou diélectriques. Ce procédé mène à des revêtements plus denses avec une surface plus lisse que le procédé D.C tout en éliminant la croissance colonnaire des couches.

- **Procédé Triode**

Dans le système de pulvérisation cathodique DC triode, présenté dans la figure 14, un filament de tungstène chauffé à une température de l'ordre de 2500 °C, émet des électrons qui sont accélérés dans un champ électrique crée par une anode portée à un potentiel électrique [156]. Ces électrons provoquent l'ionisation d'une faible fraction des particules du gaz qui se trouve entre ces deux électrodes.

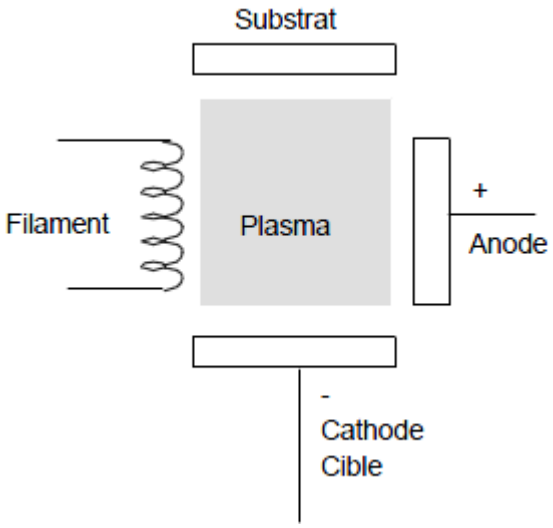


Figure 14 : Système de pulvérisation cathodique Triode

Une bobine extérieure allonge les trajectoires des électrons. Le champ magnétique les confère une trajectoire spirale, retardant ainsi leurs captures par l'anode et augmentant leurs probabilités de collisions ionisantes avec les atomes du gaz partiel. Ce champ magnétique a également pour effet de concentrer le plasma dans la zone centrale de l'enceinte.

L'ensemble constitué par le filament, l'anode et la bobine est un dispositif générateur de plasma indépendant de la cible et du substrat. Cette indépendance de la cible par rapport au plasma fait qu'il est possible de déplacer la cible au-dessus de l'anode ou lui donner n'importe quelle forme (ce qui n'est pas le cas avec des procédés diodes). Le substrat lui aussi peut être déplacé à volonté et se présenté sous n'importe quelle forme. La décharge peut être entretenue à une pression plus faible que dans le montage DC, ce qui est un avantage du point de vue de la contamination des couches par le gaz partiel [158].

2.4.1.3 Procédé Magnétron

Ce type de procédé constitue une évolution de la pulvérisation cathodique classique. Originellement, la pulvérisation cathodique était surtout utilisée pour la microélectronique, mais grâce à l'apport du procédé magnétron, cette technique est maintenant aussi utilisée pour des applications mécaniques ou électriques. Dans le cas de l'utilisation d'une cathode magnétron, un champ magnétique orienté perpendiculairement au champ électrique (parallèle à la cathode) est créé par des aimants placés aux alentours du métal. Il permet ainsi de confiner les électrons au voisinage de la cathode (fig.15). Les électrons s'enroulent autour des lignes de champ magnétique (fig. 16), augmentant

considérablement les probabilités d'ioniser une molécule de gaz ce qui permet d'accroître le taux d'ionisation du gaz. Un schéma du dispositif est présenté dans la figure suivante :

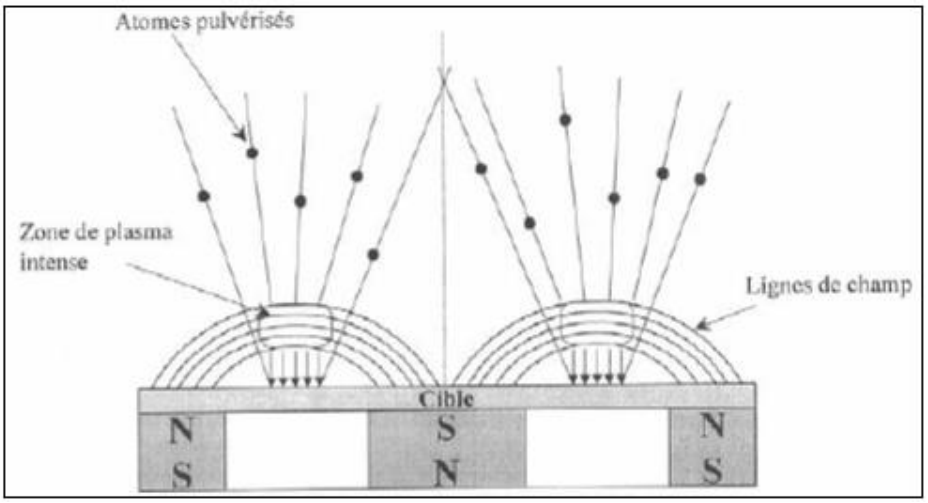


Figure 15 : Principe de la pulvérisation Magnétron.

Ce dispositif permet d'accroître de manière importante le rendement de dépôt comparativement à une pulvérisation cathodique conventionnelle. Il permet également de provoquer l'ionisation du gaz à une pression plus basse ce qui améliore la pureté des revêtements. Les vitesses de dépôt sont considérablement accrues et peuvent atteindre plusieurs µm/min [123].

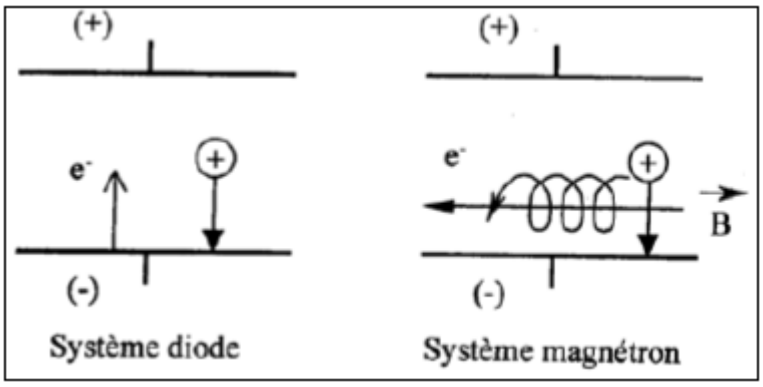


Figure 16 : Effet de la cathode magnétron.

La pulvérisation magnétron peut être effectuée en utilisant une ou plusieurs cathodes qu'on appelle «dual magnétron» pour déposer des multicouches.

2.4.1.4 Pulvérisation par faisceau d'ions

Dans le procédé diode, la cible crée elle-même son plasma et attire les ions qu'elle avait engendrés. Dans le système de pulvérisation triode, les fonctions de création et d'utilisation des ions sont séparées.

Dans un système de pulvérisation par faisceau d'ions, les ions sont générés dans une chambre séparée. Puis, ils sont accélérés dans la chambre de pulvérisation et bombardent la cible dans un environnement sous vide relativement bon (environ 10^{-3} Pa).

Les faisceaux d'ions ont l'avantage que les électrons puissent facilement être dirigés par champs magnétiques ou électrostatiques. La pulvérisation par faisceau d'ions a l'avantage de pouvoir être effectuée dans un bon vide et à une grande vitesse de pompage. Par conséquent, la contamination de la couche déposée peut être contrôlée. En outre, le flux et l'énergie des particules de bombardement peuvent facilement être surveillés et contrôlés, et les matériaux isolants peuvent être pulvérisés.

Les inconvénients de cette technique peuvent inclure : la petite zone bombardée par le faisceau et le coût relativement élevé.

Le dépôt de pulvérisation par faisceau d'ions est utilisé dans le dépôt de certains revêtements optiques de hautes performances, ainsi que le nettoyage par pulvérisation et le processus d'IBAD expliqué dans le paragraphe suivant.

Le plaquage ionique : également appelée ion-plating c'est un procédé associé à une technique d'évaporation. Typiquement, le substrat est mis à un potentiel négatif, et les cations du gaz plasmagène sont attirés vers le matériau à revêtir. Cette différence de potentiel augmente l'énergie des ions venant se déposer sur la surface. Il y a plusieurs avantages à utiliser cette technique [159, 160]:

- Les ions pulvérisent les espèces contaminant la surface ou éliminent les phases de dépôt liées faiblement à la surface densifiant ainsi la couche.
- Ils pénètrent sous la surface, créant une interface de pseudo-diffusion, même avec des matériaux insolubles,
- La porosité à l'interface diminue,
- Il y a formation de contraintes résiduelles de compression.

2.4.1.5 Synthèse

Les méthodes décrites ci-dessus ont chacune leurs avantages et leurs inconvénients. A part les techniques PVD et CVD utilisées pour des applications semblables, les autres restent spécifiques et certaines technologies telles que les barrières thermiques nécessitent la mise en place de techniques appropriées. Le tableau 4 récapitule les avantages et les inconvénients de chaque technique ainsi que leurs domaines applications.

Tableau 4 : Avantages et inconvénients des procédés PVD et CVD [109]

<table>
<tr><td colspan="5">Avantages et inconvénients</td></tr>
<tr><td>Ion Plating</td><td>Evaporation</td><td colspan="2">Pulvérisation</td><td>C.V.D.</td></tr>
<tr><td rowspan="2">- vitesse de dépôt élevée
-matériel simple
- prix de l’équipement faible
- faible température du substrat (dépôt sur matières plastiques)
-bien adapté pour applications électriques et optiques</td><td rowspan="2">-vitesse de dépôt élevée
-bonne adhérence des dépôts
-bon pouvoir de recouvrement
-faible température de dépôt
-possibilités de déposer de nombreux, alliages, composés réfractaires ou non, conducteurs ou diélectriques
-bien adapté pour Applications mécaniques, électriques</td><td>Diode</td><td>magnétron</td><td rowspan="2">- très grande pureté des matériaux déposés
-dépôts de matériaux sous forme poly- et monocristalline, production de composés amorphes
-possibilités quasi illimitées dans le choix des matériaux à déposer
-possibilités de contrôler facilement la stoechiométrie des dépôts, la composition, et par conséquent, leurs propriétés.
-facilité de dopage du dépôt à l‟aide de quantités contrôlées d’impuretés.
-possibilités de dépôt de couches épitaxiques
-possibilité de dépôt de substances avec modification continue ou discontinue de la composition du revêtement (structure duplex).
-possibilités de dépôt de matériaux réfractaires à des températures faibles.
-possibilité de dépôt sur des pièces de forme complexe (intérieur de cylindre par exemple)
-possibilité de préparer chimiquement in situ le substrat avant dépôt.
-bonne adhérence entre couche et support
-vitesse de dépôt supérieure à celle des P.V.D.
-possibilité de travailler à pression atmosphérique</td></tr>
<tr><td>-possibilité de déposer de nombreux métaux, alliages, composés réfractaires ou non, conducteurs ou diélectriques
-maîtrise de la stoechiométrie des composés ou composition des alliages
-bonne adhérence des dépôts
-bon pouvoir de recouvrement</td><td>idem système diode
-vitesse de dépôt élevée
-faible température de dépôt (revêtement sur plastiques)
-bien adapté pour applications optiques, mécaniques, électriques et décoration</td></tr>
<tr><td>- mal adapté pour dépôts réfractaires
- difficultés pour déposer des alliages
- faible pouvoir de recouvrement aux basses pressions
- adhérence faible des dépôts
- dépôts parfois poreux et non uniformes en épaisseur</td><td>-coût matériel élevé
-contrôle de la stoechiométrie du dépôt parfois délicat
-dépôts non uniformes en épaisseur</td><td>-faible vitesse de dépôt
-coût matériel élevé
-dépôts non uniformes en épaisseur</td><td>-dépôts non uniformes en épaisseur
-coût matériel élevé
-cible pouvant être sensible à la fissuration
-réaction possible de la cible avec l’atmosphère gazeuse</td><td>- connaissances thermodynamiques parfois insuffisantes et cinétique des réactions complexes
- température élevée souvent nécessaire
- gaz utilisés et produits de réaction souvent toxiques, explosifs ou corrosifs
-possibilité d’attaque du substrat ou du revêtement par ces gaz corrosifs
- dans certains cas, temps de réaction long
-uniformité des dépôts parfois difficile à contrôler
- précaution à prendre quant au couple dépôt/substrat ; on ne peut déposer n’importe quel matériau sur n’importe quel substrat.</td></tr>
</table>

2.5 Formation d'une couche

La condensation des espèces sur le substrat est suivie par leur nucléation et leur croissance. Cette condensation dépend des variables qui sont associées au procédé de dépôt, au matériau du dépôt et au matériau du substrat.

En ce qui concerne le procédé, les variables les plus significatives sont :

- l'énergie cinétique des espèces au contact avec le substrat,
- la vitesse de croissance du dépôt,
- le flux d'espèces de contamination.

En ce qui concerne le choix du matériau de dépôt et de substrat, il faut tenir compte de la compatibilité de leurs propriétés thermiques (dilatation thermique α) et mécaniques (module d'élasticité E). Ces propriétés sont indispensables pour des températures élevées, puisqu'après refroidissement du dépôt, l'incompatibilité entre le coefficient de dilatation thermique du matériau du dépôt et celui du substrat mène à la génération de contraintes thermiques. Ces contraintes peuvent dépasser le seuil de résistance du matériau et provoquer des fissurations.

Quelle que soit la technique de PVD, au niveau de la surface, la croissance des dépôts se fait en 2 phases : une phase de germination suivie d'une phase de croissance. En fonction de la vitesse de ces deux réactions, différents types de croissance peuvent apparaître. La phase de nucléation du dépôt s'arrête à une épaisseur d'environ 100 nm [161]. La surface du substrat devient alors entièrement couverte par le film et la phase de croissance du dépôt commence à partir de cette épaisseur. Cette phase détermine la microstructure des dépôts et par conséquent les propriétés physico-chimiques et l'adhérence au substrat.

2.5.1 La nucléation

Les changements d'état de la matière consistent en l'apparition des points de transformation pour aboutir à une nouvelle structure physique ou chimique : c'est le phénomène de nucléation. Lors de la pulvérisation, les espèces arrivant sur le substrat perdent leur composante normale de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Puisque ces espèces sont hors équilibre thermodynamique avec le substrat, elles sont en état de mouvement sur toute la surface. Par conséquent, elles

interagissent entre elles et produisent ce que l'on appelle des « clusters » ou nucleis qui sont instables et tendent à se désadsorber [162].

Sous l'effet de collision avec d'autres espèces adsorbées, les clusters commencent à croître et à former des îlots jusqu'à être stables à partir d'une taille critique. Les îlots continuent à croître en nombre et en dimensions jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite de saturation. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées et perpendiculairement par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

2.5.2 L'interface

L'interface entre le dépôt et le substrat est déterminante pour son adhésion. En général, les nucleis croissent en taille et en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale qui dépend certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, la diffusion thermique, la température, la topographie et la nature chimique des substrats [162].

On parle de différents types d'interfaces [161]:

Interface abrupte : ce type d'interface a lieu lors d'un changement abrupt de composition chimique entre le dépôt et le substrat. Cette interface se caractérise par une très faible adhérence car les adatomes adhèrent au substrat par de faibles forces de Van der Waals. Cette adhérence peut être améliorée par une activation de la surface.

Interface diffusée : ce type d'interface a lieu lors d'un changement graduel de la composition chimique dans la zone d'interface sans formation de composé chimique. On parle de ce type d'interface si les matériaux de dépôt et de substrat sont solubles l'un dans l'autre et que la température Td et le temps de dépôt td permettent la diffusion. Ce type d'interface est caractérisé par une très bonne adhérence intrinsèque et en service.

Interface de pseudo diffusion : ce type d'interface a lieu au cours de la formation graduelle de composé chimique lors du dépôt, par exemple pendant l'évaporation ou l'implantation ionique.

Interface composée : ce type d'interface a lieu lors de la formation d'un composé chimique entre le dépôt et le substrat. Cette nouvelle phase peut s'accompagner d'un changement de volume d'où l'introduction de contraintes mécaniques pouvant provoquer une fissuration à l'interface. Néanmoins, la formation de composés à l'interface favorise l'adhérence du dépôt sur le substrat.

2.5.3 Germination et premières étapes de la croissance

Les espèces (atomes) qui arrivent à la surface du substrat peuvent s'y adsorber, diffuser à la surface sous forme d'adatome puis coalescer en petits groupes appelés germes. Les germes du dépôt croissent par ajout d'un adatome ou d'un autre germe permettant au système de minimiser son énergie libre. Cependant, la diminution de l'énergie libre engendrée par l'augmentation de volume est contrebalancée par l'énergie nécessaire pour créer la surface du germe (Fig. 17) : il existe donc, d'un point de vue thermodynamique, un rayon critique que doit dépasser le germe pour pouvoir croître. Afin d'atteindre la taille critique, les germes croissent préférentiellement au niveau des défauts présents à la surface du substrat (terrasse, contremarche, lacune, etc.).

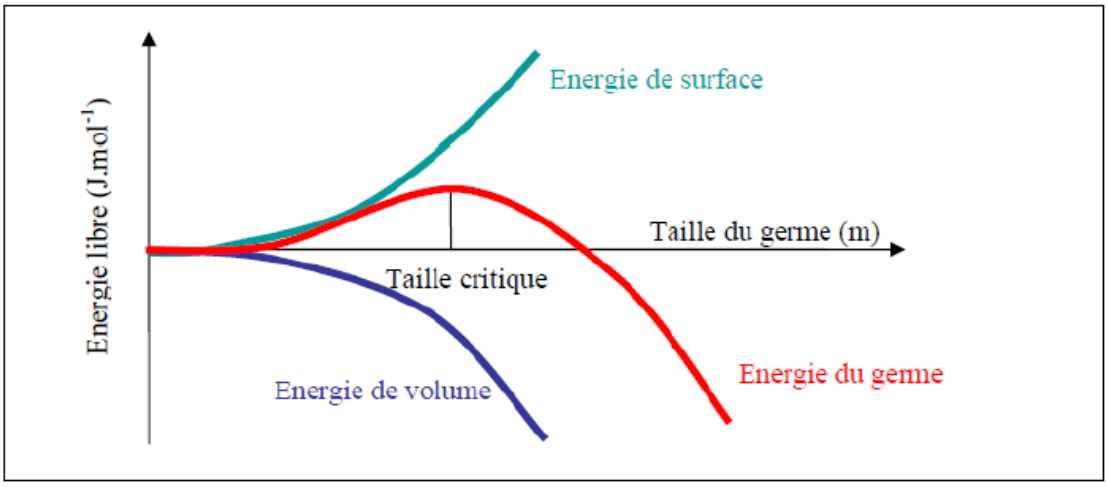


Figure 17: Evolution de l'énergie du germe en fonction de l'énergie de surface et de volume.

Après la germination, trois types de croissance peuvent être distingués :

- Volmer-Weber : il est occasionné par une plus forte affinité entre les atomes du dépôt qu'avec ceux du substrat : les adatomes se regroupant, il se forme donc peu d'îlots qui finissent, à terme, par coalescer pour former un film continu de colonnes ;

- Franck-Van den Meer : au contraire du mode de croissance précédent, l'affinité des atomes du dépôt entre eux et avec ceux du substrat sont semblables : cela entraîne la présence d'un grand nombre de germes formant une couche monoatomique de dépôt sur laquelle une monocouche semblable peut croître ;
- Stranski-Krastanov : l'affinité des atomes du dépôt entre eux est faible : il se forme alors dans un premier temps une couche monoatomique de dépôt (type Franck-Van den Meer) sur laquelle la couche suivante croît sous forme de colonnes (type Volmer-Weber).

2.5.4 Morphologie des dépôts sous vide

Plusieurs travaux ont permis d'établir une relation entre la microstructure d'une couche mince et les paramètres de dépôt, représentée sous forme d'un diagramme des zones de microstructure (SZM – Structure Zone Model) Les modèles de croissance de couche en fonction de la température de synthèse ont été établis principalement dans le cas de la PVD. Movchan et Demchisin [163] ont tout d'abord distingué trois types de croissance pour différents dépôts de métaux et d'oxydes par EBPVD. Ces zones ont été définies en fonction de la température normalisée Td/Tf, de la pression partielle "Argon pendant la pulvérisation cathodique et de l'énergie des espèces qui bombardent la surface du dépôt lors de sa croissance par IP (Ion Plating ou Dépôts Ioniques) ; Td et Tf sont respectivement la température de dépôt et la température de fusion du substrat. La figure 18 présente les différentes zones observées.

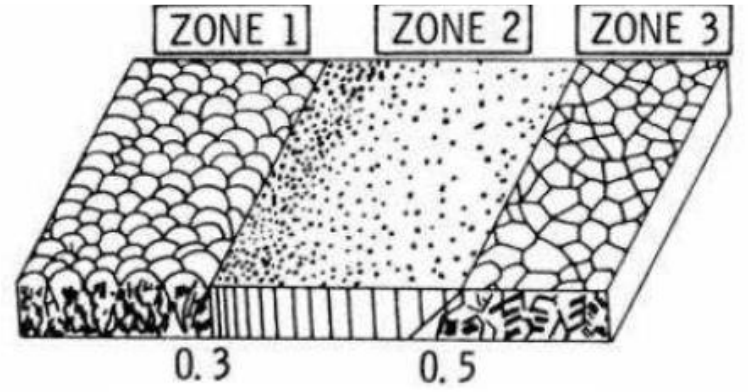


Figure 18: Modèle de zones de structure pour la pulvérisation donné par Movchan et Demchishin [163].

La Zone 1 s'étend jusqu'à :

- Td /Tf < 0,25-0,3 pour l'évaporation ;

- Td /Tf < 0,3 pour la pulvérisation cathodique en fonction de la pression d'Argon ;
- Td/Tf < 0,4 pour les dépôts ioniques en fonction de l'énergie des espèces qui bombardent la surface.

Les grains dans cette zone sont sous forme de colonnes séparées par des espaces vides : ce sont des pores. Le microscope électronique à balayage (MEB) montre de plus que ces colonnes sont plus fines : ce sont des nano colonnes. Les films qui cristallisent dans cette zone ont alors une faible résistance mécanique latérale et ne sont pas denses.

La Zone 2 est obtenue pour les dépôts dont :

- Td /Tf ≤ 0,5 pour l'évaporation ;
- Td /Tf ≤ 0,75 pour la pulvérisation et les dépôts ioniques.

Elle se caractérise par des grains sous forme de colonnes accolées les unes aux autres. Les films qui cristallisent dans cette zone n'ont pas de pores. Les propriétés mécaniques des dépôts de cette zone se rapprochent de celles du matériau massif [164].

La Zone 3 est obtenue pour les dépôts dont :

- Td /Tf > 0,5 pour l'évaporation ;
- Td /Tf > 0,75 pour la pulvérisation et pour les dépôts ioniques.

Les atomes peuvent diffuser dans toutes les directions. Les films cristallisés dans cette zone ont des grains équiaxiaux qui caractérisent les matériaux massifs.

A partir de ces travaux, Thornton [165] a développé un modèle qui tient compte non seulement de la température mais aussi de la pression dans l'enceinte (Fig. 19). Celle-ci joue sur la distribution des espèces qui arrivent à la surface entraînant des modifications de croissance. Tout en reprenant la définition des 3 zones de Movchan, il introduit une zone de transition supplémentaire entre les zones 1 et 2 (zone T) dans laquelle les dépôts présentent une croissance mal définie sous forme de fibres.

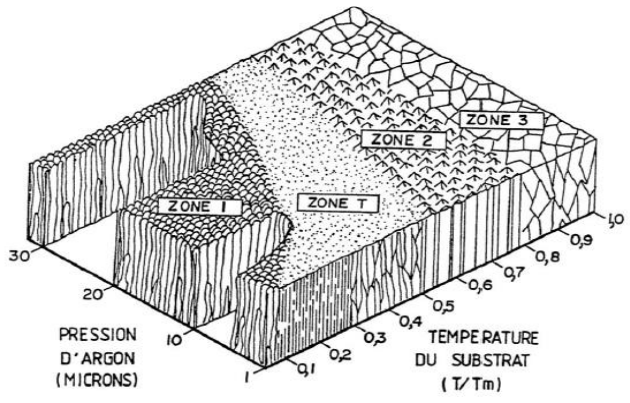


Figure 19 :Diagramme de Thornton des zones de microstructure en fonction des paramètres de dépôt [164].

Zone I : la microstructure de la zone I est obtenue pour un faible ratio T/Tm. Elle est constituée de colonnes s'amincissant vers le haut avec des sommets en forme de dômes.

Zone II : la microstructure de la zone II est formée de colonnes avec des sommets peu arrondis et séparés par des joints inter cristallins denses.

Zone III : la microstructure de la zone III présente des cristallites équiaxiaux de forme polyédrique.

Zone T, cette zone est spécifique au procédé par pulvérisation. Elle est constituée de grains fibreux denses avec une rugosité de surface très faible (quelques nanomètres).

II.4.2.5. La structure colonnaires des revêtements PVD

La microstructure d'une grande majorité de revêtements atomistiques obtenus par PVD se caractérise par des grains en forme de colonnes [166]. Cette morphologie a été observée lors de plusieurs études microstructurales comme représenté sur la figure 20. La forme des grains dépend notamment des variables suivantes : température du substrat, pression partielle de gaz plasmagène ou gaz réactif, énergie des ions bombardant la surface de dépôt en phase de croissance, épaisseur du dépôt.

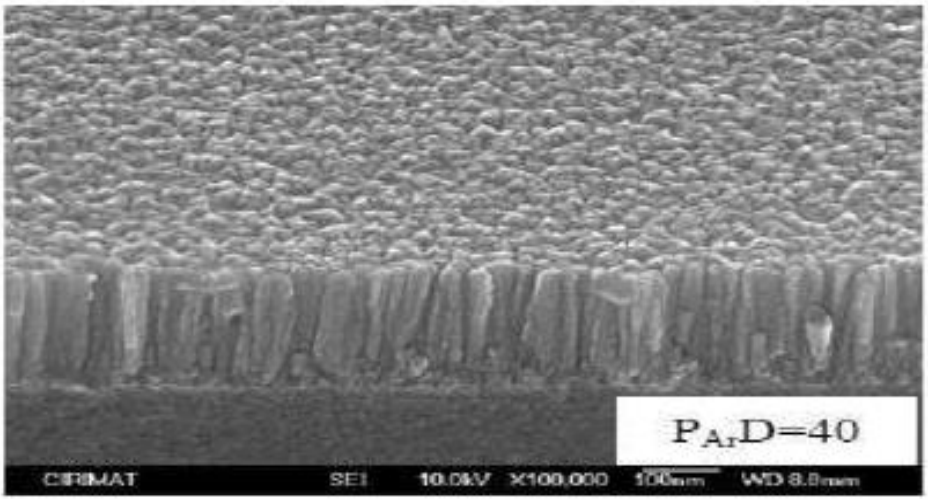


Figure 20 : Structure colonnaire de couche mince.

Pour les dépôts granulaires, la taille influence considérablement les phénomènes de la nucléation des grains et de la croissance du dépôt. La microstructure d'un dépôt dépend du : procédé de projection, du matériau projeté et du matériau du substrat. Les dépôts granulaires sont composés de lamelles poreuses. Cette porosité résulte de la fusion incomplète des particules projetées et d'un contact imparfait entre les lamelles.

2.5.4.1 Conclusion

Quelle que soit la technique de réalisation de revêtement, PVD, CVD ou autre, le critère le plus important est l'applicabilité industrielle. C'est l'application qui détermine la technique de synthèse, Les revêtements durs, par exemple CrN ou TiN, ont pour but de protéger la pièce dans son environnement et selon la charge qui lui est appliquée, une résistance à la corrosion, à l'usure et à l'oxydation sont les principaux besoin pour un revêtement selon leur application. Un revêtement de dureté élevée et de bonne ténacité est recherché pour les applications mécaniques. Mais un tel revêtement n'est rien sans une bonne adhérence à la pièce à protéger. Cette adhérence dépend de la structure, de la composition et de l'épaisseur de la couche.

Dans la première partie de ce chapitre que nous venons de voir, nous avons passé en revue les différents procédés d'élaboration sous vide des couches minces et on a mis l'accent sur la Pulvérisation cathodique magnétron que nous avons choisi pour la réalisation de nos dépôts. Le choix de la méthode de dépôt est alors primordial, ce choix peut être un paramètre déterminant quant aux propriétés mécaniques et tribologiques des futures couches. Pour cette raison on a présenté une synthèse qui montre les caractéristiques de chacune des méthodes de dépôt ainsi que leurs avantages et inconvénients. Cette synthèse a montré que les caractéristiques des couches minces de CrN sont fortement dépendantes des conditions opératoires de dépôt.

La formation et la microstructure de ces couches ont été aussi abordées, et mène à conclure que l'obtention des couches est un phénomène complexe qui tient compte des phénomènes physiques et du type de méthode utilisé pour synthétiser un dépôt. Quelle que soit la technique de PVD, au niveau de la surface, la croissance des dépôts se fait en 2 phases : une phase de germination suivie d'une phase de croissance. Cette dernière détermine la microstructure des dépôts et par conséquent les propriétés physico-chimiques et l'adhérence au substrat.

Dans la seconde partie de ce chapitre nous allons voir les techniques et les moyens de caractérisations nécessaires pour nos revêtements. Dans cette partie nous décrirons les tests qui doivent s'adapter à la mesure souhaitée (caractérisation de la surface, du volume ou de la tenue de l'interface) et être représentatifs des conditions de service auxquelles la pièce sera soumise et dans notre cas ce sont des sollicitations liées à la fonderie d'Aluminium par gravité.

2.6 Moyens d'élaboration et méthodes de caractérisation

La section précédente nous a permis d'établir que Le choix de la méthode de dépôt qui est primordial, ce choix peut être un paramètre déterminant quant aux propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques des futures couches, il n'est pas possible de déterminer les propriétés d'un revêtement à partir de sa composition chimique ou en le comparant avec les matériaux massifs. Pour cela, il existe des familles d'essais instrumentés, à différentes échelles, développées afin de caractériser les revêtements. L'exploitation des données issues de ces essais repose sur des modèles théoriques, eux-mêmes basés sur des lois de comportement. Nous en analyserons les conséquences. Les tests doivent s'adapter à la mesure souhaitée (caractérisation de la surface, du volume ou de la tenue de l'interface) et être représentatifs des conditions de service auxquelles la pièce sera soumise. De plus, l'échelle microstructurale associée aux revêtements ainsi que leur grande homogénéité chimique leurs confèrent des propriétés très supérieures à celles des matériaux massifs de même composition. Il est donc nécessaire de caractériser les dépôts sur le substrat à épaisseur et traitement donnés. Nous allons évoquer les différentes techniques disponibles.

Nous allons dans un premier temps décrire le dispositif d'élaboration des couches minces réalisées lors de cette étude. Les différentes parties du système de pulvérisation magnétron utilisé pour élaborer les dépôts ainsi que la méthodologie qui a été appliquée sont présentés.

Ensuite, les techniques d'analyse employées dans ce travail seront abordées : la microscopie électronique à balayage (MEB), la microanalyse X (EDS-WDS), la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie de photoélectrons X (XPS), La mouillabilité, et enfin une description de la profilométrie optique par interférométrie ainsi que son utilisation pour déterminer les contraintes résiduelles. Des essais en fonderie d'aluminium avec des coulées sur des pions revêtus et la mesure des efforts de démoulages ainsi que des observations de l'interaction de l'aluminium sur le revêtement seront exposés.

2.7 Procédés d'élaboration des couches minces

Les dépôts de nitrure de chrome et d'aluminium, en monocouches et en multicouches de notre études dans des conditions d'élaboration identiques. Le système de pulvérisation cathodique magnétron KENOSISTEC modèle KS40V-113K12 du LaBoMaP a été utilisé.

2.7.1 Système de pulvérisation magnétron

Le système de pulvérisation cathodique magnétron est représenté sur la figure 21. Il a été conçu, réalisé et mis en service dans le but d'effectuer des recherches de dépôt sous vide utilisant la technique de dépôt physique en phase vapeur. Il est composé de deux grandes parties : une partie de commande et d'alimentation et une partie opérative.



Figure 21 : Système de dépôt KENOSISTEC-KS40V-113K12 du LaBoMaP.
(1) partie opérative, (2-a) alimentation, (2-b) commande.

La partie opérative est constituée d'une enceinte de dépôts et de ses accessoires (pompes, jauges de pression, vannes, lignes de gaz, etc.). Elle est représentée schématiquement par la figure 22.

