

Résumé

L'objectif de ce travail est de développer un traitement d'implantation par immersion plasma des ions d'azote suivi par un dépôt d'une couche mince de carbure de titane déposée par pulvérisation cathodique magnétron. Ceci dans le but d'améliorer le comportement de l'acier XC38, plus précisément les propriétés mécaniques (dureté) ainsi que les propriétés électrochimiques.

L'acier XC38 subira deux traitements : implantation des atomes d'azote dans un réacteur plasma d'excitation inductive, suivra ensuite une pulvérisation magnétron d'une cible de carbure de titane dans un réacteur plasma RF (13.56Mhz) à basse pression.

Diverses caractérisations ont été utilisées pour nous permettre de mieux comprendre l'effet des paramètres expérimentaux sur les propriétés visées à savoir une meilleure dureté. Les différentes caractérisations utilisées sont : La diffraction à Rayon X, la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage ont été utilisées pour identifier et caractériser les phases obtenues. La microdureté a été utilisée pour évaluer la dureté des échantillons à chaque étape de traitement. Une étude électrochimique a été menée pour nous permettre de connaître le comportement anticorrosion de nos échantillons dans un bain de NaCl.

Mots clés : Implantation Ionique – Plasma - Pulvérisation Magnétron- acier au carbone- Carbure de Titane- Dureté.

Abstract

The aim of this work is to develop a treatment by implantation of nitrogen followed by the deposition of a thin film of titanium carbide deposited by magnetron sputtering. This in order to improve the behavior of the substrate steel XC38, specifically the mechanical properties (hardness) and electrochemical properties.

Two treatment of XC38 steel have done : implantation of nitrogen in reactor plasma which excited inductively, then follow the deposition of TiC by magnetron sputtering from a target of titanium carbide in a RF plasma reactor (13.56Mhz) at low pressure. Various characterizations were used to enable us to better understand the effect of experimental parameters affecting the properties through improved hardness.

Different characterizations used are: X-ray diffraction, optical microscopy and scanning electron microscopy were used to identify and characterize the obtained phases. Microhardness was used to assess the hardness of the samples at each processing step. An electrochemical study was carried out to allow us to know the corrosion behavior of samples in a bath of NaCl.

Keywords: Ion implantation - Plasma - Sputtering magnetron- Carbon steel- Titanium Carbide - Hardness.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : implantation ionique en immersion plasma	
I. Principe de la Nituration.....	1
I.1. La nituration en bain de sel.....	3
I.2. La nituration gazeuse.....	3
I.3. La nituration ionique.....	4
I.4. nituration par implantation ionique en immersion plasma	5
I.5. Mécanismes de formation des couches nitrurées.....	6
I.6. Structure et microstructure des aciers nitrurés	8
I .7. Domaines d’application pour l’implantation ionique.....	8
I.7.1. Avantages des traitements de surfaces par procédé PIII.....	8
I .7.2. Applications de procédé PIII.....	9
I.8. Comportement mécanique des aciers nitrurés	9
I .8.1. Dureté.....	10
I.9.1. Définition des plasmas.....	11
I.9.2. Différentes types des plasmas.....	13
I.9.2.1. Les plasmas chauds	13
I.9.2.2. Les plasmas froids.....	13
Chapitre II : dépôt des couches minces	
II.1. Couches minces.....	15
II.1.1 Définition d’une couche mince.....	15
II.1.2. Etapes de formation et croissance d’une couche mince.....	16
II.2. Techniques de dépôt des couches minces.....	16

II.2.1. Dépôts physiques en phase vapeur (PVD).....	17
II.3. La pulvérisation cathodique.....	19
II.3.1. Historique.....	19
II.3.2. Description générale.....	19
- Procédé diode	
- La pulvérisation Magnétron	
II.4. Applications des couches minces.....	22
II.4.1 Composants électroniques.....	22
II.4.1.1. Dispositifs techniques.....	22
II.4.1.2. Interconnexion.....	22
II.4.2. Optique.....	22
II.4.2.1 Couches réfléchissantes.....	23
II.4.3. Couches de protection.....	23
II.4.3.1 Couches anticorrosives.....	23
II.4.3.2. Surfaces dures.....	23
II.4.3.3. Surfaces de frottement.....	23
II.4.4. Décoration.....	24

Chapitre III : Matériels et méthodes

III.1. Traitement préliminaire.....	25
III.2. Implantation ionique.....	26
III.3. Dispositif expérimental.....	26
III.3.1. un réacteur de grand volume.....	26
III.3.2 systèmes de pompage (primaire et secondaire).....	29
-La pompe primaire	
- La pompe secondaire	
III.3.3. une alimentation haute tension H.T.....	29
III.3.4. une génératrice radio fréquence R.F.....	29
III.4. Dépôt de couche mince de TiC par pulvérisation cathodique magnétron...29	
III.4.1. condition du traitement.....	29

III.5. Dispositif expérimental.....	30
III.5.1 Enceinte à décharge.....	31
III.5.2. Groupe de pompage.....	32
III.5.3. Le générateur de puissance.....	32
III.6. Descriptions des techniques de caractérisation.....	33
III.6.1. Test de microdureté.....	33
III.6.2. Microscopie optique.....	34
III.6.3. diffraction de rayons X (DRX).....	35
III.6.4.Caractérisation par microscope électronique à balayage.....	37
III.6.5.Test de corrosion.....	39
III.6.6.Mode opératoire.....	40
III.6.6.1.Elaboration de l'électrode de travail.....	40
III.6.6.2.Mesure du potentiel libre (E_L).....	41
III.6.6.3.Conditions de la polarisation.....	41

Chapitre IV : résultats et discussions

IV. résultats et discussions.....	42
IV.1.Implantation ionique.....	42
IV.1.1.observation microscopique.....	42
IV.1.2.Etude de l'épaisseur de la couche de diffusion.....	43
IV.1.3. Evolution de la couche de diffusion en fonction des paramètres de la décharge.....	44
IV.1.3.1.Effet de la puissance.....	44
IV.1.3.2 Effet de la pression.....	45
IV.1.4. Mesure de la température.....	46

IV.1.4.1. Evolution de la température au cours de traitement.....	46
IV.1.4.2. évolution de la température en fonction de puissance.....	46
IV.1.4.3. évolution de la température en fonction de pression.....	47
IV1.5. mesure de la microdureté.....	48
IV.1.5.1. En fonction de la pression.....	49
IV.1.5.2. En fonction de la puissance.....	49
IV1.6. Profil De Microdureté.....	50
IV.1.7. Spectres de diffraction des rayons X (DRX).....	55
IV.2. Résultats pour le dépôt des couches minces par pulvérisation.....	55
IV.2.1. observation microscopique.....	55
IV.2.2. mesure de la microdureté.....	56
IV.2.3 Spectres de diffraction des rayons X (DRX).....	58
IV.2.4. Microscope électronique a balayage (MEB).....	59
IV.3. Essais électrochimiques.....	59
IV.3.1. Observation microscopique des échantillons implanté.....	59
IV.3.2. Courbes de polarisation potentiodynamique pour des échantillons implanté.....	61
IV.3.3. Observation microscopique des échantillons avec dépôt des couches de TiC.....	63
IV.3.4. Courbes de polarisation potentiodynamique pour des couches de TiC échantillons.....	64

Conclusion

Les traitements de surface dans le cadre d'applications innovantes (électronique, optique, céramiques, catalyse, ...) nécessitent le développement de nouveaux procédés d'élaboration toujours plus performants, permettant une production "contrôlée" en terme de taille, de morphologie, de structure et de composition chimique des matériaux. Notre objectif pour cette étude c'est l'optimisation et l'application de deux réacteurs plasma, réalisé au Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA). Ce travail a ainsi été consacré au traitement DUPLEX des aciers XC38.

En ce qui concerne la nitruration des aciers, nous avons commencé par montrer que l'augmentation de la pression et de la puissance entraîne une augmentation de l'énergie calorifique qui se traduit par l'échauffement du substrat. Ce dernier engendre une augmentation de la diffusion et donc de la profondeur de pénétration des ions d'azote.

L'étude structurale, nous a permis de confirmer la présence des phases ($\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ et Fe_4N), qui assure cette dureté pour les deux traitements. La formation de ces phases entraîne un durcissement superficiel du substrat. Nous avons observé une amélioration notable des propriétés mécaniques de surface des aciers traités. En effet, la dureté de surface est triplée avec ce traitement.

Par la suite le dépôt d'une couche de carbure de titane TiC sur l'échantillon implanté, qui présentait une dureté minimale, a montré une amélioration de la dureté. Même si nous n'avons pas réussi à évaluer la véritable dureté de la couche déposée (par nanoindentation), néanmoins, nous avons eu une appréciation sur l'augmentation de la dureté par rapport aux échantillons implantés.

Le résultat, le plus marquant, obtenu dans notre travail, concerne un autre volet de ce mémoire : L'étude du comportement électrochimique des échantillons XC38 traités. Nous avons montré que le développement du traitement DUPLEX manifeste une meilleure tenue à la corrosion par rapport aux échantillons qui ont subi un seul traitement (soit d'implantation des ions d'azotes ou alors du dépôt d'une couche mince de TiC).

Enfin, en perspective une étude plus poussée des propriétés physico-chimiques et tribologiques des échantillons est une nécessité pour optimiser finalement le procédé.

Par ailleurs, la mise en œuvre d'une étude cinétique du plasma plus avancée nous permettra de corréler ces résultats et de mieux comprendre les mécanismes réactionnels qui opèrent dans l'interaction plasma-surface. Ceci conduira à une maîtrise complète du procédé et donc, à une application plus facile et rapide. Sans oublier que ce procédé gagnerait à faire la combinaison des deux procédés de traitements dans un même réacteur pour réaliser des traitements in situ.

Liste des figures

Chapitre I

Figure. I.4.1. Schéma de principe d'une implantation ionique par immersion dans un plasma (PIII ou PI3).....	6
Figure. I.5.1. Diagramme d'équilibre fer-azote.....	6
Figure I.5.2. Caractéristiques cristallographiques des phases du système fer-azote.....	7
Figure I.8.1.1 Influence de la nature des éléments d'addition sur les profils de microdureté.....	11
Figure. I.9. 1.1. Les différents états et principaux changements d'état de la matière.....	12
Figure .I.9.1.2 Classification des plasmas suivant leur densité en particules chargées et leur température.....	13

Chapitre II

Figure II.1. Classification des procédés de dépôt de couches minces.....	17
Figure. II.3.2.1. Principe de la pulvérisation cathodique.....	19
Figure II.3.2. : Système de pulvérisation (a) DC, (b) DC magnétron.....	21

Chapitre III

Figure III.1.2: polisseuse manuelle.....	25
Figure III.3: photographie du dispositif d'implantation.....	27
Figure III.3.2.1 : Pompe à palette.....	28
Figure III.3.2.2 : Photo d'une pompe à diffusion d'huile.....	28
Figure III.5. : Photographie du dispositif de dépôt.....	31
Figure III.5.1. : Photo de l'enceinte à décharge.....	32
Figure III.6.1 : Microduromètre de type Zeiss et Schéma du principe de l'essai Vickers.....	33
Figure III.6.2 : Microscope optique.....	35
Figure III.6.3.1 : Schéma descriptif des paramètres de calcul de l'angle θ	36

Figure III.6.3.2 : Diffractomètre BRUKER AXE D8 ADVANCE.....	36
Figure. III.6.4.1 : Principe du MEB.....	37
Figure III.6.4.2: microscope électronique à balayage.....	38
Figure III.6.5.1 : photo du Potentiostat /Galvanostat.....	39
Figure. III.6.5.2: Cellule à trois électrodes.....	40
Figure III.6.6.1 : électrode de travail.....	40
Chapitre IV	
Figure IV.1.1.1 : échantillon non traité.....	42
Figure IV.1.1.2 : échantillon après traitement.....	42
Figure IV.1.2: échantillons après attaque au nital à différentes puissances.....	44
Figure IV.1.3.1Évolution de la couche de diffusion en fonction de puissance.....	44
Figure IV.1.3.2 Évolution de la couche de diffusion en fonction de pression.....	45
Figure IV.1.4.1 : L'évolution de la température en fonction de temps de traitement.....	46
Figure IV.1.4.2 : l'évolution de la température en fonction de la puissance.....	47
Figure IV.1.4.3: l'évolution de la température en fonction de la pression.....	48
Figure IV.1.5.1 : évolution de la microdureté en fonction de pression.....	49
Figure IV.1.5.2 : évolution de la micro dureté en fonction de puissance.....	50
Figure IV.1.6 : profil de microdureté des échantillons pour différentes conditions.....	53

Figure IV.1.7: Insertion d'azote dans la maille d'acier.....	54
Figure. IV.1.7 : diffractogramme pour X de l'acier XC38.....	55
Figure IV.2.1: observation microscopique des échantillons traite par pulvérisation.....	56
Figure IV.2.2 : Mesure de dureté de l'échantillon revêtu de TiC.....	57
Figure IV.2.3 : diffractogramme des couches TiC.....	58
Figure IV.2.4 : micrographie des couches de TiC obtenue par MEB.....	59
Figure IV.3.1.1 : Micrographies optiques des échantillons non traité XC38.....	60
Figure IV.3.1.2 : Micrographies optiques d'échantillon 1 traité XC38.....	60
Figure IV.3.1.2 : Micrographies optiques d'échantillon 4 traité XC38.....	61
Figure IV.3.2.1 : Courbes de polarisation potentiodynamique des échantillons nitruré.....	62
Figure IV.3.3.1 : Micrographies optiques d'échantillon 0 implanté et avec dépôt....	64
Figure IV.3.3.2 : Micrographies optiques d'échantillon 18 avec dépôt.....	64
Figure IV.3.4.1 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour des échantillons revêtus de couches minces de TiC.....	65

List des tableaux

Chapitre II

Tableau (II.2.1) : comparaison des propriétés des modes de dépôts PVD et CVD.....	16
---	----

Chapitre III

Tableau III.1 : Composition chimique de l'acier au carbone XC38.....	15
Tableau III.2. : Condition de traitement.....	16

Chapitre IV

Tableau IV.3.2.2 : Paramètres électrochimiques trouvés pour les différentes interfaces.....	63
Tableau IV.3.4.2 : Paramètres électrochimiques trouvés pour les différentes interfaces.....	65

Introduction générale

La technologie moderne utilise une vaste gamme de matériaux, tels que les métaux et alliages, les plastiques, les céramiques, les composites, le bois etc. Ainsi la sélection du matériau approprié à une application donnée, relève de l'entière responsabilité de l'ingénieur.

La performance des matériaux vis-à-vis d'une sollicitation particulière est souvent améliorée soit par la fabrication d'un matériau massif présentant les propriétés recherchées, soit par un traitement de surface en utilisant un revêtement montrant d'excellentes caractéristiques pour une application donnée. En effet, si le choix se porte sur les métaux et alliages, leurs propriétés mécaniques, physiques, chimiques et leur tenue à la corrosion doivent être prises en compte.

Parmi les matériaux les plus utilisés dans le secteur industriel, nous trouvons l'acier, le plus polyvalent de tous les matériaux structurels est présent dans pratiquement tous les secteurs industriels, Les propriétés des aciers caractérisent leurs comportement face à différentes actions extérieures correspondant aux diverses conditions d'emploi. Globalement on constate que, d'un point de vue pratique, ces propriétés peuvent être dégradées au cours de leurs utilisations, c'est pour cela qu'on procède à des traitements superficiels améliorant le comportement de l'acier, ces traitements de surface jouent un rôle fondamental dans la prévention des pièces mécaniques. Leur aspect économique est considérable dans la lutte contre la corrosion et l'usure.

Actuellement, les avancées en technologie du traitement des surfaces, permet de soigner la plus par des contraintes existantes dans l'utilisation de l'acier. La technique sous vide est parmi les techniques les plus fiables pour un traitement de surface, sa particularité est le fait qu'elle nous évite toutes contaminations, en assurant une pureté extraordinaire pendant le traitement.

Le but de notre travail est de développer un traitement DUPLEX pour les aciers XC38. La première partie du traitement Duplex consiste à durcir superficiellement la surface de la pièce, en l'enrichissant d'azote. Ce procédé appelé implantation ionique en immersion plasma ce fera dans un réacteur a grand volume, suivie par un dépôt d'une couche mince dure de (TiC) en PVD par pulvérisation cathodique sur le

substrat d'acier. Ce traitement nous permet d'améliorer le comportement de l'acier, plus précisément les propriétés mécaniques (dureté) ainsi que les propriétés physico-chimiques (tenu e a la corrosion), pour cela nous cherchons à optimiser les conditions expérimentaux pour le traitement duplex utilisé afin d'avoir des meilleurs résultats.

Ce mémoire est organisé comme suit:

Dans le premier chapitre on rappellera la nitruration des aciers. Nous décrirons tout d'abord les mécanismes de base et les différentes techniques de nitruration. Ensuite nous exposerons les résultats de nitruration par implantation ionique d'azote d'aciers XC38 et nous discuterons les mécanismes mis en jeu, pour la diffusion de l'azote, en particulier en plasma d'azote.

Et nous donnerons, dans le deuxième chapitre, une description des différentes méthodes d'élaboration des couches minces sera présentée. Un intérêt particulier sera porté sur la pulvérisation cathodique.

Le troisième chapitre présentera les techniques expérimentales mises en œuvre pour mener à bien notre étude. Nous présenterons les deux dispositifs de traitement DUPLEX ainsi que. Les méthodes de caractérisation des propriétés chimiques et mécanique seront également exposées.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus et leur interprétation.

On terminera enfin, ce mémoire, par une conclusion générale et les perspectives envisagées suite à cette étude.

III.1. Traitement préliminaire

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un substrat d'acier, sous forme de pastilles cylindriques de 25 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur découpées à partir d'un même barreau d'acier dont la composition chimique est donnée dans le tableau ci-dessous :

Elément	C	Mn	Si	S	P	Cr
% masse	0.38	0.50	0.40	0.02	0.025	0.15

Tableau III.1 : Composition chimique de l'acier au carbone XC38

La préparation du substrat est une étape que l'on peut qualifier de très importante dans notre processus, il est donc nécessaire de nettoyer les substrats de tous les contaminants qui peuvent exister à leur surface comme les oxydes.

Cette étape de préparation commence par l'étape de polissage des deux surfaces de l'échantillon à l'aide, d'une polisseuse de type MECAPOL P230 (figure III.1.2), de papiers abrasifs de différentes granulométrie (320, 400, 600, 800, 1000, 1200, 2400) jusqu'à l'obtention de l'état de surface voulue c'est-à-dire un polissage miroir. Puis pour la finition de notre polissage, nous utilisons un tapis de feutre en rotation sur lequel on verse une pâte diamanté de granulométrie décroissante (jusqu'à 0.1 μm) ou de l'alumine liquide.

Ensuite suivra l'étape de nettoyage, nous procédons tout d'abord à un rinçage à l'eau distillée/désionisée, puis un lavage à l'éthanol. Pour terminer par un séchage à l'air comprimé.



Figure III.1.2: polisseuse manuelle

III.2. Implantation ionique

En premier lieu, après l'opération d'usinage et de nettoyage, nous introduisons les substrats d'acier XC38 dans le réacteur à grand volume. Nous les fixons sur le porte échantillon et là nous entamons l'opération de pompage en enclenchant la pompe primaire pour mettre sous vide le réacteur jusqu'à ce que la pression atteigne la valeur de 5.10^{-3} mbar. Une fois le vide primaire établi nous enclenchons la pompe secondaire qui est refroidit par l'eau. Au bout d'une heure, le vide secondaire est établi (3.10^{-5} mbar)

Une fois le système stabilisé, on procède à l'introduction le gaz d'azote, et on amenant le système à une valeur de pression choisie. Après avoir fixé la puissance, le plasma s'allume. A partir de là, l'opération d'implantation est enclenchée. Le temps de l'opération s'écoule, on arrête la décharge et le plasma. On laisse refroidir les échantillons dans le réacteur pour éviter le choc.

Le tableau ci-dessous englobe les différentes conditions utilisées pour l'implantation.

N° Echantillon	Puissance (Watt)	Pression (mbar)	Durée (min)	Puissance HT(KeV)	Pression secondaire (10^5 x mbar)
ECHANTILLON 1	160	0.1	60	2.5	3
ECHANTILLON 2	200	0.1	60	2.5	3
ECHANTILLON 3	240	0.1	60	2.5	3
ECHANTILLON 4	280	0.1	60	2.5	3
ECHANTILLON 5	320	0.1	60	2.5	3
ECHANTILLON 6	160	0.08	60	2.5	3
ECHANTILLON 7	160	0.06	60	2.5	3
ECHANTILLON 8	160	0.04	60	2.5	3
ECHANTILLON 9	160	0.12	60	2.5	3

Tableau III.2. : Condition de traitement

III.3. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour la réalisation de l'implantation ionique d'azote est représenté sur la (figure III.3), il comporte quatre parties principales :

- 1-un réacteur de grand volume
- 2 - un système de pompage (primaire et secondaire)
- 3 - une alimentation haute tension H.T
- 4 - une génératrice radio fréquence RF

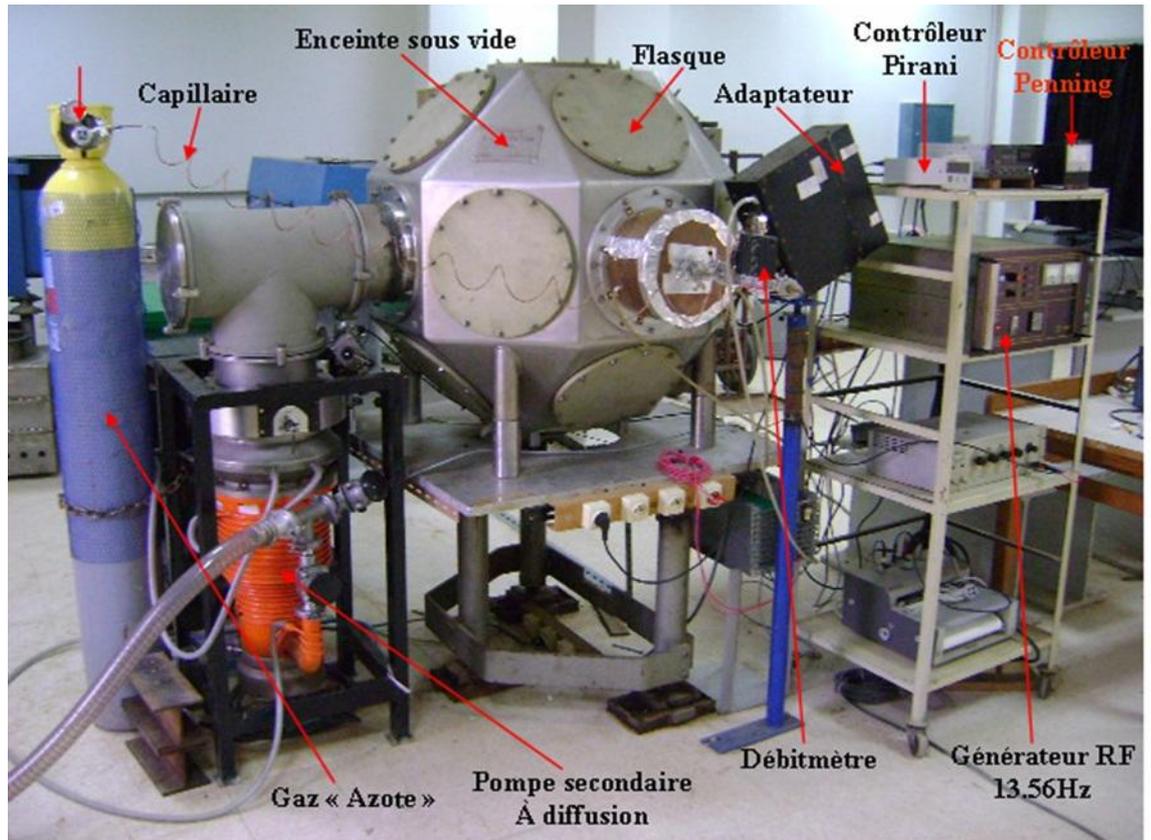


Figure III.3: photographie du dispositif d'implantation.

III.3.1. un réacteur de grand volume

Le dispositif expérimental représenté sur la (figure III.3.1) est composé d'une chambre sphérique de diamètre 93cm à plusieurs accès (18 accès). La chambre est raccordée à un groupe de pompage destiné à évacuer l'air jusqu'à un vide de 10^{-6} mbar. Ce groupe de pompage est composé d'une pompe primaire qui nous permet d'atteindre un vide primaire de l'ordre 10^{-3} mbar et une pompe secondaire à diffusion d'huile qui nous permet d'atteindre un vide secondaire de l'ordre 10^{-6} mbar. Pour créer le plasma, nous avons utilisé un système d'excitation inductif. Ce système est composé d'un tube en pyrex entouré par un serpentin en cuivre polarisé par un générateur RF (13.56 Mhz).

Le port-échantillon est composé d'un tube en quartz de longueur 120cm et de diamètre de 13mm ainsi une pièce filetée sert à la fixation de l'échantillon, cette dernière soudée à l'arc avec un câble de haute tension pour la polarisation de l'échantillon.

III.3.2 systèmes de pompage (primaire et secondaire)

Le système de pompage du réacteur se compose de deux pompes, une primaire et une Secondaire :

- **La pompe primaire** « pompe à palette » LeyboldHeraeus D40B utilisé pour obtenir le vide primaire ou le vide moyen qui peut aller jusqu'à 10^{-3} mbar.



Figure III.3.2.1 : Pompe à palette.

- **La pompe secondaire** «pompe à diffusion d'huile» Edwards 100 mené d'une capacité de pompage élevé, elle est utilisée pour obtenir le vide secondaire qui peut aller jusqu'à 10^{-6} mbar.



Figure III.3.2.2 : Photo d'une pompe à diffusion d'huile

III.3.3. une alimentation haute tension H.T

Elle a pour objectif la polarisation des échantillons à de fortes tensions négatives afin d'attirer les ions positifs présents dans le plasma et les implanter dans l'objet.

III.3.4. une génératrice radio fréquence R.F

Le générateur se compose d'un oscillateur à quartz, d'un préamplificateur transistorisé et d'un amplificateur d'extrémités équipées de tubes. L'oscillateur à quartz oscille à 13,56MHz, cette oscillation est amplifiée jusqu'à 60 W et est transmise à l'amplificateur d'extrémité.

III.4. Dépôt de couche mince de TiC par pulvérisation cathodique magnétron

Les couches minces de TiC ont été déposées dans un réacteur plasma conçu et réalisé au Centre de Développement des Technologies Avancées (CDTA) sur les mêmes échantillons implantés par les ions d'azote.

III.4.1. condition du traitement

Après le premier traitement, nous introduisons les échantillons implantés dans le réacteur plasma. Nous les déposons sur le port-substrat et là nous entamons l'opération de pompage en enclenchant la pompe primaire pour mettre sous vide le réacteur jusqu'à ce que la pression atteigne la valeur de 10^{-3} Torr « $1.33 \cdot 10^{-3}$ mbar ». Une fois le vide primaire établi nous enclenchons la pompe secondaire qui est refroidi par de l'azote liquide. Au bout d'une heure, le vide secondaire est établi 10^{-6} Torr « $1.33 \cdot 10^{-6}$ mbar ».

Une fois le système stabilisé, on procède à l'introduction de gaz rare qui est l'argon sous un flux de 7 sccm, et on amenant le système à une pression totale de 40 mTorr « $5.3.2$ mbar ». A partir de là nous appliquons une décharge électrique en fixant une puissance RF de travail. Lorsque le régime permanent est atteint, on initie la décharge à la puissance choisie tout en ajustant l'impédance du système afin d'annuler la puissance réfléchiée, après avoir fixé la puissance, le plasma s'allume. A partir de là, l'opération de dépôt est enclenchée. Le temps de l'opération s'écoule, on arrête la décharge et le plasma on coupe l'alimentation en gaz.

On laisse refroidir les échantillons dans la chambre pour éviter le choc thermique tout en maintenant le pompage afin d'éviter la contamination des dépôts par les gaz résiduels dans la

chambre. Pour éviter l'écaillage des couches à la sortie de l'enceinte, la nécessité de laisser les échantillons dans l'enceinte, pendant un temps allant d'une à deux heures après la fin de la manipulation, s'est imposée et ceci afin d'obtenir de meilleurs résultats et d'éviter l'endommagement des échantillons. Nous donnons dans ce qui suit les principales conditions que nous avons utilisées.

• Puissance de la décharge :	250W
• Fréquence :	13,56 MHz
• Distance inter-électrodes :	50 mm
• Pression totale :	40mTorr
• Polarisation :	-60V
• Temps d'opération	60 min
• Température du porte-substrat :	non contrôlée

III.5. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour la réalisation de nos dépôts est représenté sur la (figure III.5), il comporte trois parties principales :

1. une enceinte à décharge munie d'un système d'admission de gaz et d'une cathode sur laquelle est fixée la cible (bâti de pulvérisation) ;
2. un système de pompage (primaire et secondaire)
3. une génératrice radiofréquence (RF) et son adaptateur d'impédance.



Figure III.5. : photographie du dispositif de dépôt.

III.5.1 Enceinte à décharge

Elle est en acier inoxydable, de forme cylindrique d'une hauteur de $h = 250$ mm et un diamètre de $\Phi = 230$ mm, comportant deux hublots diamétralement opposés.

La pression résiduelle dans l'enceinte est mesurée par une jauge Penning à cathode froide Alcatel CF2P. Le vide limite atteint est inférieur à 1×10^{-6} mbar. Deux jauges Alcatel, de type Pirani (10^{-3} mbar) et Penning ($5 \cdot 10^{-3}$ à 10^{-10} mbar), permettent la mesure respectivement des pressions primaires et secondaires. La pression totale des gaz au cours du dépôt est mesurée et régulée en aval par un capteur de type Baratron couplé à un système de régulation PID (contrôleur de pression MKS, LAF 250) et à une servo-vanne, afin d'assurer le contrôle de la pression de travail.

Une ligne de gaz est connectée à l'enceinte, elle fournit le gaz neutre, l'argon, utilisé comme gaz plasmagène responsable de la pulvérisation de la cible. La mesure et la régulation du débit de ces gaz sont assurées en amont par un contrôleur de débit massique (MKS 1259C) et des débitmètres massiques (MKS 247C).

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

La cathode utilisée est de type AJA (A330-4-A-PH-S) R.F. Planar Magnétron. Elle est refroidie par une circulation d'eau qui peut être utilisée soit en R.F. (13,56MHz) soit en continu. Le matériau pulvérisé peut être conducteur ou isolant.

La cible a un diamètre de 76 mm et une épaisseur de 6 mm. La cible de carbure de titane est d'une pureté de 99,5%.



Figure III.5.1. : Photo de l'enceinte à décharge.

III.5.2. Groupe de pompage

L'enceinte à décharge est mise sous vide au moyen d'un groupe de pompage, disposé en amont de la décharge, est composé de deux pompes montées en cascades :

- une pompe rotative à palettes LeyboldHeraeus D40B (débit : $40 \text{ m}^3/\text{h}$), pour le vide primaire,
- une pompe à diffusion Edwards 100 (débit : 200 l/s), pour le vide secondaire.

La pression résiduelle obtenue dans l'enceinte à décharge par ce système est de l'ordre de 10^{-6} Torr.

III.5.3. Le générateur de puissance

La cathode est alimentée par un générateur de puissance SAIREM (ARF 601) de fréquence de travail de 13,50 MHz délivrant une puissance maximale de 600 W et ayant une impédance de sortie de 50Ω . Des wattmètres intégrés permettent de mesurer les puissances incidente et réfléchie.

La puissance réfléchie est adaptée par un adaptateur d'impédance SAIREM (CBA 2/A) ; il adapte ainsi l'impédance complexe du plasma excité à 13,56 MHz au générateur de puissance. Il est composé de deux condensateurs variables à air pilotés par des moteurs via le boîtier de commande et de deux selfs

III.6. Descriptions des techniques de caractérisation

III.6.1. Test de microdureté

La microdureté est une caractéristique des matériaux. Les tests de microdureté sont basés sur le principe de mesure de l'aire d'une empreinte, créée par un pénétrateur en diamant sous l'action d'une charge. (Figure III.6.1).

Le diamant (pénétrateur) a une forme normée. Elle est pyramidale à base carrée (test de Vickers). Nos mesures ont été réalisées à l'aide d'un microduromètre Vickers (ZEISS), composé d'un module de mesure de dureté et d'un microscope. La charge maximale exercée est de 0.02 Kgf avec un temps de 20 seconde.

Une valeur dite statique de microdureté H (microdureté selon Vickers VH) s'exprime par le rapport de la charge F à l'aire de la projection de l'indentation sur la surface de l'échantillon:

$$HV = \frac{1,5887F}{d^2}$$

La valeur de la dureté s'exprime en Kg/mm^2 . Lorsque la charge F de l'indentation est exprimée en Kg et la longueur de la diagonale d est en mm^2 . On exprime parfois la dureté en GPa . ($1 \text{ GPa} = 100 \text{ Kg/mm}^2$) [03 Paw]

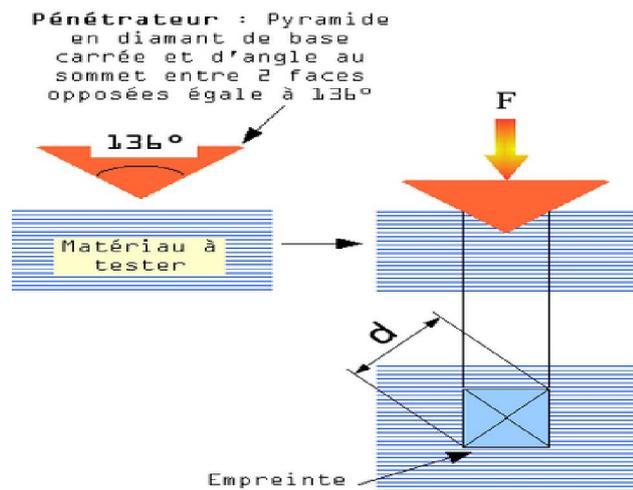


Figure III.6.1 : Microduromètre de type Zeiss et Schéma du principe de l'essai Vickers.

Les tests de microdureté sont utilisés pour mesurer les duretés des différentes phases d'un matériau polyphasé, ou celle des différents constituants d'un matériau composite.

III.6.2. Microscopie optique

Plusieurs types d'appareils permettent d'étudier la microstructure des matériaux. Chacun a un domaine d'application particulier, selon le grossissement qu'il permet d'atteindre, le mode d'observation ou encore la taille des sujets qu'il permet d'observer.

Les micrographies optiques ont été réalisées dans le sens perpendiculaire au flux de diffusion des éléments afin de montrer l'effet du profil de l'élément diffusant sur la microstructure. Les objectifs du microscope utilisés correspondent aux grossissements 200, 500 et 1000, ce sont les meilleurs grossissements descriptifs de la microstructure.

Les matériaux métalliques sont observés en réflexion. Dans la plupart des cas, l'examen nécessite une préparation soignée de la surface des échantillons à un polissage quasi-miroir et enfin à une attaque au Nitale.

Le pouvoir de résolution du microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière utilisée. Cet appareil n'autorise pas des grossissements supérieurs à 1500X environ.

Pour pouvoir être observés, les échantillons doivent donc être spécialement préparés : polissage mécanique à l'aide de papiers abrasifs de plus en plus fins ; puis à l'aide de poudres d'abrasifs (alumine ou diamant) plus fin (15 à 0,05 μm) en suspension dans l'eau ou l'huile. La microstructure du matériau est mise en évidence par une attaque le plus souvent chimique. Les réactifs d'attaque dépendent des alliages étudiés.

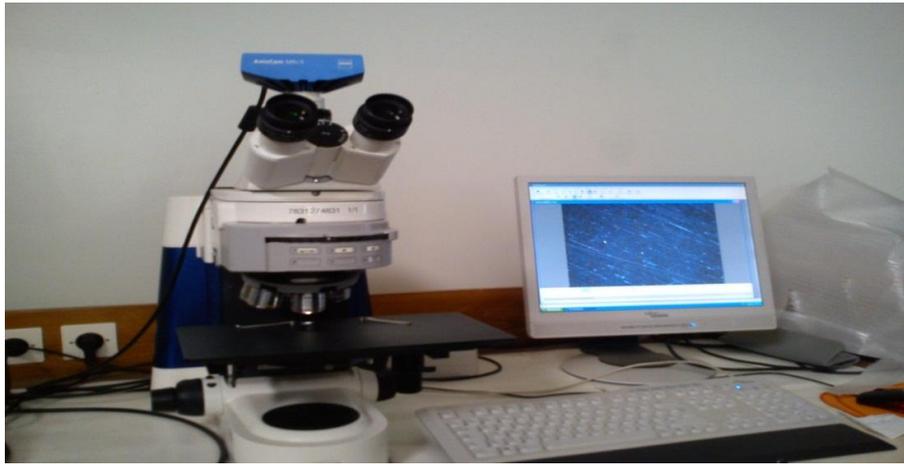


Figure III.6.2 : Microscope optique.

III.6.3. diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X permet une étude cristallographique des couches sur toute leur épaisseur. Outre l'indentification de la structure cristalline des phases formées dans le film, les diffractogrammes obtenus renseignent sur l'orientation des grains, leur taille, leurs défauts ainsi que leur état de contraintes.

Les radiations X résultent de l'interaction électron-matière. Ce phénomène a été exploité pour caractériser les matériaux. Un échantillon exposé aux radiations X se comporte d'une manière typique.

Le schéma de la (figure.III.6.3) illustre l'interaction des rayons X avec l'échantillon. On constate qu'un rayon incident de longueur d'onde λ et d'un angle d'incidence nul par rapport à l'axe de référence est dévié de sa trajectoire une fois en contact avec l'échantillon, on parle alors de faisceau diffracté. L'angle correspondant à la nouvelle trajectoire du faisceau est l'angle diffracté caractéristique d'un élément ou d'un composé.

Un détecteur de rayon X est placé dans l'espace, les radiations diffractées faisant un angle 2θ avec le faisceau incident. Ainsi, à chaque orientation θ de l'échantillon par rapport à sa position initiale correspond un faisceau diffracté 2θ .

Le résultat d'un tel traitement est enregistré sous forme d'un tableau donnant les intensités des faisceaux diffractés avec les angles 2θ leur correspondant.

L'angle de diffraction 2θ permet de définir le réseau de Bravais des phases et défini les plans cristallographiques responsables de la déviation du faisceau.

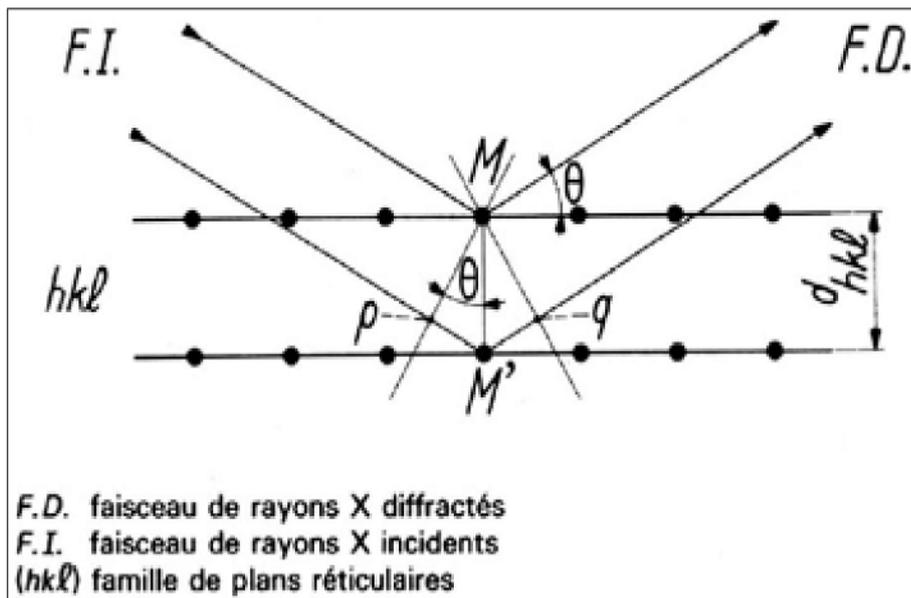


Figure III.6.3.1 : Schéma descriptif des paramètres de calcul de l'angle θ .