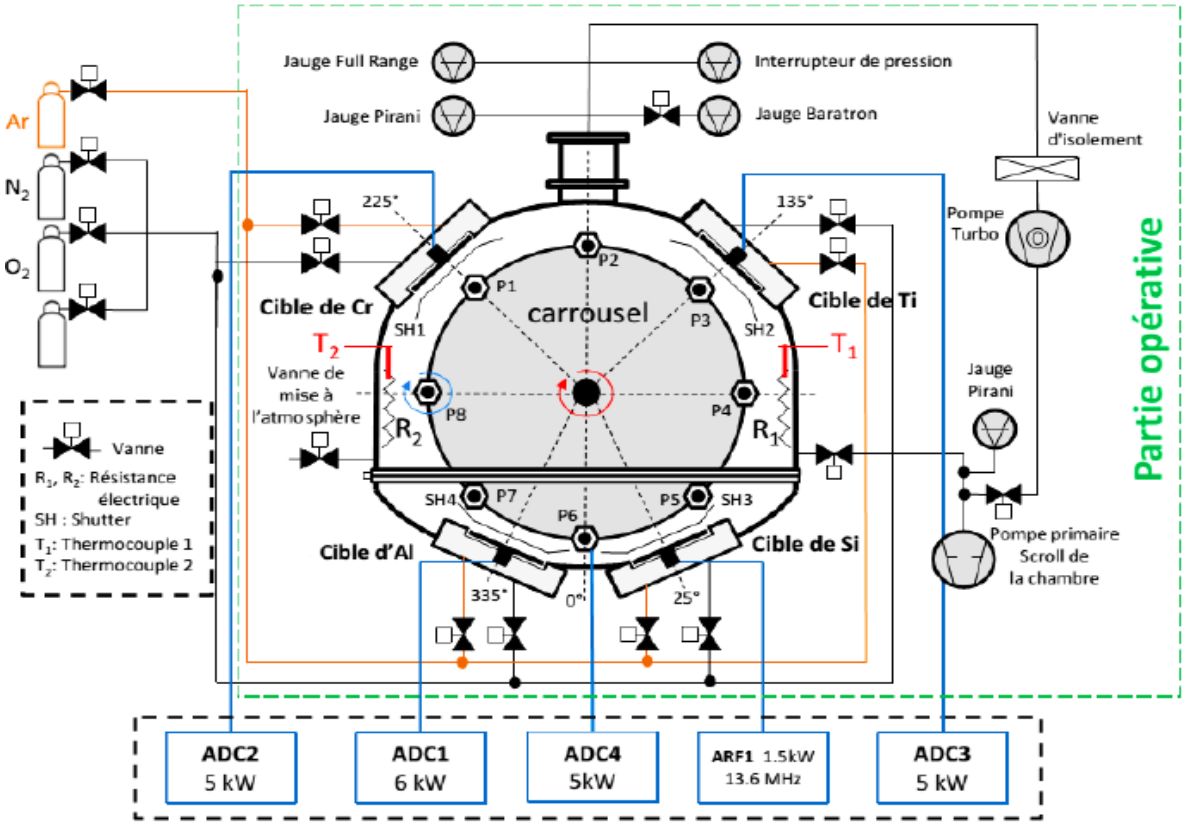


Figure 22 : Schéma du système de fonctionnement de la machine KENOSISTEC-KS40V-113K12.

2.7.1.1 Partie opérative

L'enceinte de dépôts est semi-cylindrique avec un diamètre d'environ 730 mm et une hauteur de l'ordre de 790 mm pour un volume d'environ 340 litres. Le vide est assuré par un système de pompage connecté à la chambre de dépôt. Il est composé de deux pompes : une pompe primaire mécanique Scroll (SCROLLVAC, Oerlikon Leybold Vacuum-SC60D) et une pompe turbo-moléculaire (TURBUVAC MAG integra). La vitesse de pompage de la pompe primaire est de 20 l/s. La pression est contrôlée par une jauge Pirani. Une fois le vide primaire atteint, la pompe turbo-moléculaire, vitesse de pompage de 1700 l/s, prend le relais pour atteindre le vide souhaité contrôlé par une jauge Pirani et une jauge Full range. Ces deux pompes assurent un vide résiduel qui peut atteindre10^{-8} mbar. L'ensemble du système est contrôlé par un automate.

La chambre de dépôt (Figure 23) est équipée de quatre cathodes magnétron rectangulaires planes (Figure 24), situées aux 4 côtés de l'enceinte à 25°, 135°, 225° et 335°. Elles peuvent être polarisées selon les cas en RF, DC et/ou DC pulsé. La taille de la cible qui est autorisée dans la configuration standard du système est de 16" x 5" (406,4 mm

x127 mm), avec une épaisseur allant jusqu'à 7,5 mm. La distance entre la cible et les barres porte-substrats rotatives est de 120 mm.

Le porte-substrat est un carrousel planétaire à double rotation, l'une autour d'un axe vertical central et l'autre autour de l'axe vertical de chaque satellite. Le carrousel est connecté à une alimentation électrique ADC4 afin de permettre un nettoyage par plasma des substrats, et de polariser les substrats pendant le dépôt.

Un système de chauffage des substrats composé de deux résistances électriques (R1 et R2) contrôlées par des thermocouples (T1 et T2) placés sur les parois de la chambre permet de réaliser des dépôts jusqu'à 400 °C. Si le chauffage n'a pas été utilisé dans ce travail, les thermocouples ont notamment permis de mesurer l'évolution de la température des parois de l'enceinte et du porte-substrats en cours de dépôt.

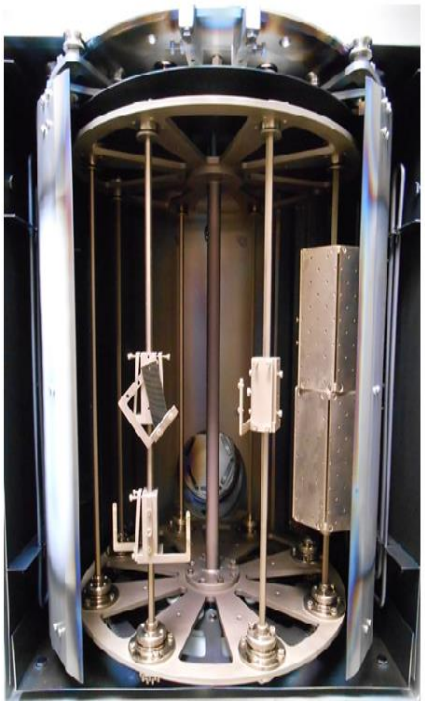


Figure 23 : Chambre de dépôt de la machine



Figure 24 : Cathodes magnétron rectangulaire KENOSISTEC-KS40V-113K12. Utilisée

2.7.1.2 La partie de commande et d'alimentation

Le système de commande et d'alimentation est équipé de deux parties :

1- Le système d'alimentation est muni d'un générateur ADC1 (DC-6000 W) connecté à la cathode d'Al, de deux générateurs ADC2 et ADC3 (DC-5000 W) connectés

aux cathodes de Cr et Ti. Toutes les parties de la machine (alimentation, gaz, eau de refroidissement, shutter, vannes, rotation de carrousel, etc.) sont pilotées par le système de commande.

2- Le système de commande est composé d'un logiciel de contrôle piloté par ordinateur. Tous les paramètres du processus (variation de la pression déterminée par chaque jauge de pression (mbar), puissances appliquées (W), tensions appliquées (V), courant électrique (A), temps de processus (s), débit des gaz (sccm), températures (°C), vitesse de rotation du carrousel (tour/min), etc.) sont enregistrés automatiquement toutes les 8 secondes.

2.7.2 Préparation des substrats

Les dépôts ont été réalisés sur différents substrats selon nos besoins, le silicium Si (100), des substrats d'acier X38CrMoV5. Les échantillons de silicium (100) utilisés comme substrats ont été découpés ont été découpés à partir de wafers monocristallins (épaisseur de 380± 20 µm). Les dimensions et la géométrie des échantillons sont rectangulaires (20x10x0,4) mm^3 pour déterminer les contraintes résiduelles, et carré (10 x 10 x 0,4) mm^3 pour déterminer l'épaisseur, la morphologie de surface et en coupe transverse, cristallinité, composition chimique.

Des supports cylindriques en aciers (X38CrMoV5) ont également été préparés, de 20 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur ont été utilisées pour des analyses telles que le MEB, l'EDS, la DRX, l'XPS ainsi que pour des tests tribologiques, alors que les broches en aciers X38CrMoV5 ont été utilisées pour les essais de coulée d'aluminium. Avant les dépôts, un polissage au papier abrasif (SiC, Ø800) a permis d'obtenir une rugosité de surface Ra de 0,13 µm. la composition chimique des aciers utilisés est détaillée dans le tableau 5.

Tableau 5 : Composition chimique des aciers utilisés

Nuances	C %	Mn %	Cr %	Mo %	Si %	V %
X38CrMoV5	0,38	0,4	4,5	1,3	0,9	0,4

Les substrats en aciers X38CrMoV5 sont utilisés après trempe et revenu de manière à obtenir une structure ayant une bonne résilience. Ils ont été utilisé dans le cas des dépôts en monocouche et multicouches: Cr, CrN, CrAlN.

2.7.2.1 Nettoyage des substrats

L'état de surface des substrats, avant l'élaboration d'un revêtement, est un paramètre important qui a un impact significatif sur l'étalement des particules projetées. L'utilisation de procédés de préparation de surface est alors indispensable pour garantir une bonne adhérence entre le substrat et le dépôt. Des techniques de nettoyage et de modifications de surfaces, telles que le dégraissage chimique ou le sablage, sont généralement employées afin de générer un état de surface favorable à une bonne qualité interfaciale dépôt/ substrat.

L'adhérence entre une couche et un substrat dépend fortement de donc de la préparation de la surface du substrat avant le dépôt. Nos substrats ne subissent pas de traitement particulier hormis un nettoyage chimique avant de les introduire dans l'enceinte, suivi d'un décapage ionique. Ce traitement améliore l'adhérence des couches en faisant disparaître les contaminants en surface du substrat qui peuvent empêcher la formation de liaison entre le dépôt et le substrat.

2.7.2.2 Nettoyage chimique

Cette opération a été réalisée dans un bac à ultrason, un premier nettoyage est réalisé dans un bain d'acétone et un second nettoyage dans un bain d'éthanol pendant cinq minutes chacun. Cette première phase permet l'élimination des graisses et impuretés présentes en surface qu'elles soient de nature organique (résine, graisses, hydrocarbures, etc.) ou bien solide (poussière, morceaux de Silicium, métaux, etc.).

2.7.2.3 Nettoyage ionique

Ce nettoyage consiste à bombarder le substrat *in situ* par des ions argon pour enlever les couches d'oxydes formées lors du chargement des substrats. L'argon (gaz neutre) ne réagit pas chimiquement, mais par accélération de ses ions vers la surface du substrat, on transfère une quantité de mouvement à la surface à décaper par interactions ions-surface. Ainsi, grâce au bombardement ionique, les couches indésirables, adsorbées à la surface des substrats, sont désorbées par pulvérisation.

2.8 **Méthodes de caractérisations**

2.8.1 Caractérisations microstructurales

2.8.1.1 Diffraction de Rayons X

Un matériau est en général un poly cristal formé d'une multitude de grains, chacun d'entre eux étant en fait un monocristal constitué d'un empilement régulier d'atomes. Cet empilement peut être décrit par des plans cristallins définis par une distance inter réticulaire dhkl en fonction des indices de Miller h,k,l (fig. 25) [167]. Cette distance est mesurable par diffraction des rayons X grâce à la loi de Bragg. La diffraction a pour origine un phénomène de diffusion par un très grand nombre d'atomes. Ces atomes étant arrangés de façon périodique en un réseau. La distance inter réticulaire des plans (hkl), sur lesquels est effectuée la mesure, est reliée à une position 2θ de la raie de diffraction par l'intermédiaire de la loi de Bragg [168]donnée par l'équation 1:

$$2\, d_{hkl} \sin\theta = n\,\lambda \quad \text{(Équation 1)}$$

Avec : λ[nm]μ longueur d'onde monochromatique ; n : ordre de diffraction ; hkl [nm]: distance inter réticulaire des plans ; **θ[°]**: angle de diffraction.

Pour chaque angle 2θ, une intensité est mesurée par le détecteur, ce qui donne un diagramme I= f(2θ) appelé diffractogramme, que l'on dépouille par la suite pour déterminer les différentes phases en présence.

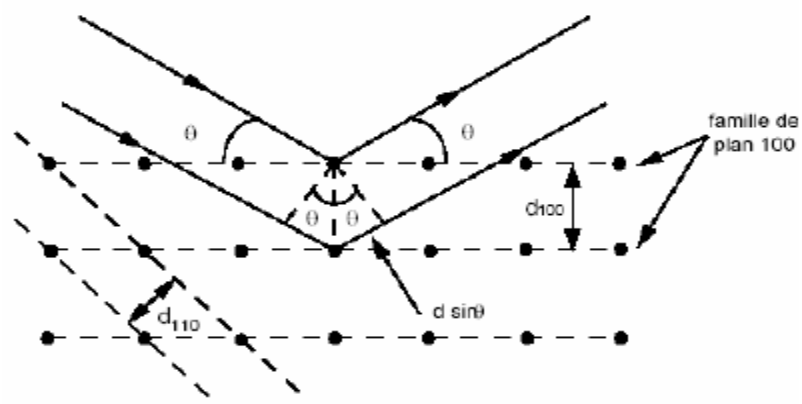


Figure 25 : Illustration de la loi de Bragg[168].

Les couches épaisses, dont l'épaisseur est supérieure à 10 μm [159], et les couches minces sont analysées différemment. Pour les couches minces, la méthode utilisée est la diffraction des rayons X en faible incidence ou à incidence rasante comme représenté sur la

figure 25, pour éviter le signal dominant du substrat par rapport au dépôt. Le parcours du faisceau incident dans le revêtement augmente et interagit avec la surface du dépôt sous un angle faible. Les angles d'incidence peuvent varier entre 1 et 10° [159].

Les analyses ont été faites à l'aide d'un diffractomètre INEL à détecteur courbe fixe type CPS 120 équipé d'une anticathode fixe de cobalt à l'E.C.A.M (École Catholique d'Arts et Métiers) de Lyon. Le rayonnement X incident (5° fixes par rapport au plan du substrat) a une longueur d'onde λ = 1,78897 Å. Les diffractogrammes obtenus ont été analysés et les positions des pics observés ont été comparées avec les fiches de diffraction répertoriées dans la base de Données du Centre International de Diffraction (ICDD). Cette technique de diffraction des rayons X a permis de déterminer la structure des couches et de confirmer la composition chimique obtenue par microanalyse X.

2.8.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe du MEB repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon à analyser [169, 170]. Lorsqu'un faisceau d'électrons entre en contact avec une surface celle-ci réagit en émettant en retour une série de particules et d'ondes (Fig. 26a). L'interaction n'est pas seulement surfacique, mais un volume en forme de poire situé sous le point d'impact est également sensibilisé par la pénétration du faisceau (Fig. 26b). D'ailleurs, les particules et ondes émises proviennent chacune d'une zone spécifique de ce volume. Le faisceau pénètre dans la matière d'une profondeur de l'ordre du micromètre.

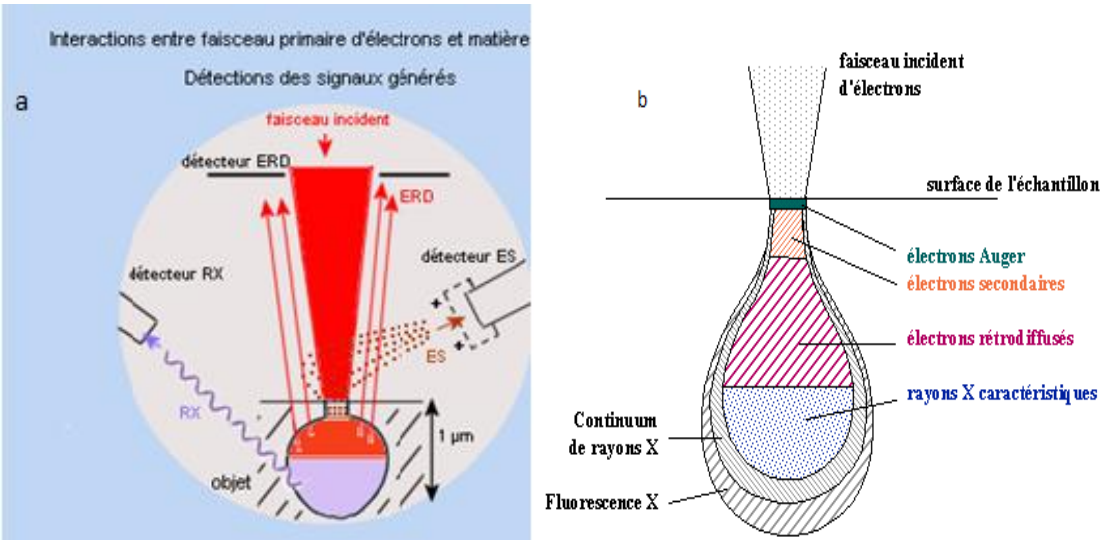


Figure 26 :(a) Interaction rayonnement/matière, (b) Zones d'interaction rayonnement matière [171].

La technique de microscopie électronique à balayage nécessite de travailler sous un vide secondaire de 10^{-5} à 10^{-6} mbar. Le MEB a généralement une capacité de grossissement de 10 à 100 000 fois. Un avantage majeur du MEB vis-à-vis de la microscopie optique est la très grande profondeur de champ qui peut être obtenue (jusqu'à quelques mm). C'est la longueur focale qui définit la profondeur de champ de manière proportionnelle. En revanche, la profondeur de champ est inversement proportionnelle à la résolution. Une résolution de l'ordre du nanomètre peut être obtenue pour une longueur focale courte. Ainsi, le MEB permet à la fois d'observer le relief des surfaces et de très petits détails. Un MEB est constitué de deux éléments spécifiques : la colonne électronique et la chambre d'analyse (Fig. 27).

Le faisceau d'électrons est généré par un canon à électrons (filament de tungstène) au sommet de la colonne, puis il est focalisé par une série de lentilles électromagnétiques. Le faisceau est dévié par un système de balayage constitué d'un diaphragme et de deux bobines déflectrices. Le faisceau d'énergie entre dans la chambre d'analyse et balaye la surface de l'échantillon. Le détecteur d'électrons secondaires détecte les électrons issus de l'ionisation par le faisceau incident d'atomes situés immédiatement sous la surface.Ces électrons sont de faible énergie (< 50 eV). Ils renseignent uniquement sur le relief de l'échantillon. Le détecteur d'électrons rétrodiffusés détecte les électrons du faisceau incident renvoyés élastiquement par les atomes situés dans le haut du volume d'interaction. Ces électrons sont de forte énergie (E ≈ E0).

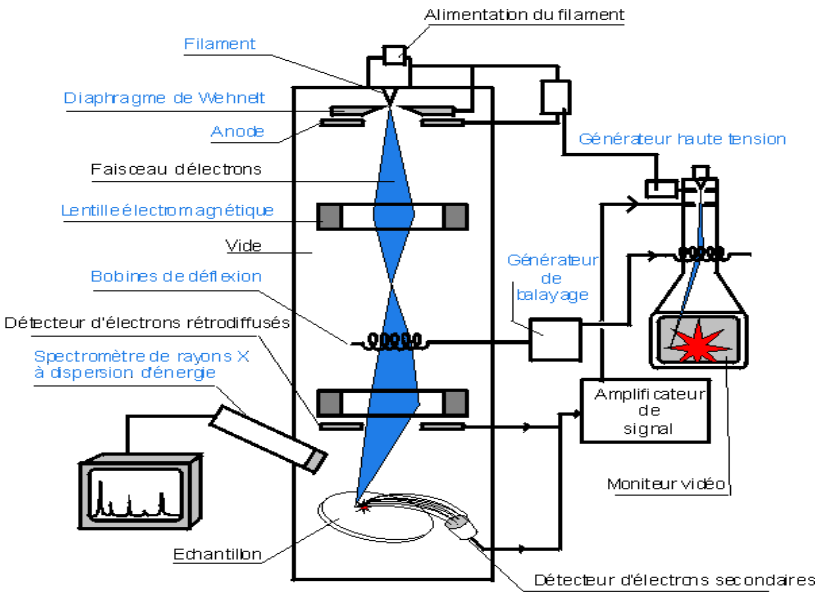


Figure 27 : Schéma de principe du MEB.

Ils renseignent sur le relief de l'échantillon, mais également sur les contrastes de composition chimique, le rendement d'émission des électrons rétrodiffusés étant proportionnel à la racine carrée de Z (Z = numéro atomique). En revanche, ils ne permettent pas d'effectuer la qualification et la quantification de la composition chimique [172, 173].

La technique du MEB a permis d'observer la morphologie de surface et au niveau de la section transverse du revêtement après clivage, de mesurer l'épaisseur du revêtement, d'observer la microstructure ainsi que le mode de croissance et enfin de qualifier les interfaces film/substrat.

Le MEB «Jeol-JSM 5900 LV» du LaBoMaP nous a permis de réaliser des observations de surface sur les couches obtenues. Des mesures d'épaisseur ont été faites en prenant des images de la coupe transverse. De plus, ces images nous ont permis de déterminer l'effet des paramètres de dépôts sur la morphologie et la structure des films.

Grâce au MEB, il est également possible, toujours en exploitant l'interaction entre le faisceau d'électron et la matière, d'obtenir des informations sur la nature chimique des atomes. En effet, l'impact d'un électron de haute énergie peut exciter un atome. La désexcitation, qui intervient lors du retour à l'équilibre de l'atome, se produit avec émission de rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'identifier la nature chimique de l'atome [174].

Cette analyse du spectre d'un rayonnement de rayons X est appelé la spectrométrie à dispersion d'énergie EDS (Energie Dispersive Spectroscopy) la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy).

Couplés au MEB, les détecteurs WDS et EDS permettent de faire des analyses chimiques des surfaces, qualitatives et quantitatives avec une pénétration d'environ 1µm variant selon l'énergie du faisceau d'électrons incident et la densité du matériau.

2.8.1.3 Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS)

Le détecteur EDS est constitué d'une diode (monocristal de silicium dopé au lithium) qui reçoit l'intégralité du spectre de rayons X. Un analyseur multicanaux classe le nombre d'occurrences (information quantitative) de chaque niveau d'énergie reçu (information qualitative) et reconstitue le spectre d'émission de l'échantillon [175].

2.8.1.4 Spectroscopie Dispersive en longueur d'onde (WDS)

Dans un spectromètre WDS, les rayons X provenant de l'échantillon sont recueillis sur un cristal (ou un réseau) monochromateur. En fonction de l'angle entre le cristal et l'échantillon, un rayonnement sera diffracté. La connaissance de l'angle de diffraction permet de calculer la longueur d'onde de ce rayonnement [122].

2.8.2 Caractérisation mécaniques

Pour les revêtements obtenues par PVD, c'est-à-dire les couches minces, l'adhérence au substrat et les contraintes résiduelles sont les paramètres principaux déterminant leur fonctionnalité et leur performance en service. Les paramètres qui peuvent influencer la quantification de l'adhérence sont l'épaisseur du revêtement, la rugosité de l'interface et, en particulier les contraintes résiduelles après le dépôt des couches.

2.8.2.1 Détermination des contraintes résiduelles

Dans le cas de revêtements durs, l'origine des contraintes résiduelles (CR) est surtout liée au procédé d'élaboration et au mécanisme de croissance de ces revêtements. L'existence des déformations et des contraintes résiduelles peut influencer les propriétés d'utilisation (physico-chimiques, mécaniques, etc.) des matériaux élaborés. Dans un matériau hétérogène (anisotrope ou bien à gradient de propriétés), il existe très souvent un fort gradient de CR lié aux différentes étapes du procédé de fabrication [176].

Les contraintes « internes ou résiduelles » dans un film ont trois origines [167, 176, 177]: la contrainte de structure (souvent négligée), la contrainte thermique et la contrainte de croissance (ou intrinsèques). La contrainte résiduelle (ou interne) d'un film mince serait alors la somme de ces contraintes. La contrainte thermique (σTh) créée lors du refroidissement du film et du substrat est engendrée par la différence entre les coefficients d'expansion thermique des deux corps. Nos revêtements n'ont jamais été exposés directement à des écarts importants de températures à la fin du processus de dépôt car les températures qu'atteignent les substrats lors du dépôt par pulvérisation magnétron ont été évaluées à 200 °C. Ils ont été récupérés après 40 min dans le but de faire baisser leur température graduellement pour atteindre la température ambiante à leur sortie de l'enceinte de dépôt. Par contre, lors d'autres procédés d'élaboration (CVD, MOCVD), la différence de température peut excéder 1000 °C [178] induisant des contraintes thermiques de l'ordre du GPa. En ce qui concerne la contrainte de croissance (σC), elle dépend de plusieurs phénomènes très complexes qui se produisent durant le dépôt d'un revêtement,

notamment : la coalescence des cristallites, la croissance des grains, l'annihilation des pores, la diffusion des impuretés présentes en surface ou crées durant l'élaboration (l'exemple le plus connu est la contrainte d'épitaxie), les transformations de phases qui se produisent et le bombardement continu de la couche en croissance durant le dépôt.

Le processus de dépôt engendre des contraintes résiduelles (CR) hétérogènes dans les revêtements et à l'interface revêtement-substrat. Les CR sont définies par leur aspect macro et microscopique au niveau du matériau. Les trois ordres de CR générés pendant le procédé PVD (ou CVD) qui peuvent être observés dans les revêtements [167, 176, 178] sont :

Type I. Macro-contrainte générée à la croissance du revêtement et de la disparité de l'expansion thermique correspondant à la variation moyenne dans le réseau cristallin entre le revêtement et le substrat,

Type II. Méso-contrainte générée par l'anisotropie de l'élasticité et de la plasticité des grains,

Type III. Micro-contrainte liée à la présence de dislocations et d'autres défauts locaux cristallins. Elle cause des fluctuations locales dans le réseau cristallin.

Il existe plusieurs techniques non destructives pour déterminer le niveau et la distribution des CR dans des matériaux cristallins, à titre d'exemple, nous retrouvons la méthode de la courbure [179], la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X rasants [167] etc. Toutes ces méthodes permettent de déterminer les CR et les caractéristiques élastiques des matériaux polycristallins.

La mesure de la contrainte résiduelle dans les films élaborés par PVD est basée sur le principe développé par Stoney [179, 180]. Si l'on considère que la contrainte est isotrope dans le plan du substrat, que le film ainsi produit est une portion de sphère de rayon R, que la composante du tenseur de contrainte vaut zéro et que l'épaisseur du film est négligeable devant l'épaisseur du substrat, alors la contrainte s'exprime par la formule de Stoney [179, 180].

Cette technique peut être utilisée soit directement en continu lors du dépôt [181] soit *ex situ* [182]. S'il existe des contraintes entre le film et le substrat, le bimatériau

(film/substrat) tend à se déformer. Un film en compression (Fig. 28a) tend à s'allonger et déforme le substrat en le rendant convexe (du côté du film). Pour un film en tension (Fig. 28b), le phénomène est inverse et le substrat tend à devenir concave [183].

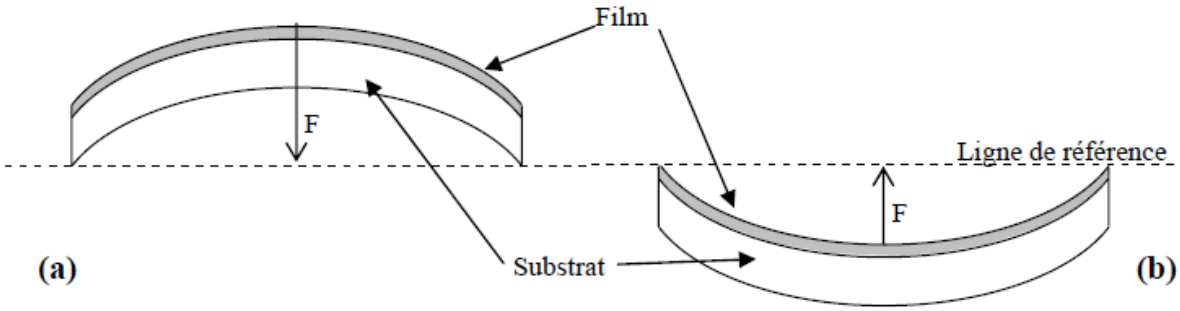


Figure 28: Dépôt en compression (a) et en tension (b)

Des hypothèses sont prises en compte pour pouvoir garantir la validité des mesures. Si l'on considère que la contrainte est isotrope dans le plan du substrat, que le film ainsi produit est une portion de sphère, que la composante du tenseur de contrainte vaut zéro et que l'épaisseur du film est négligeable devant l'épaisseur du substrat alors, la contrainte s'exprime par :

$$\sigma = \pm \frac{E_S}{6(1-\nu)} \frac{e_s}{e_f} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_0}\right) \qquad \text{(Équation 2)}$$

Avec :

- *E_S : Module d'Young du substrat*
- *ν_S : Coefficient de Poisson du substrat*
- *e_s : Epaisseur du substrat*
- *e_f : Epaisseur du film*
- *R_0 : Rayon de courbure avant dépôt*
- *R : Rayon de courbure après dépôt*

Dans le cas où le substrat est en silicium, le module $\frac{E_S}{(1-\nu_S)}$ est alors calculé dans la direction cristallographie <100>, et vaut entre 180,2 et 180,5 GPa selon Blech [184] et Nielsen [185].

Une méthode développée au LaBoMaP [186], on l'a utilisé pour le calcul des contraintes, elle permet de minimiser les erreurs de mesure du rayon et d'évaluer la précision de la valeur des contraintes calculées. Plutôt que de travailler avec les rayons R et R0 mesurés indépendamment, des opérations algébriques ont été effectuées sur les images

des surfaces complètes des substrats avant et après dépôt avec le logiciel Gwyddion [187]. En soustrayant l'image initiale à l'image finale on obtient l'image de la surface déformée depuis un substrat parfaitement plan. De cette déformée sont extraits les rayons R1 et R2 correspondant aux directions principales de courbure (orthogonales).

Le rayon de courbure moyen (RCmoy) est égal à l'inverse de la courbure moyenne (Cmoy) selon la formule.

$$R_{Cmoy} = \frac{1}{C_{moy}} = \frac{1}{\frac{C_1+C_2}{2}} = \frac{1}{\frac{\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}}{2}} = 2\frac{R_1R_2}{R_1+R_2} \quad \text{(Équation 3)}$$

De fait, R_{Cmoy} est le rayon de courbure de la surface déformée par rapport à un substrat plan (R_0 est infini). Dans l'équation précédente, la contribution des rayons de courbure devient :

$$\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right) = \left(\frac{1}{R_{Cmoy}}\right) \quad \text{(Équation 4)}$$

R1 et R2 sont utilisés dans la formule de Stoney avec les valeurs minimales et maximales estimées de l'épaisseur des films. 3 valeurs de contraintes sont obtenues :

- σ_{max} = f (h_{min}, R_{min})
- σ_{eq} = f (h, $RCmo$)
- σ_{min} = f (h_{max}, R_{max})

2.8.2.2 Profilométrie optique

Un autre outil de caractérisation que nous avons utilisé est le profilomètre optique (VEECO,Wyko NT-1100 au LaBoMaP de Cluny,) pour caractériser les revêtements en mode de balayage vertical (VSI : vertical scanning interferometry, fig. 29). C'est un appareil qui permet généralement de déterminer les paramètres de rugosité d'une surface donnée et d'établir sa cartographie en 2D et 3D.

Le profilomètre optique fonctionne selon le principe de l'interféromètre de Michelson (fig. 30). Un faisceau lumineux passe par un objectif qui le focalise sur la surface de l'échantillon. Au sein de l'objectif, il est séparé par une lame semi-réfléchissante. D'un côté, le faisceau de référence se réfléchi sur un miroir de référence fixe ; de l'autre côté, le faisceau de mesure se réfléchi sur l'échantillon observé. Celui-ci se

translate suivant l'axe d'incidence du faisceau de mesure. Ainsi chaque hauteur de l'échantillon passe dans le plan focal de l'objectif. La recombinaison des deux faisceaux crée des franges d'interférence lumineuses, claires là où les deux faisceaux sont en phase, et sombres dans le cas contraire.

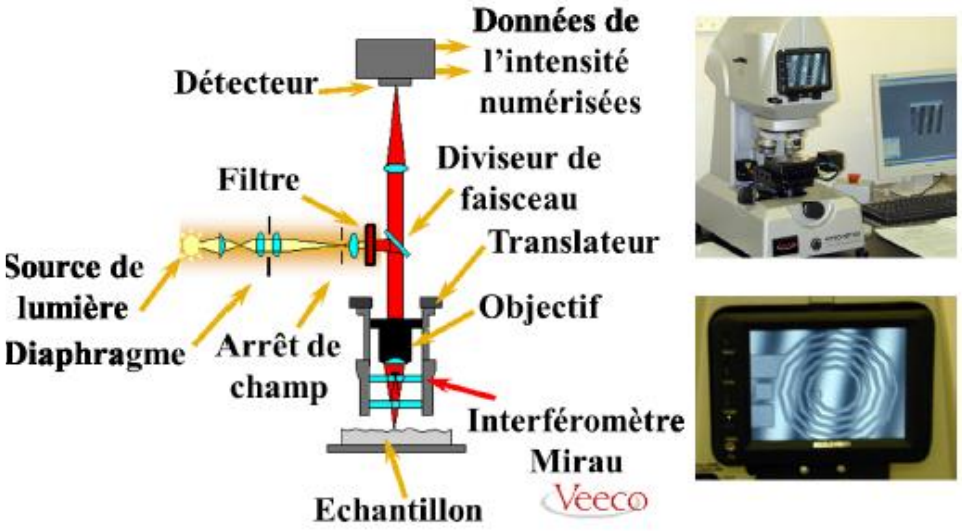


Figure 29 : Schéma des composants du profilomètre optique VEECO-Wyko NT1100 (LaBoMaP)

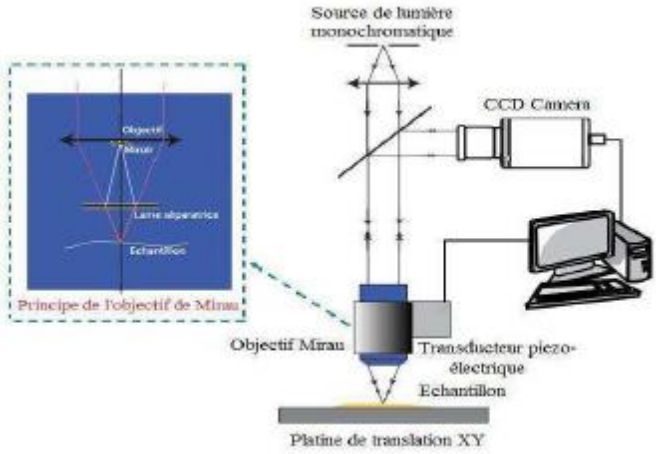
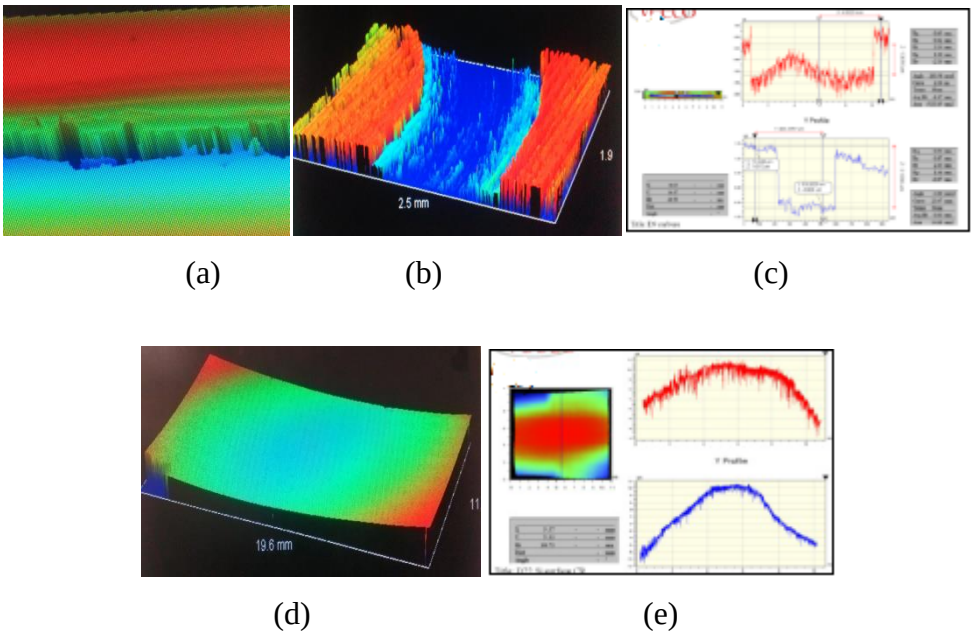


Figure 30 : Représentation schématique du principe de l'interférométrie [188].

Avec cet équipement, nous pouvons déterminer l'épaisseur des films déposés, les valeurs moyennes des paramètres de rugosité, la profondeur et la largeur des traces d'usure, les rayons de courbure pour le calcul des contraintes qu'on peut voir en figure 31.



(a) (b) (c)

(d) (e)

Figure 31 : Imagerie par profilomètre optique (objectif × 10) : (a) mesure de l'épaisseur d'un film, (b) cartographie en 3D de la trace d'usure, (c) mesure en 2D des dimensions de cette trace, (d) cartographie en 3D du substrat en silicium pour la mesure des rayons de courbure, (e) mesure en 2D de sa courbure.

2.8.3 Caractérisations tribologiques

L'étude de la réponse en frottement et en usure des surfaces permet de s'approcher des phénomènes mis en œuvre lors de l'utilisation réelle des revêtements. L'intérêt de la caractérisation tribologique provient de l'approche multi-échelle qui peut être envisagée. En effet comme le décris Holmberg [189], un essai à l'échelle macroscopique permet de considérer microscopique, voire nanoscopique. Cette vision est illustrée par la figure 31 qui recense les principales modifications qu'un contact peut subir. Un essai tribologiques fait donc intervenir différentes notions, telles que la stabilité de la structure, la résistance à l'oxydation, l'effet des paramètres mécaniques. La compréhension globale du système passe par la connaissance individuelle de chaque micro-dégradation (fig. 32).

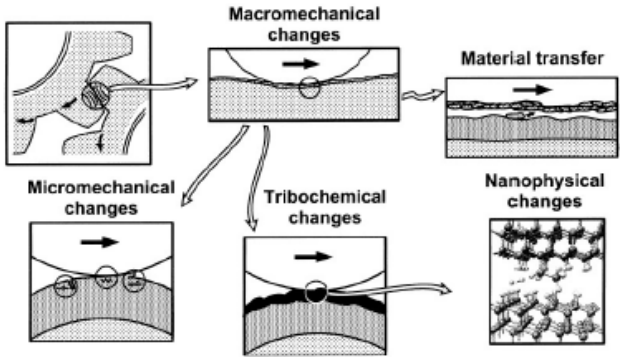


Figure 32 : Synoptique multi échelle mis en œuvre dans un contact [189].

En général, une étude tribologique s'intéresse à deux phénomènes intimement liés : Le frottement et l'usure. Ces deux phénomènes ont beau être liés, leurs causes respectives sont la plus part du temps indépendantes.

La force de frottement découle directement de la résistance des matériaux à se déplacer l'un par rapport à l'autre. Le coefficient de frottement μ d'un couple de matériaux en contact est défini par la loi de coulomb comme étant le rapport entre la force de frottement tangentielle et la force normale appliquée. Selon que ces solides glissent ou non l'un cotre l'autre, on parle de glissement (frottement dynamique) ou d'adhérence (frottement statique).

$\mu = \frac{F_t}{F_N}$ Avec : F_t la force tangentielle et F_N la force normale (Équation 5)

L'usure, qui peut être défini comme les conséquences du frottement, se traduisant dans la plupart des cas comme une perte de matière ou une évolution géométrique du contact pouvant s'accompagner d'effets secondaires liés aux mécanismes mis en jeu. Les mécanismes de dégradation des surfaces sont nombreux et variés. On peut voire un aperçu des quelques modes d'usure fréquemment rencontrés dans Le tableau 6[190].

De nombreux modèles ont été développés afin de prédire le comportement et la durée de vie d'n système tribologique. Ces relation, souvent empirique, permettent d'accéder à une évaluation quantitative de l'usure. Dans cette optique, Archard [191] a développé une loi d'usure mettant en relation, la charge normale appliquée au contact F, la distance parcourue L et la dureté du matériau H. Le volume usé s'établit par la relation

$V = k\frac{FL}{H}$, avec k, le coefficient d'usure qui dépend des paramètres tribologiques tels que la température, l'environnement, la charge, la vitesse... Mais aussi de la nature de l'usure (adhésive, abrasive, etc.)

D'après l'expression du volume d'usure d'Archard, la dureté serait un facteur prépondérant de la résistance à l'usure des matériaux.

Lors de mes travaux de recherche, un tribomètre rotatif continu (TriboX, CSM Instruments, du LaBoMaP de Cluny en figure 33) a été utilisé pour réaliser des essais de frottement sur les échantillons revêtus sans lubrification dans les conditions ambiantes de laboratoire.

Tableau 6: Principaux mécanismes d'usure [190]

Forme d'usure	Circonstance d'apparition	Manifestation
Usure adhésive	-Frottement donnant lieu à des liaisons (soudure) dont la résistance mécanique supérieure à celle de l'un au moins des matériaux	-Particules transférées d'un corps sur l'autre, en général, du corps le plus tendre vers le plus dur. -Déformations plastiques -Transformations métallurgiques
Usure abrasive	-Abrasion à deux corps : les rugosités, défauts de surface, labourent l'antagoniste -Abrasion à trois corps : des particules dures sont présentes à l'interface et déforment plastiquement les surfaces	-Surface d'aspect texturé -Rayures parallèles à la direction du déplacement -Surface d'aspect aléatoire - Phénomène d'indentation de surfaces par les particules - Déformations plastiques
Usure par fissuration	-Matériaux ductiles : apparition d'un phénomène de fatigue superficielle ou de déamination - Matériaux fragiles : dépassement du seuil de rupture	- Propagation de fissures en sous couches (point de cisaillement de Hertz) et formation d'écailles -Apparition de fissures perpendiculaires à la direction de frottement dans la zone en tension
Usure par fretting	- Ensemble mécanique soumis à vibrations ; - Pièces soumises à des mouvements relatifs alternés de faible amplitude.	-Coloration des surfaces -Usure par abrasion avec perte de cote
Usure par érosion	-Enlèvement de matière par un fluide chargé de particules	-Traces d'impact sur les surfaces – Rayures

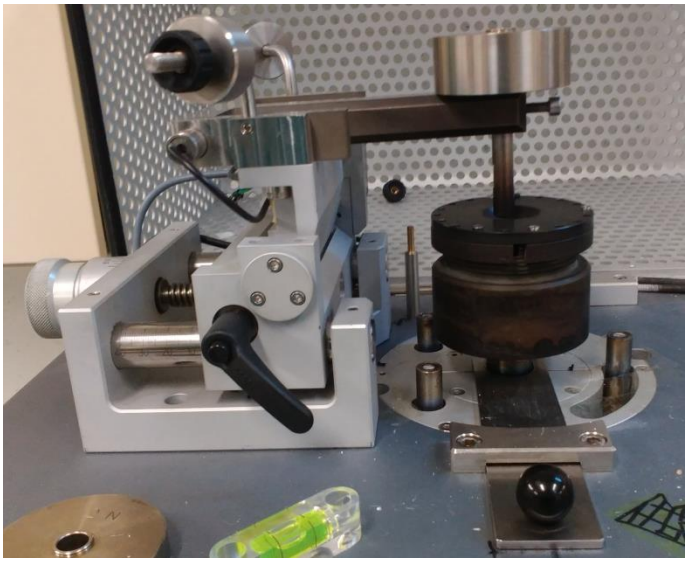


Figure 33 : Tribomètre rotatif continu (TriboX, CSM Instruments, du LaBoMaP de Cluny.

Les essais ont été menés donc sur un tribomètre dans la configuration pion-plan. Le frotteur est une bille en aluminium de diamètre 6 mm. Le plan est animé d'un mouvement rotatif alternatif. Cette configuration entraîne une expulsion des débris d'usure en dehors de la zone de frottement. La vitesse de rotation est de 3 cm/s. La charge appliquée au contact est de 5N. Les essais ont été réalisés sans lubrification, à pression atmosphérique et à température ambiante.

2.9 **Synthèse**

Le dépôt de couches minces par méthodes PVD est un procédé qui appartient à la famille des traitements de surface sous vide. Il est destiné à améliorer les différentes caractéristiques des matériaux de base. L'optimisation des conditions opératoires est nécessaire pour obtenir des couches pouvant être utilisées en industrie. Un **récapitulatif** des techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées lors de cette étude pour réaliser les dépôts et déterminer leurs différentes propriétés a été regroupé dans le tableau 7.

Tableau 7 : Récapitulatif des techniques d'élaboration et de caractérisations employées

Techniques	Elaboration et Propriétés recherchées	Lieux
Kenosistec-KS40V-113K12	Dépôts Cr, CrN, CrAlN,	LaBoMaP-Cluny
FOUR BMI B83	Trempe des échantillons	LaBoMaP-Cluny
Machine d'essai mécanique	Dureté des substrats après trempe	LaBoMaP-Cluny
MEB	Morphologie des couches, épaisseurs des couches	LaBoMaP-Cluny
EDS, WDS	Composition des couches et contamination	LaBoMaP-Cluny
DRX	Phases cristalline	E.C.A.M. Lyon
Profilométrie optique	Contraintes résiduelles	LaBoMaP-Cluny
Tribomètre	Coefficient de frottement, coefficient spécifique d'usure	LaBoMaP-Cluny
Machine de traction	Effort de démoulage	LaBoMaP-Cluny
Fonderie	Coulée par gravité	LaBoMaP-Cluny

3 Introduction

Les caractérisations microstructurales des différents revêtements, objet de ce chapitre III, sont essentielles dans le cadre de cette étude, dont l'objectif, rappelons-le, est de relier la microstructure des dépôts à leur comportement macroscopique, qu'il soit relatif à la résistance à l'usure ou à leur réaction à l'aluminium fondu.

Nous ne présentons que les résultats les plus pertinents dans ce chapitre, compte tenu du nombre conséquent de revêtements étudiés. La sélection des résultats retenus a pris en compte leur importance pour interpréter et exploiter les expériences relatives à leur comportement en service.

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés au développement des binaire CrN et ternaire CrAlN, obtenues par pulvérisation magnétron. Le but est d'étudier les propriétés stœchiométriques, structurales, mécaniques et tribologiques des films afin d'optimiser les propriétés de ces revêtements destinés à former les multicouches Cr/CrN/CrAlN à être utilisés comme couches de protection contre les agressions du milieu de travail, dans notre cas la fonderie d'aluminium notamment l'usure et le collage de l'aluminium fondu. Le choix du multicouches de Cr/CrN/CrAlN rentre dans le cadre de la continuité des travaux menés par l'équipe de recherche au LaBoMaP de l'ENSAM de Cluny où des couches minces dures de CrN et CrAlN ont été optimisées en vue d'une application en usinage d'OSB ou de MDF [109, 111, 192, 193].

Dans les travaux de K. Aouadi[193], les effets de différents paramètres tels que le pourcentage d'azote dans le plasma, la pression partielle de dépôt, l'épaisseur des couches et la tension appliquée à la cible sur les propriétés et la résistance à l'usure des systèmes CrN , CrAlN ont été optimisés, ont aussi été optimisés des multicouches de Cr/CrN/CrAlN en fonction de différentes périodes. Cependant, la température de dépôt du multicouche était constante. Pour synthétiser les monocouches de CrN et CrAlN nous avons gardé les mêmes conditions optimales (pression partielle, pourcentage d'azote dans le plasma et temps de dépôt) obtenues lors des travaux de K. Aouadi [193], en utilisant notre machine de pulvérisation dual-magnétron. Quatre températures de dépôt ont été utilisées pour nos dépôts, à savoir la température ambiante, 100°C, 200°C et 300°C. Le tableau 8 résume les conditions de dépôts des monocouches.

Tableau 8: Conditions de dépôt des couches de CrN et CrAlN.

	Débit d'azote Sccm)	***Pression de travail(Pa)***	***Température (°C)***	***Tension de polarisation du substrat(V)***	***Puissance appliquée à la cible de Cr(W)***	***Puissance appliquée à la cible d'Al (W)***
CrN	33,3	0,5	Ambiante	500	1500	1000
			100			
			200			
CrAlN			300			

La tension de polarisation appliquée au substrat et de -500 V pour la couche d'accrochage de Cr, nous avons maintenu la même tension de polarisation du substrat avec une puissance de 1500 W appliquée à la cible de chrome (Cr) pour le film de CrN. Le débit d'azote injecté dans le plasma est de 33,3 Sccm et celui d'argon est de 68,6 Sccm. Concernant le film de CrAlN, nous avons gardé les mêmes conditions optimales utilisées pour l'élaboration du film de CrN mais en appliquant une puissance de 1000 W sur la cible d'aluminium. Le film de CrAlN réalisé avec 7 % at. d'Al présentait la meilleure résistance à la corrosion et lorsque la vitesse de rotation du carrousel est de 1,5 rpm ce dernier a également montré les meilleures propriétés mécaniques et la meilleure résistance à l'usure [193].

La morphologie de la surface et la section transverse des revêtements ont été examinées par microscope électronique à balayage (MEB) (Jeol JSM 5900LV). La composition chimique a été déterminée par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). L'essai de frottement et le test d'usure ont été effectués à l'aide d'un tribomètre rotatif sous une charge de 5 N, une vitesse de glissement de 3 cm/s et une distance de 30 m. La bille utilisée est une bille d'aluminium 5050 (AlMg 1,5) de 6 mm de diamètre. L'observation des surfaces revêtues et des billes après les essais d'usure a été réalisée par un profilométre optique 3D (VEECO-Wyko NT 1100). Les analyses par DRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre INEL à détecteur courbe type CPS 120 équipé d'une anticathode de cobalt.

3.1. Etude et caractérisation des couches de CrN

Pour réaliser les couches de CrN, nous avons utilisés les conditions (pression partielle, pourcentage d'azote et puissance appliquée à la cible de Cr) pour l'élaboration des films à 35 % d'azote dans le mélange gazeux. Nous avons varié la température de dépôt. Afin d'avoir des couches uniformes, nous avons choisi d'appliquer un mouvement

de rotation au substrat de 3 rpm. La durée des dépôts est de120 min afin d'avoir une épaisseur significative. Le tableau 9 résume les conditions d'élaboration des films de CrN

Tableau 9: Conditions d'élaboration des revêtements de CrN

	Débit d'azote (Sccm)	***Pression de travail(Pa)***	***Température (°C)***	***Tension de polarisation du substrat (-V)***	***Puissance appliquée à la cible de Cr(W)***	***Tension appliquée à la cible de Cr (V)***
CrN	33,3	0,5	100	500	1500	-375
			200			
			300			

3.1.1 Propriétés physico-chimiques et structurales

3.1.1.1 Composition chimique

La composition chimique du revêtement influe directement sur la nature des phases le constituant, sur la taille des grains et sur sa morphologie. Des analyses par EDS-WDS et XPS ont été réalisées dans le but d'identifier les éléments chimiques présents dans les revêtements de CrN, et de déterminer leurs énergies de liaison respectives dans le but de déterminer le milieu chimique dans lequel ils se trouvent. Ceci permettra l'identification des phases chimiques qui constituent les couches. Les spectres obtenus par EDS-WDS des différents éléments présents dans les films de CrN, sont représentés sur la figure 34.

La figure 34(a) montre la présence du Chrome, de l'Azote et de l'Oxygène dans le film de CrN. En effet, nous notons la présence des raies Kα à 0,580 keV du Chrome. La raie Kα de l'Azote apparait à 0,390 keV et celles de l'Oxygène à 0,280 keV et 0,530 ; Les teneurs en pourcentages atomiques des éléments Cr, N et O, obtenus par ces techniques sont présentés dans le tableau 10.

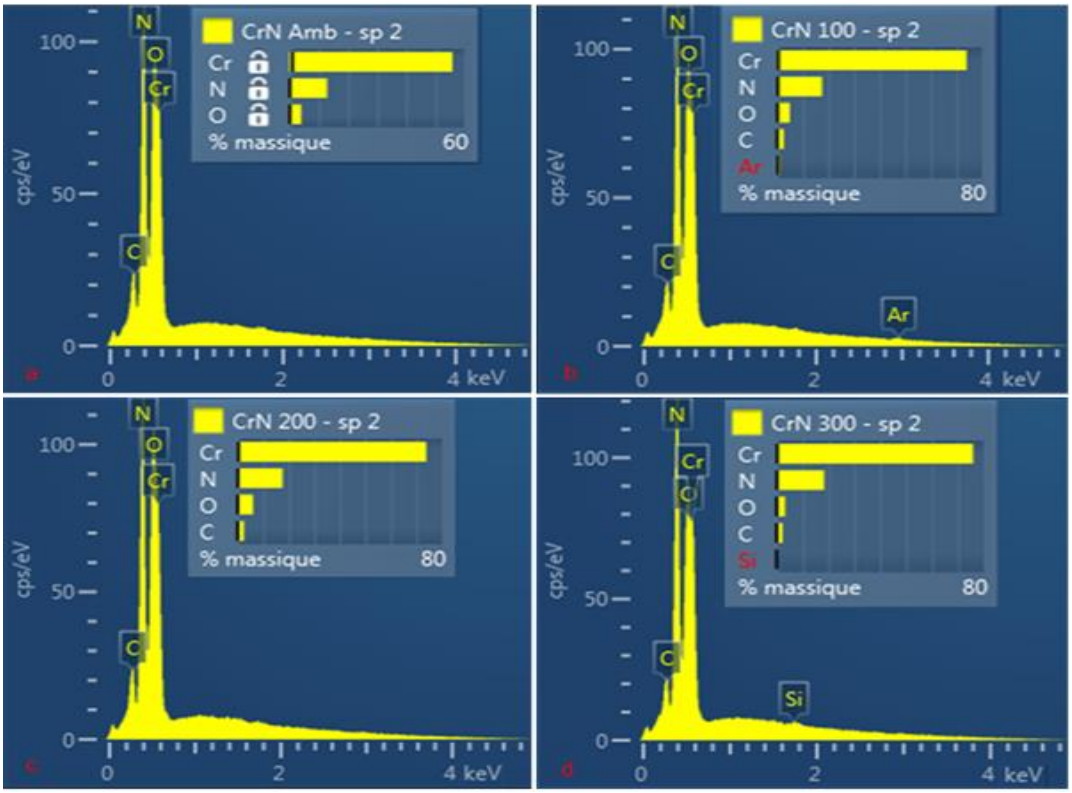


Figure 34 : Spectres par EDS des films de CrN déposé à température: a) Ambiante, b) 100°c) 200° d) 300°

Tableau 10 : Composition des couches de CrN déterminées par EDS pour différentes températures de dépôt.

Température de dépôt (°C)	***N(%at)***	***O(%at)***	***Cr(%at)***	***N/Cr***
Ambiante	42,37	10,71	46,92	0,90
100	42,47	10	47,53	0,89
200	41,85	12,2	45,95	0,91
300	44,9	6,62	48,48	0,92

Etant donné la contamination par l'oxygène dont le pourcentage varie entre 6,62 et 12,2 % at, les couches peuvent être cristallisées selon la phase CrN stœchiométrique voire sous-stœchiométrique. Ceci peut être attribué aux erreurs de mesure ou à l'inhomogénéité du revêtement malgré le fait que tous les substrats aient été mis dans la zone d'homogénéité du porte-substrats [121].

Tous les films contiennent les éléments Cr et N avec une quantité d'oxygène (O) qui varie entre 6,62 et 12,2 % at. Les résultats montrent que la composition chimique des différents éléments des films de CrN varie légèrement avec la température de dépôt. Nous remarquons aussi que la composition chimique ne varie pas trop avec la température de dépôt.

3.1.1.2 Microstructure

Des observations de la surface et en coupe transverse ont été réalisées par MEB à haute résolution. La figure 35 représente les morphologies de surface des films de CrN, avec les différentes températures de dépôt.

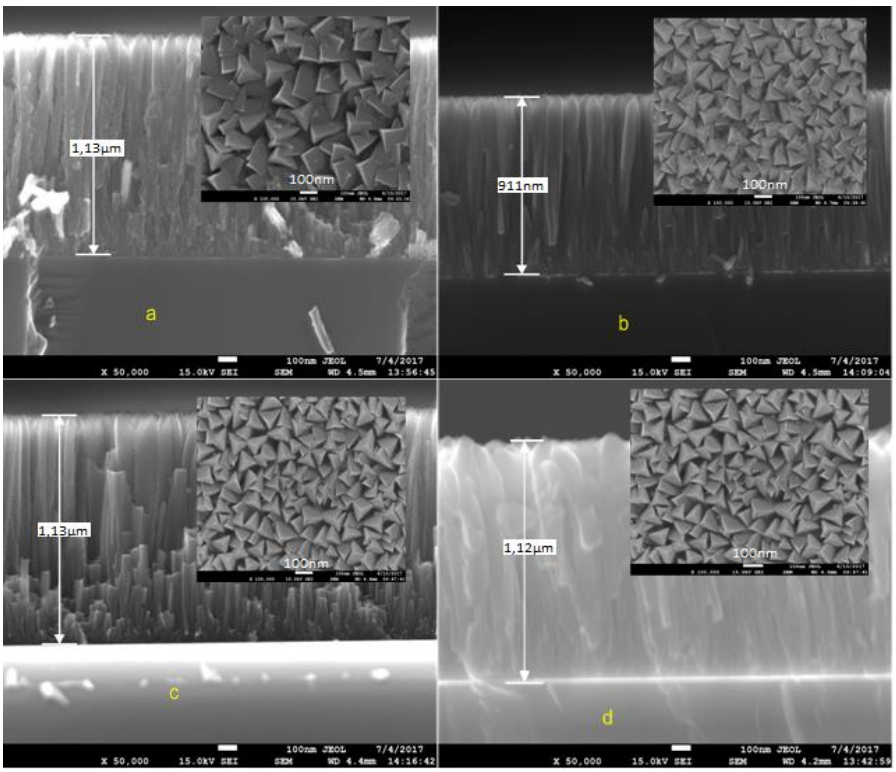


Figure 35 : Images MEB des sections transverses et les surfaces des films de CrN sous différentes températures de dépôt :a) 100°C, b) 200°C, c) 300°C, d) température ambiante.

La morphologie de surface du film de CrN (Fig. 35a) est de type colonnaire : les colonnes présentent des sommets pyramidaux (jusqu'à 100 nm de largeur moyenne). Selon le modèle de zone de structure de Mahieu [194] (Figure 36), cette morphologie peut être attribuée à la zone Ic. En effet, cette zone est caractérisée par des colonnes à facettes généralement polycristallines ne présentant aucune orientation préférentielle.

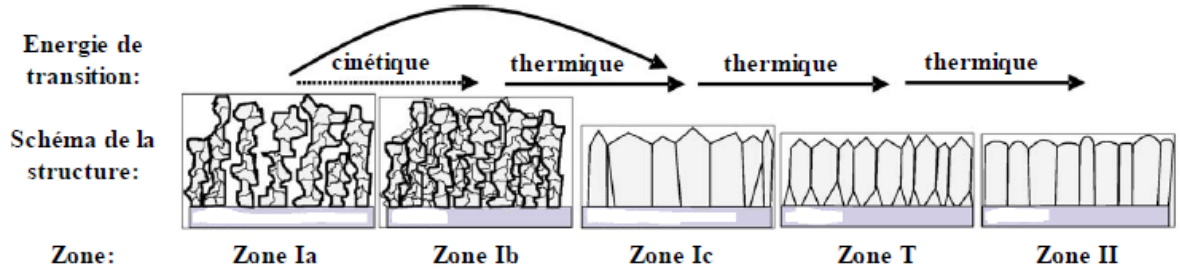


Figure 36 : Modèle de zone de structure de Mahieu [194]

Nous pouvons clairement dire que la microstructure du film est colonnaire (Fig. 35). Les grains sont allongés dans la direction de la croissance (perpendiculaires à la surface du substrat), l'épaisseur des dépôts est comprise entre 911 nm et 1,13 μm, et le film est très dense. A partir des images des surfaces nous pouvons remarquer que la taille des grains des dépôts réalisés est approximativement la même sauf pour le dépôt réalisé sous une température de 100°C qui est la plus élevée.

Les résultats issus des observations de la surface et de la coupe transverse des couches de CrN, peuvent être expliqués par leur mode de croissance en s'appuyant sur les modèles de croissance de Rickerby [195] et Hones [102] adaptés par Nouveau [73, 109] au film CrN (Fig. 37).

Il est à noter que le suivi de l'évolution de la microstructure de couches déposées par plasma est une tâche particulièrement difficile. D'après le modèle de Rickerby [195], nous pouvons supposer que la croissance de ce film a été cylindrique pour les petites épaisseurs d'environ 300 nm [196]. Dans ce cas, les contraintes sont maximales et la structure est très dense et semi-cristalline ou cristalline. Au-delà de cette épaisseur, le modèle de Hones [102]se vérifie d'une façon objective quant au mode de croissance du film car nous retrouvons la même forme pyramidale des sommets des colonnes figurant dans ce modèle et dans celui de Mahieu [194]. Nous pouvons conclure que les modèles de Rickerby et Hones modifiés par Nouveau peuvent être adaptés pour expliquer le mode de croissance du film Cr-Mo (25 % at.)-N comme c'est déjà le cas pour les films de Cr-Al-N et Cr-V-N élaborés lors de précédentes études [97, 122].

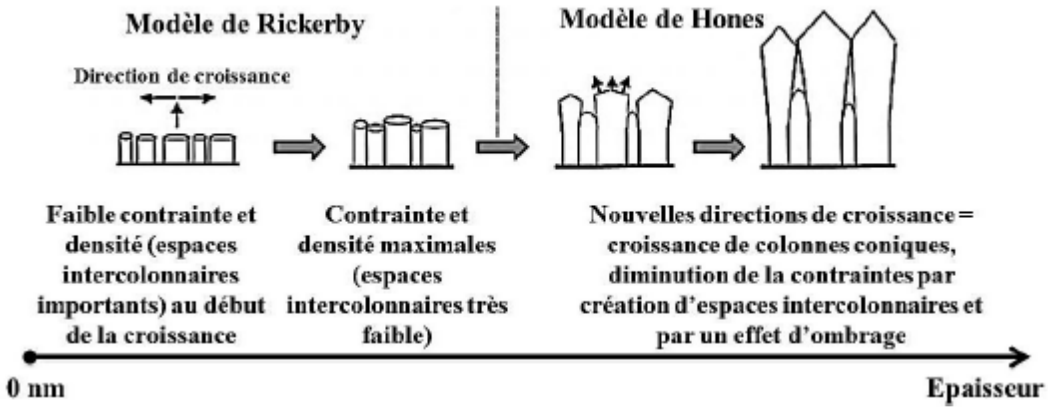


Figure 37 : Modèles de croissance selon Rickerby[195]et Hones [102]

3.1.1.3 Structure des couches de CrN

Pour confirmer ces résultats, des analyses DRX ont été réalisées sur des substrats de silicium (100) à l'aide d'une anticathode au cobalt (λKα (Co) = 1,78 Å) en configuration Bragg-Brentano (θ / 2θ). La figure 38 montre les diffractogrammes des films des couches CrN.

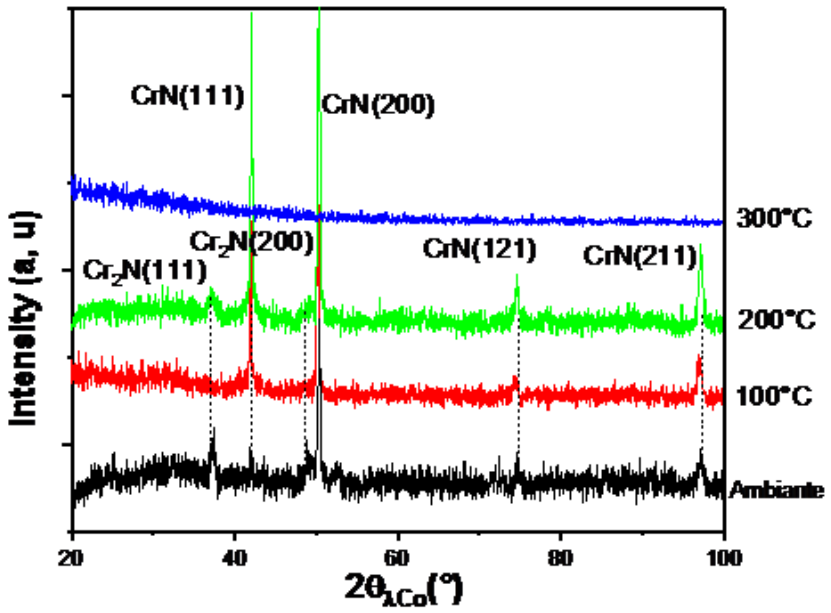


Figure 38 : Diffractogrammes de rayons X des films de CrN obtenus à 100, 200, 300°C et à température ambiantes.

Sur le diffractogramme des couches de CrN, déposées à différentes températures, on observe les mêmes pics pour les différents films, un grand pic montrant que la couche est presque amorphe, ce pic est peut-être le résultat de l'apport de plusieurs autres tels que: le Cr2N (111) observé à 38,60 et Cr2N (200) observée à 44,58° à partir de la phase hexagonale Cr2N (hcp) et CrN (200) observée à 48,20° à partir de la phase cubique face

centrée de CrN (fcc). On observe également des plans cristallins (121) et (211) à des angles de diffraction de 77,52°, 76,83 et 98,5°. L'orientation préférée pour la croissance du revêtement CrN, la direction (1 1 1) est observée à 43,6°.

L'orientation préférentielle CrN (111) est due à la dominance de l'énergie de déformation pendant la formation des couches. D'après Pelleg et al.[197], L'évolution de la texture des couches minces est reliée à la minimisation de l'énergie libre. Cette énergie est composée par l'énergie de surface et l'énergie de déformation. Dans le cas des nitrures, si l'énergie de surface domine alors l'orientation préférentielle est (200). Cependant, si l'énergie de déformation domine alors l'orientation préférentielle est (111). De même, Wang et al. [198] ont montré que la structure cubique selon le plan (111) possède la plus faible énergie de surface. L'augmentation de l'énergie cinétique ou thermique au cours de la déposition des films introduit de haute énergie de déformation ce qui provoque le changement d'orientation des revêtements [96].