Figure III.6.3.2 : Diffractomètre BRUKER AXE D8 ADVANCE.

III.6.4. Caractérisation par microscope électronique à balayage

Le principe de fonctionnement du MEB est basé sur l'interaction rayonnement/matière. [16] Le principe général consiste à envoyer un faisceau d'électrons qui interagit avec l'échantillon, en réponse, l'échantillon examiné renvoie plusieurs rayonnements spécifiques qui sont détectés et analysés selon la technique choisie.

En Microscopie Electronique à Balayage (MEB) on travaille en vide ordinaire de l'ordre de $1.3.10^{-3}$ bar, avec toutes sortes d'échantillons sans préparation particulière.

Un faisceau d'électrons est produit au sommet de l'appareil à l'aide d'un canon à électrons (figure. III.6.4). Ce canon est placé dans une colonne maintenue sous vide et les électrons sont obtenus en chauffant un filament. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé suit un chemin vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétique et des bobines défectrices. Lorsque le faisceau entre en interaction avec l'échantillon, les électrons sont recueillis par les détecteurs placés à cet effet et le signal obtenu est ensuite analysé et transformé en signal visuel. Dans tous les cas, le grandissement va de 10 à 100 000 au maximum. [18]

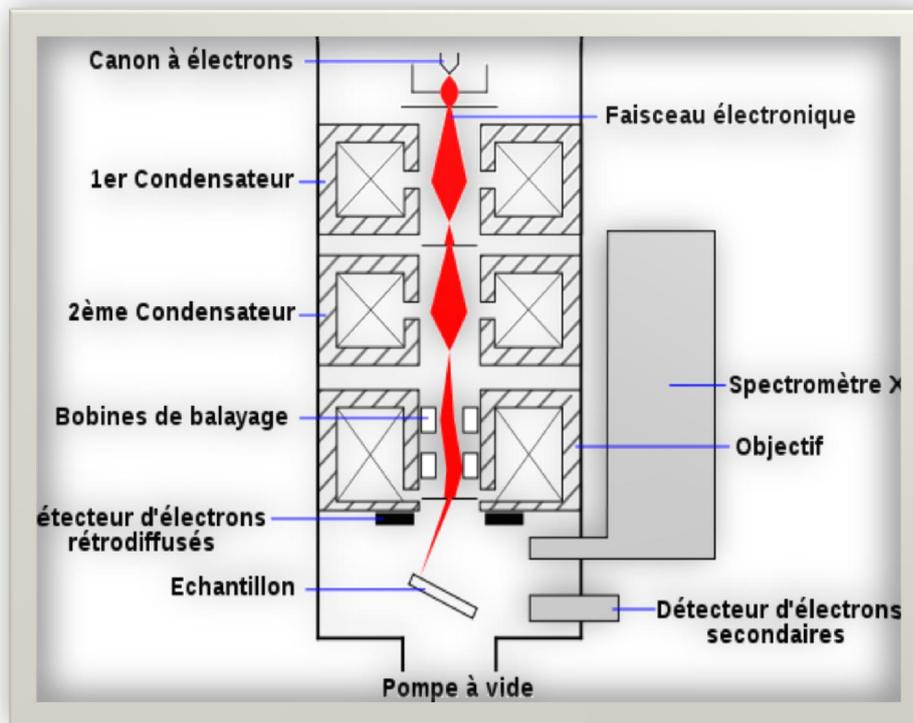


Figure. III.6.4.1 : Principe du MEB [18].

La microscopie électronique à balayage est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la morphologie des films minces et pour mesurer leur épaisseur, ces observations apportent également des compléments d'information sur le mode de croissance des couches. On peut obtenir des images de surface pratiquement pour tous les matériaux avec une grande profondeur de champ.

Le microscope électronique à balayage utilisé dans notre cas est de type (JEOL JSM-6360LV)



Figure III.6.4.2: microscope électronique à balayage.

III.6.5. Test de corrosion

Les tests électrochimiques effectués sur l'acier XC 38 traité et non traité, sont réalisés au moyen d'un PARSTAT 4000, constitué d'un Potentiostat /Galvanostat relié à un microordinateur (figure III.6.5.1). Les résultats obtenus sont analysés à l'aide d'un logiciel.



Figure III.6.5.1 : photo du Potentiostat /Galvanostat

Il est constitué d'une électrode de travail qui porte l'échantillon XC38, d'une électrode de référence ECS et d'une électrode auxiliaire en platine. Ces trois électrodes sont raccordées au reste du circuit électrique par deux boucles électriques :

- La première boucle, constituée par l'électrode de travail, l'électrode de référence, la solution qui les sépare et un millivoltmètre, permettant de mesurer le potentiel de l'électrode de travail par rapport à celui de l'électrode de référence.
- La deuxième boucle, constituée de l'électrode de travail, la contre électrode, la solution qui les sépare et d'un milliampèremètre à faible résistance interne, permet de mesurer l'intensité du courant traversant l'électrode de travail.

La figure (III.6.5.2) représente la cellule utilisée qui est thermostatée en verre Pyrex, de forme cylindrique, surmontée d'un couvercle rodé, lui assurant une bonne étanchéité ; ce dernier est percé de cinq orifices rodés permettant le passage, des électrodes de travail ET, de référence ER et auxiliaire ou contre électrode CE ; les deux autres orifices sont réservés au passage du thermomètre et ou alors laissé libre pour l'aération de la solution. Cette cellule est reliée à un thermostat à circulation d'eau, permettant de réguler la température.



Figure. III.6.5.2: Cellule à trois électrodes.

III.6.6.Mode opératoire

III.6.6.1.Elaboration de l'électrode de travail

Les échantillons sont liés à un fil conducteur et enrobé dans une résine thermosable et inerte chimiquement (Figure.III.6.6.1). L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique et abandonné à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier.



Figure III.6.6.1 : électrode de travail

III.6.6.2. Mesure du potentiel libre (E_L)

Le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique nécessite la connaissance du potentiel libre; ce dernier permet de fixer le domaine de balayage de la rampe de potentiel. Le temps d'immersion de l'électrode dans le milieu corrosif a été fixé à trois heures, temps suffisant pour atteindre l'état stationnaire.

III.6.6.3. Conditions de la polarisation

La méthode de polarisation potentiodynamique consiste à appliquer à une interface métal/solution se trouvant dans un état stationnaire une rampe de potentiel et d'enregistrer la caractéristique $\log(i)=f(E)$. Cette dernière renseigne sur l'évolution du comportement électrochimique du matériau au contact du milieu corrosif. Nous avons enregistré ces courbes à une vitesse de balayage de 1mV/s après un temps d'immersion de 3 heures. Les pentes de ces deux droites, ou coefficients de Tafel b_a et b_c ainsi que la densité de courant de corrosion sont représentatives du mécanisme réactionnel et de la vitesse de dissolution du métal à l'état stationnaire [18].

I. Principe de la Nitruration

De manière générale, le traitement de nitruration consiste à plonger les pièces dans un milieu susceptible de céder de l'azote à la surface, à une température comprise entre 300 et 580 °C ou l'azote peut diffuser de la surface vers le cœur de la pièce. Les procédés les plus couramment utilisés sont la nitruration en bain de sel, la nitruration gazeuse, la nitruration ionique, la nitruration par immersion plasma.

Cette dernière technique est la plus récente et bien qu'elle nécessite un investissement en équipement élevé, elle présente par rapport aux autres techniques, certains avantages comme des durées ou des températures de traitements plus faibles. La nitruration est de plus en plus utilisée pour des applications industrielles en remplacement d'un traitement de cémentation. Lorsque des pièces mécaniques exigent des tolérances dimensionnelles de grandes précisions et qu'elles nécessitent néanmoins un traitement thermo-chimique de durcissement superficiel, la nitruration apparaît comme le meilleur compromis. Le traitement s'effectuant sans changement allotropique du fer, les déformations résiduelles et le gonflement des pièces restent faibles.

I.1. La nitruration en bain de sel

Aux températures de nitruration 500 - 550 °C, il est possible d'obtenir une réaction de nitruration à partir de la décomposition thermique d'un cyanure alcalin (potassium ou sodium). Différents bains industriellement utilisés, à base de cyanate et de carbonate peuvent être utilisés, la nitruration peut être activée par insufflation d'air, la réaction est alors plus rapide. Il est possible de former des couches de nitrure de combinaison (composé de ϵ) épaisses, mais souvent la couche de diffusion est faible et la température élevée ne permet pas d'obtenir des valeurs de contraintes importantes [1]. Le principal problème pour cette technique est le traitement des déchets et des effluents.

I.2. La nitruration gazeuse

Ce type de nitruration se déroule généralement dans un four de type cloche ou puits équipé d'un système de convection forcée de l'atmosphère. Le principe de base est d'amener du gaz ammoniac dans un four doté d'un système de brassage de l'atmosphère et d'une régulation de température. Ce traitement de nitruration peut être considéré d'une façon globale comme un transfert des atomes d'azote du gaz ammoniac dans le matériau. Cette réaction peut s'écrire de la façon suivante :



Pour des températures voisines de 600 °C, un traitement de 10 heures avec de l'azote permet d'obtenir des couches de combinaison d'épaisseur pouvant atteindre les 20 microns et pour certaines conditions la couche de diffusion peut dépasser les 150 microns [2].

I.3. La nitruration ionique

Dans une enceinte contenant un mélange gazeux à base d'azote sous une pression de 10 à 1×10^3 Pa, on applique une tension continue, comprise entre deux électrodes. L'échantillon à traiter fait office de cathode et les parois de la cuve d'anode. Le courant et la tension sont choisis de manière à provoquer une décharge luminescente qui conditionne le départ et l'accélération des électrons libres de l'échantillon métallique vers les surfaces anodiques du four. Lorsque ces électrons entrent en collision avec les molécules de gaz proches de la surface de l'échantillon, celles-ci s'ionisent c'est à dire qu'elles libèrent un ou plusieurs électrons de valence qui peuvent percuter d'autres molécules et libérer ainsi d'autres électrons. De plus, le champ électrique au voisinage de la cathode et de l'anode est suffisamment élevé pour provoquer ainsi l'ionisation des atomes de l'atmosphère gazeuse au voisinage des pièces. L'ensemble des particules ionisées constitue ainsi le plasma dans lequel les ions négatifs formés sont attirés par l'anode tandis que les ions positifs sont attirés par la cathode. C'est le cas des ions azote, qui sont majoritairement positifs et sont attirés par la pièce à traiter. L'interaction entre les ions azote et la matière conduit alors à un processus d'absorption et, suivant les paramètres de traitement, à la formation de nitrures et à la diffusion d'azote atomique à travers la section de la pièce. Le problème pour cette technique est l'impossibilité de dissocier la création du plasma de l'échantillon. En effet, pour des pièces de formes complexes, il se produit des phénomènes de cathode creuse avec un échauffement local de la pièce. C'est pourquoi de nouveaux systèmes sont actuellement développés dans le but de créer le plasma par des électrodes secondaires [1].

I.4. nitruration par implantation ionique en immersion plasma

L'implantation ionique est une technique largement utilisée depuis plus de vingt ans dans l'industrie des semi-conducteurs; elle s'est ensuite développée au niveau de la métallurgie, du biomédical et du spatial.

Cette technique, qui consiste à accélérer des ions pour les faire pénétrer dans une cible, permet d'implanter tous types d'ions dans tous les matériaux (aciers, aluminium, céramiques). Pour une énergie comprise entre quelques keV et 1 MeV, la pénétration des ions reste faible (inférieure au micron), mais entraîne une modification des propriétés de surface sans altérer celle du volume.

Une restriction importante de cette technique est sa directionalité, en effet la zone traitée est limitée à celle du faisceau incident et ne permet pas de façon simple de traiter des pièces de formes complexes (tridimensionnels) et des grandes surfaces.

Le coût du traitement reste donc élevé (temps longs et surfaces traitées faibles) et fait que l'implantation ionique n'est applicable qu'à des produits de forte valeur ajoutée.

A partir de 1987, une nouvelle technique s'est développée l'implantation ionique en immersion plasma (en anglais, PBII : Plasma Based Ion Implantation); elle consiste à effectuer l'implantation directement dans un plasma.

Elle permet non seulement de réduire le coût de l'équipement, mais aussi de traiter des pièces de formes complexes ou des grandes surfaces en une seule fois.

Son principe est simple puisqu'il consiste à immerger un échantillon dans un plasma et à le polariser par des impulsions de haute tension négative. Les ions du plasma sont alors implantés dans le matériau sur toutes les surfaces exposées au plasma. Cette technique est très attractive d'un point de vue industriel et ouvre la voie à un grand nombre d'applications.

D'autre part elle permet de réaliser des matériaux dans des conditions fortement hors d'équilibre. L'énergie des ions permet notamment le mélange dynamique des interfaces.

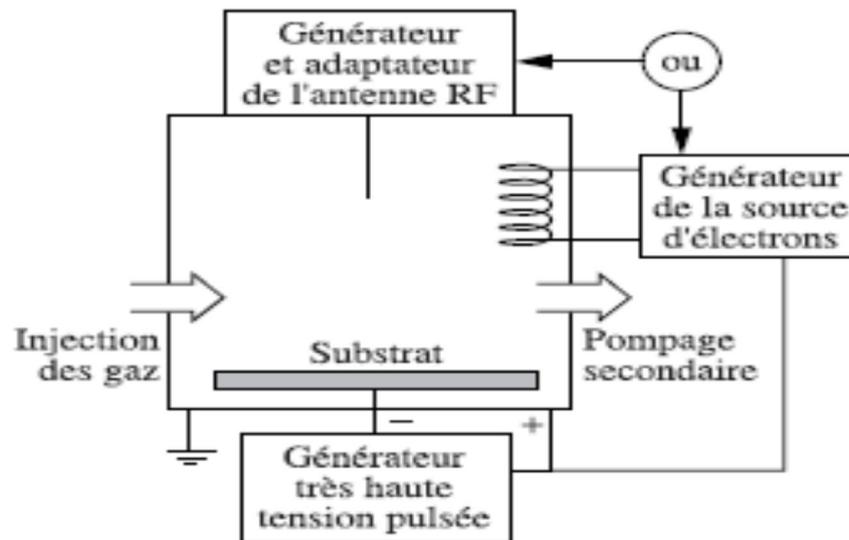


Figure. I.4.1. Schéma de principe d'une implantation ionique par immersion dans un plasma (PIII ou PI3).

I.5. Mécanismes de formation des couches nitrurées

La détermination de la nature des phases cristallines formées durant la nitruration des aciers nécessite la connaissance des diagrammes d'équilibres, dans la pratique l'équilibre thermodynamique n'est certainement pas atteint néanmoins les diagrammes donnent une indication intéressante sur la nature des phases susceptibles d'être formées.

Le diagramme fer–azote (Figure I.5.1) représente les domaines d'existence des phases métallurgiques selon la teneur en azote et la température.

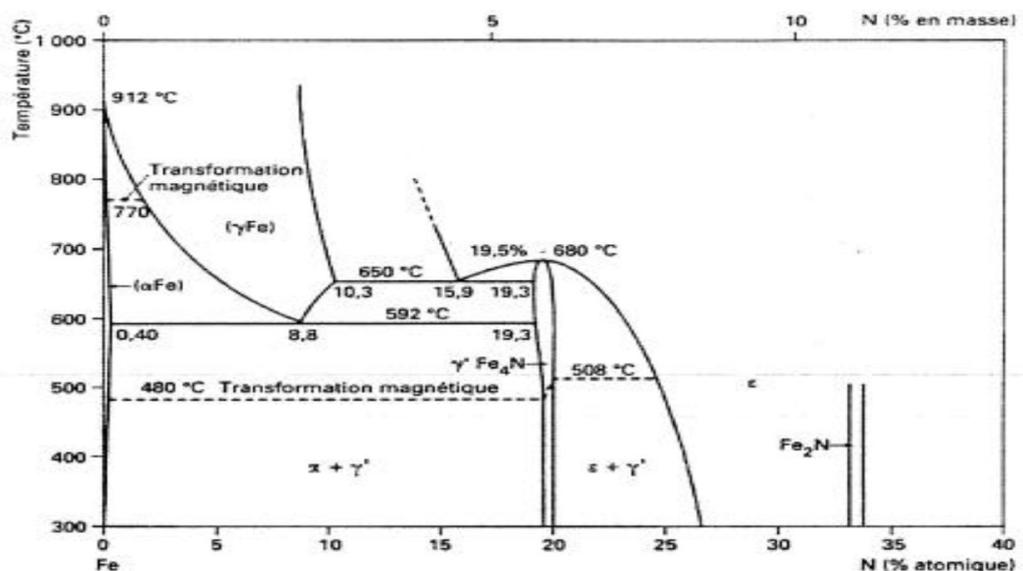


figure. I.5.1. Diagramme d'équilibre fer-azote [2]

Les caractéristiques cristallographiques des différentes phases de ce diagramme sont regroupées dans le tableau 1. La limite de solubilité de l'azote dans la ferrite dans l'intervalle de température 400 - 580 °C est très faible (< 0,1 % en masse). Dès que cette limite a été dépassée, il y a formation de nitrures de fer γ ou ε . Pour la nitruration des aciers il faut prendre en compte le diagramme ternaire fer-azote-carbone. Ceci permet de dire que l'azote est très peu soluble dans les carbures de fer, ainsi que dans le nitrure stable Fe_4N γ' (< 0,2 m) comparée à celle de la phase instable ε (Fe_{2-3}N) qui est de 3,7 % massique à 560 °C.

Cependant, dans les aciers on ajoute des éléments d'alliages pour améliorer certaines propriétés et notamment l'aptitude à la trempe. Dans ce cas, la présence d'éléments d'addition vient fortement perturber les domaines d'existence des phases déjà répertoriées et provoque également l'apparition de nouvelles phases. Les éléments d'addition les plus couramment rencontrés sont le chrome, le vanadium, le molybdène, le titane, le manganèse qui sont tous capables de former des carbures, des nitrures, des carbonitrures. Dans les aciers dits de nitruration, les éléments d'addition sont destinés à favoriser la germination et la croissance de précipités de nitrure qui augmentent la dureté du matériau.

Phases	Structure cristalline	Paramètres cristallins	Teneur (%Nmassique)
α	C.C	0,2866 0,2864 (0,11 m. % N)	0,1 % à 590 °C 0,003 % à 200 °C
γ	C.F.C	0,361(1,42 m. % N) 0,365 (2,76 m. % N)	
γ' (Fe_4N)	C.F.C	0,3795	Max 5,75 % Min 5,3 %
ε (Fe_{2-3}N)	H.C	a = 0,27 c = 0,4371	Max 10,75 % Min 7,25 %

Figure I.5.2. Caractéristiques cristallographiques des phases du système fer-azote [2]

I.6. Structure et microstructure des aciers nitrurés

Le traitement de nitruration provoque des changements métallurgiques importants dans le matériau traité et quelque soit le traitement utilisé, les couches nitrurées d'aciers peuvent toujours être décrites suivant le schéma suivant :

- **une couche de combinaison** : composée en proportions variables de nitrure de fer de type Fe_4N ou $Fe_{2-3}N$. L'épaisseur de cette couche située en extrême surface peut aller jusqu'à 150 μm . Elle porte également aussi le nom de couche blanche à cause de son aspect métallographique après une attaque au **Nital**.

- **une couche de diffusion** : dont l'épaisseur peut varier de quelques dizaines de microns à 1 mm. Dans cette zone, l'azote est principalement combiné avec les éléments d'alliages pour former des nitrures intragranulaires qui peuvent conduire à des durcissements importants selon les éléments d'alliages.

- **et le cœur du matériau** : qui n'est pas modifié que par le traitement thermique subi durant la nitruration.

I.7. Domaines d'application pour l'implantation ionique

Les traitements de surfaces par nitruration « implantation ionique » entraînent des modifications des propriétés mécaniques du matériau, elle augmente notamment la résistance à l'usure, à la fatigue et à la corrosion.

I.7.1. Avantages des traitements de surfaces par procédé PIII

L'avantage de l'implantation ionique par immersion plasma est que les ions positifs s'implantent simultanément sur toute la surface du matériau et sont ainsi répartis uniformément. De plus, ce procédé peut être réalisé à basse température, ce qui permet d'éviter les éventuels dommages que pourrait causer la chaleur.

Entre autres, voici donc quelques avantages supplémentaires :

- Le procédé permet aussi de traiter facilement des pièces à géométrie complexe. La taille des pièces ne détermine pas le temps de traitement.

- L'implantation ionique ne permet pas de créer des couches très épaisses, elles sont de l'ordre de quelques nanomètres. Il est cependant assez simple de coupler le procédé PIII avec un procédé de dépôt (de matériaux) classique. Cependant, lors de l'implantation, aucune séparation de masse ne peut être effectuée ; tous les ions positifs présents dans le plasma sont implantés. Il est néanmoins nécessaire que ces ions possèdent une énergie suffisante. Et plus les impulsions sont importantes (très haute tension négatives), meilleure sera l'implantation.

Comme nous venons de le voir, l'implantation ionique par immersion plasma est une technique de traitement de surface des matériaux, qui permet de modifier les propriétés mécaniques d'une surface sans altérer le contenu du matériau. Cette technique peut être utilisée dans des domaines variés de l'industrie et tend à remplacer la méthode conventionnelle (par faisceau d'ions) qui présentent des limitations telles que la directivité du faisceau (impossibilité d'implanter des formes tridimensionnelles), faible vitesse d'implantation, coût d'investissement élevé. Le procédé PIII peut être appliqué dans de nombreux domaines. Il fait l'objet de nombreux travaux de recherche, qui portent notamment sur la compréhension des interactions plasma-surface [3].

I .7.2. Applications de procédé PIII

L'implantation a d'abord été utilisée dans la microélectronique pour le dopage des semi conducteurs. Par la suite, l'industrie mécanique a utilisé cette technique pour le traitement des surfaces. On obtient des améliorations intéressantes de la tenue à l'usure, à la fatigue, à la corrosion et à l'oxydation ; le champ des applications couvre les outillages de mise en forme, les composants pour l'aéronautique, les applications biomédicales (prothèses orthopédiques, instruments chirurgicaux)...

Dans les céramiques qui sont des matériaux particulièrement fragiles, la plupart des ruptures s'amorcent en surface. Il est donc possible de les consolider (SiC , Si_3N_4 , Al_2O_3 ,...) par implantation d'ions métalliques (Cr, Ti, Zr, Fe...).

En microélectronique, l'implantation d'ions dans les semi-conducteurs, sert surtout à modifier leurs propriétés électriques.

L'activité électrique dans les circuits rapides à très haut degré d'intégration, doit être confinée à des couches extrêmement minces de semi-conducteurs et les interférences électriques entre les éléments du circuit adjacent doivent être minimisées.

I.8.Comportement mécanique des aciers nitrurés

Le traitement de nitruration conduit à l'établissement d'une couche durcie dans la zone superficielle des pièces les rendant plus aptes à résister à l'usure. La stabilité thermodynamique des nitrures formés au cours de la nitruration accroît sensiblement la résistance des pièces à la corrosion. Conjointement au durcissement, il s'établit dans la zone superficielle un champ de contrainte résiduelle de compression dont l'effet bénéfique sur la résistance à la fatigue est remarquable. Dureté et contraintes résiduelles sont étroitement liées aux conditions de traitements, à la composition chimique et à la microstructure initiale des pièces.

I .8.1. Dureté

La dureté d'un matériau est une propriété mécanique représentant la résistance à la pénétration d'un indenteur dont la forme dépend du procédé d'indentation choisi. Pendant l'essai de dureté il se forme une empreinte d'indentation entourée d'une zone déformée plastiquement. Plus la dureté est élevée, plus l'empreinte et la zone déformée sont réduites. La déformation plastique est le résultat de microdéformations intervenantes à l'échelle de la maille cristalline à partir des défauts microstructuraux comme les précipités, les atomes en insertion ou en substitution et les dislocations. L'obtention de ce profil de microdureté permet de déterminer la profondeur de nitruration. Ce paramètre est défini comme étant la profondeur correspondant à une valeur de dureté de 100 points Vickers supérieure à celle du cœur. De cette façon, différents traitements peuvent être comparés entre eux. La microdureté étant fortement dépendante de la microstructure de la couche nitrurée et surtout de la nature des précipités qui sont formés, les éléments d'addition présents dans l'acier ainsi que les paramètres de traitements vont donc avoir une influence sur les profils obtenus après traitements.

Trois types d'interaction se produisent entre les éléments d'addition et l'azote et conduisent à trois formes caractéristiques de profils de microdureté comme le montre la (Figure I.8.1.1). L'acier XC38 que nous étudierons par la suite appartient à la catégorie des aciers qui ont un comportement intermédiaire. Les conditions de traitement, en particulier la température, jouent aussi un rôle non négligeable sur l'établissement du profil de microdureté.

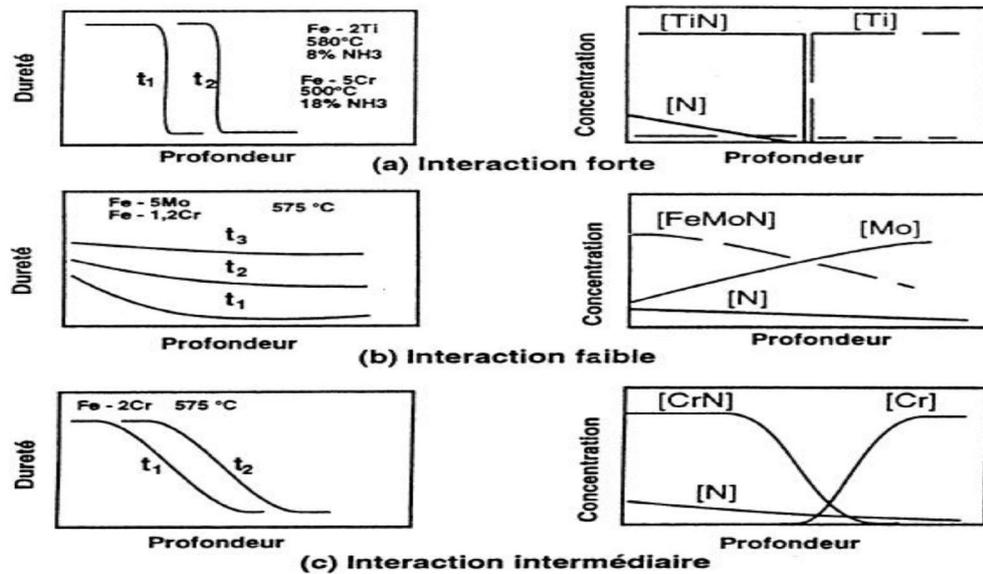


Figure I.8.1.1 Influence de la nature des éléments d'addition sur les profils de microdureté

I.9.1. Définition des plasmas

Dans notre travail, nous allons utiliser deux techniques qui reposent sur la création d'un plasma. D'où notre besoin de définir le plasma.

Le terme « plasma » a été introduit en 1928 par le physicien I. Langmuir [4] lorsqu'il travaillait, avec son collègue L. Tonks, sur des oscillations présentes dans des gaz ionisés. Ce terme a été utilisé pour désigner une région contenant autant d'ions que d'électrons et dont la charge électrique était globalement nulle.

La raison pour laquelle Langmuir choisit ce terme n'est pas arrêtée mais Lieberman [4] précise que l'on peut retenir une analogie avec la médecine. Pour Langmuir, ce plasma d'ions et d'électrons ressemblait, de façon conceptuelle, au plasma sanguin. Ce dernier est la partie liquide du sang transportant les cellules sanguines et les hormones à travers le système circulatoire. L'analogie est donc justifiée car, dans le cadre de la physique des plasmas, un plasma est composé d'un certain nombre de composées chargées électriquement qui baignent dans un même milieu, d'où la comparaison.

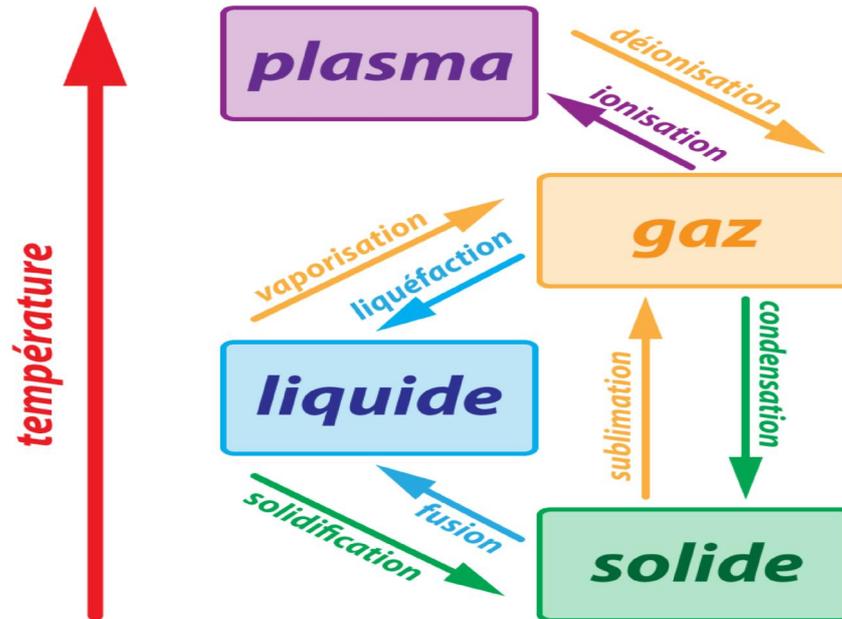


Figure. I.9. 1.1. Les différents états et principaux changements d'état de la matière.

Un plasma est obtenu à partir d'un gaz en lui apportant suffisamment d'énergie pour qu'une partie des particules neutres constituant ce gaz se transforment en espèces chargées positivement ou négativement. Suivant la définition de Langmuir, un plasma est supposé électriquement neutre du point de vue macroscopique. Un plasma est considéré comme l'état de la matière qui suit l'état gazeux ; il est considéré comme le quatrième état de la matière [5]. On passe de l'un à l'autre par ionisation ou déionisation (figure. I.9. 1.1). Le plasma peut donc exister dans tous les environnements où l'énergie est suffisante pour maintenir l'existence des particules ionisées.

De fait, il est usuel de considérer qu'il représente plus de 99 % de la matière de l'Univers [5]. Le plasma fait partie de la vie de tous les jours, du Soleil qui produit la lumière jusqu'aux milliers de pixels des écrans de télévision récents, en passant par le tube fluorescent [5]. La (figure .I.9.1.2) regroupe les principales formes de plasma que l'on peut trouver [4].

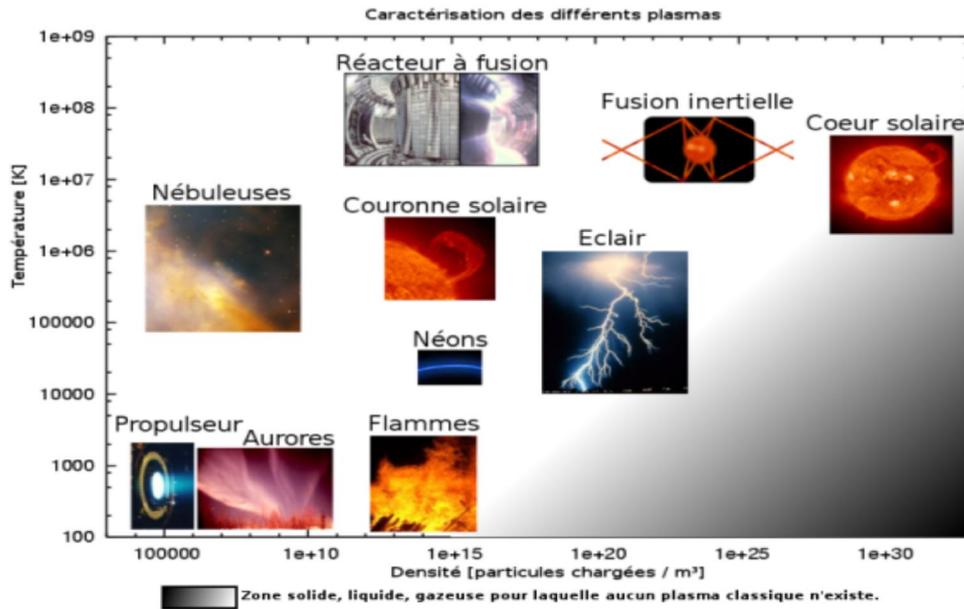


Figure .I.9.1.2 Classification des plasmas suivant leur densité en particules chargées et leur température [5]

I.9.2 Différentes types des plasmas

Les plasmas sont classés en deux types, les plasmas chauds et les plasmas froids.

I.9.2.1. Les plasmas chauds

Appelé également plasmas thermiques, où la température est dite élevée (au-delà de 400 °C). Pour ce type de plasma, la concentration d'ions est nettement supérieure à la concentration d'espèces neutres. Les étoiles et autres fusions thermonucléaires font parties des plasmas chauds.

I.9.2.2. Les plasmas froids

Appelé également plasmas non thermiques, où la densité d'ions est nettement plus faible que la densité de neutres. Dans ce cas les plasmas ont une température électronique inférieure à 400 °C. En microélectronique, ce sont les plasmas froids qui sont utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs, la gravure plasma est nommée également gravure sèche en opposition à la gravure humide, qui consiste à graver des matériaux à l'aide des solutions réactives (comme des acides ou des bases)[5].

Ces dernières années ont vu un développement d'un grand nombre de techniques originales pour le dépôt des films minces. La nécessité d'inventer de nouveaux matériaux pour les besoins du traitement de surface, de la micro-électronique et du stockage de l'information, a motivé de nombreuses innovations. Divers procédés permettent de produire ces revêtements sous forme de couches minces ou de multicouches. Parmi les techniques les plus utilisées pour la fabrication des films métalliques minces, on trouve la pulvérisation cathodique sur laquelle portera notre étude.

II.1 Couches minces

II.1.1 Définition d'une couche mince

De nos jours, une grande variété de matériaux est utilisée pour produire des couches minces. À titre d'exemples, nous pouvons citer : les matériaux, les alliages métalliques et les composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures).

En général, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau, dont l'une de ces dimensions appelée épaisseur, a été fortement réduite, de telle sorte qu'elle s'exprimera habituellement en nanomètres. Ce qui confère à la couche la quasi-bidimensionnalité, entraînant une perturbation de la majorité des propriétés physiques.

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et en couches minces, est qu'à l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont, au contraire, les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants.

Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible plus cet effet de bidimensionnalité sera important. Cependant, lorsque l'épaisseur dépassera un certain seuil; son effet deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [6]

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support (substrat) sur lequel elle est construite (même si, après coup, il arrive parfois que l'on puisse séparer le film mince du dit support).

Par conséquent, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée.

Ainsi une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel que le verre, ou un substrat monocristallin de silicium. [6]

Les applications des couches minces connaissent un développement de plus en plus accéléré notamment ces dernières années [6].

II.1.2 Etapes de formation et croissance d'une couche mince

Il y a toujours trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince :

1. Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
2. Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
3. Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.

Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi [8]. Dans le cas de dépôt en phase vapeur, la formation et la croissance des films élaborés par condensation à partir d'une phase gazeuse ou liquide, se décompose principalement en quatre étapes :

1. La nucléation
2. La coalescence
3. La croissance

II.2 Techniques de dépôt des couches minces

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes (figure II.2) basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt physique en phase vapeur dite "PVD" (Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, l'évaporation thermique, et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et en phase liquide. Les méthodes en phase gazeuse sont : le dépôt en phase vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) [8] et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE)

[9], tandis que les méthodes de spray pyrolyse [10-11], sol-gel [12-13], spin-coating [14] et dip coating [15] emploient des solutions comme précurseurs.

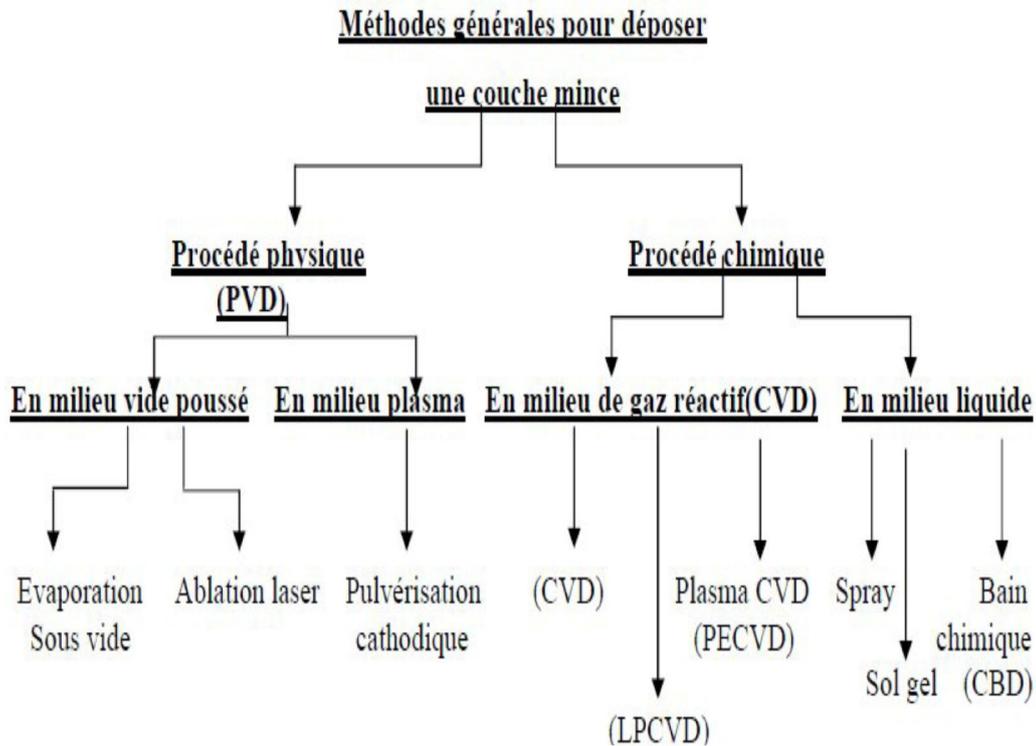


Figure II.1. Classification des procédés de dépôt de couches minces [16].

II.2.1 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)

Cette technique consiste à chauffer sous vide le matériau que l'on veut déposer. Les atomes du matériau à évaporer reçoivent de l'énergie calorifique, c'est – à-dire leur énergie vibratoire dépasse l'énergie de liaison et provoque l'évaporation.

Le matériau évaporé est alors recueilli par condensation sur le substrat à recouvrir. Les principales techniques se différencient par le mode de chauffage du matériau.