3.2 **Etude et caractérisation des couches de CrAlN**

3.2.1 Propriétés physico-chimiques et structurales

Pour élaborer des couches de CrAlN, nous avons gardé les mêmes conditions de dépôt utilisées pour l'élaboration de la couche de CrN avec une tension de polarisation du substrat de -500 V. Nous avons utilisé deux cibles : en aluminium pur (99,99 %) et en chrome pur (99,99 %). Les puissances appliquées à la cible d'Al et Chrome sont fixées successivement aux valeurs suivantes : 1000 W et 1500 W. Les conditions de dépôt sont illustrées dans le tableau 11.

Tableau 11 : Les conditions de dépôt.

	Débit d'azote (Sccm)	**Pression de travail(Pa)**	**Température (°C)**	**Tension de polarisation du substrat (-V)**	**Puissance appliquée à la cible de Cr(W)**	**Puissance appliquée à la cible d'Al (W)**	***Tensions appliquées à la cible d'Al (V)***
CrAlN	33,3	0,5	Ambiante	500	1500	1000	-375
			100				
			200				
			300				

3.2.1.1 Composition chimique

Comme pour le revêtement CrN précédent, des analyses par EDS-WDS et XPS ont été réalisées dans le but d'identifier les éléments chimiques présents dans les revêtements de CrAlN, et de déterminer leurs énergies de liaison respectives dans le but de déterminer le milieu chimique dans lequel ils se trouvent. Ceci permettra l'identification des phases chimiques qui constituent les couches. Les spectres obtenus par EDS-WDS des différents éléments présents dans les films de CrAlN, sont représentés sur la figure 39.

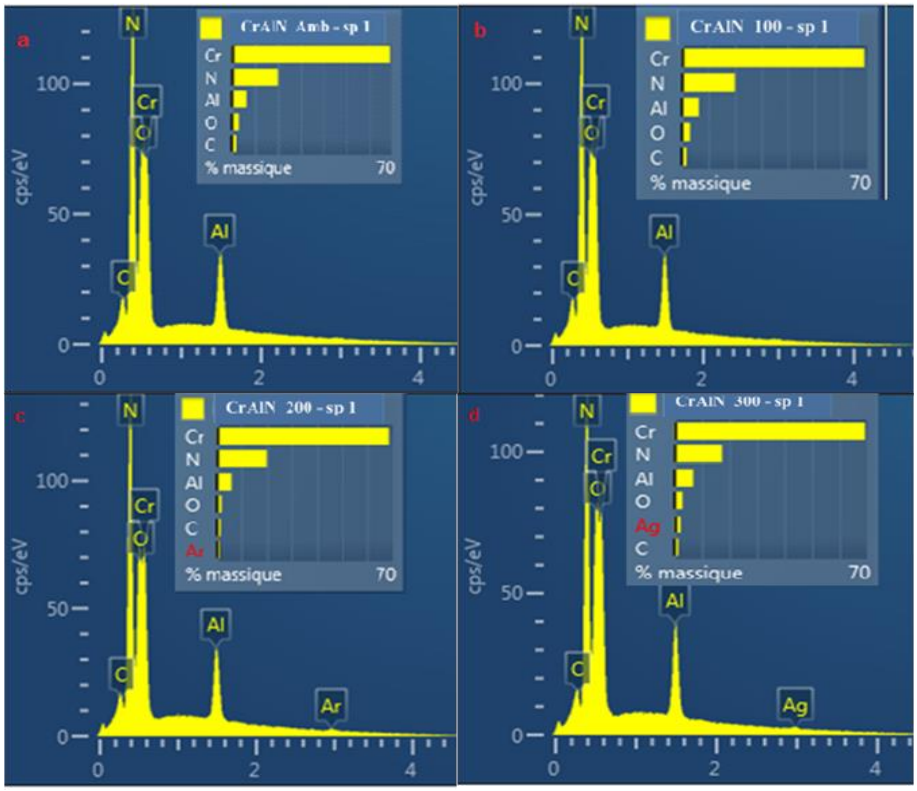


Figure 39 : Spectres par EDS des films de CrAlN déposé à température: a) Ambiante, b) 100°c) 200° d) 300°.

Les spectres obtenus par une analyse surfacique (EDS) des échantillons, quelle que soit la température de dépôt, sont résumés sur la figure 41. Ils montrent la présence des éléments constitutifs du revêtement CrAlN. En effet, on observe la raie Kα de l'azote à 0,392 keV, la raie Lα1, du chrome à 0,570 keV, et la raie Kα1 de l'aluminium à 1,486 keV. Deux raies d'oxygène apparaissent respectivement à 0,280et 0,520 eV. On remarque que la température de dépôt n'influe pas sur le spectre obtenu.

Tableau 12 : Composition des couches de CrAlN déterminées par EDS pour différentes températures de dépôt.

Température de dépôt (°C)	N(%at)	O(%at)	Al(%at)	Cr(%at)	Al/Cr
100	45,97	5,87	7,08	41,09	0,17
200	46,62	4,45	6,79	42,14	0,16
300	42,71	6,01	8,08	43,2	0,19
Ambiante	43,49	7,54	6,99	41,98	0,17

La variation de la température de dépôt n'influe pas vraiment sur la composition chimique du revêtement. Le pourcentage de Chrome varie de 41,09 % à 43,2 % at. Celui de l'Aluminium de à 6,79 % at à 7,54 % at.

Pour une puissance similaire de 1500 W appliquée à la cible de Cr et 1000W à celle d'Al, le pourcentage de Cr est supérieur à celui d'Al à 300°C. En effet, le pourcentage de Cr est de 43,2 % at. Et celui d'Al est de 8,08 % at. (tableau 12). Des résultats similaires ont été observés par Ding et Zeng [199]. Ces derniers ont montré que pour une même tension appliquée aux cibles de chrome et d'aluminium, le taux de pulvérisation de Cr est plus important que celui d'Al. En effet, le taux de pulvérisation d'Al est de 1,08 atomes/ions et celui de Cr est de 1,36 atomes/ions [200]. Des résultats similaires ont été montrés par Lin et al.[201] et Sánchez-López et al.[202]. Le pourcentage d'oxygène varie entre 4,45 et 7,54 % at. La teneur en O est généralement localisée à la surface et remplace en partie les atomes d'azote. Cette teneur en oxygène provient probablement de l'oxydation après le traitement lorsque l'échantillon est à l'atmosphère [203].

3.2.1.2 Microstructure

Les analyses par DRX de nos films ont été réalisées sur des substrats en silicium (100) en utilisant une anticathode de cobalt (λ=1,789 Å). L'objectif est d'étudier la structure cristalline du système CrAlN avec différentes température. La figure 40 présente les diffractogrammes des films de CrAlN a différentes températures.

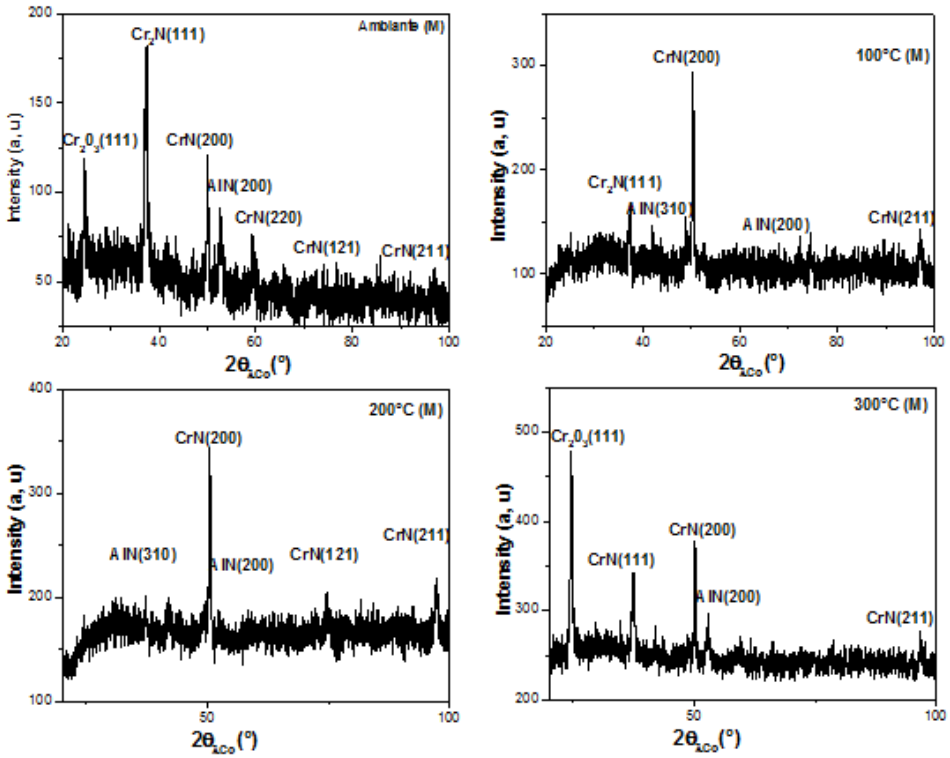


Figure 40 : Diffractogrammes des films de CrAlN a différentes températures.

Pour le dépôt de CrAlN, on observe que l'ajout d'Al au système binaire (CrN) améliore sa cristallinité et favorise la formation de différentes phases cristallines. En effet, on observe l'existence à l'angle 38,64 ° d'un pic qui correspond à la phase cubique de CrN (111) et à 43,64 °, soit la phase cubique CrN (111) soit la phase hexagonale AlN (310). La phase de CrN (200) apparaît sous un angle de 51,34 ° avec un pic de forte intensité. L'AlN Cubique (c-AlN) est observé à 52,49 °, à 97 ° CrAlN à la même phase que CrN (la phase CrN (211).

3.2.1.3 Observations au MEB

L'observation de la coupe transverse des films de CrAlN a été effectuée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) sur des échantillons en silicium (Si) revêtus. La figure 41 représente l'image MEB des sections transverses des films de CrAlN à température : a) Ambiante, b) 100°C, c) 200°C, d) 300°C.

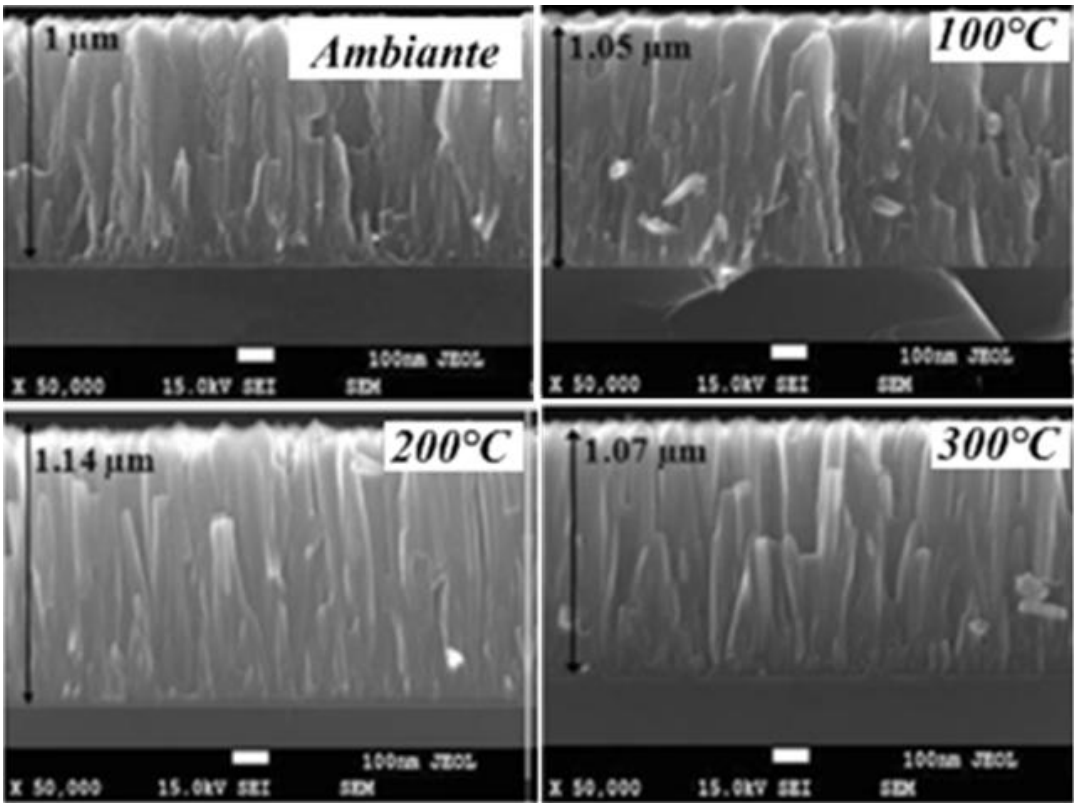


Figure 41 : Images MEB des sections transverses des films de CrAlN à température : a) Ambiante, b) 100°C, c) 200°C, d) 300°C.

De l'observation de la coupe transverse, on remarque que les dépôts présentent une croissance colonnaire, fibreuse et dense. Des résultats similaires ont été montrés par Wang et al.[204]. Kim et Lee [205] ont aussi obtenu une structure colonnaire pour les couches de CrAlN. Ils ont montré que la taille des grains est faible (d'environ 150 à 200 nm). De plus, Reiter et al. [206] ont élaboré des revêtements de CrAlN et ont montré que l'ajout d'Al au système binaire de CrN augmente sa densité. Ceci peut être dû à la présence de la phase hexagonale d'AlN.

En observant les interfaces entre le revêtement et le substrat, on ne remarque pas l'existence de défauts. Ce paramètre joue un rôle important pour nous informer sur l'adhérence de nos films qui jouera un rôle important sur leurs propriétés mécaniques et tribologiques. Nous remarquons que la température de dépôts n'influe pas vraiment sur l'épaisseur.

En plus des observations en coupe transverse, des images au MEB haute résolution des surfaces des quatre échantillons ont été réalisées (fig. 42). Nous avons constaté que les couches sont denses, présentent des colonnes de petites tailles.

Les observations de la surface montrent des sommets pyramidaux plus ou moins marqués. Les films présentent des grains pyramidaux, colonnaires et perpendiculaires au substrat. Selon le modèle de Mahieu [194], cette morphologie peut être attribuée à la zone Ic, caractérisée par des colonnes à facettes généralement polycristallines avec des orientations aléatoires. En surface de ces couches, des nanopores probablement générés par effet d'ombre (phénomène dû à la croissance rapide des grands grains au détriment des petits grains au cours de la phase de croissance du film) sont observés.

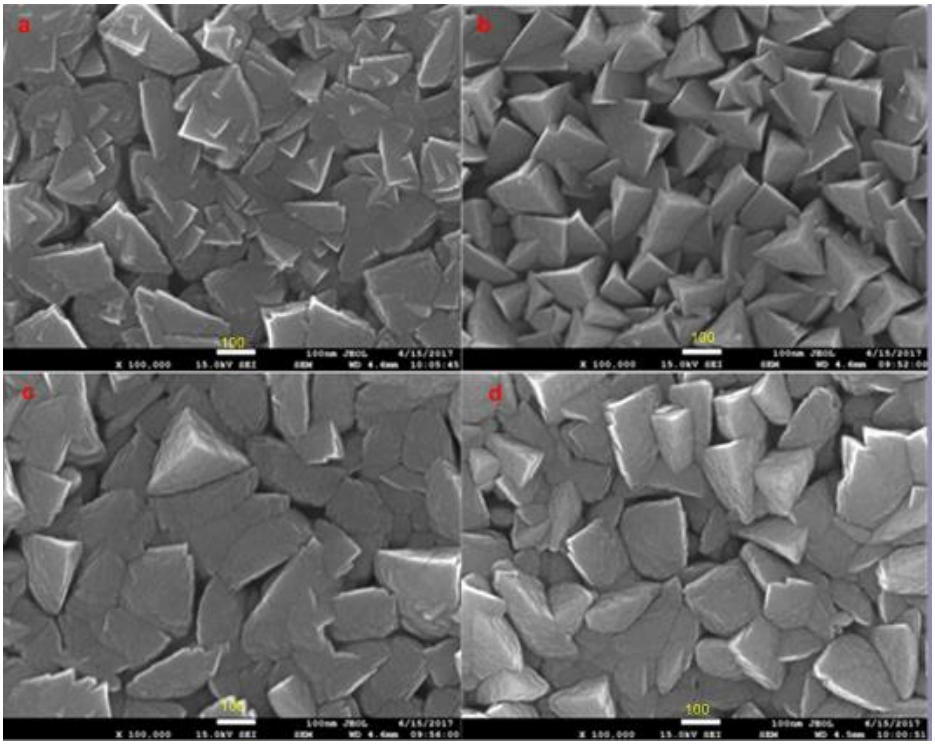


Figure 42 : Images MEB de la morphologie de la surface des films de CrAlN à température : a) Ambiante, b) 100°C, c) 200°C, d) 300°C.

Kim et Lee. [205] ont obtenu des couches de CrAlN colonnaires ayant des colonnes de 150 à200 nm de diamètre pour différents pourcentages d'Al (15, 17, 20, 22, 27, 32 et 4 3%), contrairement aux résultats obtenus par Reiter et al. [206] où une morphologie dense et granulaire a été observée pour des films de CrN et CrAlN, l'ajout de l'Al faisant augmenter la densité des couches et diminuer la taille des grains. Lin et al. [207] ont constaté que toutes les couches obtenues ont une structure colonnaire et que la taille de cette dernière diminue de 100 nm (pour le CrN) à 40 nm pour le CrAlN (58,5 % d'Al), par contre elle commence à augmenter à partir de 64 % d'Al. L'effet du pourcentage d'Al sur la taille des colonnes est dû, probablement au changement cristallin d'une structure cubique de CrN à une structure hexagonale d'AlN. La densité des revêtements a été expliquée, dans la plupart des cas, par le bombardement ionique intense sous l'effet des tensions très élevées appliquées aux deux cibles.

3.2.2 Propriétés tribologiques des revêtements CrN

Pour étudier l'effet du dépôt de CrN sur le coefficient frottement, nous avons effectué des essais de frottements en configuration bille-plan. La bille utilisée est une bille d'aluminium (Al 6061) qui frotte sur un échantillon d'acier X38CrMoV5 revêtu. Les essais sont réalisés à l'air, à température ambiante et sans lubrification. La vitesse de frottement est de 3 cm/s et la distance parcourue par la bille d'alumine est de 30 m.

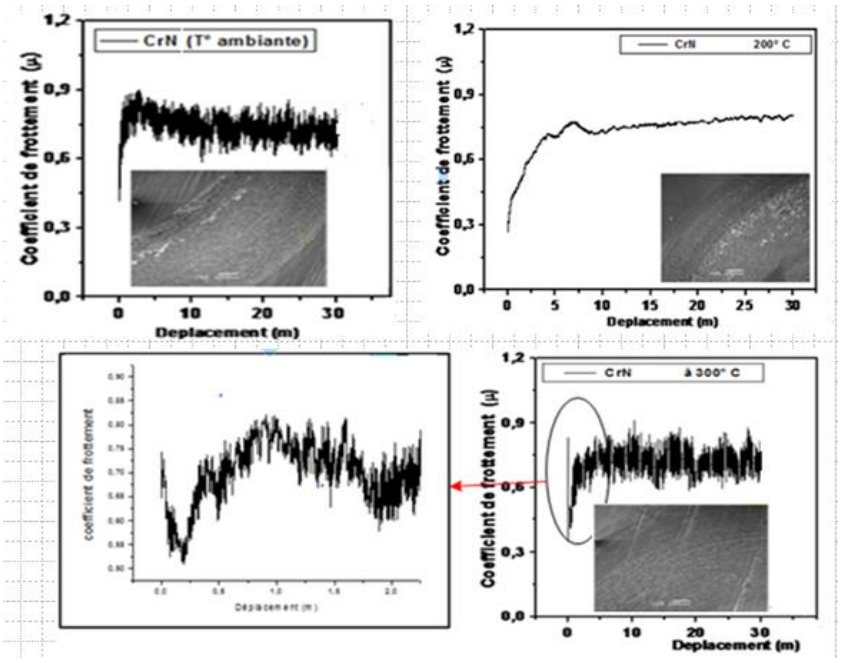


Figure 43 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue par la bille pour une couche de CrN contenant.

La figure 43 représente l'évolution du coefficient de frottement des films de CrN en fonction de la distance de contact. Nous constatons l'existence d'une phase où le coefficient de frottement diminue de 0,7 à 0,5 pendant environ 16 tours de la bille ceci pourrait être une phase d'accommodation des deux corps en frottement, puis nous relevons une augmentation brusque du coefficient de frottement des films de 0,5 à 0,7 pendant environ 32 tours et cela pour les 4 revêtements. Ces valeurs sont considérées comme faibles comparées à TiN (0,9) [208, 209].

Cette élévation du coefficient de frottement renseigne sur la présence d'une couche auto protectrice en oxyde de chrome qui se forme lors du test d'usure. Cette élévation du coefficient de frottement est suivie par un pic qui indique la fin d'une phase qui est la phase de transition. Par la suite, les courbes tendent à décroître et le coefficient de frottement se stabilise entre 0,6 et 0,7. Avec l'augmentation du nombre de tours ou de la distance parcourue, la diminution du coefficient de frottement mène à dire que le comportement tribologique passe d'un contact de deux corps à un comportement où un troisième corps intervient pour jouer le rôle de lubrifiant et atténuer ainsi le coefficient de frottement. Ce troisième corps ne peut être que constitué des débris issus du frottement entre la bille et le revêtement, les mêmes constats ont été fait par Rahil [196] et Zairi [210]. On ne constate pas de différence dans les courbes donc pas d'influence de la température sur les revêtements et leur comportement au frottement.

Des analyses par EDS ont été réalisées dans le but de déterminer la composition chimique dans les traces d'usure. La Figure 44 représente les images MEB des traces ainsi que les profils des éléments chimiques obtenus par EDS dans les traces de frottement sur le revêtement déposé sous une température de 100°C et300°C.

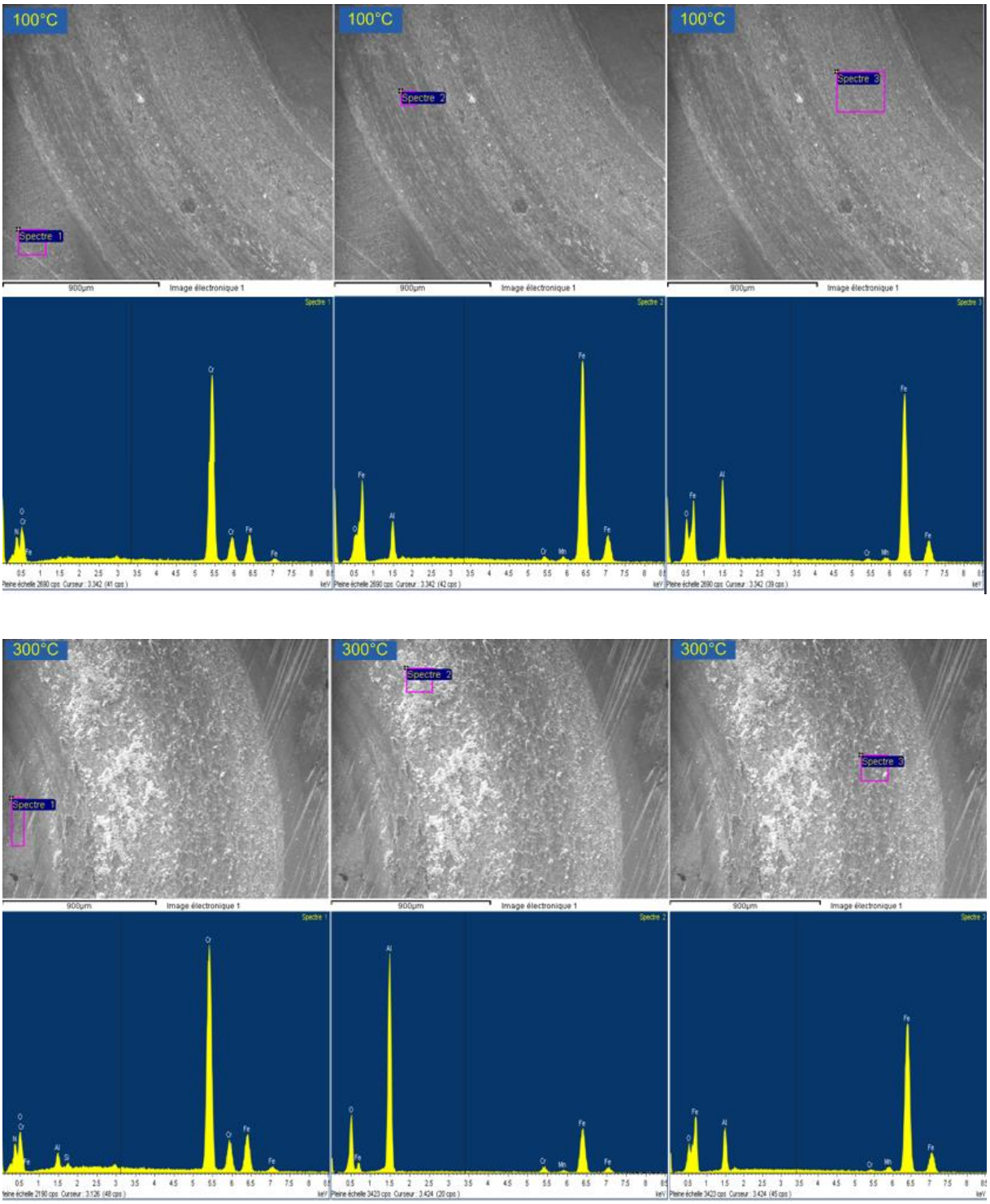


Figure 44 : Images MEB et profils de compositions chimiques par EDS dans les traces d'usure obtenues sur l'échantillon de CrN déposé sous une température de 300°.

Pour le revêtement à 100°C, l'analyse EDS de la trace après usure montre l'existence des éléments chimiques Cr, Fe et O. La quantité de ces éléments varie en fonction de point analysé sur la trace d'usure. Le spectre 1 situé sur l'accumulation des

transferts, nous constatons la présence du chrome et de l'oxygène venant de l'oxydation de la surface et le transfert de la matière entre la bille et le revêtement.

Sur les spectres 2 et 3, nous constatons l'arrachement total du film de CrN car nous ne détectons que le Fer, relatif au substrat, dans la trace d'usure. Les images MEB montrent bien des zones d'écaillage le long des traces d'usure. Des traces d'aluminium sont aussi présentes provenant de la bille utilisée en Aluminium. Nous constatons sur le revêtement à 300°C la présence de trace importante d'aluminium provenant du transfert de l'usure de la bille, le spectre 1 situé sur l'accumulation des transferts nous relevons la présence du chrome, d'oxygène provenant de l'oxydation ainsi que du fer provenant du substrat. Le spectre 2, situé sur les traces d'aluminium vu sa présence en grande partie, de l'oxygène et du fer du substrat, le spectre 3 à l'intérieur de la trace ; nous relevons du fer en grande quantité, peu d'aluminium et très peu d'oxygène, nous pouvons conclure à l'arrachement complet du revêtement.

3.2.3 Taux d'usure des couches de CrN

Le volume et le taux d'usure des dépôts ont été calculés après l'essai de frottement entre la bille d'alumium et la surface revêtue de CrN. En effet, à l'aide du profilomètre optique, des images des sections de la trace de frottement ont été prises et les valeurs des abscisses et des ordonnées de chaque section sont déterminées. Un fichier Excel a été développé en interne au niveau du LaBoMaP dans ce sens. La figure 45 présente le taux l'usure des différents dépôts de CrN obtenus aux températures de 2100°C, 200°C et 300°C et à température ambiante.

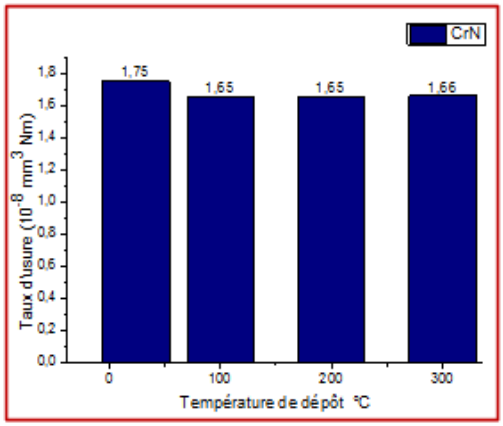


Figure 45 : Taux d'usure des revêtements de CrN sous des températures de dépôts de 100°C, 200°C, 300°C et à température ambiante.

Comme nous le constatons sur la figure 45, Le taux d'usure ne varie presque pas avec la température de dépôts. Les mêmes résultats ont été trouvé par Aouadi[193] pour

des couches de CrN avec des températures de dépôts de 200 et 300°C et il a aussi conclu que plus le coefficient de frottement est important, plus le taux d'usure est important. Ceci a été également montré par Kok et al.[211] qui ont affirmé que l'usure des revêtements est en bonne corrélation avec les performances de frottement, en particulier les films avec des coefficients de frottement plus élevés subissent des taux d'usures élevés. D'après Romero et al.[212], le taux d'usure dépend de la polarisation des substrats, ils ont prouvé que le taux d'usure diminue lorsque la tension de polarisation du substrat augmente. Hua et al.[213] ont observé que le taux d'usure diminue quand la tension appliquée au substrat augmente. Cette amélioration de la résistance à l'usure est probablement attribuée à l'amélioration de la dureté et de l'adhérence des films de CrN. En effet, en augmentant la tension de polarisation du substrat, la dureté des films s'améliore [211, 213].

3.2.4 Propriétés tribologiques des revêtements CrAlN

Comme pour le CrN, nous avons effectué des essais de frottements en configuration bille-plan pour étudier l'effet du dépôt de CrAlN sur le coefficient frottement. La bille utilisée est une bille d'aluminium (Al 6061) qui frotte sur un échantillon d'acier X38CrMoV5 revêtu. Les essais sont réalisés à l'air, à température ambiante et sans lubrification. La vitesse de frottement est de 3 cm/s et la distance parcourue par la bille d'alumine est de 30 m.

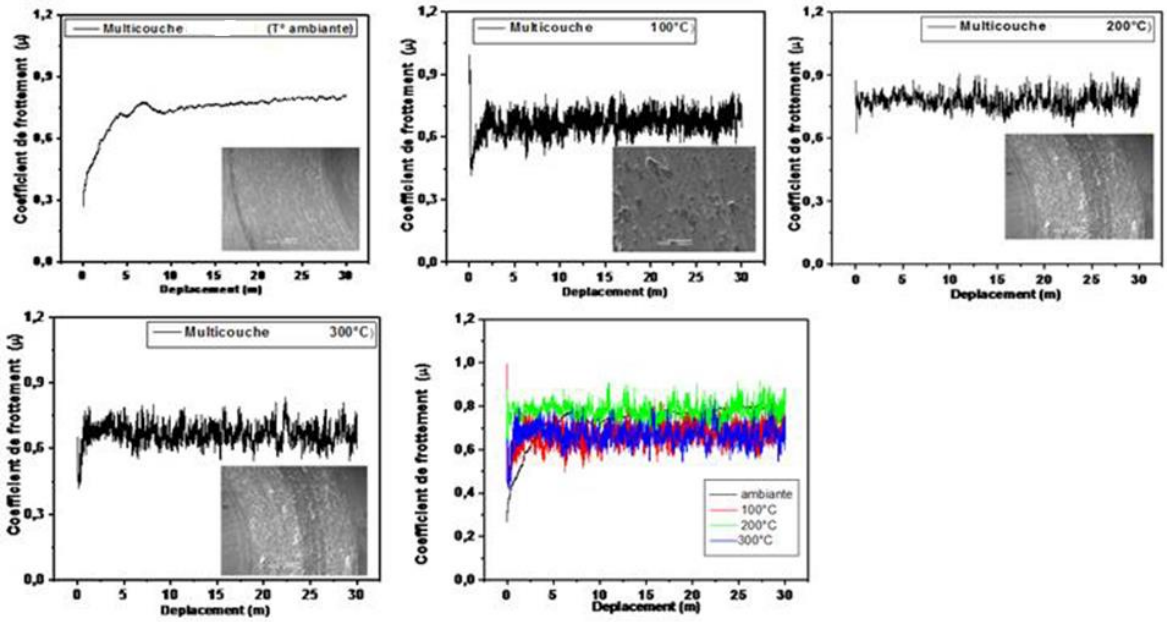


Figure 46 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue par la bille pour une couche de CrAlN contenant.

Pour le CrN, le coefficient de frottement est de 0,65 en, en dessous de celui de CrAlN qui est de 0,75. Le coefficient de frottement augmente avec l'ajout d'Aluminium au système binaire Cr-N, un constat rapporté dans les travaux de Lin et al.[207].

Cela pourrait être dû à l'effet de la rugosité importante de CrAlN par rapport à celle de CrN comme expliqué par Dinget et Zeng [199]. Dans les travaux de K. Aouadi[193], la rugosité RMS de la couche de CrN est de 11,2 nm et celle des films de CrAlN varie entre 26,5 et 53 nm.