Les techniques de dépôt par voie physique sont nombreuses. Le point commun de ces méthodes est l'obtention de film par condensation. On peut différencier quatre méthodes de dépôt selon le procédé utilisé pour générer le faisceau ionique ou atomique. La génération de ces faisceaux peut se faire à l'aide d'un canon à ions, d'une décharge électrique par pulvérisation ou encore, par ablation laser. [9]

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) présentent beaucoup d'avantages par rapport au dépôt chimique en phase vapeur (CVD) par exemple les films obtenus par PVD sont denses et leur processus de dépôt est facile à contrôler, de plus Ils ne provoquent pas de pollution atmosphérique observée dans les techniques CVD.

Les avantages et les inconvénients des deux techniques peuvent être regroupés dans le tableau. (II.2.1)

Procède	Avantages	Inconvénients
PVD	<ul style="list-style-type: none"> • Investissement limité • Faible température de dépôt • Bonne adhérence de dépôt • Couches en contraintes compressives • Nombreuses possibilités de dépôt 	<ul style="list-style-type: none"> • Vitesse de dépôt faible • Difficultés pour revêtir des composants à géométrie complexe • Dépôt non uniformes
CVD	<ul style="list-style-type: none"> • Grande pureté des dépôts • Grande variété de composition • Possibilité de dépôt sur des pièces complexes • Bonne adhérence sur substrat en carbure 	<ul style="list-style-type: none"> • Température de déposition élevée • Investissement élevé • Résidus toxiques de déposition • Temps de cycle long • Couches en contraintes de traction • Risques d'attaque des substrats par les gaz corrosifs

Tableau (II.2.1) : comparaison des propriétés des modes de dépositions PVD et CVD. [10]

II.3 La pulvérisation cathodique

II.3.1 Historique

C'est en 1852 que Grove, et plus tard Plucker montrèrent que l'établissement d'une décharge électrique entre deux électrodes conductrices placées dans une enceinte où règne une pression réduite de gaz inerte, entraînait l'apparition à l'anode d'une couche mince du composé constituant l'électrode antagoniste. Ce phénomène, longtemps perçu comme l'effet limitatif de durée de vie des tubes à gaz, ne fut repris que cent ans plus tard pour être étudié et développé pour la production de films minces.

II.3.2 Description générale

La pulvérisation est un phénomène d'éjection des particules à partir de la surface d'un matériau, lorsque celui-ci est bombardé par un flux de particules énergétiques. Le schéma de principe de pulvérisation cathodique est présenté sur la (figure II.3.2). Le matériau à déposer, appelé matériau cible, est introduit dans l'enceinte sous vide, sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur et de dimensions sensiblement égales à celles de la pièce à revêtir.

Cette cible est fixée sur une électrode refroidie (la cathode) que l'on porte à une tension négative de 3 à 5 kV. Une deuxième électrode (l'anode) est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres. Dans de nombreux cas, l'anode sert de porte-substrats. Elle est généralement maintenue à la masse, ce qui facilite cette utilisation.

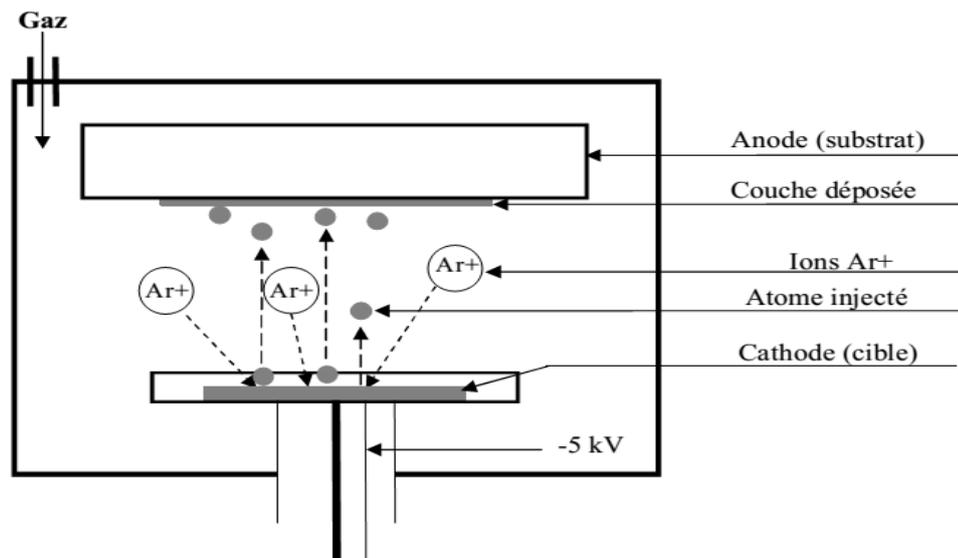


Figure. II.3.2.1. Principe de la pulvérisation cathodique.

Si la pression résiduelle dans l'enceinte est comprise entre 1 et 10^2 Pa, le champ électrique crée entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel qui devient conducteur, il contient alors des :

- électrons, qui sont attirés par l'anode,
- ions positifs qui sont attirés par la cible (cathode).

Si on place une pièce devant la cible, on observe que cette pièce se recouvre progressivement d'une couche du même matériau que celui de la plaque constituant la cible.

Le dépôt est dû à la condensation d'atomes provenant de la cible, expulsés de celle-ci sous l'effet de l'impact d'ions positifs contenus dans le gaz luminescent, et attirés par la cible du fait de sa polarisation négative.

➤ **Procédé diode**

Le plasma est créé par une décharge électrique dans un gaz (argon par exemple), maintenu à une pression pouvant aller jusqu'à 10^{-3} torrs, au moyen de deux électrodes : une cathode appelée cible car c'est elle qui attire les ions positifs, une anode, qui peut être le port-substrat, placée en face de la cible ou tout autre accessoire au potentiel de la masse, la tension appliquée est de l'ordre de 1 à 5 keV.

- ✓ Un générateur de plasma ;
- ✓ Une cible avec le port-substrat placé devant. Le générateur de plasma comprend :
 - Un filament chaud en tungstène qui émet des électrons ;
 - Une anode polarisée qui attire et capte les électrons ;
 - Une bobine extérieure dont le champ magnétique a pour effet de spirale les trajectoires des électrons, retardant ainsi leurs captures par l'anode et augmentant par là même leurs chances de collisions ionisantes avec les atomes du gaz résiduel. Ce système engendre un faisceau de plasma luminescent. [11].

➤ **La pulvérisation Magnétron**

Une variante de la pulvérisation cathodique est la pulvérisation cathodique magnétron (figure II.3.2.2).

Dans cette technique un champ magnétique est produit par des aimants afin de piéger des électrons dans des configurations de boucles fermées ; en effet, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique augmentant ainsi considérablement le taux d'ionisation des atomes du gaz au voisinage de la cathode.

Cela entraîne une vitesse de pulvérisation et donc un dépôt plus important. Cette technique permet de provoquer l'ionisation du gaz à une pression plus basse que celle de la pulvérisation cathodique classique ce qui améliore la pureté des revêtements. (Figure II.3.2.2) [13]

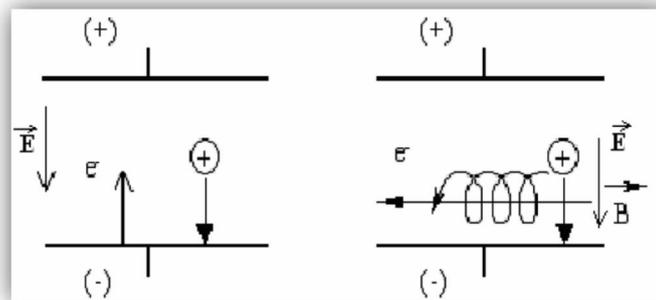


Figure II.3.2. : Système de pulvérisation (a) DC, (b) DC magnétron.

L'effet de pulvérisation est dû essentiellement au transfert de moment des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. L'arrachage d'atome superficiel se produira lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison d'atomes. Les paramètres gouvernant le dépôt de couches minces par pulvérisation sont :

- ✓ Les pressions résiduelles et de travail de l'enceinte ;
- ✓ La composition des gaz résiduels ;
- ✓ La puissance appliquée sur la cible ;
- ✓ La densité de courant ;
- ✓ La géométrie de l'ensemble ;
- ✓ La présence ou non des champs magnétiques.

II.4 Applications des couches minces

La mise en œuvre des technologies de fabrication de couches minces a conduit à de nombreuses applications dans des domaines très divers. Nous citerons, sans prétendre être exhaustif, le domaine des composants électroniques, l'optique, la protection des surfaces et la décoration. Nous allons expliciter ci-dessous ces principaux domaines d'application [17] en insistant évidemment un peu plus sur ceux liés à l'instrumentation.

II.4.1 Composants électroniques

II.4.1.1. Dispositifs techniques

Les couches minces servent aussi beaucoup à la réalisation de dispositifs techniques très employés telles que les têtes de lecture des disques durs (couches magnétiques) de nos ordinateurs, mais aussi les têtes d'impression de nos imprimantes à jet d'encre et bien entendu les cellules solaires (constituées de couches de Si amorphe).

II.4.1.2. Interconnexion

Dès le début du développement des composants semi-conducteurs intégrés les technologies couches minces se sont révélées d'un intérêt fondamental pour assurer les interconnexions entre éléments distants d'une même puce. Pour cela trois matériaux ont été principalement utilisés. En premier lieu, c'est l'aluminium et l'or, et depuis quelque temps on a commencé à exploiter des couches de cuivre comme matériau d'interconnexion car le cuivre présente l'avantage d'avoir la plus faible résistivité ce qui se révèle très important dans les dispositifs ultra miniaturisés fonctionnant à des fréquences très élevées tels les microprocesseurs à 1GHz et au-delà.

II.4.2. Optique

En optique on va exploiter la technologie couche mince principalement pour deux types d'application, d'une part les couches réfléchissantes et, d'autre part, les couches au contraire anti reflet.

II.4.2.1 Couches réfléchissantes

Dans le premier cas on va trouver les applications de type miroir plan ou non (par exemple : miroirs astronomiques) et surtout réflecteurs complexes telles les optiques de phare de véhicules automobiles qui sont effectivement des dispositifs métallisés sous vide et comportant une couche d'aluminium. Cependant il faut noter que cette couche d'aluminium est relativement fragile et supporte mal des conditions d'environnement sévères. Aussi doit-on la protéger par une couche de silice immédiatement après le dépôt d'aluminium. Notons que les réflecteurs automobiles sont parfois en tôle et parfois en plastique avec éventuellement un vernis en sous-couche.

II.4.3. Couches de protection

Les dépôts en couche mince peuvent aussi être employés, lorsqu'il s'agit de matériaux inaltérables pour protéger ou renforcer une surface métallique.

II.4.3.1 Couches anticorrosives

On peut citer dans cette famille d'applications les pare chocs nickelés (et non chromés comme le veut le vocabulaire populaire) : acier recouvert d'une couche d'accrochage de chrome de quelques dizaines de nanomètres recouverte d'une couche de nickel (brillant). Le nickelage est obtenu par galvanoplastie en général, mais il arrive que pour des pièces nickelées destinées à des dispositifs à hautes performances techniques (satellites) on exploite la technique de pulvérisation cathodique.

II.4.3.2. Surfaces dures

On va aussi trouver des applications de dépôt en surface pour assurer non seulement une protection contre la corrosion, mais aussi un renforcement de la dureté de la surface, c'est par exemple le cas des lames de rasoir dont la surface est recouverte d'une microcouche : soit de platine, soit de titane. Certains forets sont ainsi recouverts d'une couche de titane qui leur confère une plus grande dureté avec un coût de fabrication bien moindre que s'ils étaient usinés intégralement en titane. Les outils de tour sont ainsi recouverts d'une couche de l'ordre du micron de nitrure de molybdène ou de titane.

II.4.3.3. Surfaces de frottement

Inversement dans le domaine de la tribologie les techniques d'évaporation réactive ou d'implantation ionique sont susceptibles de conduire à des états de surface

améliorés garants d'une diminution des frottements et donc d'une augmentation de la durée de vie de dispositifs en état de frottement permanent tels des engrenages.

II.4.4. Décoration

Un autre aspect de la technologie couche mince est son emploi dans l'industrie de luxe pour des applications de décoration. Nous citerons les dépôts de couches minces d'or sur les bouchons de certains flacons de parfum et de nombreux dispositifs similaires, tels les bijoux. L'intérêt est évidemment ici d'utiliser une quantité minimale du matériau pour obtenir un effet visuel donné, via un processus de pulvérisation cathodique. En pratique on aura aussi le plus souvent une sous couche de chrome pour assurer l'adhérence de l'or sur le plastique du bouchon, pré-déposée elle aussi par pulvérisation cathodique.

IV. Résultats et discussions

Nous présentons dans ce chapitre, les résultats expérimentaux obtenus par les différentes techniques de caractérisations utilisées et les différentes propriétés étudiées.

IV.1. Implantation ionique

IV.1.1. Observation microscopique

Nous avons, à l'aide d'un microscope optique et à différents grossissements, pris des photos de la microstructure de l'échantillon étudié avant et après traitement. La micrographie obtenue est présentée sur les photos suivantes :

-1^{er} Cas: échantillon non traité

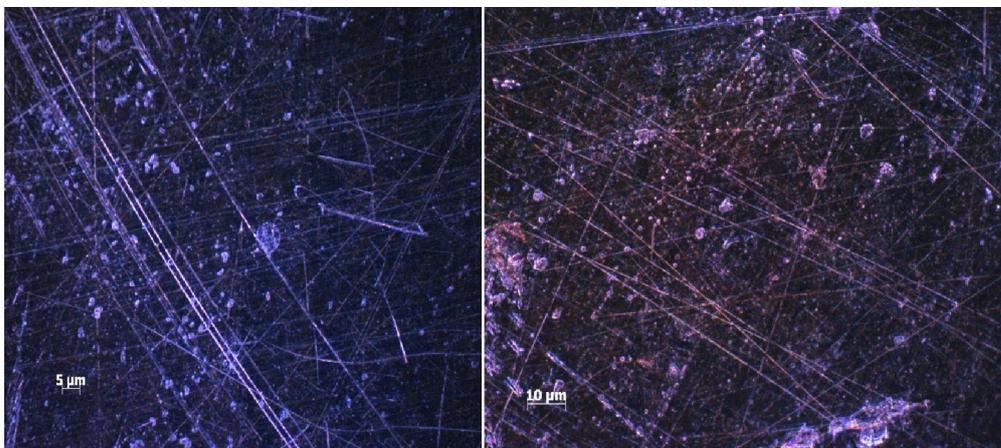


Figure IV.1.1.1 : échantillon non traité

-2^{eme} Cas: échantillon traité

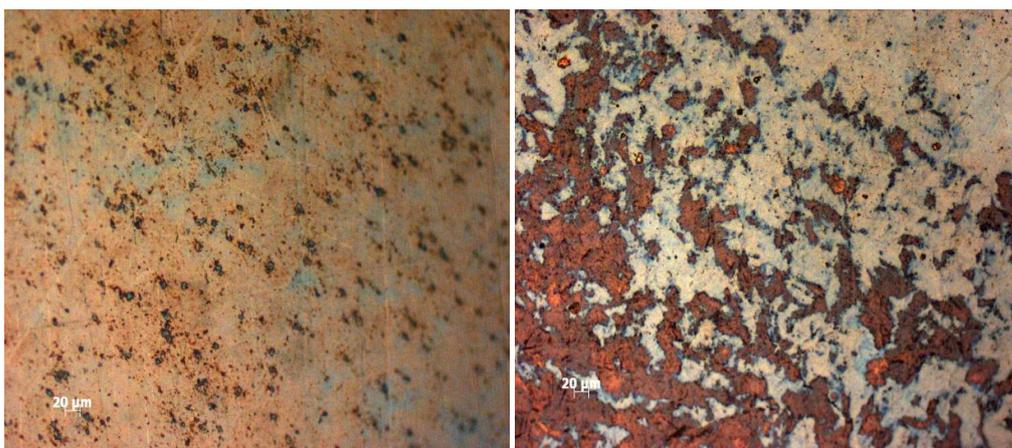


Figure IV.1.1.2 : échantillon après traitement

D'après les images obtenues, on observe une différence remarquable de l'acier XC 38 après et avant traitement, ce qui montre l'implantation des couches d'azote dans les échantillons traités.

IV.1.2. Etude de l'épaisseur de la couche de diffusion

Pour mesurer l'épaisseur des couches de diffusion réalisées lors des traitements d'implantation ionique, il est nécessaire de faire une coupe en sens transverse de l'échantillon.

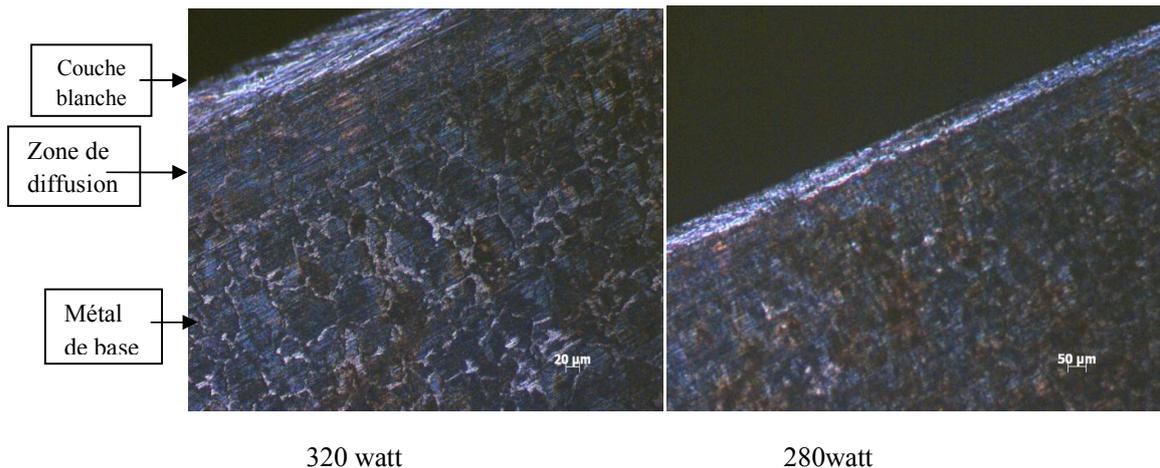
Les échantillons coupés à la micro tronçonneuse sont ensuite polis miroir. Après cette étape, une attaque chimique des échantillons est nécessaire. Ceci permettant de révéler la microstructure et/ou la couche de diffusion de la pièce traitée (grains, joints grain...). Pour réaliser cette étape et en fonction de ce que nous recherchions à mettre en valeur, nous avons utilisé le réactif suivant :

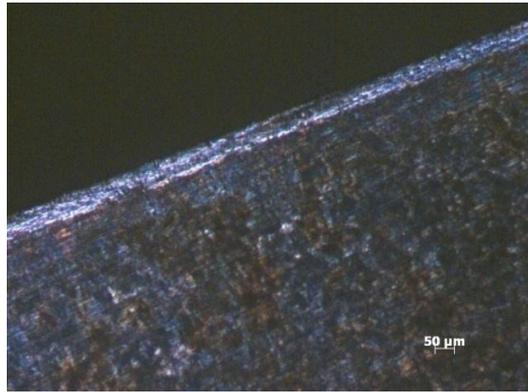
« Le Nital (9/10 Acide nitrique et 1/10 Ethanol) pour les aciers faiblement alliés »

Les images obtenues montrent clairement les zones nitrurées correspondant à :

- Zone extérieure fine blanche, non attaquée par le nital, appelée couche de combinaison.
- Zone intermédiaire, noircie par l'attaque au nital qui correspond à la couche de diffusion.
- Zone du cœur qui correspond au métal de base.

✓ Pour une pression constante égale à 0.1mbar





160 watt

Figure IV.1.2: échantillons après attaque au nital à différentes puissances.

IV.1.3. Evolution de la couche de diffusion en fonction des paramètres de la décharge.

IV.1.3.1. Effet de la puissance.

Les résultats des épaisseurs calculés pour différentes puissances appliquées pour une pression fixe de 0.1 mbar sont présentés dans la (figure IV.1.3.1):

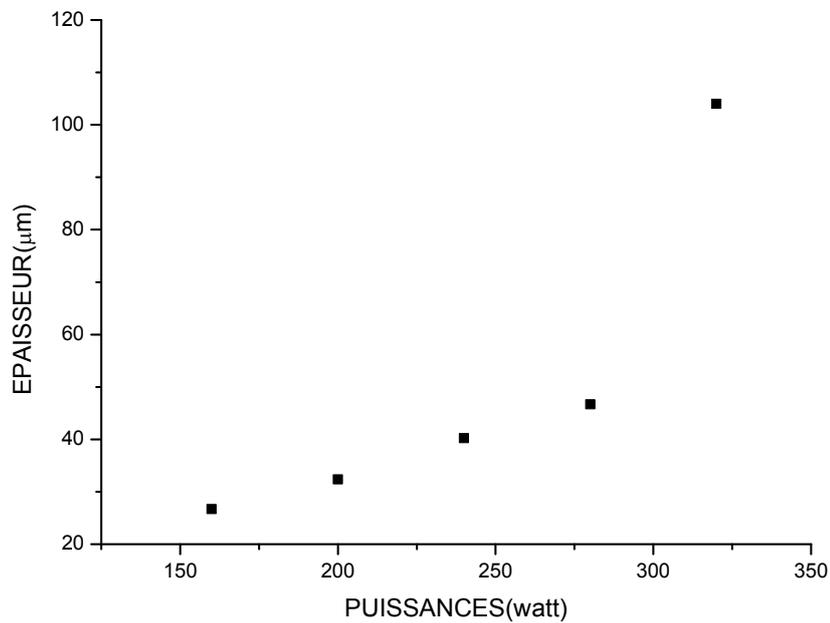


Figure IV.1.3.1Évolution de la couche de diffusion en fonction de puissance.

Le graphe obtenu présente deux parties, On peut donc conclure que l'épaisseur de la couche de diffusion augmente avec l'augmentation de la puissance. Cette dernière devient plus intéressante à partir d'une puissance égale à 280 W.

IV.1.3.2 Effet de la pression

Les résultats des épaisseurs mesurés pour différentes pressions appliquées et une puissance fixe de 160 watt sont représentés dans la (figure IV.1.3.2):

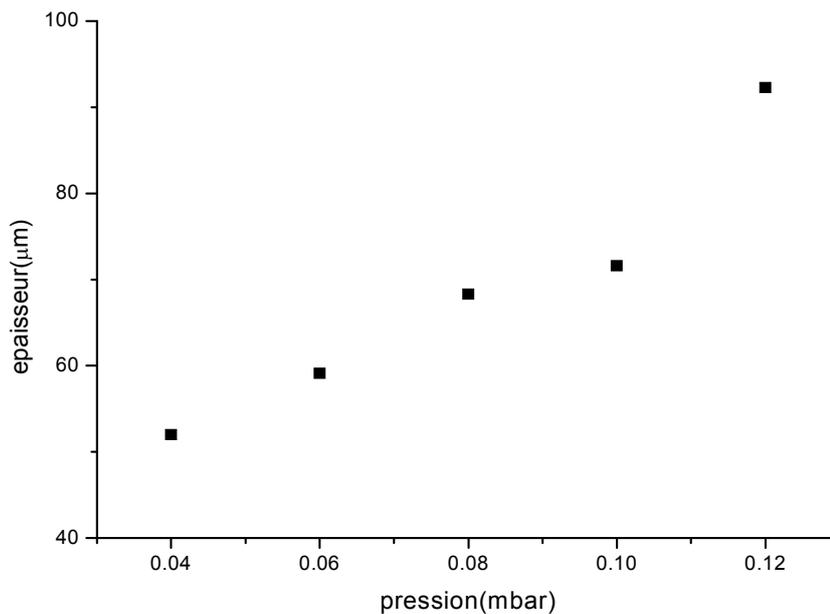


Figure IV.1.3.2 Évolution de la couche de diffusion en fonction de pression

Nous avons remarqué que l'épaisseur de la couche augmente avec la pression, ce comportement s'explique par le nombre de collision entre les particules qui accroît en fonction de la pression, ceci induit plus de création des espèces réactives permettant ainsi la croissance de l'épaisseur de la couche de diffusion.

IV.1.4. Mesure de la température

IV.1.4.1. Evolution de la température au cours de traitement

La (figure IV.1.4.1) représente l'évolution de la température des échantillons en fonction de temps de traitement pour des conditions 10^{-1} mbar, 160Watt et 23 cm de « distance entre l'échantillon et la source ».

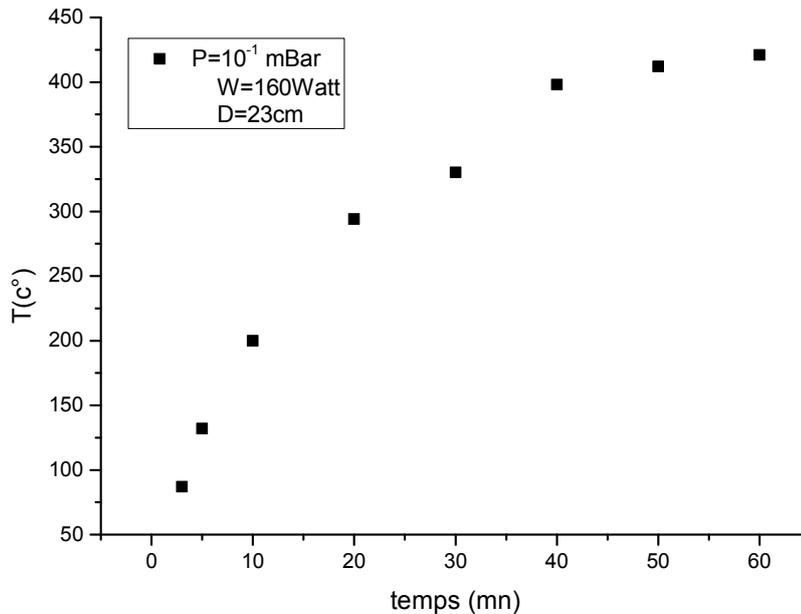


Figure IV.1.4.1 : L'évolution de la température en fonction de temps de traitement

Les résultats obtenus montrent un accroissement de la température de traitements qui se stabilise à environ 40 minutes de traitement à 400°C. Ces résultats montrent que la température de traitements se réalise à 400°C, la montée de la température au-dessous de 40 minutes correspond à l'étape de chauffage de l'échantillon.

IV.1.4.2. évolution de la température en fonction de puissance

La (figure IV.1.4.2) représente l'effet de la puissance sur la température des échantillons pendant 15 mn de traitement (temps maximal de saturation), et une pression de 10^{-1} mbar.

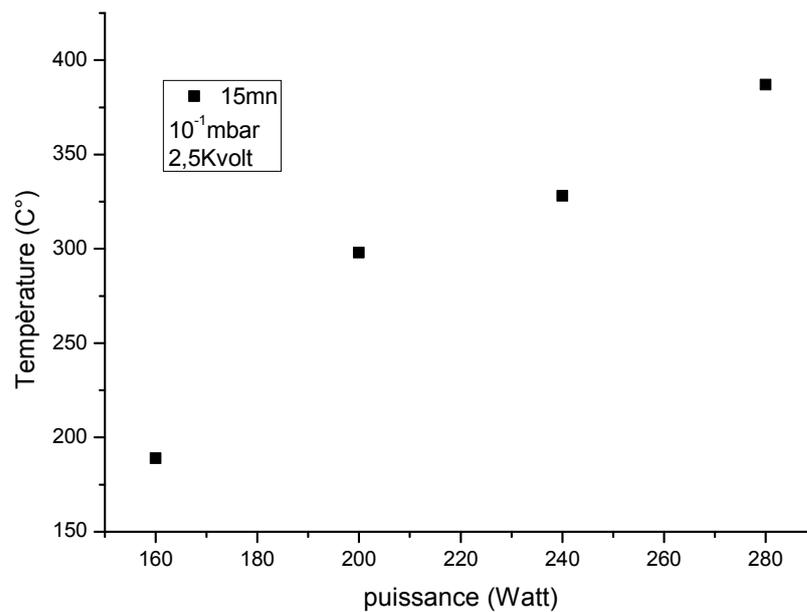


Figure IV.1.4.2 : l'évolution de la température en fonction de la puissance.

La (figure IV.4.2) représente l'effet de la puissance sur la température des échantillons dans les conditions 15mn de traitement, 10⁻¹ mbar et 23cm de distance entre l'échantillon et la source. Nous constatons de la figure que la température augmente avec la puissance. Les causes principales de l'échauffement de l'échantillon sont la polarisation haute tension et le bombardement des ions crée dans la source plasma.

Il est évidant que la puissance fait augmenter la densité électronique, le phénomène d'ionisation augmente et les ions positifs qui sont responsables de l'implantation croit dans la décharge, par conséquence, la température de l'échantillon augmente par le bombardement de ces ions positifs.

IV.1.4.3. évolution de la température en fonction de pression

La (figure IV.1.4.3) montre l'évolution de la température en fonction de la pression pour une durée de traitement de 50mn, puissance de 160 Watt et 23 cm de « distance entre la source et l'échantillon ».

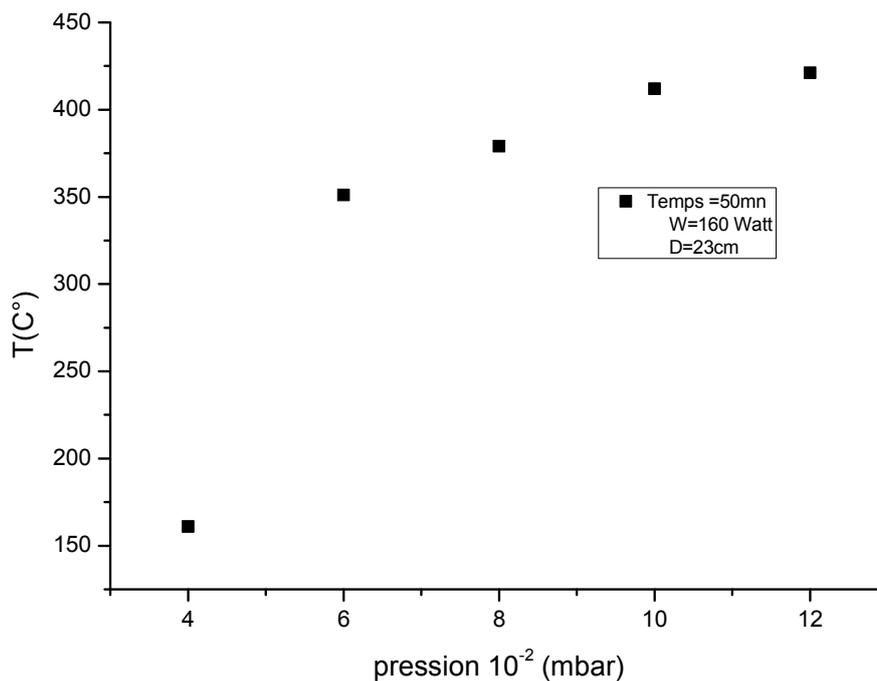


Figure IV.1.4.3: l'évolution de la température en fonction de la pression

Nous avons remarqué de la courbe que la température augmente avec la pression, ce comportement s'explique par le nombre de collision entre les particules qui augmente avec l'augmentation de la pression, ceci induit plus de création des espèces réactives, par conséquent, la température augmente avec l'augmentation de bombardement de l'échantillon par ces espèces.

IV1.5. mesure de la microdureté

En général la dureté d'un matériau caractérise sa résistance à la déformation, sa mesure est basée sur la détermination des dimensions d'empreintes produites dans le matériau par enfoncement d'un pénétrateur, sous l'action d'une charge appliquée. Le rapport de la force appliquée F à la surface en cours S de l'empreinte donne la dureté.

Nous avons utilisé un microduromètre Vickers, équipé d'un écran pour permettre de positionner l'empreinte sur la phase désirée, et de mesurer par la suite le diamètre moyen des diagonales de l'empreinte, qui est nécessaire pour déterminer H_v à partir des tableaux appropriés au microduromètre.

Les tests de microdureté ont été effectués sur une série d'échantillons implantés, dans le but de voir le comportement de la microdureté en fonction de pression et de puissance. On note que tous les tests ont été réalisés avec une charge de (20.10^{-3}Kg/f) , en prenant la moyenne de trois tests pour chaque échantillon. Notons que l'échantillon de référence (sans traitement) sa microdureté Hv est estimée à 111Hv

IV.1.5.1.En fonction de la pression

La (figure IV.1.5.1) ci-dessous représente l'évolution de la microdureté en fonction de la pression. L'augmentation de la pression entraîne une élévation de dureté. Elle varie de 305Hv pour $4 \cdot 10^{-2}$ mbar à 375Hv pour $12 \cdot 10^{-2}$ mbar. Ce qui s'explique par l'augmentation de la densité des espèces ioniques (N^+ et N^{2+}) avec l'augmentation des collisions entre les particules. Ceci induit à une forte diffusion de ces espèces au niveau de l'échantillon polarisé.

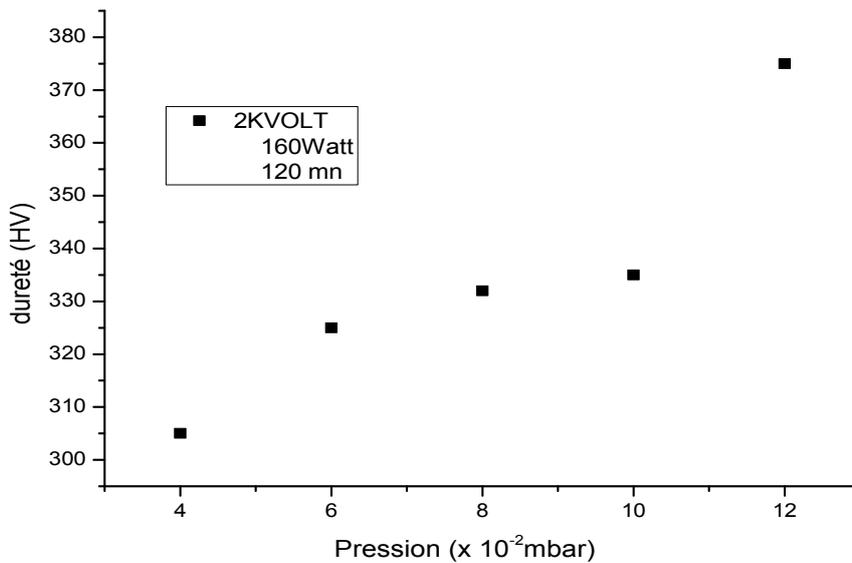


Figure IV.1.5.1 : évolution de la microdureté en fonction de pression

IV.1.5.2.En fonction de la puissance

L'évolution de la microdureté en fonction de la puissance au cours du traitement est représentée sur la (figureIV.1.5.2). Nous remarquons que la microdureté augmente avec la puissance. Cette tendance paraît évidente car l'augmentation de la puissance a un effet direct

sur les caractéristiques du plasma, qui contient d'avantage d'ions et des espèces réactives, qui vont être accélérer et s'implanter au niveau de l'échantillon ce qui va entrainer une augmentation de la dureté.

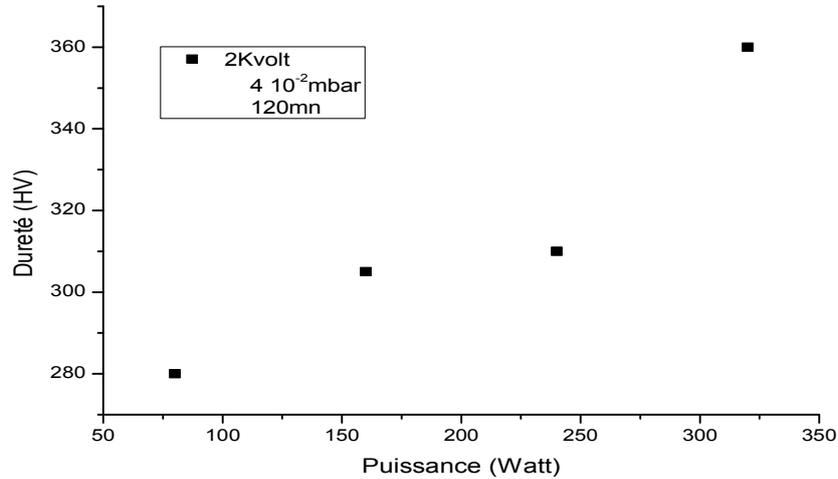


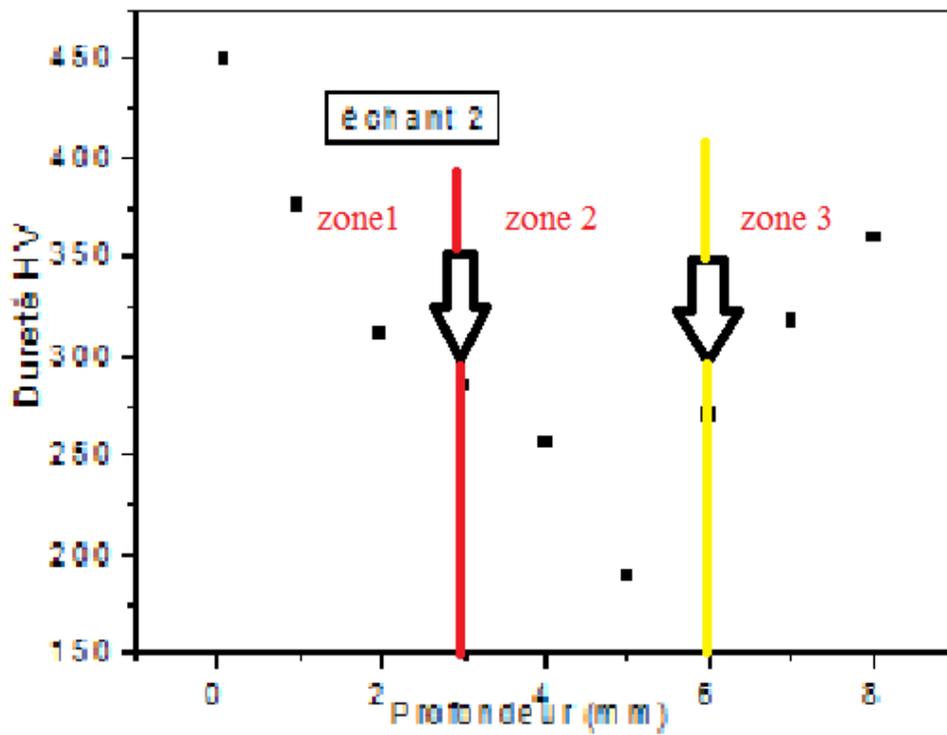
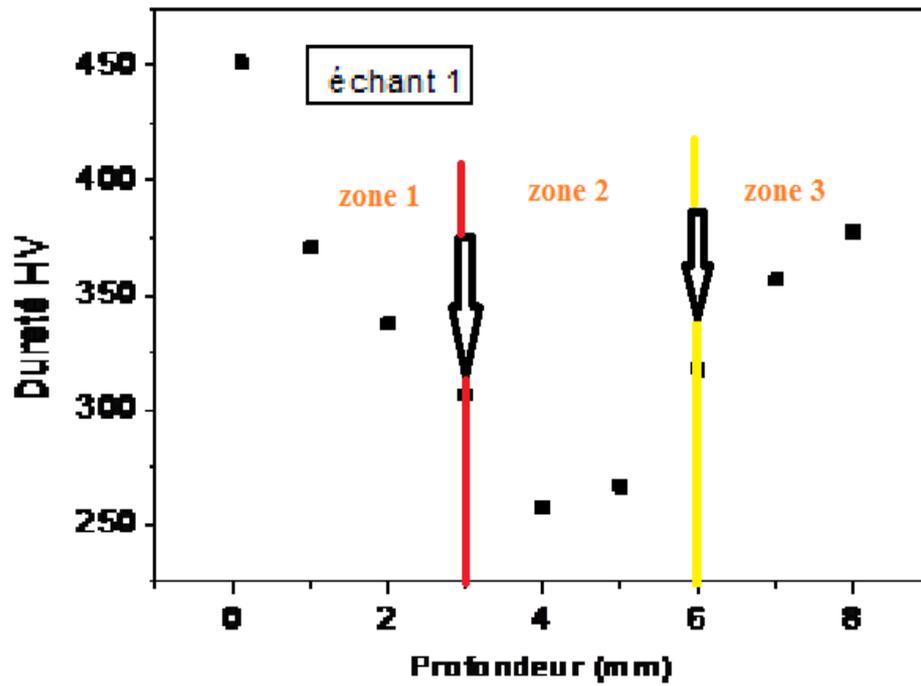
Figure IV.1.5.2 : évolution de la micro dureté en fonction de puissance