L'augmentation du coefficient de frottement est aussi due à la phase AlN qui existe dans le film de CrAlN. En effet, la phase d'AlN possède un coefficient de frottement supérieur à celui de CrN (0,45 pour le CrN et 0,8 pour l'AlN). Cette augmentation du coefficient de frottement de films de CrAlN par rapport à celui de CrN a aussi été expliquée par Lin et al.[207], par l'augmentation de la résistance à l'oxydation. Ils considèrent que la couche d'oxyde formée dans le film de CrN joue le rôle d'un lubrifiant en raison de sa faible résistance au cisaillement, ce qui entraîne un coefficient de frottement faible. Avec l'incorporation d'une faible quantité d'Al, le comportement à l'oxydation s'améliore. Par conséquent, l'effet lubrifiant de la couche d'oxyde sera réduit et peut expliquer l'augmentation du coefficient de frottement.

Des analyses EDS sont réalisées sur les différents films de CrAlN après les tests de tribométrie bille-plan. L'observation des images MEB des traces d'usure ainsi que le suivi des analyses EDS sont présentés sur la figure 47 pour mieux comprendre le comportement tribologique de ces revêtements et ainsi déterminer la composition chimique dans les traces de frottement sur le revêtement déposé sous une température de 100°C et 300°C.

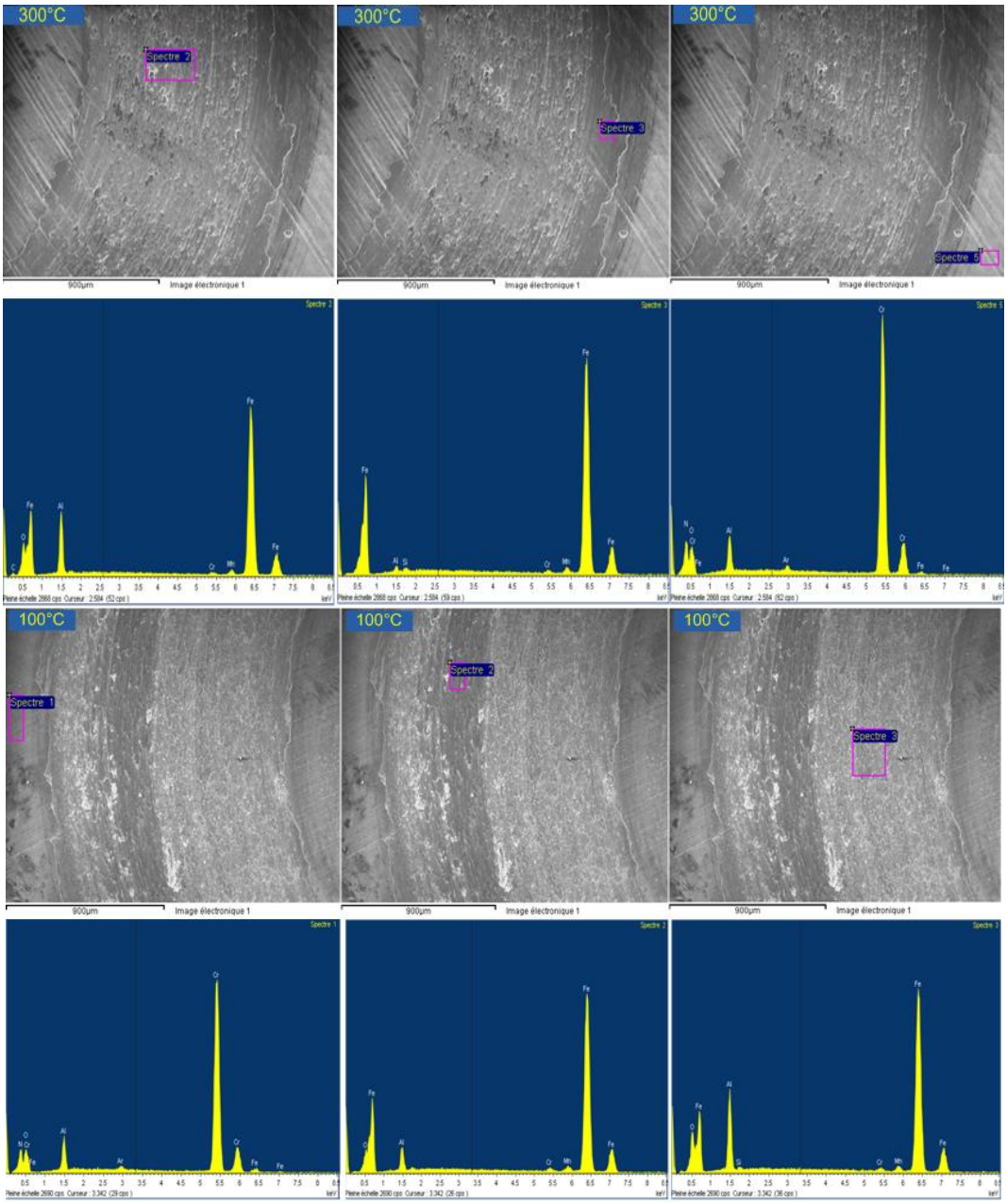


Figure 47 : Images MEB et profils de compositions chimiques par EDS dans les traces d'usure obtenues sur l'échantillon de CrAlN déposé sous une température de 300° et 100°C

L'analyse EDS de la trace après usure montre l'existence des éléments chimiques Cr, Fe,Al et O. La quantité de ces éléments varie en fonction du point d'analyse sur la trace d'usure de la couche étudiée, et cela peut être associé à l'état d'oxydation de la surface et au transfert de la matière entre la bille et le revêtement. Sur la Figure 47sont présentées les images MEB et profils de compositions chimiques par EDS dans les traces d'usure obtenues sur l'échantillon de CrAlN déposé sous une température de 300° et 100°C avec trois points d'analyses chacun. Les spectres situés sur l'accumulation des transferts, nous

constatons la présence du chrome et de l'oxygène venant de l'oxydation de la surface et le transfert de la matière entre la bille et le revêtement ainsi que l'aluminium contenu dans le revêtement.

Les spectres situés au centre de la piste d'usure, il existe une faible quantité de Cr et d'Al dans la couche mais une quantité de Fe non négligeable est détectée, ce qui nous mène à dire qu'il y'a arrachement de la couche. Nous remarquons l'apparition d'une zone d'écaillage sur le long de la piste d'usure. Lin et al.[207] ont attribué cette faible résistance à l'usure des films de CrAlN à la formation d'oxyde.

3.2.4.1 Volume d'usure

L'évolution du volume d'usure des films de CrAlN en fonction des différentes températures de dépôts est représentée dans la figure 48.

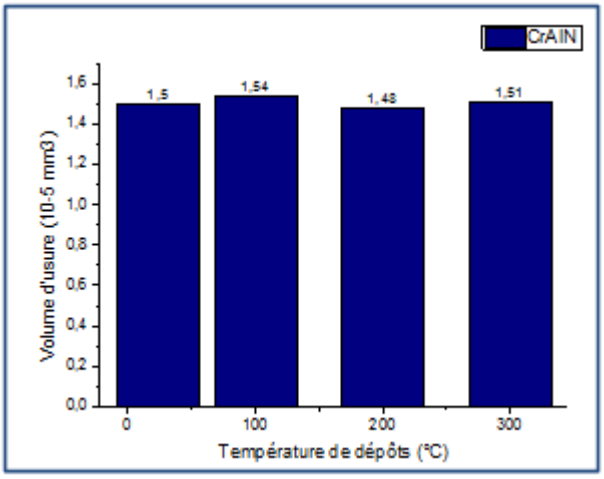


Figure 48 : Volume d'usure des films de CrAlN en fonction de la température de dépôts.

Comme pour le CrN, le volume d'usure est le même pour les quatre couches de CrAlN déposées sous les températures indiqués sur la figure 48. Nous pouvons conclure que la température de dépôts n'influe aucunement sur l'usure des couches déposées. Aussi comme pour le coefficient de frottement, le volume d'usure de CrN est plus faible que celui de CrAlN, Généralement, le revêtement qui présente le coefficient de frottement le plus élevé présente également le taux d'usure le plus élevé [207]. L'augmentation du volume d'usure est probablement liée à la diminution de la dureté, de l'adhérence et à la densité de la microstructure. En effet, la résistance à l'usure augmente avec la dureté et l'adhérence. Shew et Huang [214] ont rapporté que les propriétés mécaniques et la stabilité chimique ont une grande influence sur la résistance à l'usure des films. Comme la

température d'oxydation des films de CrAlN est élevée (≈ 1000 °C [215]), elle est toujours supérieure à la température de contact bille/dépôt. Ainsi, le comportement d'usure des films de CrAlN est contrôlé par les propriétés mécaniques et non pas par la stabilité chimique de ces couches.

3.3 **Conclusion**

Des revêtements monocouches de CrN et CrAlN sont déposés à différentes températures (ambiante, 100°C, 200°C, 300°C) par pulvérisation réactive magnétron RF. Les propriétés physico-chimiques de ces revêtements sont ensuite étudiées. Des tests d'usure ont été réalisés et comparés pour étudier les propriétés tribologiques des monocouches. Les observations et caractérisations se concentrent sur leur comportement tribologique, leurs mécanismes d'usure. L'effet sur les propriétés d'usure a également fait l'objet d'une étude. Ces résultats conduisent au développement de couches minces multicouches Cr/CrN/CrAlN avec différentes températures de dépôts. Plusieurs conclusions sont données sur la base des observations et des discussions associées:

L'étude des propriétés structurales a montré que tous les revêtements multicouches présentent une structure colonnaire et dense.

L'addition d'Al améliore la stoechiométrie du système Cr-N. Cela a été aussi visible sur les diffractogrammes de DRX où le passage d'une phase de Cr_2N amorphe à des structures CrN et AlN cristallisées a été observé montrant l'effet bénéfique de l'addition de l'Al sur les propriétés structurales des films de CrAlN, mais également sur la morphologie des revêtements suite à l'obtention d'une structure colonnaire pour le CrAlN.

Pour le CrN, le coefficient de frottement est de 0,65 ; en dessous de celui de CrAlN qui est de 0,75.

Le volume d'usure des revêtements CrN est inférieur à celui de CrAlN.

Nous nous intéresserons dans le chapitre suivant aux dépôts multicouches de Cr/CrN/CrAlN que nous avons déposé avec les mêmes températures que pour les monocouches.

4 Introduction

L'optimisation des propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements de type PVD, est une voie de recherche vaste et importante, compte tenu de leur application potentielle dans différents domaines mécaniques. Dureté et ténacité sont les deux premières caractéristiques principales des dépôts qu'il faut optimiser pour espérer améliorer leur tenue à l'usure. Il est important également de prêter attention à l'adhérence sur le substrat ainsi qu'à la stabilité chimique qui elle-même dépend fortement des caractéristiques thermiques.

Dans l'état actuel, bien que les revêtements durs monocouches (CrN, CrAlN en particulier) trouvent des applications dans de nombreux secteurs technologiques, il apparait que les couches protectrices simples répondent difficilement à toutes ces exigences. Une solution pour surmonter ces insuffisances, est l'utilisation de revêtements multicouches, chacune d'elles contribuant au résultat recherché.

Les caractérisations microstructurales, morphologiques et physico-chimiques des différents revêtements multicouches, objet de cette partie du chapitre IV, sont essentielles dans le cadre de cette étude, dont l'objectif, rappelons-le, est de relier les propriétés mécaniques de ces dépôts à leur comportement vis-à-vis des différentes sollicitations et dans notre cas la résistance au collage de l'aluminium fondu.

En effet, les dépôts multicouches peuvent avoir de nouvelles propriétés ou encore un comportement amélioré par rapport aux monocouches qui les composent.

Notre objectif est de développer un revêtement avec une bonne résistance à la corrosion et à l'usure, nous avons donc choisi d'élaborer des multicouches Cr/CrN/CrAlN que nous présenterons dans ce chapitre. Nous rappelons que la couche de chrome (Cr) a été optimisée pour augmenter l'adhérence du système multicouche. La couche de CrN choisie a une bonne résistance à l'usure. Quant à la couche de CrAlN que nous allons utiliser, elle présente la meilleure résistance à la corrosion [193].

Dans cette partie du chapitre, nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'étude de l'effet la température de dépôt dans les revêtements multicouches Cr/CrN/CrAlN, sur acier X38CrMoV5, sur leurs propriétés structurales, morphologiques, mécaniques, tribologiques et sur leur comportement à la corrosion. Nous avons choisi de fixer le temps de dépôt à 4 heures puis nous avons fait varier la température de dépôt.

4.1 **Dépôt des multicouches de Cr/CrN/CrAlN**

4.1.1 Conditions d'élaboration des multicouches

Les multicouches Cr/CrN/CrAlN ont été réalisés sous les mêmes conditions que celles utilisées pour chaque monocouche obtenue par pulvérisation magnétron réactive DC. En ce qui concerne la couche de Cr, nous avons appliqué une tension de polarisation du substrat de -500 V. Pour le film de CrN, nous avons maintenu la même tension de polarisation du substrat avec une puissance de 1500W appliquée à la cible de chrome (Cr). Le débit d'azote injecté dans le plasma est de 33,3 sccm et celui d'argon est de 68,6 sccm. Concernant le film de CrAlN, nous avons gardé les mêmes conditions utilisées pour l'élaboration du film de CrN mais en appliquant une puissance de 1000 W sur la cible d'aluminium. Le film de CrAlN réalisé avec 7 % at. d'Al présentait la meilleure résistance à la corrosion et lorsque la vitesse de rotation du carrousel est de 3 rpm ce dernier a également montré les meilleures propriétés mécaniques et la meilleure résistance à l'usure. Pour cette raison, nous avons choisi cette vitesse de rotation du carrousel pour élaborer toutes les couches qui composent notre système multicouche. Le tableau 13 résume les conditions de dépôts des multicouches.(conditions optimisé par K. Aouadi[193]).

Tableau 13 : Conditions de dépôt des couches de Cr/CrN/CrAlN

	Débit d'azote (Sccm)	Pression de travail (Pa)	Température (°C)	Tension de polarisation (-V)	Puissance appliquée Cr (W)	Puissance appliquée Al(W)
Cr	0		20 100			0
CrN						
CrAlN	33,3	0,5	200 300	500	1500	1000

Nous avons développé quatre revêtements multicouches avec des températures de dépôt de 20°C, 100°C, 200 °C et 300°C. La figure 49 représente un schéma explicatif des différents films réalisés.

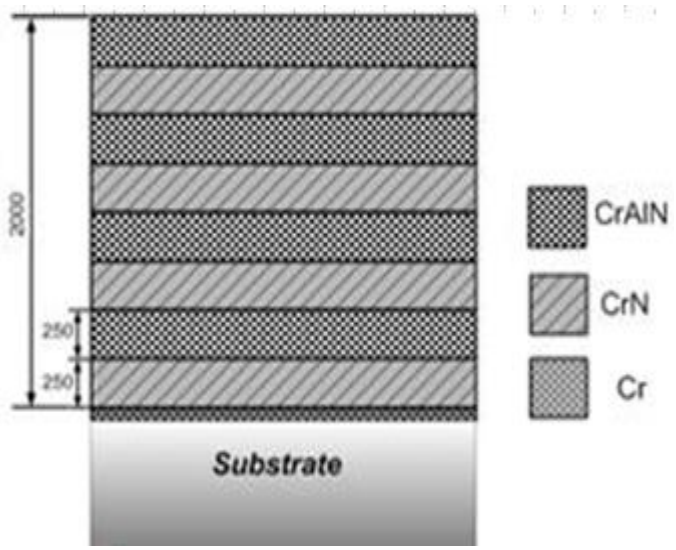


Figure 49 : Schéma explicatif des multicouches de Cr/CrN/CrAlN réalisées

4.2 **Propriétés des multicouches**

4.2.1 Propriétés physico-chimiques

L'analyse effectuée sur les revêtements multicouches Cr/CrN/CrAlN en plusieurs points de la surface démontre bien l'homogénéité de composition ; les principaux résultats des caractérisations effectuées sont donnés dans le tableau 14.

Tableau 14 : Composition chimique des films de Cr/CrN/CrAlN réalisés avec différentes Températures de dépôts

Température de dépôt (°C)	N	O	Al	Cr	Epaisseur µm
20 °C	42,44	6,08	7,26	44,23	2,41
100 °C	43,14	6,1	7,1	43,68	2,08
200 °C	43,05	5,39	7,21	44,55	2,19
300 °C	42,75	5,98	7,26	44,06	2,00

Comme pour le CrAlN, la variation de la température de dépôt n'influe pas vraiment sur la composition chimique du revêtement. Le pourcentage de Chrome varie de 43,68 % à 44,25 % at. Celui de l'Aluminium de 7,1 % at à 7,26 % at.

La morphologie de la surface et la section transverse des revêtements ont été examinées par microscope électronique à balayage (MEB) (Jeol JSM 5900LV) sur des échantillons en silicium Si (100) revêtus.

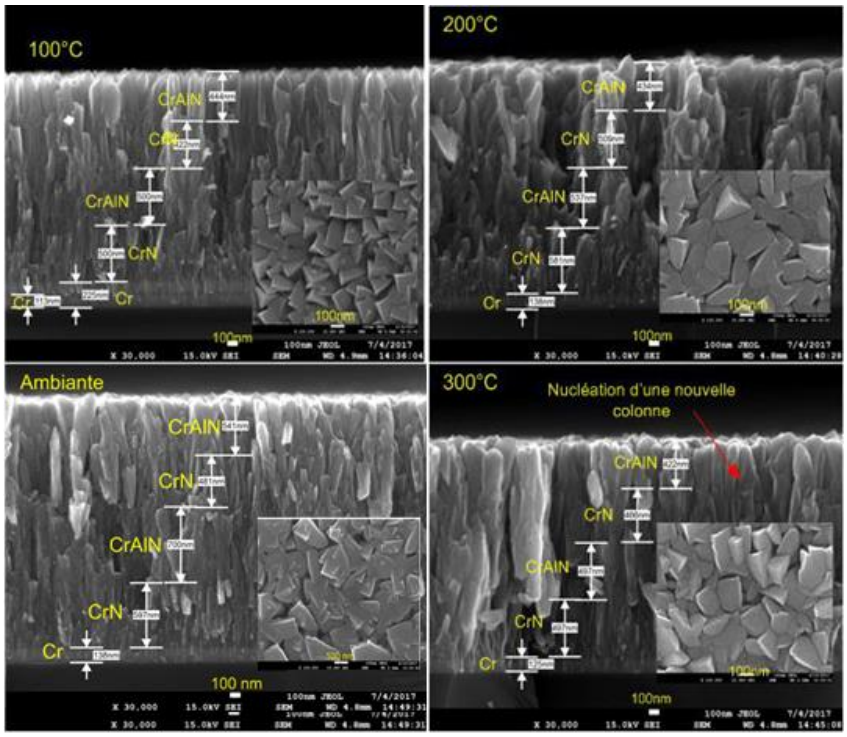


Figure 50 : Images MEB des morphologies de la surface et la section transverse des revêtements multicouches Cr/CrN/CrAlN.

Les sections transverse des films montrent une structure dense et colonnaire ce qui est comparable aux études menées par d'autres chercheurs [216, 217]. Nous observons aussi que les colonnes sont perpendiculaires à la surface du substrat. La couche intermédiaire de Cr est la première couche en liaison avec le substrat et son épaisseur est de l'ordre de 130 nm. Par conséquent, sa présence améliore l'adhérence et facilite la nucléation de la couche de CrN. Par ailleurs, en ce qui concerne tous les revêtements réalisés, nous observons qu'à l'interface entre le revêtement et le substrat, la taille des grains de la couche de Cr est très faible. Cette zone est formée au début du processus PVD lorsque la température et la mobilité des atomes absorbés sont faibles. Ainsi, un grand nombre de grains de faible taille se forme. Lors du dépôt et en raison de la croissance des autres couches, des grains de plus grande taille et avec une orientation préférentielle se forment, par conséquent, nous pouvons conclure quant à l'existence de colonnes de faible taille à l'interface Cr/substrat puis des grains de grande taille pour les autres couches successives[218].

La croissance des colonnes, limitée aux interfaces des monocouches, déclenche la nucléation d'une nouvelle colonne dans la couche suivante (fig. 50). Nous observons aussi la régénération des colonnes. La présence d'interface entre la couche de CrN et la couche

de CrAlN ne semble pas perturber le mécanisme de croissance colonnaire. Pour tous les films, les interfaces entre le substrat en silicium et les revêtements réalisés sont nettes et sans défauts, ce qui est très important car il joue un rôle fondamental dans l'adhérence des multicouches. Par conséquent, les propriétés mécaniques et tribologiques seront améliorées.

Notons aussi que l'épaisseur des multicouches est en moyenne de 2,2 µm,quant aux périodes des couches, elles varient de 420 nm à 550 nm.

On observe aussi sur la figure 50la morphologie de surface des revêtements multicouches de Cr/CrN/CrAlN réalisés.

Tous les films présentent des sommets perpendiculaires à la surface du substrat. Nous remarquons que la surface présente des sommets pyramidaux colonnaires. Selon le modèle de zone de structure de Mahieu [194], cette morphologie de surface peut être attribuée à la zone Ic. Elle présente des colonnes à facettes polycristallines sans aucune orientation préférentielle. Entre les colonnes, nous pouvons remarquer la présence de nanopores engendrés par l'effet d'ombrage lors du procédé de dépôt.

Nous remarquons aussi les grains des surfaces sont plus fin pour les multicouches déposées avec les températures de 20°C et 100°C.

La figure 51 représente les diffractogrammes de rayons X des différentes multicouches Cr/CrN/CrAlN avec différents nombres de périodes obtenues sur des substrats en silicium.

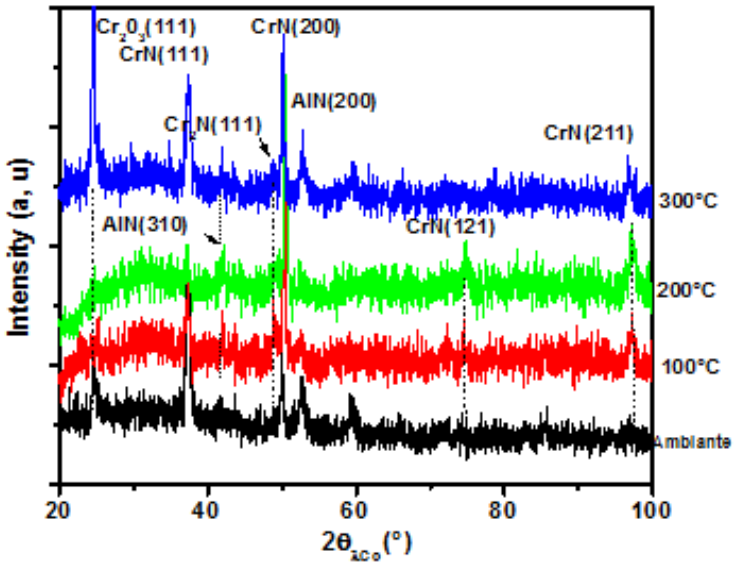


Figure 51 : Diffractogrammesde rayons X des différentes multicouches Cr/CrN/CrAlN avec différents températures.

Sur tous les revêtements, nous observons la présence de quatre pics : CrN (111) AlN (310), et CrN (200), AlN (200), selon les angles théoriques respectives 38,45°, 43,55°, 51,4° et 52,45° (ICCD96-431-1895 et 96-153-5441). Nous notons aussi un pic de Cr2O3 sur les multicouches déposés à 20°C et 300 °C résultant d'une oxydation, et comme pour le CrAlN, les quatre multicouches présentent un pic de CrN(211) selon l'angle 97,2°. Comme pour les monocouches, la température de dépôts n'a pas d'effets sur la structure. Concernant le décalage des pics de diffraction des phases AlN et CrN vers des angles plus élevés par rapport à leur position 2θ théorique, ceci est dû aux contraintes résiduelles de tension provoqués par la formation de la phase d'AlN dans la couche de CrAlN, Kim et al.[219]. Les contraintes résiduelles se développent dans la structure cristalline d'une couche. Ainsi, les paramètres du réseau cristallin sont réduits. Conformément à l'équation de Bragg (2.d.sin(θ)= n. λ où n et λ sont deux constantes), les pics de diffraction seront décalés s'il y a présence de contraintes compressives ou en tension [220]. Pour les revêtements PVD, les contraintes résiduelles sont constituées des contraintes thermiques et des contraintes intrinsèques. Dans le cas des contraintes thermiques, elles résultent d'une différence de dilatation thermique entre le revêtement et le substrat. Cet effet devient plus important lorsqu'il s'agit d'une multicouche [221]. Aussi, Kim et al.[219] ont attribué ce décalage des pics de diffraction vers des angles plus grands au durcissement des films en raison de contraintes de tension créées lors de la formation de la phase d'AlN dans les couches de CrAlN.

4.2.1.1 Propriétés tribologiques

Pour étudier l'effet de la température de dépôts sur les propriétés tribologiques des multicouches Cr/CrN/CrAlN, nous avons effectué des essais de frottements en configuration bille-plan. La bille utilisée est une bille d'aluminium (Al 6061) qui frotte sur un échantillon d'acier X38CrMoV5 revêtu. Les essais sont réalisés à l'air, à température ambiante et sans lubrification. La vitesse de frottement est de 3 cm/s et la distance parcourue par la bille d'alumine est de 30 m.

La figure52montre l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue par la bille d'aluminium.

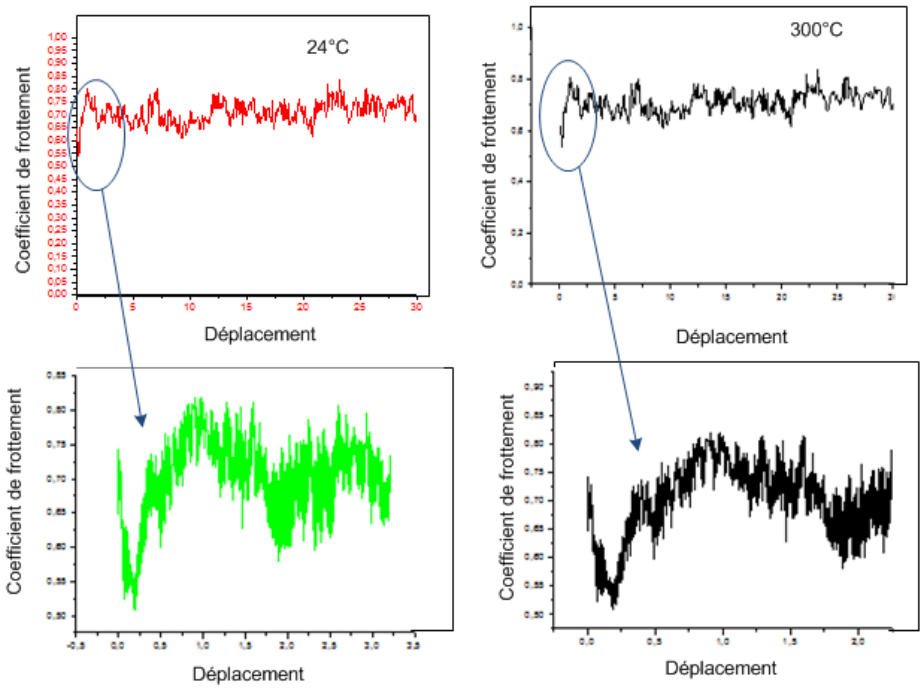


Figure 52 : Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue par la bille d'aluminium.

Pour tous les couples tribologiques, l'évolution du COF montre la même tendance au début du test: un processus de rodage suivi de l'augmentation progressive vers un état d'équilibre.

Chaque échantillon multicouche présente le même comportement de rodage: un état transitoire initial suivi d'une augmentation du COF jusqu'à ce qu'il atteigne un état stable. L'état transitoire initial correspond au contact entre les aspérités les plus élevées du multicouche et de la surface de la bille, partenaire. Les vibrations et le bruit sont également

présents dans les données. Nous ne remarquons pas de différence du COF avec la variation de la température de dépôts les multicouches.

Contre la bille d'aluminium, le COF de (Cr/CrN/CrAlN) est de 0,52 au début du test, montre une courte période de rodage, qui est suivie par une augmentation à 0,65. De là, l'usure devient plus sévère, ce qui conduit probablement à une défaillance du revêtement et à une valeur COF plus élevée (0,75) après lequel vient un état stable correspondant à l'état d'équilibre à 0,7. Des résultats similaires ont déjà été observés par X. Ding et al.[199] et Beliardouh [222].

Des analyses par EDS ont été réalisées dans le but de déterminer la composition chimique dans les traces d'usure. La figure 53 représente les images MEB des traces ainsi que les profils des éléments chimiques obtenus par EDS dans les traces de frottement sur les revêtements multicouches Cr/CrN/CrAlN.

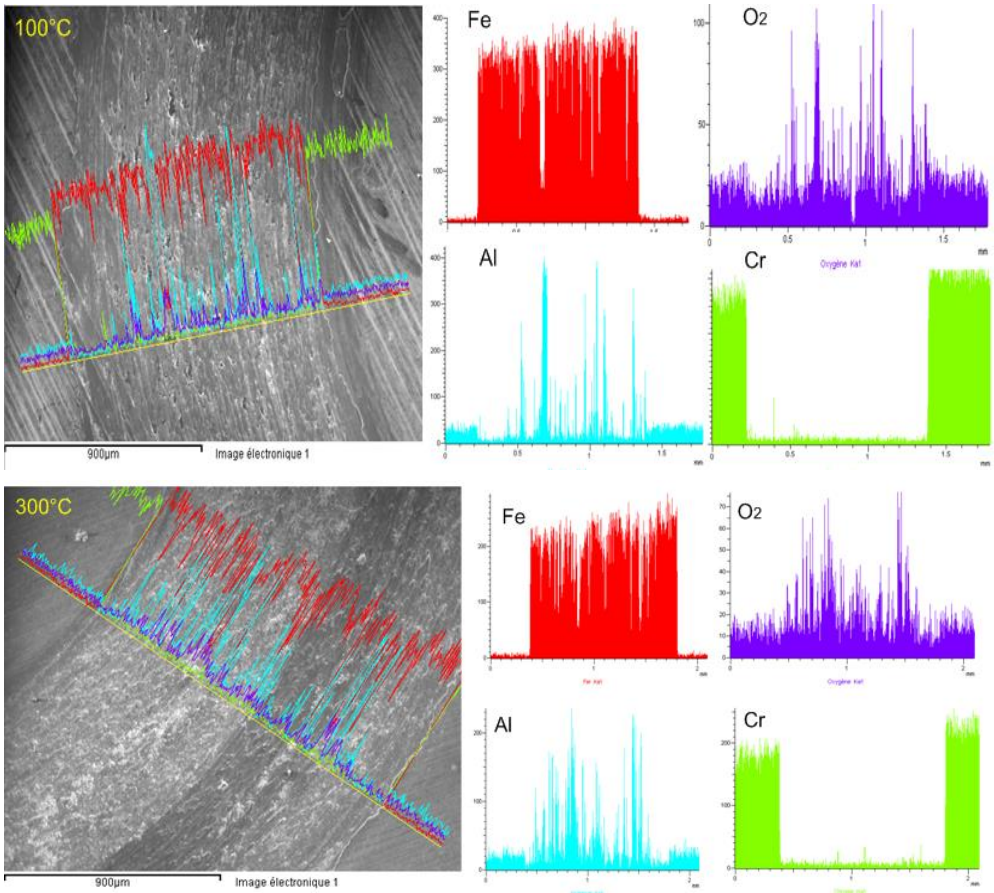


Figure 53 : Images MEB et profils de compositions chimiques par EDS dans les traces d'usure obtenues sur multicouches déposé à 100°C et 300°C.

Nous constatons (fig. 53a) l'arrachement total du film multicouche car nous ne détectons que le fer, relatif au substrat, dans la trace d'usure. Les images MEB (fig. 54) montrent bien des zones d'écaillage le long des traces d'usure. Nous constatons aussi la présence de traces importantes d'aluminium provenant du transfert de l'usure de la bille. Sur l'accumulation des transferts nous relevons la présence du chrome du revêtement restant. Une quantité d'oxygène est aussi présente sur la trace d'usure provenant de l'oxydation de la surface avec la température due au frottement.