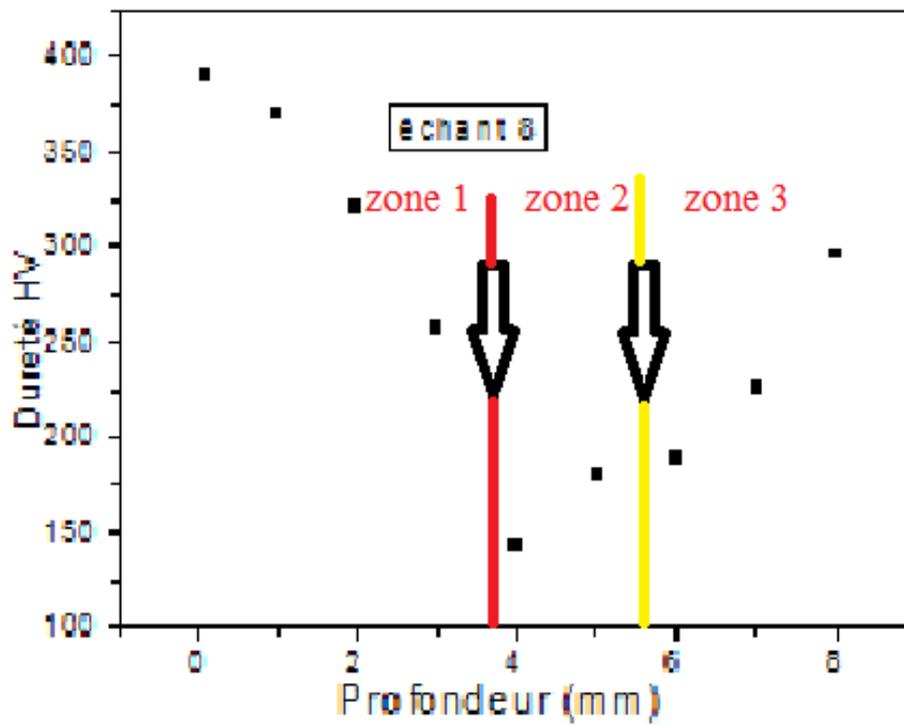
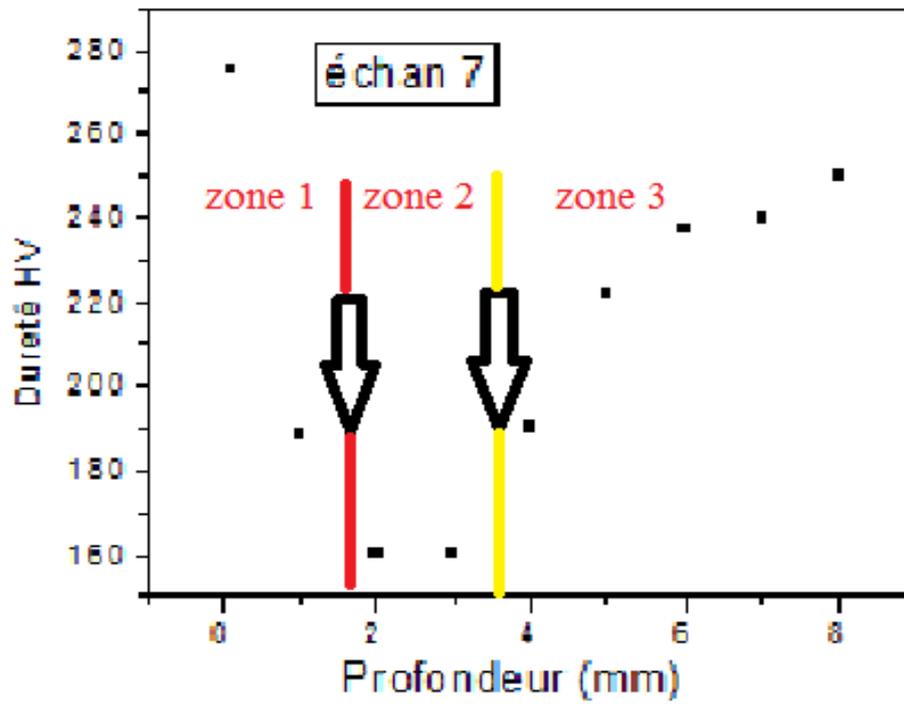
IV1.6. Profil De Microdureté

Les résultats des mesures de la microdureté de l'acier XC38 et traité pour différentes valeurs de pressions et puissances, nous ont permis de tracer les courbes ci-dessous (figure IV.1.6).

La (figure IV.1.6) illustre les profils de microdureté des échantillons au cours du traitement. Nous constatons que la microdureté est plus importante au niveau des deux surfaces avec un rendement proche de 100%, et elle diminue jusqu'à un minimum qui se situe au cœur de la pièce traitée. Ce comportement est évident car la diffusion de l'azote est plus importante au niveau des deux surfaces. Ce qui permet de partager les profils obtenus en trois zones : Zone 1, Zone 2 et Zone 3.

Les zones de profil de dureté des échantillons traités à des pressions et des puissances variables sont représentées en détail dans les graphes ci-dessous :





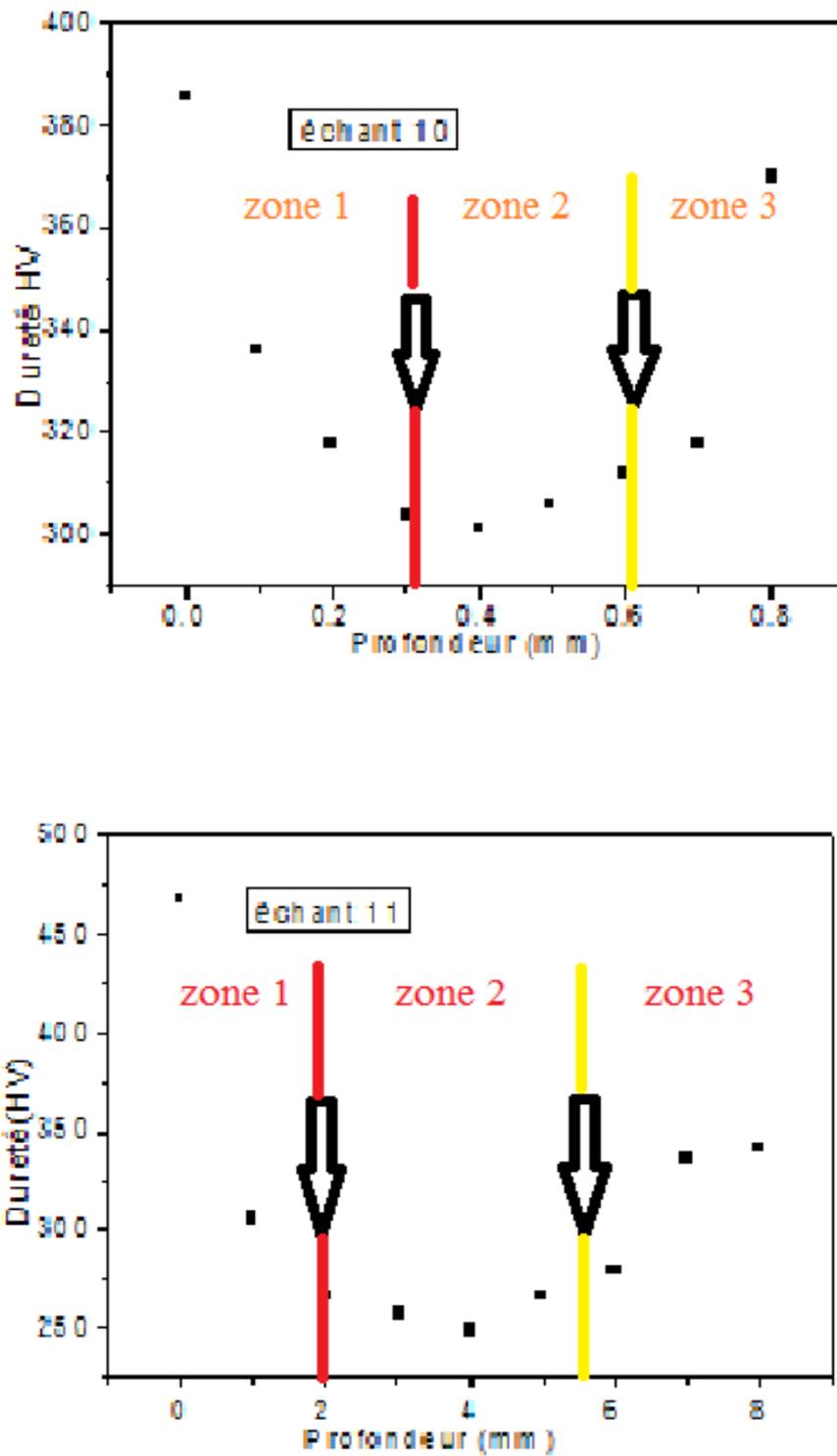


figure IV.1.6 : profil de microdureté des échantillons pour différentes conditions.

Ces profils montrent clairement une forte augmentation de la dureté pour les deux surfaces des échantillons, la surface exposée aux bombardements (Zone 1 figure IV.1.6) est la plus dure que l'arrière de l'échantillon (Zone 3 figure IV.1.6). Le cœur de l'échantillon (Zone 2 figure IV.1.6) subit une légère augmentation de la dureté due à l'échauffement des échantillons au cours du traitement.

L'augmentation de la dureté de surface est attribuée par [21] à la formation de la solution solide de nitrure métallique formé par condensation des interstitielles dans la structure (figure IV.1.7).

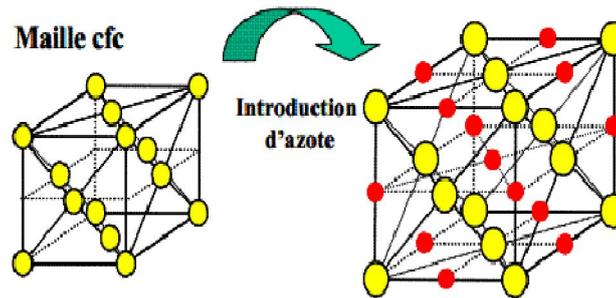


Figure IV.1.7: Insertion d'azote dans la maille d'acier.

En conclusion, nous avons montré que l'implantation ionique par plasma d'azote a eut un effet bénéfique sur les propriétés mécaniques (microdureté) en surface et en profondeur. Dans tous les cas, nos échantillons implantés ont présenté une dureté supérieure à celle du matériau non traité. La dureté la plus importante a été obtenue pour les conditions suivantes :

- Puissance : 320 watt
- Pression : $4 \cdot 10^{-2}$ mbar
- Tension : 2.5 KeV
- Durée : 60 min

IV.1.7. Spectres de diffraction des rayons X (DRX)

L'étude par diffraction des rayons X d'un échantillon nitruré par des ions d'azotes, montre l'existence du nitrure de fer ϵ (Fe_3N) diffractant suivant le plan (121); du nitrures (Fe_4N) suivant les plans (100), (110), (211).

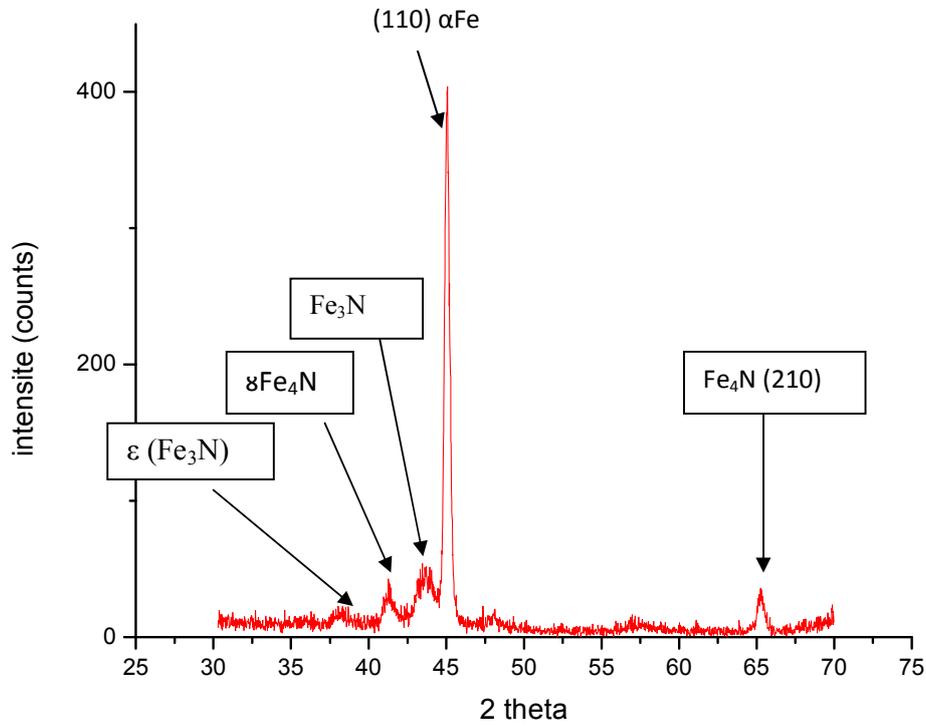


Figure. IV.1.7 : diffractogramme pour l'acier XC38 nitruré.

IV.2. Résultats pour le dépôt des couches minces TiC par pulvérisation

IV.2.1. observation microscopique

Les photos de la microstructure des échantillons implantés et contenant une couche mince de TiC par pulvérisation cathodique magnétron à l'aide du microscope optique sont illustrés dans les figures ci-dessous.

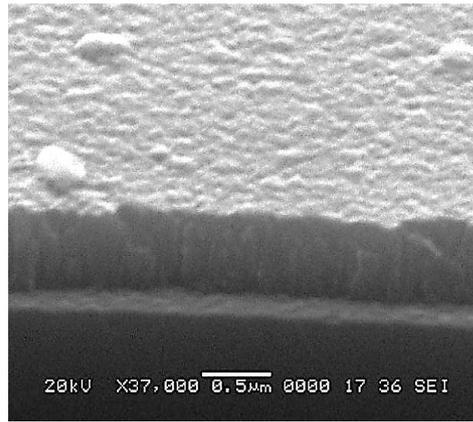


Figure IV.2.1: observation microscopique des échantillons traite par pulvérisation

On observe une différence remarquable de couleur, les couches obtenues sont de couleur grise caractéristique du carbure de titane.

IV.2.2.mesure de la microdureté

Le but principal, de l'opération de dépôt de TiC, est d'améliorer la dureté des aciers implantés d'azote, nous avons donc pris les échantillons (Aciers nitrurés) qui présentaient une dureté minimale d'où notre choix pour l'échantillon 7.

Les essais de dureté réalisés sur les couches de TiC, à l'aide d'un microduromètre (0.02kgf), ont montré une certaine difficulté à avoir les mesures car l'épaisseur de la couche de TiC est de 0.5µm.

Il aurait fallut utiliser un nano-indenteur au lieu de microduromètre. Malgré cette difficulté nous avons voulu estimer cette dureté par microduromètre, en comparant les échantillons par rapport à une référence ce qui nous donnera une estimation de notre dureté.

Pour ce faire, nous avons effectué plusieurs indentations pour vérifier l'uniformité de la couche. Un exemple de ces indentations est donné dans la figure III.23. Nous pouvons voir que la dureté moyenne est de 319.6HV sachant que pour cet échantillon il présentait une dureté de 280HV avant dépôt. Nous constatons une légère augmentation de la dureté par rapport à l'échantillon nitruré.

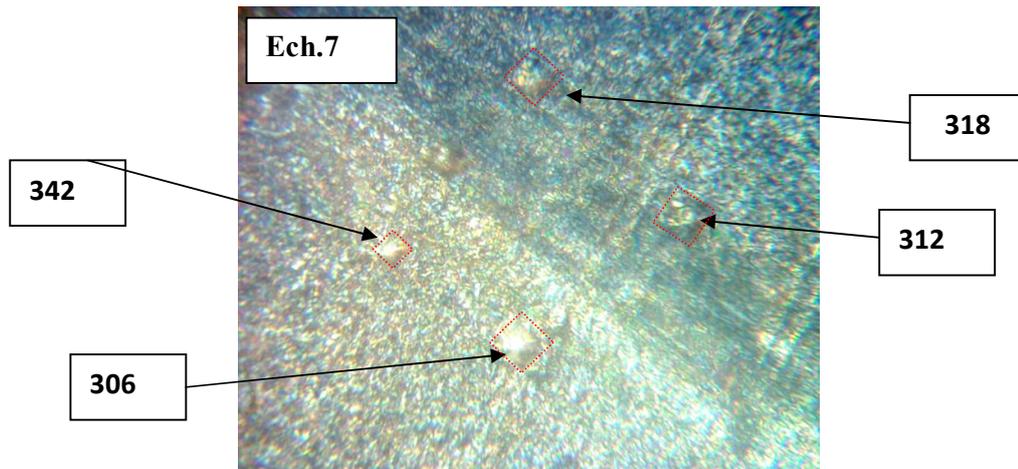


Figure IV.2.2 : Mesure de dureté de l'échantillon revêtu de TiC.

Cette valeur est très éloigné des valeurs de dureté du carbure de titane cela est dû au procédé de mesure.

D'autre part, Nous avons mesuré à l'aide de microduromètre Vickers, la dureté d'un échantillon d'acier revêtu de TiC mais qui n'a pas subi de nitruration, nous avons trouvé une valeur de 275HV par rapport à l'acier nu qui présentait une dureté 150HV. Dans les deux cas une amélioration de la dureté a été constatée la dureté la plus importante a été obtenue pour l'échantillon nitruré et revêtu de TiC.

Il est à noter que la couche de TiC déposée sous les mêmes conditions directement sur un acier sans implantation, présentait une dureté mesurée par nanoindentation de 28.9GPa (2947HV) [22] Nous constatons que la dureté donnée par microdureté ne reflète pas la véritable dureté de la couche. Malheureusement nous n'avons pas eu accès à la nano-indentation.

IV.2.3 Spectres de diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractogramme de diffraction des rayons d'un échantillon traité par pulvérisation est représenté sur la (figure IV.2.3) Nous observons des pics de diffraction caractéristiques de la phase TiC et celle du substrat.

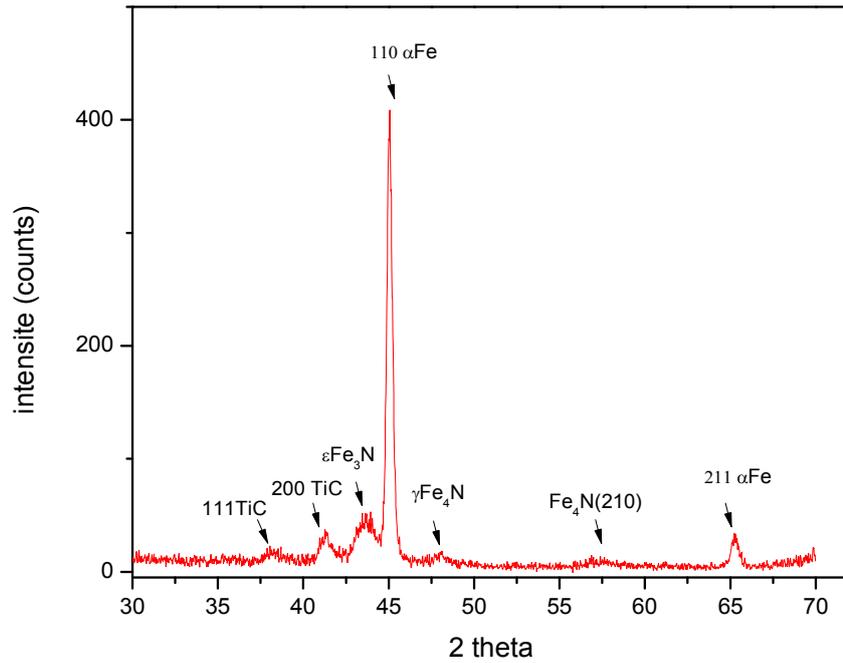


Figure IV.2.3 : diffractogramme des couches TiC

IV.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'étude morphologique des échantillons revêtus effectuée par microscopie électronique à balayage sont représentés dans la (figure IV.2.4)

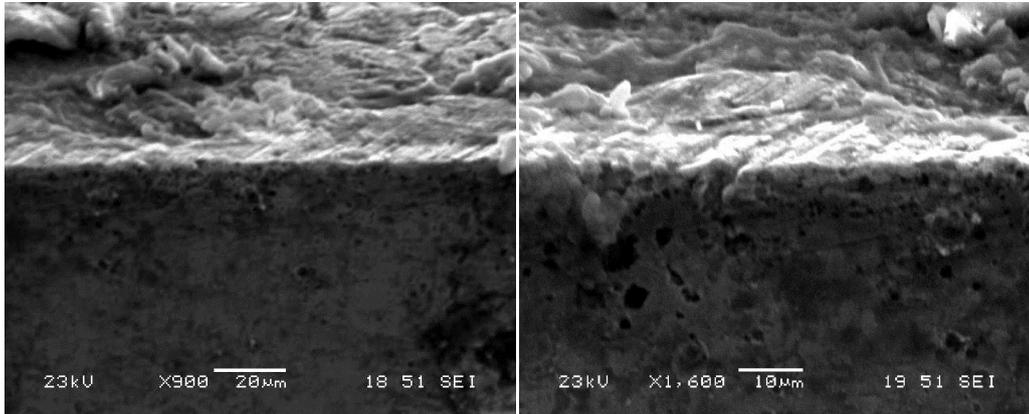


Figure IV.2.4 : micrographie des couches de TiC obtenue par MEB

L'observation de la morphologie des dépôts élaborés, sur de l'acier implanté d'azote, nous a permis de noter une différence dans la morphologie ce qui assure la formation de la couche mince de TiC à la surface de l'échantillon.

IV.3. Essais électrochimiques.

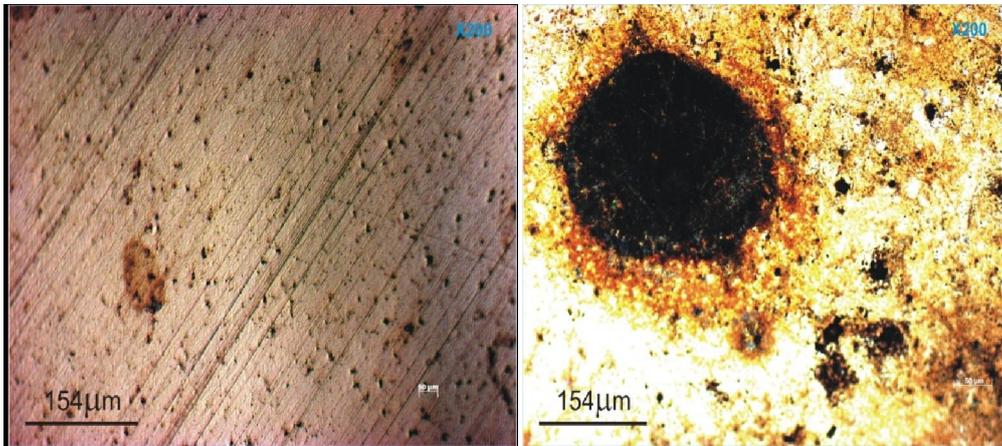
L'étude du comportement électrochimique a été réalisée dans le but de connaître la résistance à la corrosion de nos échantillons traités et non traités. Pour rendre compte de la tenue à la corrosion, d'un matériau donné, vis-à-vis d'un environnement agressif.

IV.3.1. Observation microscopique des échantillons implantés

Nous avons observé les surfaces des échantillons avant et après traitement électrochimique. Les premières observations par microscopie optique pour les deux échantillons implantés ainsi que l'échantillon témoin, ont montré que les échantillons implantés sont moins attaqués par la solution corrosive, la profondeur des piqûres est très limitée. En revanche, l'échantillon témoin subit une corrosion rapide avec apparition d'intenses piqûres.

La corrosion par piqûre se caractérise par l'apparition d'attaques ponctuelles et rapides après une phase d'amorçage plus au moins longue. La piqûre s'amorce sur

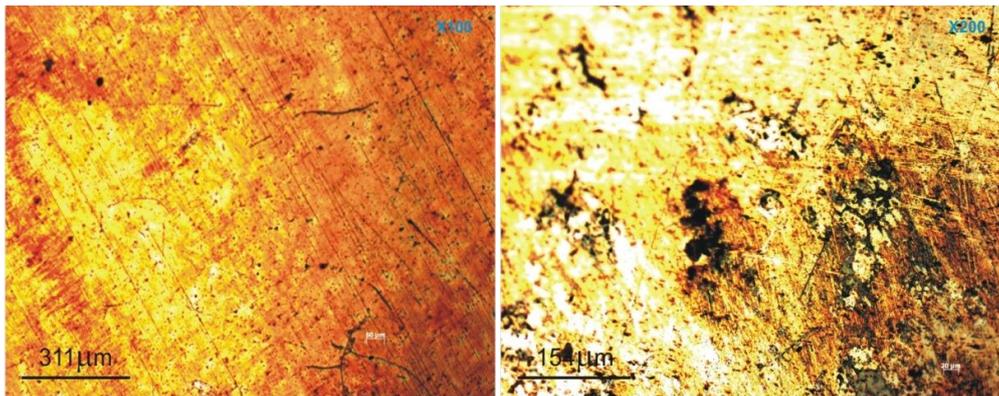
des surfaces présentant des défauts physiques (inclusions, hétérogénéités de composition) [19].



a) avant attaque

b) après attaque

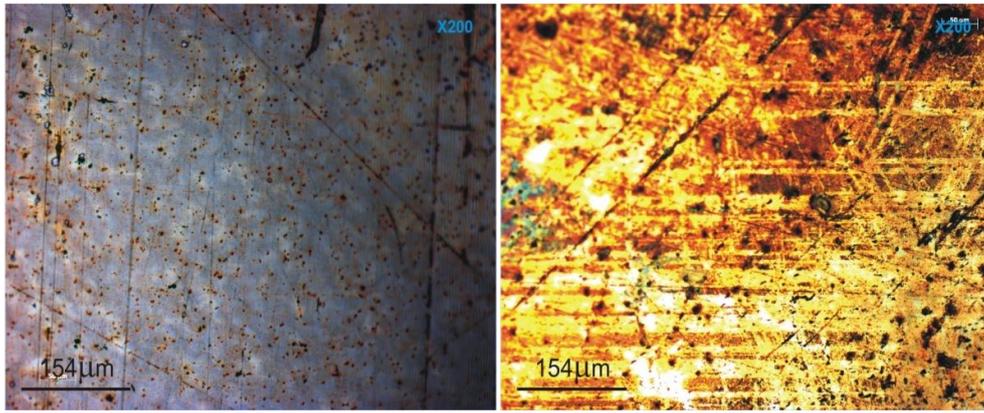
Figure IV.3.1.1 : Micrographies optiques des échantillons non traité XC38



a) avant attaque

b) après attaque

Figure IV.3.1.2 : Micrographies optiques d'échantillon 1 traité XC38



a) avant attaque

b) après attaque

Figure IV.3.1.2 : Micrographies optiques d'échantillon 4 traité XC38

IV.3.2. Courbes de polarisation potentiodynamique pour des échantillons implanté

Les courbes de polarisation potentiodynamique, relatives aux trois échantillons immergés dans une solution aérée de NaCl 3,5% à 25°C, sont présentées dans la (figure IV.3.2.1).

Le suivi du potentiel libre en fonction du temps montre que 2h est suffisante pour établir le régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques. Le potentiel libre est mesuré par rapport à un potentiel de référence, dans notre cas celui de l'électrode au calomel saturée.

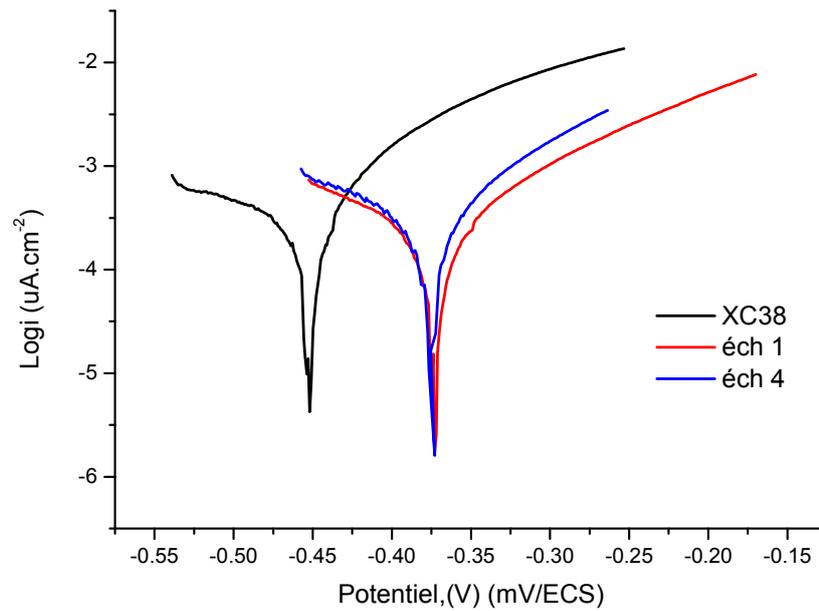


Figure IV.3.2.1 : Courbes de polarisation potentiodynamique des échantillons nitruré

A partir des courbes de polarisation potentiodynamique, on peut aussi déterminer la résistance de polarisation (R_p). Une plus grande R_p indique un taux inférieur à la corrosion de métaux.

La formule ci-dessous détermine quantitativement le comportement de l'acier traité face à la corrosion [20].

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c) i_{\text{corr}}} \quad \text{en } (\Omega \cdot \text{cm}^2).$$

Où i_{corr} est le courant de corrosion, β_a et β_c les pentes de Tafel anodique et cathodique respectivement.

Le (tableau IV.3.2.2) regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues, à savoir la

densité du courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), la pente de tafel cathodique (bc) et anodique (ba) :

	E_{corr} mV /ESS	i_{corr} mA.cm-2	β_a mV/dec	$-\beta_c$ mV/dec	R_p Ω .cm2
Echantillon témoin XC38	-452,23	287,216	205,322	68,496	0,07764905
Echantillon 4	-372,996	175,52	154,28	580,709	0,30155518
Echantillon 1	-372,683	167,386	79,424	115,425	0,115823

Tableau IV.3.2.2 : Paramètres électrochimiques trouvés pour les différentes interfaces.

Nous remarquons un déplacement du potentiel libre vers des valeurs plus nobles, pour les échantillons implantés par rapport à l'acier témoin « XC38 ». Ces courbes montrent que l'implantation des ions d'azotes induit une diminution importante des deux courants partiels anodique et cathodique. Ces résultats montrent clairement que ce premier traitement réduit la dissolution anodique de l'acier (décrite par la réaction : $Fe_{(s)} \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$) et retarde l'évolution de la décharge cathodique de l'oxygène (décrite par la réaction : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \Leftrightarrow 4OH^-$).

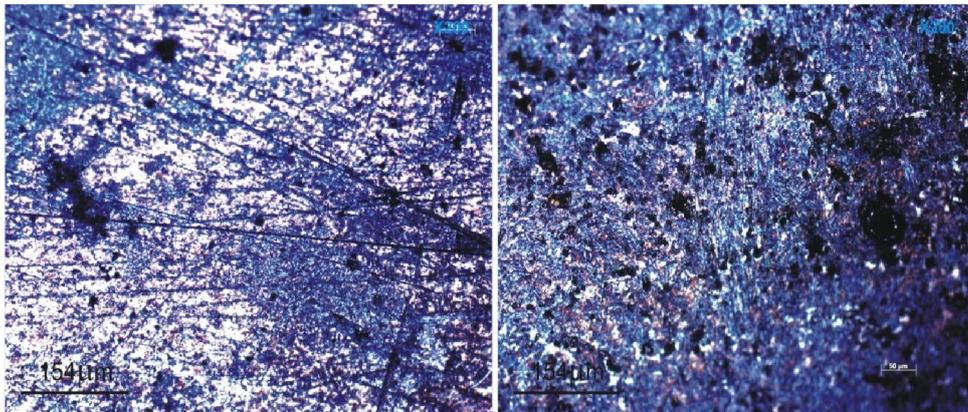
Augmentation de la résistance avec le traitement constitue une preuve additionnelle du caractère protecteur de ce traitement.

On observe que les deux branches cathodique et anodique, loin de potentiel libre, conserve leur linéarité ce qui indique que les réactions, d'oxydation et de réduction sont sous contrôle d'activation.

IV.3.3. Observation microscopique des échantillons avec dépôt des couches de TiC

Les observations prises par microscopie optique montrent l'effet du revêtement sur l'état de surface de l'acier XC38 traité par pulvérisation cathodique immergée dans le milieu salin (NaCl 3.5%) à 25°C, est représenté dans les figures ci-dessous. L'examen de ces micrographies révèle que la couche de TiC a agit sur le

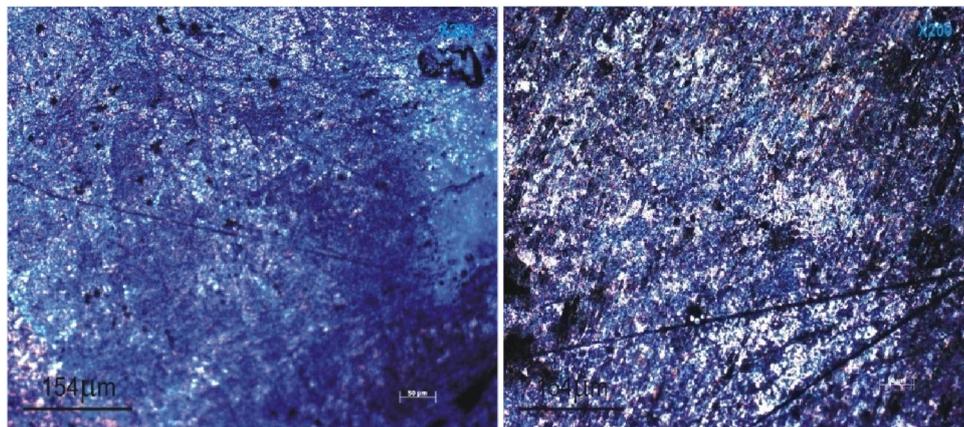
comportement à la corrosion en diminuant la densité de courant de corrosion des trois échantillons. Les figures montrées ci-dessous, permettent de différencier entre les surfaces avant et après traitement chimique (NaCl).



a) avant attaque

b) après attaque

Figure IV.3.3.1 : Micrographies optiques d'échantillon 0 implanté et avec dépôt



a) avant attaque

b) après attaque

Figure IV.3.3.2 : Micrographies optiques d'échantillon 18 avec dépôt

IV.3.4. Courbes de polarisation potentiodynamique pour des couches de TiC échantillons

L'examen de la courbe de polarisation potentiodynamique $\log i = f(E)$ dans le même milieu corrosif présentées dans la (figure VI.3.4.1) montre l'évolution du courant en fonction du potentiel des trois échantillons de l'acier XC38 nus et revêtu et traiter par implantation et pulvérisation

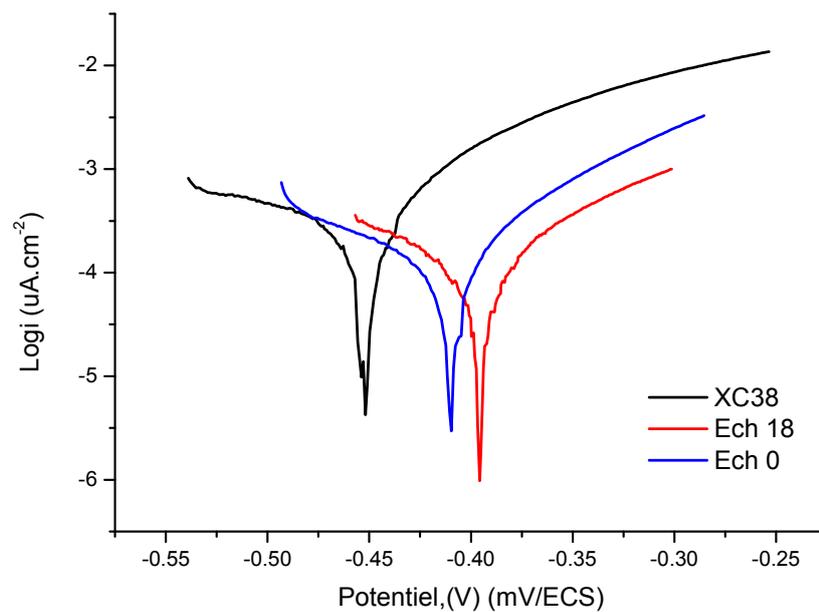


Figure IV.3.4.1 : Courbes de polarisation potentiodynamique pour des échantillons revêtus de couches minces de TiC

Les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation obtenues, sont représentées dans le tableau IV.3.4.2 :

	E_{corr} mV /ESS	i_{corr} mA.cm-2	β_a mV/dec	$-\beta_c$ mV/dec	R_p $\Omega.cm^2$
Echantillon témoin XC38	-452,23	287,216	205,322	68,496	0,07764905
Echantillon 0	-409,939	174,459	75,376	200,014	0,13625674
Echantillon 18	-395,569	88,062	80,198	58,24	0,166359

Tableau IV.3.4.2 : Paramètres électrochimiques trouvés pour les différentes interfaces.

Compte tenu des résultats obtenus, nous pouvons résumer l'effet du traitement sur le comportement électrochimique, La figure montre un déplacement de potentiel d'abandon dans le sens de potentiel les plus positifs par rapport au témoin.

Pour le dépôt E18, on peut noter un comportement protecteur vis-à-vis la corrosion dans le milieu considéré, puisque leurs R_p étaient très élevées, avec un courant de corrosion faible.

L'analyse des classements établit pour les densités de courant de corrosion et les potentiels de corrosion ; permet de déduire les points suivants :

- Les échantillons (Acier + implantation) présentent des courants de corrosions élevés et des résistances de polarisations faibles.
- par ailleurs, les échantillons (Acier + TiC +implantation) possède les courants de corrosions les plus faibles, En revanche, leur résistances de polarisations sont les plus élevées.

En conclusion, le traitement duplex du substrat n'a pas seulement un bon effet sur la dureté mais elle a aussi un effet sur le comportement électrochimique de nos matériaux. En effet, l'échantillon 18 présente un comportement anticorrosion le plus notable.