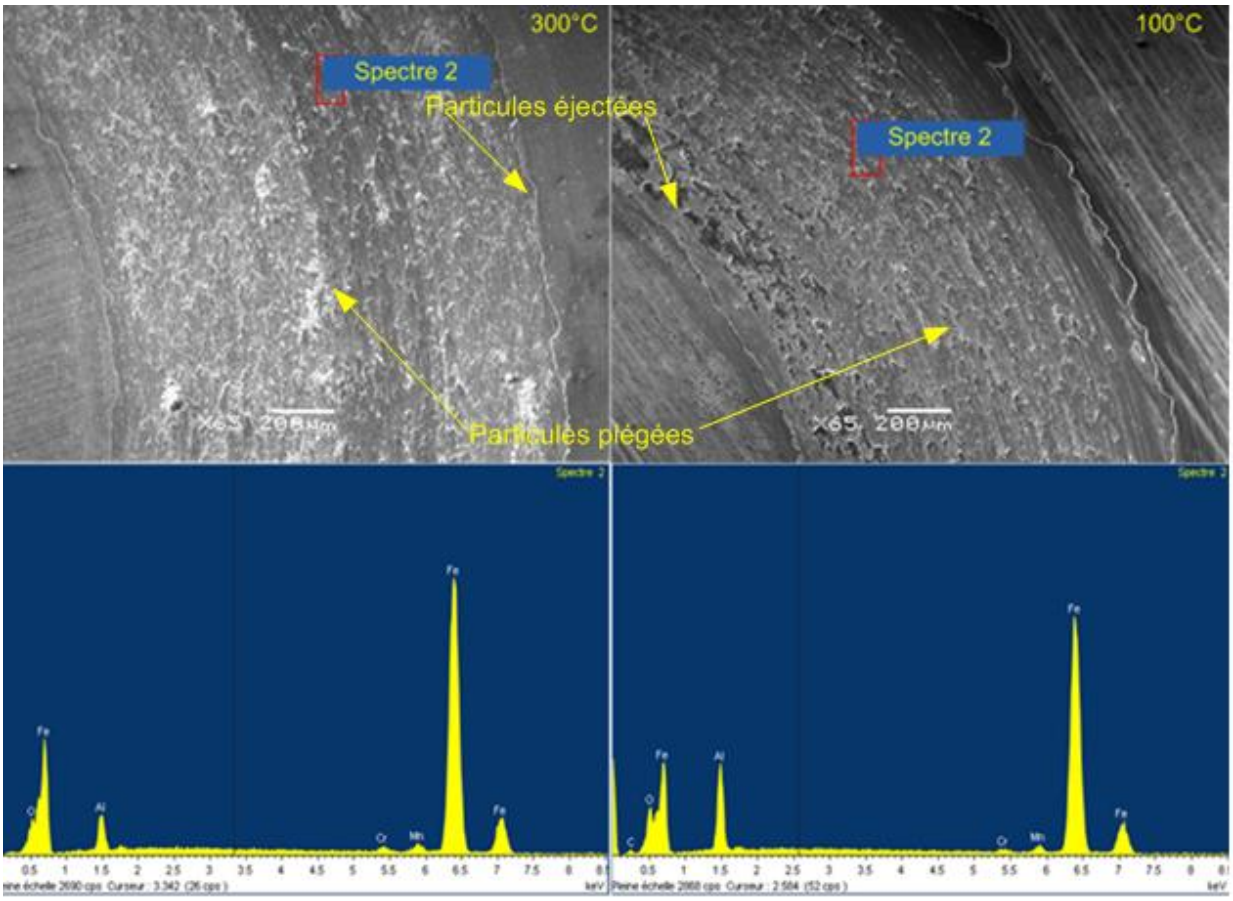


Figure 54 : Observations MEB développées sur les multicouches déposés à 100°C et 300°C correspondant à la morphologie des traces d'usure.

L'analyse de la trace d'usure après observations MEB révèle que les débris éliminés par l'effet de frottement sont présents lors des premiers cycles de contact entre les surfaces antagonistes (fig. 54). Ainsi, certaines des particules sont éjectées hors de la zone de contact, tandis que les autres restent piégées. Des résultats similaires ont été trouvés dans la littérature [223].

D'une façon générale, les débris obtenus après chaque essai d'usure présentent un taux d'oxydes non négligeable, comme le montre la présence d'un pic d'oxygène dans les analyses EDS, ce qui nous renseigne sur l'existence d'une température locale élevée dans la zone de contact (la température de la formation d'oxyde de fer est environ de l'ordre de 300 C°) (fig. 54)[224]. D'autre part, même si le revêtement a été dégradé en grande proportion, il reste encore des débris composés du mélange acier et revêtement piégés dans la zone de contact, d'où la présence du chrome à faible intensité. Par contre sur les bords du contact le revêtement est maté sans qu'il y ait arrachement, ce qui démontre une bonne adhérence du film avec le substrat. Le même constat a été fait par Tlili[225].

Après les essais de tribométrie, nous avons calculé le volume d'usure des différents revêtements. La figure 55 montre les résultats obtenus. En comparant le volume d'usure des multicouches Cr/CrN/CrAlN, déposés à 24°C, 100°C, 200°C, 300°C nous ne constatons pas de différence entre les volumes calculés.

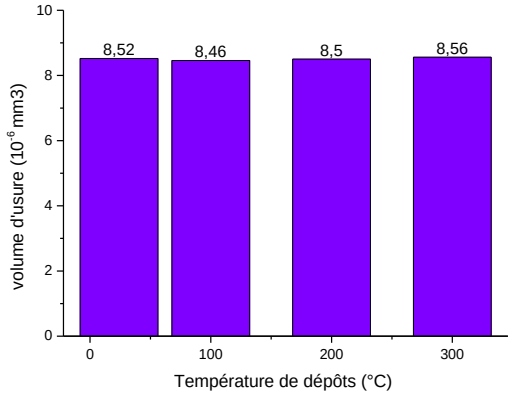


Figure 55 : Volume d'usure des multicouches Cr/CrN/CrAlN déposées à 24°C, 100°C, 200°C, 300°C.

L'usure des billes en aluminium utilisées pour la réalisation des tests de frottement, a également été étudiée. La Figure 56 représente les images optiques des traces de frottement sur les billes utilisées pour réaliser les tests.

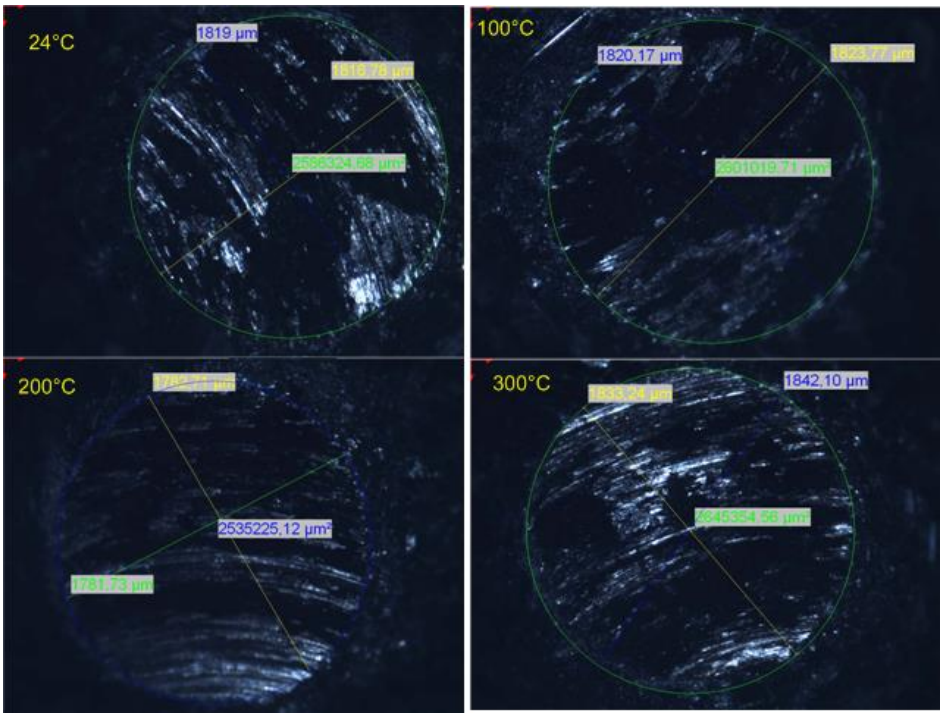


Figure 56 : Images optiques (× 10) des traces d'usure des billes d'aluminium en contact lors des tests de frottement.

La trace d'usure de la bille en contact avec le revêtement (fig.56) est de diamètre D de1800 µm en moyenne. Nous observons aussi que les traces d'usure sur les billes présentent des débris à leur surface, provenant probablement d'un transfert entre les billes et les dépôts.

Grâce aux mesures des diamètres de ces traces, et en connaissant le diamètre des billes (6 mm), nous avons pu calculer le volume d'usure des billes, qui est représenté par le volume des calottes disparues sous l'effet du frottement contre les revêtements (Tableau 15).

Tableau 15 : Dimensions des traces et volume d'usure des billes utilisées lors des tests de frottements

T° d dépôts °C	dtrace (mm)	Rbille (mm)	htrace (mm)	Vbille ($\times 10^{-3}$ mm3)
24	1,82	03	0,081	24,8
100	1,835	03	0,0815	25,3
200	1,725	03	0,0795	24,2
300	1,84	03	0,081	25,2

Sur le Tableau 15 on représente les dimensions des traces et les volumes d'usure calculés. Nous constatons que le volume d'usure de la bille en contact avec le revêtement

est plus important ($25{,}2\times10^{-3}$ mm^3) que celui sur le revêtement. En effet, l'usure du revêtement en frottement contre la bille est de 8×10^{-6} mm^3).

4.3 **Conclusion**

Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à l'étude des multicouches Cr/CrN/CrAlN, déposés par PVD sur du silicium <100> et en acier X38CrMoV5. Nous avons élaboré les dépôts sous des températures de 100°C, 200°C, 300°C et à température ambiante. Les propriétés physico-chimiques de ces revêtements sont ensuite étudiées. Une attention particulière est donnée aux caractérisations et le comportement tribologique ainsi que leurs mécanismes d'usure. Des constats et des observations qui peuvent être fait :

L'étude des propriétés structurales a montré que tous les revêtements multicouches présentent une structure colonnaire et dense.

Nous constatons que la structure multicouche des films améliore la résistance à l'usure. En effet, dans les mêmes conditions, nous avons noté que le volume d'usure du film de CrAlN est supérieur à celui de la couche de CrN. Cependant, le volume d'usure des films multicouches Cr/CrN/CrAlN est de $8{,}3\ 10^{-6}$ mm^3 beaucoup plus inférieur à celui des deux monocouches CrN et CrAlN.

Nous ne remarquons aucune différence du coefficient de frottement ni de différence de volume d'usure relative aux températures de dépôts.

Nous remarquons aussi que les billes d'aluminium utilisées pour le test de frottement ont subi une usure plus importante que celle sur la surface antagoniste du revêtement, Cela peut être lié à la dureté plus élevée des multicouches Cr/CrN/CrAlN, ce qui explique d'ailleurs le transfert et l'adhésion d'aluminium sur la surface du multicouches. Ce transfert ou cette adhérence d'aluminium sur les surfaces antagoniste des moules fera l'objet du chapitre qui suit, ou des broches en acier X38CrMoV5 revêtues par le multicouche Cr/CrN/CrAlN avec des essais en coulées par gravité sont réalisés.

5 Introduction

Les industriels ont recours, de plus en plus souvent, à l'aluminium et à ses alliages. De nombreux domaines sont concernés, de l'automobile à l'aéronautique, en passant par l'électroménager. Ses avantages principaux sont sa faible densité et sa bonne tenue à la corrosion; En outre, les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium sont en constante amélioration.

Il existe plusieurs procédés de moulage de l'aluminium ; leur choix dépend des types de pièces et de l'importance de la série :

- Les moules sous pression ou par injection, pour les pièces de grande série, avec des tolérances finales minces et des cadences élevées. L'automatisation est importante ; aussi, des retouches des pièces ou du moule sont économiquement défavorables. De tels moules peuvent coûter jusqu'à 100 000 euros. Bref, il est souhaitable de pouvoir les utiliser longtemps en minimisant la maintenance [226, 227].

- Les moules «basse pression» et les moules par gravité, pour les petites séries, avec des cadences lentes. Des pièces de grande taille sont courantes. La masse à mouler peut atteindre 100 kg [226].

Les exigences que doivent satisfaire ces moules sont très différentes (tableau 16).

L'appareillage accompagnant ces moules est important :

- les récipients contenant l'aluminium, qu'il s'agisse des creusets des fours à creusets (action indirecte de la flamme) ou des fours à sole (la flamme agit directement sur le bain), ainsi que les conduits transportant l'aluminium.

- les pièces destinées à manipuler l'aluminium (louches automatiques de moules par injection [226], godets, becs verseurs, cylindres d'injection («shot sleeves»), etc.).

- les thermoplongeurs du chauffage par résistance des bains, s'il y a lieu [228].

- les dispositifs de dégazage des bains, qui injectent par exemple, du chlore (action chimique : en faibles proportions pour éliminer les alcalins) ou de l'azote (action mécanique), pour évacuer l'hydrogène [229].

- les pieds éjecteurs, broches, etc.

Tableau 16 : Conditions opératoires des procédés de moulage de l'aluminium.

Procédés	**Gravité (g.) et basse pression (b.p.)**	**Haute pression**
Exemples de pièces	Culasses automobiles (b.p.) Têtes de cylindres (g.)	Carters automobiles, traverses de suspension, éléments de carrosserie
Espérance de vie souhaitée	1.000 à 100.000 pièces moulées [226]	100.000 [226] à 300.000 pièces [226, 230] Sauf noyaux : 50.000 à 150.000 [231]
Cadence	12 à 15 pièces/h (roues automobiles, b.p. [226])	Jusque 40 s par pièce (pièces de 500 g) [226]
Pression appliquée	20 à 100 kPa (b.p.) [226] 120 à 200 kPa (g.) [226]	10 à > 100 MPa [226]

Ces pièces et les moules subissent d'importantes sollicitations thermomécaniques et/ou thermochimiques. Il s'agit, par exemple, des contraintes thermiques répétées, dues aux cycles thermiques du moulage, pour les moules, ou des réactions chimiques entre l'aluminium fondu et les matières constitutives, combinées à des effets érosifs [36]. Dans un premier temps, les recherches ont mené à l'élaboration d'aciers à outil pour travail à chaud, utilisés dans les moules pour injection, le but étant que les moules résistent aux chocs thermiques. Les cadences élevées de moulage, de même que le besoin de maintenir en vie ces pièces très coûteuses, ont nécessité l'apport de traitements de surface. Dans un premier temps, on a eu recours (et c'est encore très souvent le cas) à des poteyages, ou traitements de surface à recharger, qui jouent un rôle multiple [226] :

- Optimisation des transferts thermiques dans les moules lors de la solidification, de manière à éviter les défauts des pièces.
- Lubrification lors du démoulage.
- Protection contre les chocs thermiques et contre la corrosion par l'aluminium.

Le mouliste applique différents types de poteyages aux différentes parties de la surface, pour obtenir les effets souhaités : lubrification, isolation thermique, etc. Le choix des paramètres du poteyage se fait par essais et améliorations successives, même si certains travaux tendent à rationaliser la démarche [232].

Le poteyage devient parfois inopérant : il est délavé par les flux d'aluminium liquide, ce qui met localement l'acier à nu et engendre des arrêts improductifs et des rejets de pièces [27, 233]. Les traitements de surface permanents ont alors été proposés en remplacement.

Comme expliqué donc, le contact répété entre le métal et le moule est à l' origine de divers processus de type thermomécanique (contrainte, frottement), thermophysique (réactions de surface, diffusion de la chaleur et de la matière) et thermochimique (formation des phases intermétalliques et d'oxydes). L'action simultanée de ces processus entraine l'endommagement très complexe du moule. Les principaux mécanismes contrôlant l'endommagement des moules sont la corrosion, la fatigue thermique (FT) [234]. Il faut cependant signaler que notre étude porte plus précisément sur le collage (l'étamage).

Le collage (l'étamage) se réfère au phénomène de collage, selon lequel tout ou partie de la pièce moulée reste accrochée au moule et demeure ainsi après la phase d'éjection [235, 236]. Ce phénomène est irréversible se produit à court terme. Il impose une intervention du fondeur au cours de la production afin d'éliminer les débris colles sur la surface par polissage mécanique ou éventuellement d'éjecter la pièce accrochée au moule. Cela nécessite bien évidemment un arrêt de la production, ce qui réduit par conséquent le rendement du moule. L'étamage se fait soit par simple accrochage mécanique soit par le biais d'une réaction entre l'aluminium et l'acier [237]. Le deuxième cas est le plus destructif, car l'adhérence est très forte. Du fait de leur très forte affinité chimique, le fer de l'acier et l'aluminium interagissent en effet pour former des composes intermétalliques a l'interface. Cette interaction dépend de la diffusion des deux espèces chimiques [238, 239]. L'aluminisation est dite de ≪Type 1_≫ dans le cas d'un système ternaire (Fe,Al,Si), donc en présence de silicium, et de ≪Type 2_≫ dans le cas d'un système binaire (Fe,Al) [240, 241].

Le collage ou l'étamage dépend des températures du métal et du moule, de la composition des deux alliages et de la nature des intermétalliques formées à l'interface, de l'état de surface (poteyage ou revêtement), de la géométrie du moule, de la position de la surface par rapport aux attaques et au système de refroidissement, et de la vitesse et de l'angle d'injection [235, 238, 240].

5.1 Mécanismes d'étamage (collage)

5.1.1 Modèle de Han

Han [242] étudie l'étamage dans le cas du moulage de l'aluminium pur en utilisant un substrat en fer (système binaire Fe-Al). L'auteur conditionne l'étamage à la formation d'une solution solide à l'interface. L'auteur établit en effet une température critique en

dessous de laquelle l'interface intermétallique est à l'état purement solide, ce qui empêche le collage.

Au contact, le métal fondu élève la température du moule. Les atomes d'aluminium diffusent dans le moule et dissolvent des atomes de fer de la surface. Sous l'effet de la vitesse, le métal dissout ce mélange d'atomes forme dans la pièce. Autrement, lorsque les concentrations des éléments et les conditions thermodynamiques deviennent favorables, des composes intermétalliques se forment à l'interface. L'arrivée cyclique du métal fait augmenter les gradients de concentration en aluminium à l'interface, entrainant la croissance des intermétalliques.

5.1.2 Modèle de Joshi

Joshi [239] considère que l'étamage est régi par deux mécanismes antagonistes agissant simultanément, et dont les forces motrices relatives sont la diffusion et la dissolution. Ces forces dépendent l'une et l'autre de l'épaisseur de la couche intermétallique, dont l'évolution varie avec le temps et la température. En effet, l'épaisseur de la couche, plus importante à température élevée, augmente au départ de l'interaction puis diminue pour des durées plus longues. Les étapes décrivant le modèle de Joshi sont résumées comme suit:

a) Le processus débute par une interdiffusion des atomes de fer et d'aluminium, qui aboutit à la formation de phases intermétalliques a l'interface,

b) Les gradients de concentration d'éléments à travers la fine couche intermétallique sont plus forts au départ, suite à l'enrichissement en aluminium provoque par l'arrivée cyclique du métal. La diffusion est alors plus importante entrainant donc la croissance de la couche d'intermétalliques;

c) La force de diffusion diminue lors de la croissance de la couche intermétallique (diminution des gradients de concentration consécutive à l'augmentation de l'épaisseur de la couche). Lorsque cette dernière atteint une épaisseur critique, la force de dissolution devient relativement plus importante et conduit à l'amincissement de la couche;

d) La décroissance de la couche intermétallique tend à rééquilibrer de nouveau les forces.

5.1.3 Modèle de Zhu [237, 243]

Dans ce modèle, l'érosion, la fissuration, l'aluminisation et la dissolution électrochimique sont mêlées dans le mécanisme d'étamage, considère comme mixte dans ce cas, c'est-à-dire à la fois mécanique et physico-chimique. Selon l'auteur, le collage se produit aussi par l'accrochage mécanique par le biais de l'aluminium solidifie dans les microcavités et les fissures. Lorsque ces dernières sont courtes, l'étamage est principalement physico-chimique, alors qu'il est essentiellement mécanique dans le cas de fissures profondes.

En utilisant des conditions d'essais plus sévères que celles de la FSPAl (740°C et 136 $m.s^{-1}$), Zhu constate un étamage dès le deuxième cycle, ou l'oxyde, imparfaitement forme, est facilement enlevé par érosion. Or, en fonderie, la présence des dépôts de surface retarde l'étamage. Dans le cas des moules non revêtus, l'aluminisation se fait à travers les surfaces saines (non-poteyées et non oxydées).

L'aluminium en contact avec l'acier diffuse dans le substrat et dissout une quantité de fer avec lequel il forme des intermétalliques. Le déchaussement de l'acier se fait sur les sites d'aluminisation par le détachement des intermétalliques lorsque ces derniers atteignent une taille critique, et conduit à la formation de puits dans le moule (microcavités). L'étamage ultérieur (durant les cycles suivants) est par conséquent plus fort, car il se produit à travers une surface de contact plus importante. Le mécanisme d'étamage est différent dans le cas des moules revêtus. La pénétration d'aluminium se fait dans ce cas par la destruction partielle du dépôt (dissolution électrochimique), à partir des défauts de surface formes par l'érosion. Zhu propose par ailleurs un modèle théorique qui caractérise la liaison d'interface (collage) en tenant compte de la température, de la nature chimique des espèces mises en contact, de la pression d'injection et de l'état de surface de l'acier.

5.1.4 Modèle de Shankar

L'étamage selon Shankar [244] comprend cinq étapes (figure 57) :

a) Attaque du métal par piqure au niveau des joints de grain austénitique et d'inter-lattes martensitiques et déchaussement de la matrice au niveau des zones attaquées,

c) Formation locale d'intermétalliques dans les sites d'attaques,

d) Croissance pyramidale des intermétalliques permettant l'accrochage de l'aluminium,

e) Croissance latérale et coalescence des pyramides intermétalliques,

f) Homogénéisation des pyramides intermétalliques et formation de blocs continus.

Ainsi le modèle de Shankar considère l'effet de l'accumulation des débris d'aluminium sur la surface du moule, appelé ≪build-up≫, comme une étape post-étamage.

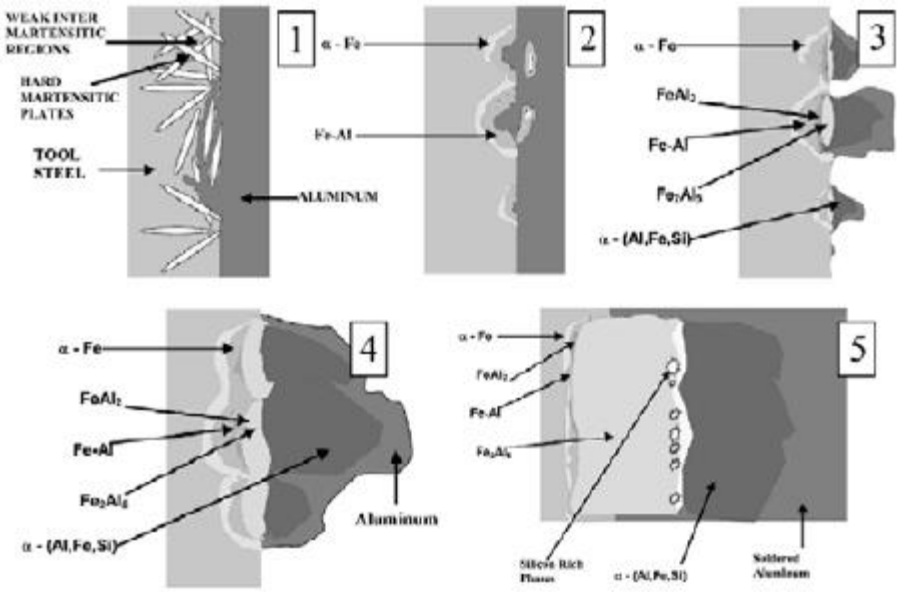


Figure 57 : Schémas d'illustration du mécanisme d'étamage selon Shankar [244]

5.1.5 Modèle de Chen

Chen [236] utilise pour ses essais un moule prototype de FSPAl à l'intérieur duquel est maintenue une broche d'acier dont l'une des faces est exposée frontalement au jet d'aluminium [236]. Il remet en question la condition du rebut de la couche superficielle nécessaire pour l'aluminisation, ce qui est conforme avec la théorie de Zhu. Par ailleurs, contrairement à ce qu'avance Shankar [244], Chen met en évidence que le phénomène du ≪build-up≫ précède l'étamage [236]. Il considère que les débris d'aluminium se déposent sur la surface de l'acier durant la solidification par un phénomène thermomécanique et non pas par une aluminisation au sens strict (réaction chimique avec formation d intermétallique). En effet, la solidification non uniforme conduit à une contraction localisée et un arrachement au niveau des zones non solidifiées. L'aluminisation s'amorce à partir de ces débris d'aluminium par interaction solide/solide ou solide/liquide.

Comme expliqué donc, dans les applications de moulage d'aluminium, la corrosion et la résistance à l'usure ont une influence significative sur la durée de vie de l'outil et la qualité du produit. Les revêtements monocouches à base de nitrures de métaux de transition tels que CrN, CrAlN, TiN et TiAlN [36, 245-248]déposés par dépôt physique en phase vapeur (PVD) ont montré un grand avantage en tant que revêtements protecteurs sur les outils et les composants soumis à des charges élevées dans des conditions tribologiques et d'importantes sollicitations thermomécaniques et/ou thermochimiques.

Cependant, ces revêtements monocouches ne répondent pas à toutes les propriétés pour la protection des outils de la fonderie d'aluminium. Récemment, une autre approche pour résoudre certains problèmes de revêtement a été de concevoir de nouvelles structures, telles que des multicouches. Le concept multicouche a réussi dans une large gamme d'applications et est maintenant proposé comme un moyen prometteur d'améliorer les propriétés de résistance à plusieurs sollicitations [249-253].

C'est à cette optique que sera consacré ce chapitre 5, dans cette partie de notre travail, nous avons réalisé des multicouches Cr/CrN/CrAlN déposés avec des températures de 24°C, 100°C, 200°C et 300°C sur des Broches en aciers X38CrMoV5 (fig. 58) sur lesquelles des coulés d'aluminium ont été réalisées. L'objectif de cette expérimentation est de valider l'ensemble des études précédentes, plutôt d'approche « laboratoire », par une démarche plus pratique. Nous avons donc décidé de mouler de l'alliage d'aluminium sur les broches préalablement revêtues dont les caractéristiques sont censées être parmi les meilleures, et ensuite de mesurer la résistance à l'extraction de ces broches. On pourra ainsi observer et caractériser plusieurs phénomènes, comme le collage et la diffusion d'alliage, l'adhérence ou le décollement du dépôt.

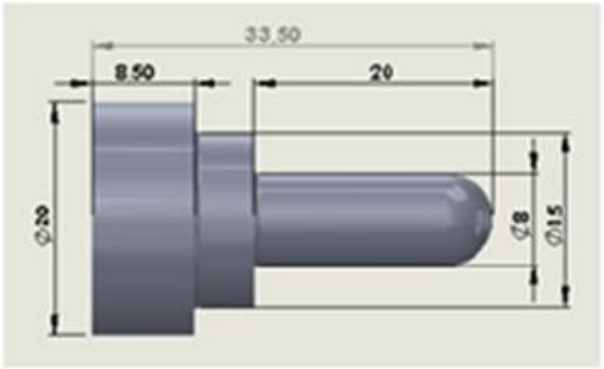
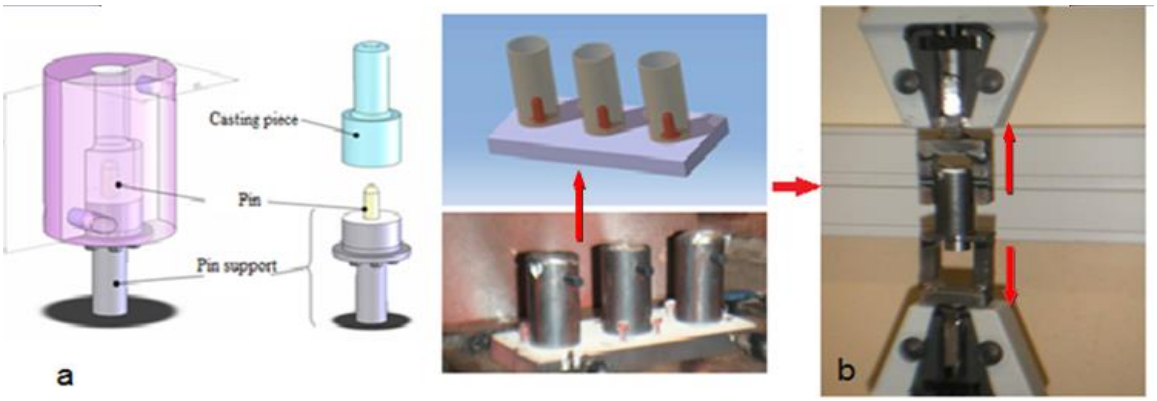


Figure 58 : Broche en aciers X38CrMoV5.

Un test de démoulage a ensuite été réalisé, sur chaque broche, pour l'évaluation pratique de la tendance d'adhésion et de collage de l'alliage d'aluminium coulé, pour étudier le transfert de matière de la broche au moule et vice versa. Les broches étudiées dans ce test sont utilisées comme noyau dans la matrice (fig. 59a). Le moule utilisé pour la coulée est un assemblage de moulage à broches qui sert d'échantillon pour l'essai de traction (fig. 59b) sur la machine d'essai de traction mécanique.

L'alliage de coulée utilisé est AlSi8Cu3 (composition chimique (% en poids): Si 7; Cu 3; Zn 0,8; Fe 0,65; Mg 0,42; Mn 0,27; Ni 0,15; Cr 0,01; Pb 0,06; Sn 0,03; Ti 0,06; Al



(équilibre)). Pour la fusion, un four à résistance avec un creuset en céramique a été utilisé.

Figure 59 : (a) Illustration schématique du processus de coulée, (b) assemblage de moulage avec broches sur la machine d'essai de traction mécanique.

5.2 **Test de démoulage.**

Le démoulage a été réalisé sur une machine de traction mécanique Lloyd LR30K. Les courbes obtenues de ces tests d'éjection sont illustrées à la figure 60. L'analyse des courbes a conduit a constater que la force nécessaire pour démarrer le mouvement d'une broche est la force la plus élevée enregistrée dans le test. Après avoir atteint le maximum, la force d'éjection diminue constamment jusqu'à ce que la broche soit entièrement éjectée de la pièce moulée. Le même constat a été fait par Terek et al.[254].

Les courbes d'éjection des échantillons (Multicouches déposés à température ambiante et 100°C sur la figure 60) ont une forme de dent de scie une fois que la force requise pour démarrer le mouvement de la broche est atteinte. Le début du mouvement est suivi d'une oscillation de force (en dents de scie) et d'une déclinaison presque linéaire de la force d'éjection. Un tel

comportement n'est pas typique pour tous les échantillons. Sur la courbe de deux autres échantillons, (Multicouches déposés à 200°C et 300°C sur la figure 62) la force d'éjection atteint le maximum après quoi elle diminue brusquement, presque verticale.

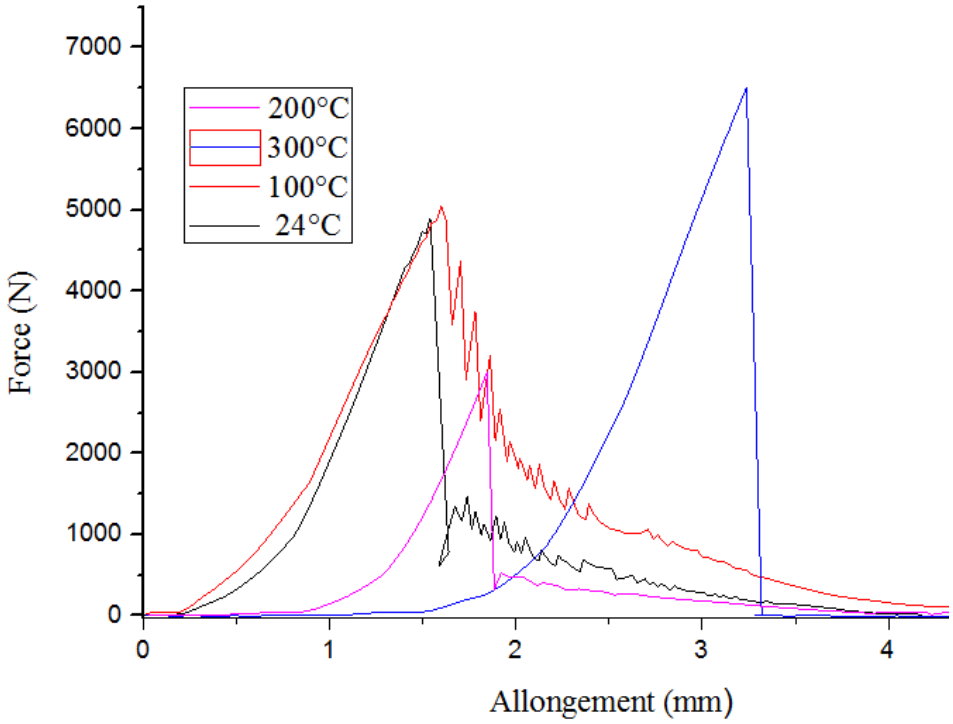


Figure 60 : Courbes de démoulage obtenues pour des échantillons revêtu avec des températures de dépôts de 100°C, 200°C, 300°C et température ambiante.

La morphologie de surface des échantillons de broches après les tests de démoulage contient des informations qualitatives sur la tendance au collage de l'alliage les processus de grippage qui se développent pendant l'éjection de la broche. L'aspect macroscopique des broches démoulées sont illustré dans la figure 61.

Nous constatons la présence de collage sur tous les échantillons, la surface de ces broches observées n'est pas couverte de la même manière sur les broches a, b et c nous constatons des traces de collages grossières et assez prononcées mais de petite surface, contrairement au broches d et e, où le collage occupe une surface plus importante mais les couches sont plus fines.



Figure 61 : L'aspect de quelques surfaces après le démoulage.

L'analyse des broches après observations MEB révèle la composition chimique des surfaces.

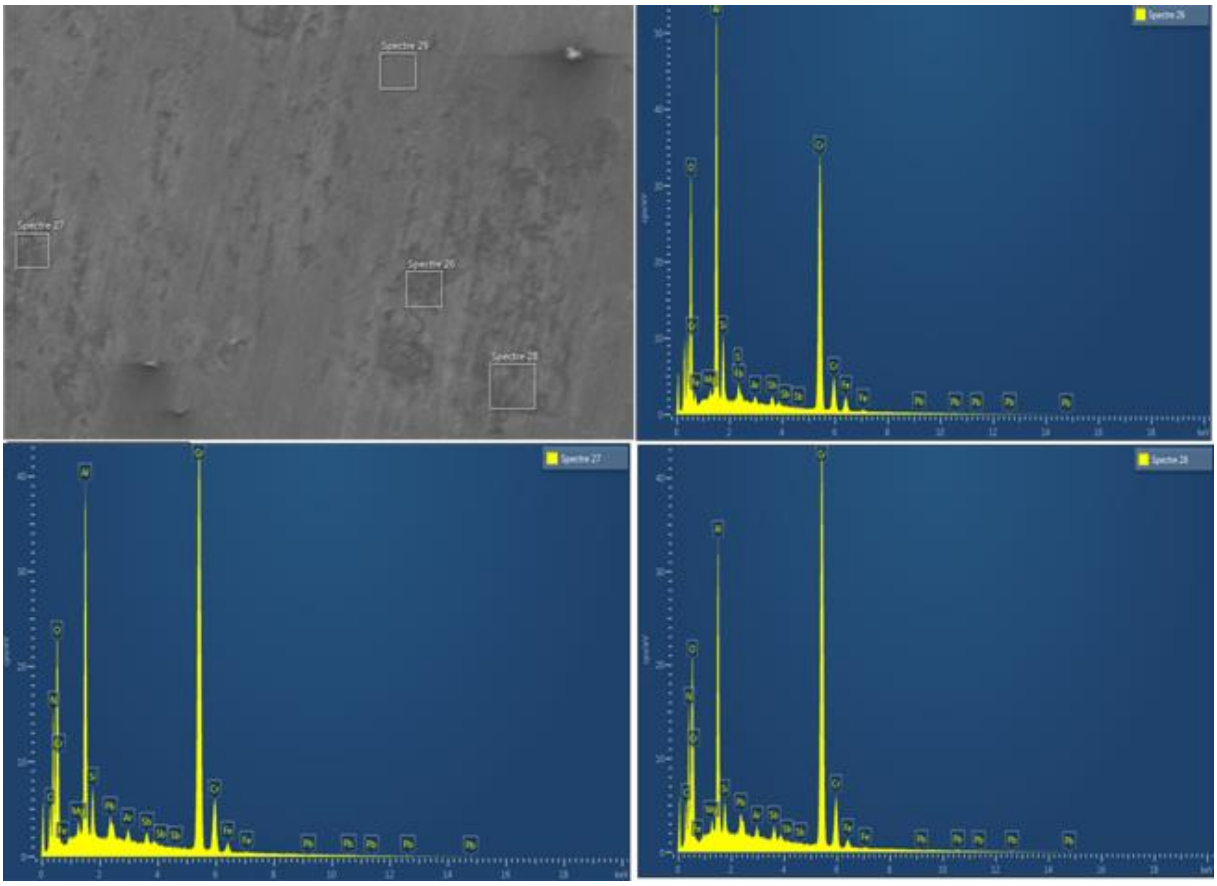


Figure 62 : Observations MEB développées sur les broches obtenues après démoulage.

La figure 62montre la présence d'aluminium et du Chrome, de l'Azote et de l'Oxygène. En effet, nous notons la présence des 3 grandes raies, celle d'aluminium provenant du collage, celle du Chrome du revêtement et de l'oxygène. La raie de l'Azote

apparait moins importante comme celle du silicium contenu dans l'alliage de coulé. Nous constatons aussi la présence de traces de plomb, du fer et de magnésium contenu probablement dans l'aluminium de coulée.

Nous avons voulu quantifier les surfaces des traces de collage sur les broches obtenues, pour cela, elles ont été observées au microscope Olympus BX51M afin de définir la moyenne des surfaces sur lesquelles des traces sont visibles (fig. 63).

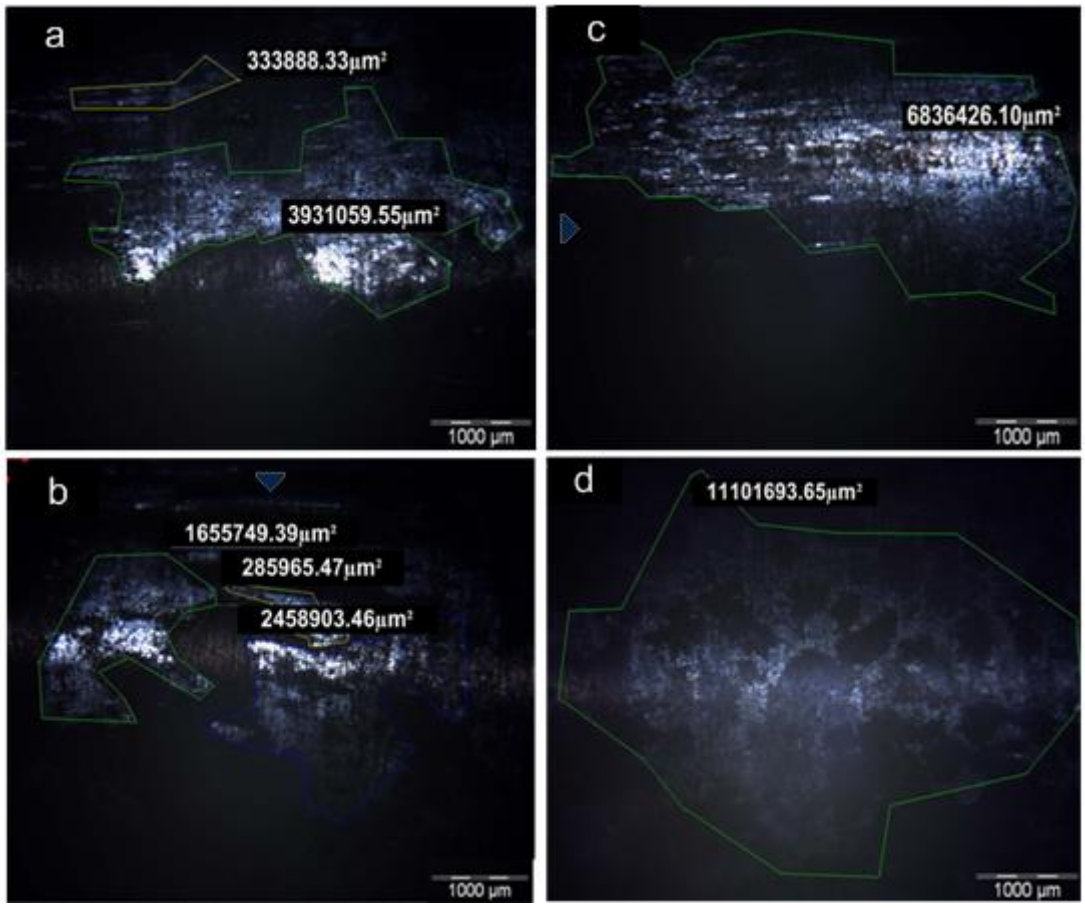


Figure 63 : Images de microscopie optique des surfaces de collage quantifiées.

Nous constatons sur les images de la figure 63 les traces de collage sur les broches ; Ces traces sont assez prononcées sur trois des images avec de petite surfaces (b et c) et peu prononcée sur la dernière image avec une grande surface (a et e). D'après P. Terek et al. [255], les performances des revêtements PVD sur les outils HPDC, outre la chimie de surface, dépendent largement de la rugosité de surface et de la morphologie de surface des pièces d'outils. Il a été constaté que tous les matériaux étudiés sont sujets au brasage mécanique par alliage Al-Si-Cu. La couche reconstituée identifiée d'alliage coulé formée par les effets du brasage mécanique ce qui pourrait être le cas sur la figure 61a, 61b et 61c.

De son côté P. D'Ans et al.[256]Imputent ce phénomène de collage au chrome de certains revêtements étudiés qui se dissolvent en partie dans l'aluminium fondu. Cela pourrait être un des mécanismes d'initiation de l'attaque pour ces broches. Cependant, si des éprouvettes ne sont pas concernées, une attaque du substrat est toujours observée (cas figure 61d et 61e). Les deux mécanismes suivants sont vraisemblables :

- Une attaque due à des défauts initialement présents dans la couche, celle-ci n'étant pas complètement étanche sur ce substrat.
- Une dilatation thermique différentielle substrat-couche, avec rupture de la couche et pénétration de l'aluminium.

5.3 **Conclusion**

Dans ce chapitre une évaluation pratique de la tendance au collage d'un alliage coulé a été réalisée par un test d'éjection. Dans ce test, les échantillons (broches) étudiés sont essentiellement utilisés comme noyau dans une matrice de moulage (fig. 56a). Le mécanisme du processus de coulée est un assemblage de moulage à broches qui sert d'échantillon pour le test d'éjection (fig. 59b). Le processus d'extraction de l'échantillon de broche hors de la pièce moulée s'appelle le test d'éjection. Ce test imite le processus d'élimination du noyau d'une pièce moulée produite par la technologie de moulage.

On a pu constater à partir des courbes obtenues, que la force nécessaire pour démarrer le mouvement d'une broche est la force la plus élevée enregistrée dans le test. Après avoir atteint le maximum, la force d'éjection diminue constamment jusqu'à ce que la broche soit entièrement éjectée de la pièce moulée. Les courbes d'éjection des échantillons (Multicouches déposés à 24°C et 100°C sur la figure 60) ont une forme de dent de scie une fois que la force requise pour démarrer le mouvement de la broche est atteinte, par contre sur les courbes des deux autres échantillons, (Multicouches déposés à 200°C et 300°C sur la figure 60) la force d'éjection atteint le maximum après quoi elle diminue brusquement, presque verticale.

La morphologie de surface des échantillons de broches après les tests de démoulage montre la présence du collage sur tous les échantillons, néanmoins le collage est plus prononcé sur les broches revêtues à 24°C et 100°C et occupe de petite surface. Sur les broches revêtues à 200°C et 300°C le collage est plus fin et occupe des surfaces plus

importantes.L'observation MEB révèle la composition chimique des surfaces ou l'Aluminium est dominant avec le chrome du revêtement ainsi que de l'oxygène.

L'observation des surfaces des traces de collage sur les broches obtenues, au microscope Olympus BX51M (Fig63) révèle en effet un collage prononcé sur les broches b et c et peu prononcé sur les broches a et e. On peut conclure au brasage mécanique sur les premières broches et chimique dans le deuxième cas.

6 Conclusion générale et perspectives

Les coûts d'outillage entrent pour une part importante dans le prix de revient des pièces moulées en moule métallique. La maîtrise des durées de vie des outillages, et l'optimisation de leur conception sont donc deux vecteurs fondamentaux de réduction des coûts. Lors de leur exploitation, les outillages métalliques sont endommagés selon plusieurs mécanismes combinés, et notamment, la fatigue thermomécanique et la corrosion par l'alliage (formation de composés Fe-Al-Si dans le cas de la fonderie de l'aluminium) et en particulier le collage et le brasage qui se produisent ensemble. Ces phénomènes sont à l'origine de la diminution de la qualité de production et de la durée de vie des moules, Broches et noyaux avec une augmentation conséquente du coût du procédé.

Pour parier à ce phénomène, les moulistes appliquent différents types de poteyages aux différentes parties de la surface. Mais parfois ce poteyage devient inopérant, il est délavé par les flux d'aluminium liquide, ce qui met localement l'acier à nu et engendre des arrêts improductifs et des rejets de pièces, les traitements de surface permanents ont alors été proposés en remplacement.

Des revêtements monocouches à base de nitrures de métaux de transition, déposés par dépôt physique en phase vapeur (PVD) ont montré un grand avantage en tant que revêtements protecteurs. Cependant, ces revêtements monocouches ne répondent pas à toutes les propriétés pour la protection des outils de la fonderie d'aluminium. Le concept multicouche a réussi dans une large gamme d'applications et est maintenant proposé comme un moyen prometteur d'améliorer les propriétés de résistance à plusieurs sollicitations.

L'objectif premier était de comprendre les mécanismes de dégradation de ces revêtements PVD, de type multicouche tant d'un point de vue physico-chimique que tribologique, afin de définir les règles d'élaboration optimisées, nécessaire à leur industrialisation ultérieure.

Les propriétés physico-chimiques de ces revêtements monocouches sont étudiées. Des tests d'usure ont été réalisés et comparés pour étudier les propriétés tribologiques de ces monocouches. Les observations et caractérisations se concentrent sur leur comportement tribologique, et leurs mécanismes d'usure. L'effet sur les propriétés d'usure a également fait l'objet d'une étude, on peut noter que :

Les investigations microstructurales ont révélé une structure colonnaire et dense.

L'addition d'Al améliore la stoechiométrie du système Cr-N, visible sur les diffractogrammes de DRX où le passage d'une phase de Cr2N amorphe à des structures CrN et AlN cristallisées a été observé montrant l'effet bénéfique de l'addition de l'Al sur les propriétés structurales des films de CrAlN, mais également sur la morphologie des revêtements suite à l'obtention d'une structure colonnaire pour le CrAlN.

Le coefficient de frottement pour les couches de CrN est de 0,65 en dessous de celui de CrAlN qui est de 0,75, ce qui nous donne un volume d'usure des revêtements CrN inférieur à celui de CrAlN.

Les dépôts multicouches Cr/CrN/CrAlN, déposés par PVD sur substrat en acier X38CrMoV5 sous des températures de 100°C, 200°C, 300°C et à température ambiante sont étudiés dans ce chapitre IV. La caractérisation physico-chimiques et le comportement tribologique ainsi que leurs mécanismes d'usure nous mènentà dire que comme pour les monocouches, les revêtements multicouches présentent une structure colonnaire et dense. La structure multicouche des films améliore la résistance à l'usure. En effet, dans les mêmes conditions, nous avons noté que le volume d'usure du film de CrAlN est supérieur à celui de la couche de CrN. Cependant, le volume d'usure des films multicouches Cr/CrN/CrAlN est de 8,3 $10^{-6}mm^3$ beaucoup plus inférieur à celui des deux monocouches CrN et CrAlN. Aussi, nous ne relevons aucune différence du coefficient de frottement ni de différence de volume d'usure relative aux températures de dépôts.

Nous remarquons aussi que les billes d'aluminium utilisées pour le test de frottement ont subi une usure plus importante que celle sur la surface antagoniste du revêtement, Cela peut être lié à la dureté plus élevée des multicouches Cr/CrN/CrAlN, ce qui explique d'ailleurs le transfert et l'adhésion d'aluminium sur la surface du multicouches.

L'analyse des courbes a conduit de constater que la force nécessaire pour démarrer le mouvement d'une broche est la force la plus élevée enregistrée dans le test, puis la force d'éjection diminue jusqu'à l'éjection complète de la broche.

Le collage est présent sur tous les échantillons, il est plus prononcé sur les broches revêtues à 24°C et 100°C et occupe de petite surface. Sur les broches revêtues à 200°C et 300°C le collage est plus fin et occupe des surfaces plus importantes. On peut conclure au brasage mécanique sur les premières broches et chimique dans le deuxième cas.

Cette étude a permis d'appréhender de façon générale les mécanismes de dégradation de l'outillage de fonderie et le collage en particulier. Le revêtement multicouche Cr/CrN/CrAlN est un bon candidat particulièrement intéressant pour son utilisation dans ce domaine. Il serait à ce titre pertinent de compléter nos investigations avec des essais complémentaire notamment le dépôt d'une couche d'oxyde de chrome à la surface du revêtement multicouches qui a montré des résultats intéressant, dans plusieurs travaux, du point de vu usure, il faudrait aussi tester le système multicouches + couche d'oxydes comme protection contre le collage de l'Aluminium liquide.

1. Hairy, P., et al., Fonderie-Fondeur d'aujourd'hui, 2000(193): p. 14-21.
2. Reynoldson, R., *Diecasting tools manufactured from H13 hot work tool steels.* Die Casting and Technology, 1998: p. 39-49.
3. Schwam, D. and J.F. Wallace, *Improvement of die life in Aluminium die casting.* Die Casting Engineer, 1995. **39**: p. 12-16.
4. Young, W., *Why die casting dies fail*, in *Transactions of the 10th International Die Casting Exposition and Congress*1979: St. Louis. p. 159-166.
5. Worbye, J., *New information points the way to longer die casting die life.* Die Casting Engineer, 1985: p. 42-54.
6. Mattavelli, R., *Die casting problems and possible solutions* Die Casting and Technology, March 1998: p. 42-51.
7. Breitler, R., *Recent developments in die steels for pressure die casting*, in *Transactions of the Driving Die Casting into the 21st Century*September-October 1991: Detroit. p. 231-235.
8. Parisien, J., *Contrôle des aciers destinés à la fabrication de moules de fonderie sous pression.* Fonderie - Fondeur d'Aujourd'hui, Novembre 1981: p. 32-35.
9. Dankovich, J.A. and W.H. Oberndorfer, *Effects of heat treatment on aluminium die casting die life* B.D.T. Fonderie Sous Pression, November 1965: p. 45-52.
10. Hémot, Y., *Fonderie Sous Pression : Conception et Réalisation des Outillages*, ed. T.d.I.d.l. Fonderie1999: Editions Technique des Industries de la Fonderie.
11. Siaut, M., *Traitement thermique des Aciers Z38CDV 5 pour moules sous pression d'Alliages légers et optimisation des propriétés d'emploi.* Traitement Thermique, 1988. **217**: p. 21-26.
12. Barralis, J. and G. Maeder, *Précis de Métallurgie: Elaboration, Structures-Propriétés et Normalisation*1997: Sixième edition.
13. Mebarki, N., *Relation Microstructures – Propriétés mécaniques d'aciers martensitiques revenus destinés aux outillages de mise en forme d'alliages légers*, Février 2001, Ecole des Mines de Paris.
14. Delagne, D., *Comportement et tenue en fatigue isotherme d'acier à outils Z38CDV5 autour de la transition fatigue oligocyclique-endurance*, Mars 1998, Ecole des Mines de Paris.
15. Fitremann, J.M., *Ecoulement diphasiques : Lois générale.* Techniques de l'Ingénieur. **Vol. AF5**(ch. A720): p. 2-9.
16. Daffos, C., *Endommagement des outillages de forgeage traités par nitruration : Étude et Modélisation*, Janvier 2004, INSA de Toulouse.
17. Delvaux, A., *Traitements de surface*. Cahier Sectoriel Technologie & Environnement1994, Namur: édition Ministère de la Région Wallonne - D.G.T.R.E.
18. Martínez Baena, M.A. and J.M. Palacios, *Nitruración en sales de moldes para fundición inyectada.*Fundidores, 2004. **120** p. 31-36.
19. Guler, T. and B. Stewart. *Modern aluminium die casting dies hardening and nitriding*. in *2nd High Tech Diecasting conference*. 2004. Brescia.
20. Joshi, V., et al., *Dissolution and soldering behavior of nitrided hot working steel with multilayer LAFAD PVD coatings.* Surface and Coatings Technology, 2001. **146**(147): p. 338-343.
21. Joshi, V., et al., *Investigating ion nitriding for the reduction of dissolution and soldering in die-casting shot sleeves.* Surface and Coatings Technology, 2003. **163**(164): p. 668-673.
22. Dingremont, N., E. Bergmann, and P. Collignon, *Application of duplex coatings for metal injection moulding.* Surface and Coatings Technology, 1995. **72** p. 157-162.
23. Klimek, K.S., et al., *Die-casting and forging tools.* Surface and Coatings Technology, 2003. **174**(175): p. 677-680.
24. Raveh, A., et al., *Boridation of titanium and steels in a low pressure R.F. plasma.* Thin Solid Films, 1983. **108** p. 39-45.
25. Biddulph, R.H., *Boronizing for erosion resistance.* . Thin Solid Films, 1977. **45** p. 341-347.

26. Tsipas, D.N., et al., *Degradation behaviour of boronized carbon and high alloy steels in molten aluminium and zinc*. Materials Letters, 1998. **37**: p. 128-131.
27. Hairy, P. and R. Dussaussois, *Performance comparison of twelve new anti-soldering surface treatments for high pressure die casting.* Fonderie Fondeur d'Aujourd'hui, 2003. **227** p. 30-41.
28. Lou, D.C., et al., *Surface modification of steel and cast iron to improve corrosion resistance in molten aluminium.* .Surface and Coatings Technology, 2006. **200** p. 5282-5288.
29. D'ans, P., *Contribution à la mise au point d'une démarche rationnelle de sélection des traitements de surface, illustrée dans le cas des dispositifs de fonderie de l'aluminium*, 2008/2009, Université Libre de Bruxelle.
30. Grum, J. and J.M. Slabe, *Possibility of introducing laser surfacing into maintenance service of die-casting dies.* . Surface and Coatings Technology, 2004. **180**(181): p. 596-602.
31. Jiang, W. and P. Molian, *Nanocrystalline TiC powder alloying and glazing of H13 steel using a CO laser for improved life of die-casting dies.* Surface and CoatingsTechnology, 2001. **135** p. 139-149.
32. Shah, S.V. and N.B. Dahotre, *Laser surface-engineered vanadium carbide coating for extended die life.* Journal of Materials Processing, Technology, 2002. **124**: p. 105-112.
33. Chen, Z.W., *Formation and progression of die soldering during high pressure die casting.* Materials Science and Engineering A, 2005. **397** p. 356-369.
34. Kawata, K., H. Sugimura, and O. Takai, *Characterization of multilayer films of Ti-Al-O-C-N system prepared by pulsed d.c. plasma-enhanced chemical vapor deposition.* Thin Solid Films, 2001. **390**: p. 64-69.
35. Molinari, A., et al., *Corrosion behaviour of a surface-treated AISI H11 hot work tool steel in molten aluminium alloy.* Surface and Coatings Technology, 2000. **126** p. 31-38.
36. Mitterer, C., et al., *Application of hard coatings in aluminium die casting—soldering, erosion and thermal fatigue behaviour.* Surface and Coatings Technology, 2000. **125** p. 233-239.
37. Mitterer, C., et al., *Optimization of plasma-assisted chemical vapour deposition hard coatings for their application in aluminium die-casting.* Surface and Coatings Technology, 2001: p. 1005-1011.
38. Wang, Y., *A study of PVD coatings and die materials for extended die-casting die life.* Surface and Coatings Technology, 1997. **94-95**: p. 60-63.
39. Negrea, G., H. Vermesan, and V. Rus. *Study of corrosion of chromium nitride and titanium nitride coatings in liquid aluminium*. in *1st International Conference on Heat Treatment and Surface Engineering of Tools and Dies*. 2005. Pula.
40. Pfohl, C., A. Gebauer-Teichmann, and K.-T. Rie, *Application of wear-resistant PACVD coatings in aluminium diecasting: economical and ecological aspects.* Surface and Coatings Technology, 1999. **112** p. 347-350.
41. Heim, D., F. Holler, and C. Mitterer, *Hard coatings produced by PACVD applied to aluminium die casting.* Surface and Coatings Technology, 1999. **116-119**: p. 530-536.
42. Persson, A., S. Hogmark, and J. Bergström, *Thermal fatigue cracking of surface engineered hot work tool steels.* Surface and Coatings Technology, 2005. **191** p. 216-227.
43. Lugscheider, E., et al., *Oxidation characteristics andsurface energy of chromium-based hardcoatings for use in semisolid forming tools.* Surface and Coatings Technology, 2000. **133-134**: p. 540-547.
44. Nastasi, M., et al., *The use of plasma immersion ion processing in the synthesis of protective coatings for Al die casting.* Surface and Coatings Technology, 2001. **136** p. 162-167.
45. Shin, Y.H. and Y. Shimogaki, *Diffusion barrier property of TiN and TiN/Al/TiN films deposited with FMCVD for Cu interconnection in ULSI.* Science and Technology of Advanced Materials, 2004. **5**: p. 399-405.

46. Persson, A., et al., *Influence of deposition temperature and time during PVD coating of CrN on corrosive wear in liquid aluminium.* Surface and Coatings Technology, 2001. **146-147**: p. 42-47.
47. Pellizzari, M., A. Molinari, and G. Straffelini, *Thermal fatigue resistance of plasma duplex-treated tool steel.* Surface and Coatings Technology, 2001. **142-144** p. 1109-1115.
48. Pellizzari, M., M. Zadra, and M. A. *Tribological properties of surface engineered hot work tool steel for aluminium extrusion dies*. in *1st International Conference on Heat Treatment and Surface Engineering of Tools and Dies*. 2005. Pula.
49. Metallwerk Plansee, *Protection of ferrous metal parts against liquid molten aluminum*, 1958, brevet GB 801115.
50. Starling, C.M.D. and J.R.T. Branco, *Thermal fatigue of hot work tool steel with hacoatings.* Thin Solid Films, 1997. **308-309**: p. 436-442.
51. Yasuda, T., et al., *Thermal spraying composite material containing molybdenum boride and a coat formed by thermal spraying*, 2001, brevet US 6238807.
52. Mizuno, H., et al. *Development of durable spray coatings in molten aluminum alloy*. in *The International Thermal Spray Conference (ITSC 2005)*. 2005. Bâle.
53. Mizuno, H., et al. *MoB/CoCr spray coating with higher durability in molten Al and Al-Zn alloys*. in *The Internation Thermal Spray Conference (ITSC 2006)*. 2006. Seattle.
54. Walkowicz, J., et al., *Duplex surface treatment of moulds for pressure casting of aluminium.* Surface and Coatings Technology, 1997. **97** p. 453-464.
55. Lin, C.S., C.S. Ke, and H. Peng, *Corrosion of CrN and CrN/TiN coated heat-resistant steels in molten A356 aluminum alloy.* Surface and Coatings Technology, 2001. **146-147**: p. 168-174.
56. Sokovic, M., P. Panjan, and R. Kirn, *Possibilities of improvement of dies casting tools with duplex treatment.* Journal of Materials Processing Technology, 2004. **157-158**: p. 613-616.
57. Klimek, K.S., et al., *Duplex-PACVD coating of surfaces for die castingtools.*Surface and Coatings Technology, 2007. **201** p. 5628-5632.
58. Vanvuchelen, E., *Les "coatings" rendent le procédé plus fiable.*Industrie, Technique et Management, 2007. **12** p. 116-119.
59. Mizuno, H., et al. *HVOF coatings of MoB/CoCr against erosion by molten Al-Zn alloys*. in *Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions (ITSC 2007)*. 2007. Pékin.
60. Sonada, T., et al. *Surface improvement of die steel with Ti/N compositionally gradient film deposited by reactiveDC sputtering*. in *The High Tech Diecasting conference*. 2002. Vicenza.
61. Sonada, T., et al. *Surface improvement of die steel with Ti/O compositionally gradient film deposited by reactive DC sputtering*. in *The 2nd High Tech Diecasting conference*. 2004. Brescia.
62. Srivastava, A., et al., *A multilayer coating architecture to reduce heat checking of die surfaces.*Surface and Coatings Technology, 2003. **163-164**: p. 631-636.
63. Mathieu, H.J., E. Bergmann, and R. Gras, *Analyse et technologie des surfaces*. Traité des Matériaux. Vol. 4. 2003, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
64. Salas, O., et al., *The development of a surface engineered coating system for aluminum pressure die casting dies: wettability and tribological properties of the "working" layer.* Transactions of the North American Die Casting Association (NADCA), 2002.
65. Lin, J., et al., *Design methodology for optimized die coatings: The case for aluminum pressure die-casting (Invited paper B7-1-1, ICMCTF, presented Monday May 2nd, 2005, San Diego).* Surface and Coatings Technology, 2006. **201** p. 2930-2941.
66. Zhou, M., et al., *New Cr-B coatings by r.f.-plasma assisted magnetron sputtering method.* Thin Solid Films, 1999. **343-344**: p. 234-237.
67. Hultman, L., *Thermal stability of nitride thin films.* Vacuum, 2000. **57** p. 1-30.
68. Mayrhofer, P.H., C. Mitterer, and J. Musil, *Structure-property relationschips in single-and dual-phase nanocrystalline hard coatings.* Surface and Coatings Technology, 2003. **174-175**: p. 725-731.

69. Sue, J.A. and T.P. Chang, *Friction and wear behavior of titanium nitride, zirconium nitride and chromium nitride coatings at elevated temperatures.* Surface and Coatings Technology, 1995. **76-77**: p. 61-69.
70. Andrievski, R.A., et al., *Grain size and recrystallization of TiN, ZrN, NbN, and CrN alloyed and multilayer films.* Thin Solid Films, 1995. **261** p. 83-86.
71. Pradhan, S.K., et al., *Deposition of CrN coatings by PVD methods for mechanical application.* . Surface and Coatings Technology, 2005. **200** p. 141-145.
72. van Essen, P., et al., *Scratch resistance and wear of CrNx coatings.* Surface and Coatings Technology, 2006. **200** p. 3496-3502.
73. Chekour, L., et al., *Growth mechanism for chromium nitride films deposited by magnetron and triode sputtering methods.* Surface and Coatings Technology, 2005. **200** p. 241-244.
74. Ramana, J.V., et al., *Characterisation of zirconium nitride coatings prepared by DC magnetron sputtering.* Materials Letters, 2000. **43** p. 73-76.
75. Pilloud, D., et al., *Reactively sputtered zirconium nitride coatings: structural, mechanical, optical and electrical characteristics.* Surface and Coatings Technology, 2003. **174-175**: p. 338-344.
76. López, G. and M.H. Staia, *High-temperature tribological characterization of zirconium nitride coatings.* Surface and Coatings Technology, 2005. **200** p. 2092-2099.
77. Hu, L., D. Li, and G. Fang, *Influence of N2:(N2 + Ar) flow ratio and substrate temperature on the properties of zirconium nitride films prepared by reactive dc magnetron sputtering.* Applied Surface Science, 2003. **220** p. 367-371.
78. Ürgen, M., et al., *Characterization of molybdenum nitride coatings produced by arc-PVD technique.* Surface and Coatings Technology, 1997. **94-95**: p. 501-506.
79. Benkahoul, M., et al., *Structural and mechanical properties of sputtered cubic and hexagonal NbNx thin films.* Surface and Coatings Technology, 2004. **180-181**: p. 178-183.
80. Knotek, O., et al., *Superstoichiometric PVD carbide coatings.* Materials Science and Engineering A, 1996. **209** p. 394-398.
81. Hauert, R. and J. Patscheider, *From alloying to nanocomposites.* Advanced Engineering Materials, 2000. **2**: p. 247-259.
82. Bemporad, E., et al., *Modelling, production and characterisation of duplex coatings (HVOF and PVD) on Ti–6Al–4V substrate for specific mechanical applications.* Surface and Coatings Technology, 2007. **201** p. 7652- 7662.
83. Cooke, K.E., et al., *Multilayer nitride coatings by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating.* Surface and Coatings Technology, 2003. **162** p. 276-287.
84. Hovsepian, P.E., et al., *TiAlN based nanoscale multilayer coatings designed to adapt their tribological properties at elevated temperatures.* Thin Solid Films, 2005. **485** p. 160-168.
85. Bemporad, E., et al., *Characterization and wear properties of industrially produced nanoscaled CrN/NbN multilayer coating.* Surface and Coatings Technology, 2004. **188-189**: p. 319-330.
86. Veprek, S. and S. Reiprich, *A concept for the design of novel superhard coatings.* Thin Solid Films, 1995. **268** p. 64-71.
87. Männling, H.-D., et al., *Thermal stability of superhard nanocomposite coatings consisting of immiscible nitrides.* Surface and Coatings Technology, 2001. **146-147**: p. 263-267.
88. Zhang, S., et al., *Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review.* Surface and Coatings Technology, 2003. **167** p. 113-119.
89. Lu, Y.H., Y.G. Shen, and K.Y. Li, *Nanostructured two-phase nc-TiN/a-(TiB2, BN) nanocomposite thin films.* . Applied Surface Science, 2006. **30** p. 1631-1638.
90. Veprek, S., et al., *Different approaches to superhard coatings and nanocomposites.* Thin Solid Films, 2005. **476** p. 1-29.
91. Zeman, P., et al., *Structure and properties of hard and superhard Zr–Cu–N nanocomposite coatings.* Materials Science and Engineering A, 2000. **289** p. 189-197.
92. Musil, J. and R. Daniel, *Structure and mechanical properties of magnetron sputtered Zr–Ti–Cu–N films.* Surface and Coatings Technology, 2003. **166** p. 243-253.
93. Leyland, A. and A. Matthews, *Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings.* Surface and Coatings Technology, 2004. **177-178**: p. 317-324.

94. Chang, Y.Y., D.Y. Wang, and W.T. Wu, *Tribological enhancement of CrN coatings by niobium and carbon ion implantation.* Surface and Coatings Technology, 2004. **177-178**: p. 441-446.
95. Makino, Y., et al., *Characterization of Zr–Al–N films synthesized by a magnetron sputtering method.* Surface and Coatings Technology, 2005. **193** p. 219-222.
96. Lin, J., et al., *A study of the oxidation behavior of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analyses.*Surface Coatings Technology, 2008. **202**: p. 3272-3283.
97. Benlatreche, Y., *Contribution à l'amélioration de la durée de vie d'outils carbure pour l'usinage du MDF (Medium Density Fiberboard) par application de dépôts ternaires (CrAlN,CrVN) et modification de l'arête de coupe*, 2011, ENSAM-0014.
98. Zhang, Z.G., et al., *Control of microstructures and properties of dc magnetron sputtering deposited chromium nitrid films.* Vacuum, 2008. **82**: p. 501-509.
99. Conde, A., et al., *Characterisation of corrosion and wear behaviour of nanoscaled e-beam PVD CrN coatings.* Surface and coatings Technology, 2006. **201**: p. 2690-2695.
100. Ching, H.-Y. and F.-H. Lu, *Oxidation behavior of chromium nitride films.* Thin Solid Films, 2006. **515**: p. 2179-2184.
101. Guelfi, M., et al., *Relationship between through-thickness residual stress of CrN-PVD coatings and fatigue nucleation sites.* Surface and Coatings Technology, 2005. **192**: p. 263-268.
102. Hones, P., *Structural and electronic properties of transition metal nitride with emphasis on chromium nitride based thin films*, in *EPFL*2000: Lausanne.
103. Mortet, V., *Croissance et caractérisation de couches minces de nitrure d''aluminium et de nitrure de bore cubique obtenues par pulvérisation triode*, 2001, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis.
104. Barshilia, H.C., et al., *A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings.* Surface and Coatings Technology, 2006. **201** p. 2193-2201.
105. Friedrich, C., et al., *CrxN coatings for tribological application on piston rings.* Surface and Coatings Technology 1997. **97** p. 661-668.
106. Knotek, O., et al., *Properties of chromium nitrides deposited by reactive sputtering.*High Temperatures – High Pressures, 1986. **18** p. 435-442.
107. Pascal, P., et al., *Nouveau traité de chimie minérale*. Vol. Tome XIV. 1959: Masson et compagnie
108. Navinsek, B., P. Panjan, and I. Milosev, *Industrial applications of CrN (PVD) coatings, deposited at high and low temperatures.*Surface and Coatings Technology, 1997. **97** p. 182-191.
109. Nouveau, C., *Etude de revêtements durs (CrxNy) obtenus par méthodes P.V.D. : relation et caractérisations. Application à l'usinage du bois*, 2001, ENSAM: Cluny. p. 61.
110. Spain, E., et al., *Characterisation and applications of Cr–Al–N coatings.* Surface and Coatings Technology, 2005. **200** p. 1507-1513.
111. Aknouche, H., *Etude de l'usure des outils de coupe traités dans le domaine de l'usinage du bois*, 2009, Université m'hamed bougara: Boumerdes.
112. Ding, X.Z., A.L.K. Tan, and X.T. Zeng, *Corrosion resistance of CrAlN and TiAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc.* Thin Solid Films, 2008. **516**: p. 5716-5720.
113. Zhao Ding, X. and X.T. Zeng, *Structural, mechanical and tribological properties of CrAlN coating deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering.* Surface and Coatings Technology, 2005. **200** p. 1372-1376.
114. Scheerer, H., et al., *Effects of the chromium to aluminum content on the tribology in dry machining using (Cr,Al)N coated tools.* Surface and Coatings Technology, 2005. **200** p. 203-207.
115. Chim, Y.C., et al., *Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc.* Thin Solid Films, 2009. **517**: p. 4845-4849.
116. Ichimura, H. and A. Kawana, *High-temperature oxidation of ion-plated TiN and TiAlN films.* Journal of materials Research, 1993. **8**: p. 1093-1100.

117. Wang, B., et al., *Method to evaluate the adhesion behavior of aluminum-based alloyson various materials and coatings for lube-free die casting.* Journal of Materials Processing Technology, 2016. **237** p. 386-393.
118. Djouadi, M.A., et al., *Antiabrasive coatings: application for wood processing* Surface and Coatings Technology, 1999. **116-119**: p. 508-516.
119. Djouadi, M.A., et al., *CrxNy hard coatings deposited withPVD method on tools for wood machining.* Surface and Coatings Technology, 2000. **133-134**: p. 478-483.
120. Nouveau, C., et al., *Influence of carbide substrates on tribological properties of chromium and chromium nitride coatings: Application to wood machining.* Wear 2005. **258** (1-4): p. 157-165.
121. Labidi, C., et al., *Surface treatments of tools used in industrial wood machining.*Surface and Coatings Technology, 2005. **200** (1-4): p. 118-122.
122. Tlili, B., *Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron: Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés*, 2010, ENSAM.
123. Drude, P., *Annal Der Physik* Vol. 36. 1889.
124. Grove, W.R., *On the Electro-Chemical Polarity of Gases.* Phil. Trans. R. Soc. Lond., 1852. **142**: p. 87-101.
125. Wright, A.W., *A J. Sci. Arts.* 1877. **13**: p. 49-55.
126. Mattox, D.M., et al., *Technical note: Design and performance of a movable post-cathode magnetron sputtering system for making PBFA II accelerator ion sources.* Surface and Coatings Technology, 1987. **33**: p. 425-432.
127. Davidse, P.D., J.S. Logan, and F.S. Maddocks, *U.S. Patent* 1973, #3, 755: U.S.
128. Hohenstein, J., Journal of Vaccum Science and Technology, 1968. **5** (2): p. 65.
129. Campbell, D.S., L. Maissel, and R. Glang, *The deposition of Thin films By Chemical Methods in Handbook of Thin Film Technology*1977: Mc Graw-Hill.
130. Schiller, S., O. Heisig, and K. Goedick. *no.1545*. in *Proceedings 7th Int'l Vacuum Congress* 1977. Vienna, Austria.
131. Rohde, S.L., *Sputter Deposition*. Vol. 5. 1994: ASM Handbook.
132. Hugh, O., *Chemical Vapor Deposition*. Vol. 5 1994: ASM Handbook for Surface Engineering.
133. Hutchinson, I.H., *Principles of plasma diagnostics*1987: Cambridge University Press.
134. Chen, F., *Introduction to plasma physic and controlled fusion*. Vol. 1 - Plasma Physics 1984: Plenum Press.
135. Bunshah, R.F., *Handbook of deposition technologies for films and coatings, ISBN 0-8155-1337-2*, ed. S. Edition1994: Publications NOYES.
136. De Lodyguine, *Illuminant for incandescenct lamps*, 1893: US patent
137. Choy, K.L., *Chemical Vapor Deposition of coatings.* Progress in Materials Sciences, 2003. **48** p. 157-170.
138. Schaffer, P.S., *Vapor phase growth of alpha-alumina single crystal.* J. Am. Ceram. Soc., 1965. **48** p. 508-511.
139. Lux, B., et al., *Preparation of alumina coating by chemical vapor deposition.* Thin solid films, 1986. **138** p. 49-64.
140. Müller, J., et al., *Chemical Vapor deposition of smooth α-Al2O3 films on nickel base superalloys as diffusion barriers.* Surface and Coatings Technology, 1999. **120-121**: p. 16-21.
141. Larsson, A. and S. Ruppi, *Microstructure and properties of CVD gamma-alumina coating.* International Journal of Refractory Metals & hard materials, 2001. **19** p. 515-522.
142. Silvestri, V.L., C.M. Osburn, and D.W. Ormond, *Properties of Al2O3 films deposited from AlCl3, CO2 and H2 system.* Journal of Electrochemical Socity, 1978. **125** p. 902-910.
143. Ruppi, S. and M. Halvarsson, *TEM investigation of wear mechanisms during metal machining.* Thin solid films, 1999. **353** p. 182-188.
144. Karches, M., C. Bayer, and P. Rudolph von Rohr, *A circulating fluidides bed for plasma enhanced chemical vapor deposition on powders at low temperatures.* Surface and Coatings Technology, 1999. **116-119**: p. 879-885.

145. Gonzales, P., et al., *Photo induced chemical vapor deposition of silicon oxide thin films.* Thin solid films, 1992. **218** (170-181).
146. Shanov, V., C. Popov, and B. Ivanov, *LCVD of aluminum stripes obtained by pyrolysis of TMAA and TMA.* J. phys., 1993. **IV 3** p. 255-260.
147. Caballero, A., et al., *Preparation of Al2O3 thin films by ion-beam-induced CVD : structural effects of the bombardment with accelerated ions.* Surface and Coatings Technology, 1996. **80** p. 23-26.
148. Duty, C., D. Jean, and W. Lackey, *Laser chemical vapour deposition: Materials, modelling, and process control.* International Materials Reviews, 2001. **46**: p. 271-287.
149. Bondi, S., et al., *Laser assisted chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes and their characterization.* Carbon, 2006. **44**: p. 1393-1403.
150. Knoll, R.W. and J.A. Theil, *Effects of process parameters on PECVD silicon oxide and aluminum oxide barrier films* Society of vacuum coaters, 1995. **505** p. 425-431.
151. Lin, C.H., H.L. Wang, and M.H. Hon, *The effect of residual stress on the adhesion of PECVD-coated aluminum oxide film on glass.* Thin solid films, 1996. **283** p. 171-174.
152. Kang, C.J., J.S. Chun, and W.J. Lee, *Properties of aluminum oxide fims prepared by plasma enhanced metal-organic chemical vapour deposition.* Thin solid films, 1990. **189** p. 161-173.
153. Kang, C.J., Y. Kim, and Y.C. Kim, *Etching properties of aluminum oxide film prepared by plasma enhenced metal-organic chemical vapor deposition.* High performance ceramic films and coatings, 1991: p. 391-398.
154. Yong-Chun, K., J.S. Chun, and W.J. Lee, *Characterization of trimethylaluminum-N2O-He glow discharge in plasma-enhanced chemical vapor deposition of aluminium oxide films.*Thin solid films, 1995. **258** p. 67-74.
155. Fontaine, J., *Elaboration, caractérisation et tribologie de couches minces DLC pour la lubrification des mécanismes spatiaux*, 2000, Ecole Centrale de Lyon: Lyon.
156. Matox, D.M., *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Second Edition2010: Elsevier inc.
157. Matox, D.M., *The foundations of vacuum film technology*2003: William Andrew publishing.
158. Seshan, K., *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques* second edition2002: William Andrew publishing.
159. Pawlowski, L., *Dépôts physiques : Techniques, microstructure et propriétés*. Vol. ISBN 2-88074-529-2. 2003, Lausanne: Presses polytechniques et Universitaires Romandes.
160. Billard, A. and F. Perry, *Pulvérisation cathodique magnétron (M 1654)*2006: Techniques de l'ingénieur.
161. Mattox, D., *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*1998, Noyes, Westwood, New Jersey, U.S.A.
162. Hollek, V.S.H. and V. Schier, *Multilayer PVD coatings for wear protection.* Surface and Coating Technology, 1995. **76-77**: p. 328-336.
163. Movchan, B.A. and A.V. Demchishin, Fiz. Metal. Metalloved, 1969. **28** p. 653.
164. Thornton, J.A., *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings.* Journal of Vacuum Science and Technology 1974. **11** p. 666.
165. Thornton, J.A., *High rate thick film growth.*Ann. Rev. Mater. Sci, 1977. **7**: p. 239-260.
166. Capdeville, S., *Couches minces de ferrites spinelles à propriétés semi-conductrices destinées à la réalisation de micro bolomètres*, 2005, Université Toulouse IIIPAUL SABATIER UFR P.C.A. p. 51.
167. Peng, J., *Détermination des Contraintes Résiduelles dans Revêtements par Diffraction des Rayons X en Faible Incidence*, 2006, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers ENSAM.
168. Bragg, W.H. The universe of light 1934, Macmillan, New York.
169. Doehne, E. and D.C. Stulik, *Application of the environmental scanning electron microscope to conservation science.* Scanning Microsc, 1990. **4**: p. 275-286.
170. Smith, J.A., *Scanning electron microscopy.* Phys. Educ. , 1982. **17**: p. 111-114.

171. Lagadrillère, D., Appercu methodique "*Méthodes d'analyse par spectrométrie"*.LaBoMaP Cluny, 2011,
172. Faerber, J. *Microscopie électronique à balayage, microanalyse X par sonde électronique*. 2004; Available from: http://www-ipcms.u-strasbg.fr/IMG/pdf/microanalyseX-08.pdf.
173. Maurice, F., L. Meny, and R. Tixier, *Microanalyse et Microscopie Electronique à Balayage, ISBN 2-902731-03-5*1978, d'Orsay-Paris: Les Éditions de Physique
174. Goldstein, J., et al., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*1992, Verlag: Springer.
175. Fliti, R., *Caractérisation en usure de revêtements par tribométrie haute température pour des applications mécaniques*, 2012.
176. Ohring, M., *Materials Science of Thin Films, ISBN-13: 978-0-12-524975-1*2001: Academic Press.
177. Chaudhari, P., *Grain Growth and Stress Relief in Thin Films.* Journal of Vacuum Science and Technology, 1972. **9**: p. 520-522.
178. Grzesik, W., *Advanced machining processes of metallic materials: theory, modelling and applications, ISBN-13: 978-0-08-044534-2*2008: Elsevier Science.
179. Mézin, A., *Coating internal stress measurement through the curvature method: A geometry-based criterion delimiting the relevance of Stoney's formula.* Surface and Coatings Technology, 2006. **200**: p. 5259-5267.
180. Sharma, S.K. and D.Y. Kim, *Abnormal residual stress in nanostructured Al thin films grown on Ti/glass substrates.* Current Applied Physics, 2013. **13**(9): p. 1874-1879.
181. Itakura, A.N., et al., *Surface stress in thin oxide layer made by plasma oxidation with applying positive bias.* Appllied Surface Science, 2000. **159-160**: p. 62-66.
182. Withers, P. and H.K.D.H. Bhadeshia, *Residual stress. Part 1: measurement techniques.* Mater. Sci. Technol., 2001. **17** p. 355-365.
183. Spaepen, F., *Interface and stresses in thin films.* Acta mater., 2000. **48** p. 31-42.
184. Blech, I. and U. Cohen, *Effects of humidity on stress in thin silicon dioxide films.* J. Appl. Phys., 1982. **53**: p. 4202-4207.
185. Nielsen, O.H., *EMIS*. Data reviews series. Vol. n°4. 1988 London: INSPEC. 14-19.
186. Ardigo, M.R., M. Ahmed, and A. Besnard, *Stoney formula: Investigation of curvature measurements by optical profilometer.* Adv. Mater. Res., 2014. **996** p. 361-366.
187. Necas, D. and P. Klapetek, *Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis.*Cent. Eur. J. Phys., 2012. **10**(1): p. 181-188.
188. François, D., *Essais mécaniques des métaux : Essais de dureté, M123*: Techniques de l'ingénieur.
189. Holmberg, K., H. Ronkainen, and A. Mathews, *Tribology of thin coating.*Ceramics International, 2000. **26**: p. 787-795.
190. Kapsa, P. and M. Cartier, *Usure des contacts mécaniques*2001: Technique de l'ingénieur.
191. Archard, J.F., *Contact and rubbing of flat surfaces.* Journal of Applied Physics, 1953. **24**: p. 981-988.
192. Labidi, C., *Amélioration de la durée de service d'outils d'usinage du bois par traitements de surface et préparation de l'arête de coupe*, in *Arts et Métiers* 2006: ParisTech de Cluny.
193. Aouadi, K., *Développement d'une nouvelle génération de revêtements ultra durs. Etude de leur comportement tribologique et anticorrosif*, in *Arts et Métier*2017: ParisTech de Cluny
194. Mahieu, S., et al., *Biaxial alignment in sputter deposited thin films.* Thin Solid Films, 2006. **515** p. 1229-1249.
195. Rickerby, D.S., A.M. Jones, and B.A. Bellamy, *X-ray diffraction studies of physically vapour-deposited coatings.*Surface and Coatings Technology, 1989. **37** p. 111-137.
196. Rahil, I., *Élaboration et caractérisation de revêtements à base de nitrure de Chrome, carbonitrure et carbure de Titane élaborés par pulvérisation magnétron*, in *CER ENSAM* 2013: Cluny, France.
197. Pelleg, J., et al., *Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates.* Thin Solid Films, 1991. **197**(1): p. 117-128.
198. Wang, S.G., E.K. Tian, and C.W. Lung, *Surface energy of arbitrary crystal plane of bcc and fcc metals.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2000. **61**: p. 1295-1300.

199. Ding, X.-Z. and X.T. Zeng, *Structural, mechanical and tribological properties of CrAlN coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering.*Surface and Coatings Technology, 2005. **200**: p. 1372-1376.
200. Siad, A., *Etude numérique et expérimentale de la croissance de couches minces déposées par pulvérisation réactive*, in *Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers*2016, Thèse de doctorat n° 2016-ENAM-0024: Campus de Cluny.
201. Lin, J., et al., *Effect of asynchronous pulsing parameters on the structure and properties of CrAlN films deposited by pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS).* Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(8): p. 1418-1436.
202. Sánchez-López, J.C., et al., *Tribological behaviour at high temperature of hard CrAlN coatings doped with Y or Zr.* Thin Solid Films, 2014. **550**: p. 413-420.
203. Milošev, I., H.H. Strehblow, and B. Navinšek, *XPS in the study of high-temperature oxidation of CrN and TiN hard coatings.* Surface and Coatings Technology, 1995. **74-75**: p. 897-902.
204. Wang, L., et al., *Fabrication of CrAlN nanocomposite films with high hardness and excellent anti-wear performance for gear application.* Surface and Coatings Technology, 2010. **204** p. 3517-3524.
205. Kim, G. and S. Lee, *Microstructure and mechanical properties of AlCrN films deposited by CFUBMS.* Surface and Coatings Technology, 2006. **201**: p. 4361-4366.
206. Reiter, A.E., et al., *Investigation of the properties of Al1−xCrxN coatings prepared by cathodic arc evaporation.* Surface and Coatings Technology, 2005. **200** p. 2114-2122.
207. Lin, J., et al., *Microstructure, mechanical and tribological properties of Cr1−xAlxN films deposited by pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS).* Surface and Coatings Technology, 2006. **201**(7): p. 4329-4334.
208. Barshilia, H., et al., *Growth and characterization of TiAlN/CrAlN superlattices prepared by reactive direct current magnetron sputtering.* JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A, 2009. **27**: p. 29-36.
209. Yang, Q. and L.R. Zhao, *Dry sliding wear of magnetron sputtered TiN/CrN superlattice coatings.*Surface and Coatings Technology, 2003. **173**(1): p. 58-66.
210. Zairi, A., *Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : Propriétés mécaniques et tribologiques* in *Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers* 2013, ESSTT de Tunis: Campus de Cluny.
211. Kok, Y.N., et al., *Influence of the bias voltage on the structure and the tribological performance of nanoscale multilayer C/Cr PVD coatings.* Thin Solid Films, 2005. **475**(1): p. 219-226.
212. Romero, J., et al., *CrAlN coatings deposited by cathodic arc evaporation at different substrate bias.* Thin Solid Films, 2006. **515**(1): p. 113-117.
213. Hua, M., et al., *Tribological Behaviors of Patterned PVD TiN Spot Coating on M2 Steel with different bias voltage.* Surface and Coating Technology, 2006. **200**: p. 3612-3625.
214. Shew, B.-Y. and J.-L. Huang, *The effects of nitrogen flow on reactively sputtered Ti□Al□N films.*Surface and Coatings Technology, 1995. **71**(1): p. 30-36.
215. Schmitt, T., *Mécanismes de dégradation de revêtements base CrN élaborés par arc-PVD : intérêt d'une nano-architecture*, 2010, Ecole Centrale de Lyon: Lyon.
216. Barshilia, H.C., et al., *Nanolayered multilayer coatings of CrN/CrAlN prepared by reactive DC magnetron sputtering.* Applied Surface Science, 2007. **253**(11): p. 5076-5083.
217. Okumiya, M. and M. Griepentrog, *Mechanical properties and tribological behavior of TiN–CrAlN and CrN–CrAlN multilayer coatings.* Surface and Coatings Technology, 1999. **112**(1): p. 123-128.
218. Wiecinski, P., et al., *Microstructure and properties of metal/ceramic and ceramic/ceramic multilayer coatings on titanium alloy Ti6Al4V.* Surface and Coatings Technology, 2017. **309**: p. 709-718.
219. Kim, Y.J., T.J. Byun, and J.G. Han, *Bilayer period dependence of CrN/CrAlN nanoscale multilayer thin films.* Superlattices and Microstructures, 2009. **45**(2): p. 73-79.

220. Yousaf, M.I., et al., *Effect of bilayer period on structural and mechanical properties of nanocomposite TiAlN/MoN multilayer films synthesized by cathodic arc ion-plating.* Surface and Coatings Technology, 2015. **282**: p. 94-102.
221. Bhadeshia, H.K.D.H., *Developments in Martensitic and Bainitic Steels: Role of The Shape Deformation.* Materials Science and Engineering A, 2004. **A378**: p. 34-39.
222. Beliardouh, N.E., et al., *Tribological and electrochemical performances of Cr/CrN and Cr/CrN/CrAlN multilayer coatings deposited by RF magnetron sputtering.* Tribology International, 2015. **82**: p. 443-452.
223. Alemon, B., et al., *Tribocorrosion behavior and ions release of CoCrMo alloy coated with a TiAlVCN/CNx multilayer in simulated body fluid plus bovine serum albumin.* Tribology International, 2015. **81**: p. 159-168.
224. Almer, J., M. Odén, and G. Håkansson, *Microstructure, stress and mechanical properties of arc-evaporated Cr–C–N coatings.* Thin Solid Films, 2001. **385**(1): p. 190-197.
225. Tlili, B., et al., *Investigation of the Effect of Residual Stress Gradient on the Wear Behavior of PVD Thin Films.* Journal of Materials Engineering and Performance, 2018. **27**: p. 1-14.
226. Foseco International, *The Foseco's Foundryman's handbook*1994, Londres: Buttherworths-Heinemann.
227. Ugues, D., et al., *Heat treatments and innovative surface treatments for high performing dies*, ed. A.I.d. metallurgia.2004, Brescia: Proceedings 2nd High Tech Diecasting conference.
228. Mouradoff, L., *Interaction des céramiques non oxydes (Si3N4, SiC, AlN) l'aluminium liquide*, 1994, Université de Limoges: Limoges.
229. Cahier Sectoriel, *La Fonderie*1997, Namur: éd. Région Wallonne (DGTRE),.
230. Medjedoub, F., G. Dour, and F. Rézai-Aria, *Damage to die casting dies through crazing by thermal fatigue: origins, mechanisms and approaches.* Fonderie Fondeur d'Aujourd'hui, 2005. **244** p. 22-36.
231. König, W., L. Roznoki, and H.J. Herfurth, *Laser surface treatment of diecasting tools*. Conference n°19: Proceedings of the 14th International Pressure Diecas.
232. Broucaret, S., A. Michrafy, and G. Dour, *Heat transfer and thermo-mechanical stresses in a gravity casting die - Influence of process parameters.* Journal of Materials Processing Technology, 2001. **110** p. 211-217.
233. Tomasevic, D., Y. Longa, and A. Da Silva, *Thermal characterization of die coatings in gravity chill casting (2nd stage).*Fonderie Fondeur d'Aujourd'hui, 2005. **245** p. 21-30.
234. Rezai-Aria, F., *Sollicitations thermomécaniques des outillages de forge à chaud.* Bulletin du Cercle d'Etudes des Metaux, 2002: p. 38-40.
235. Makhlouf, M. and D. Apelian, *Casting Characteristics of Aluminium Die Casting Alloys*, 2002, Worcester Polytechnic Institute.
236. Chen, Z.W., *Formation and progression of die soldering during high pressure die casting.* Materials Science & Engineering A, 2005. **397**(1-2): p. 356-369.
237. Zhu, Y., et al., *Evaluation of soldering, washout and thermal fatigue resistance of advanced metal materials for aluminum die-casting dies.* Materials Science and Engineering: A, 2004. **379**: p. 420-431.
238. Norstrom, L., B. Klarenfjord, and M. Svensson. *General Aspects on "Washout" Mechanisms in Aluminium Die Casting Dies*. in *Transactions of the 17th International Die Casting Congress*. October 1993. Cleveland.
239. Joshi, V., A. Srivastava, and R. Shivpuri, *Intermetallic formation and its relation to interface mass loss and tribology in die casting dies.* Wear, 2004. **256**(11-12): p. 1232-1235.
240. Apelian, S. *Die soldering - A metallurgical analysis of the molten aluminium/die interface reactions*. in *Transactions of the North American Association (NADCA) congress and Exposition*. 1997.
241. Richards, R.W., et al., *Metallurgy of continuous hot dip aluminizing.* International Materials Reviews, 1994. **39**(5): p. 191-212.

242. Han, Q. and S. Viswanathan, *Analysis of the mechanism of die soldering in aluminum die casting.* Metallurgical and Materials Transactions A, 2003. **34**: p. 139-146.
243. Zhu, H., J. Guo, and J. Jia, *Experimental study and theoretical analysis on die soldering in aluminum die casting.* Journal of Materials Processing Tech., 2002. **123**(2): p. 229-235.
244. Shankar, S. and D. Apelian, *Die soldering: Mechanism of the interface reaction between molten aluminum alloy and tool steel.* Metallurgical and Materials Transactions B, 2002. **33**(3): p. 465-476.
245. Salas, O., et al., *Tribological behavior of candidate coatings for Al die casting dies.* Surface and Coatings Technology, 2003. **172** p. 117-127.
246. Tentardini, E.K., et al., *Soldering mechanisms in materials and coatings for aluminum die casting.* Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(16): p. 3764-3771.
247. Mayrhofera, P.H., H. Willmannb, and A.E. Reiterc, *Structure and phase evolution of Cr–Al–N coatings during annealing.* Surface and Coatings Technology, 2008. **202**(20): p. 4935-4938
248. Buchinger, J., et al., *Fracture properties of thin film TiN at elevated temperatures.* Materials & design, 2020. **194**: p. 108885.
249. Bobzin, K., et al., *CrN/AlN and CrN/AlN/Al2O3 coatings deposited by pulsed cathodic arc for aluminum die casting applications.* Surface and Coatings Technology, 2015. **284**: p. 222-229.
250. Qi, J.L., et al., *Amorphous AlN nanolayer thickness dependent toughness, thermal stability and oxidation resistance in TaN/AlN nanomultilayer films.* Surface and Coatings Technology, 2021. **405**: p. 126724.
251. Bobzin, K., et al., *Plastic deformation behavior of nanostructured CrN/AlN multilayer coatings deposited by hybrid dcMS/HPPMS.* Surface and Coatings Technology, 2017. **332**: p. 253-261.
252. Bobzin, K., et al., *Analysis of CrN/AlN/Al2O3 and two industrially used coatings deposited on die casting cores after application in an aluminum die casting machine.* Surface and Coatings Technology, 2016. **308**: p. 374-382.
253. Hahn, R., et al., *Superlattice effect for enhanced fracture toughness of hard coatings.* Scripta Materialia, 2016. **124**: p. 67-70.
254. Terek, P., et al., *Effects of die core treatments and surface finishes on the sticking and galling tendency of Al–Si alloy casting during ejection.* Wear, 2016. **356-357**: p. 122-134.
255. Terek, P., et al., *Ejection Performance of Coated Core Pins Intended for Application on High Pressure Die Casting Tools for Aluminium Alloys Processing.*Tribology in Industry, 2017. **39**: p. 334-339.
256. D'Ans, P., et al., *Mise au point d'un dépôt de (Cr,Al)N par pulvérisation cathodique en vue d'applications en fonderie de l'aluminium.* Matériaux, 2006 p. 13-17.

Publications internationale

- ***Mohammed Said Bouamerene,*** *Corinne Nouveau, Hamid Aknouche, Abdelatif Zerizer, Taous Doria Atmani, Mohand Oulhadj Challali. A Study of Cr/CrN and Cr/CrN/CrAlN Multilayer Coatings for Permanent Mold Castings of Aluminum Alloys: Wear and Soldering Tendency, Journal of Materials and Engineering Structures 8 (2021) 83–94.*

- *Atmani T.D., Gaceb M., Aknouche H., Nouveau C.,* ***Bouamerene M.S.*** *Parametric study of the mechanical properties of nanocrystalline TiN/CrN multilayer coatings with a special focus on the effect of coating thickness and substrate roughness. Surfaces and InterfacesVolume 23, April 2021, 101001, https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101001*

- *Aknouche H., Kennouche S., Bouarab F.Z.,* ***BouamereneM.S.****, Zerizer A., Safi B. Wear of Special Treated Tools During MDF Peeling, International Journal of New Technology and Research (IJNTR) ISSN:2454-4116, Volume-3, Issue-10, October 2017 Pages 32-36. www.ijntr.org.*

Communications internationales

- *Athmani Doria, Gaceb Mohamed, Aknouche Hamid, Nouveau Corine,* ***Bouamerene Mohamed*** *Said. Study nanocristalline TiN/CrN multilayer coatings obtained by the reactive magnetron sputtering technique. The 8th International Symposium on hydrocarbons and chimistry Boumerdes 2019.*

- *Lamia Radjehi, Linda Aissani,* ***M.S. Bouamerene****, Mamoun Fellah. Oxides films deposited by DC magnetron reactive sputtering. 2nd international workshop on magnetic materials and nanomaterials, Oct 2018, Boumerdès, Algeria. ⟨hal-02486055⟩*

- *Linda Aissani, Mamoun Fellah, Lamia Radjehi,* ***M.S. Bouamerene****, Corinne Nouveau. Structural and mechanical properties of the annealed vanadium nitrides thin films. 2nd international workshop on magnetic materials and nanomaterials, Oct 2018, Boumerdès, Algeria. ⟨hal-02486051⟩*

- *Structure et propriétés mécanique, tribologique des films Cr-Al-N. H.Aknouche, W. Banouh, H. Boulahia, F.Z Bouarab, A. Zerizer,* ***M .S Bouamerene.****CIMDD.2015* ***Boumerdes 9-10 Novembre 2015.***

- ***M. Bouamerene,****H. Aknouche,A. Zerizer, D. Athmani, w.Banouh « apport des couches minces en tribologie* ***».*** *Page 92. Acte du 2nd International Symposium on Materials and Sustainable Development, CIMDD 2015, ISBN 978-9931-9090-6-2, Université de Boumerdès, du 9 et 10 Novemdre 2015.*

- *A. Zerizer, C. Nouveau,* ***F.Z Bouarab,*** *W.banouh,* ***M .S Bouamrene****. Apport des couches minces dures pour outils de coupe, CMEEE 2015. Du 16-19 Novembre 2015 Marrakech.*

- *H. Aknouche, C. Nouveau , **M. Bouamerene**, A. Zerizer, S. Kennouche .R. Marchal « Etude de l'usure des outils de coupe traités en déroulage du MDF » ACMA 2014 , Marrakech, Maroc www.acma2014.uiz.ac.ma.*

Communications nationales

- ***Bouamerene Mohamed said** , Aknouche Hamid, Aissani Linda, Nouveau Corinne « Etude structurale et tribologique des revêtements multicouches Cr/CrN et Cr/CrN/CrAlN déposés par pulvérisation magnétron réactive DC». Conférence Nationale sur la chimie des matériaux Boumerdes.2019.*

- *Structural and mechanical properties of annealed Cr/CrN films, Aissani Linda, Faisa Salhi, Nouveau Corinne, **Bouamerene Mohamed said** Conférence Nationale sur la chimie des matériaux Boumerdes2019.*

- *Caractérisation des carbures de chrome déposés par pulvérisation magnétron cathodique, Rahmouni Khaoula, Aissani Linda, **Bouamerene Mohamed said,** Nouveau Corinne, Conférence Nationale sur la chimie des matériaux Boumerdes2019.*

- *H. Aknouche**,** A. Zerizer, S. Kennouche, **M.S. Bouamerene**, H. Boulahia, «Test d'usure des outils de coupe traités dans le déroulage du MDF**».** Conférence National de mécanique et d'industrie C.N.M.I 2014, du 09 – 10 Décembre 2014, Mostaganem. Algérie. http://cnmi2014.olympe.in*

- ***M.S Bouamerene,** H. Aknouche,A. Zerizer, D. Athmani, C. Nouveau, « Etude prospective et perspectives de l'apport des couches minces en tribologie **».** Page 109. Actes du Séminaire National sur les Matériaux, Procédés et Environnement, SNMPE'2014, ISBN 978-9931-9090-2-6, Université de Boumerdès, 11 et 12 Mai 2014, 258 pageshttp://www.urmpe.dz/valorisation-scientifique/livres.html*