



HAL
open science

Étude de la pulvérisation cathodique magnétron des aciers inoxydables austénitiques dans les plasmas réactifs Ar-CH₄, N₂ OU O₂: ecaractérisation chimique et structurale des dépôts réalisés

Alain Billard

► **To cite this version:**

Alain Billard. Étude de la pulvérisation cathodique magnétron des aciers inoxydables austénitiques dans les plasmas réactifs Ar-CH₄, N₂ OU O₂: ecaractérisation chimique et structurale des dépôts réalisés. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1991. Français. NNT : 1991INPL023N . tel-01750976

HAL Id: tel-01750976

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750976>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

ETUDE DE LA PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES DANS DES PLASMAS REACTIFS Ar - CH₄ , N₂ OU O₂ . CARACTERISATION CHIMIQUE ET STRUCTURALE DES DEPOTS REALISES. PROPRIETES DES REVETEMENTS ENRICHIS EN CARBONE

--*-- [M] 1991 BILLARD, A.

THESE

présentée devant
l'Institut National Polytechnique de Lorraine
pour l'obtention du titre de

DOCTEUR I.N.P.L.
(Science et Génie des Matériaux)

par

Alain BILLARD



Soutenue publiquement le 28 février 1991 devant la commission d'examen.

--*--

JURY

Monsieur le Professeur	M. GANTOIS	Président
Monsieur le Professeur	J. MACHET	} Rapporteurs
Monsieur	H. MICHEL	
Monsieur	A. RICARD	} Examineurs
Monsieur	J. STEINMETZ	
Monsieur le Professeur	C. FRANTZ	
Monsieur le Professeur	A. MATTHEWS	Invité

AVANT PROPOS

Ce travail a été effectué à l'Ecole des Mines de Nancy, au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (U.R.A. C.N.R.S. 1402) dirigé par Monsieur le Professeur M. GANTOIS à qui j'exprime ma gratitude pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J. MACHET et Monsieur H. MICHEL, Docteur ès-science, pour avoir consacré une partie de leur temps à l'examen de cette thèse et accepté d'en être les rapporteurs.

Que Messieurs A. RICARD, Directeur de Recherche au C.N.R.S., et J. STEINMETZ, Maître de Conférence, trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements pour l'intérêt qu'ils portent à cette étude en participant au jury.

Je suis sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur A. MATTHEWS d'avoir accepté de prendre part au jury.

Je remercie sincèrement Monsieur le Professeur C. FRANTZ pour le soutien et les compétences qu'il m'a apportés en dirigeant ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à mes (petits et grands) camarades de babyfoot et à Grazia ainsi qu'à tous les membres du laboratoire et des services annexes de l'école qui, d'une manière ou d'une autre, ont contribué à la réalisation de ce travail et à la mise en forme de ce mémoire, notamment Messieurs A. SAKER, TRAN HUU LOI, J.P. PRELOT, J. POIRSON et B. BOREUX ainsi que Mademoiselle S. COLINET et Madame M.C. LEHMANN.

Enfin, je salue la mémoire de Monsieur Marcel FOOS envers qui je suis particulièrement reconnaissant de m'avoir pris en charge dès mon arrivée au laboratoire et aidé moralement à entreprendre la rédaction de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	6
CHAPITRE I	
QUELQUES ASPECTS DE LA PULVERISATION	
CATHODIQUE MAGNETRON REACTIVE	8
I-0 Introduction	8
I-1 Description du matériel utilisé et des différentes configurations adoptées	9
I-1.1 Organisation générale	9
a - Dispositif expérimental	9
b - Prototype industriel	11
I-1.2 Fonctionnement des principaux accessoires	13
I-1.3 Différentes configurations du dispositif expérimental	15
a - Choix du régime de décharge	15
b - Choix de la configuration géométrique de l'installation	15
c - Choix des aimants constituant le magnétron	16
I-1.4 Préparation des substrats et procédure de dépôt	20
Récapitulatif	23
I-2 Cinétique de croissance et homogénéité des couches	24
I-2.1 Vitesse de dépôt et d'érosion des cibles	24
I-2.2 Homogénéité de l'épaisseur des couches	26
I-2.3 Détermination de la distribution angulaire d'émission du DE	30
Récapitulatif	35
I-3 Pulvérisation réactive	36
I-3.1 Transfert des éléments métalliques	36
I-3.2 Modification des conditions de pulvérisation en présence d'une atmosphère réactive	37
a - Différents régimes de pulvérisation	38
b - Cinétique de croissance des couches	40
c - Influence de la dilution de l'atmosphère réactive	42
I-3.3 Dopage des couches et mécanismes du transfert des espèces réactives	42
a - Enrichissement et homogénéité chimique des dépôts	42

b - Contrôle du dopage	47
I-3.4 Etude par spectrométrie d'émission optique de la pulvérisation réactive en atmosphère argon-oxygène	51
I-3.5 Pulvérisation réactive complexe	55
Récapitulatif	57
I-4 Conclusion	58
CHAPITRE II	
CARACTERISATION STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE	61
II-0 Introduction	61
II-1 Caractérisation structurale des couches	62
II-1.1 Couches élaborées en atmosphère neutre d'argon	62
a - Structure des couches	62
b - Origine des phases métastables	64
II-1.2 Couches élaborées en atmosphère argon-méthane	67
a - Dépôts sur substrats maintenus à basse température	68
b - Stabilité thermique	68
c - Synthèse "in situ" des structures de haute température	72
II-1.3 Couches élaborées en atmosphère argon-azote	75
II-1.4 Couches élaborées en atmosphère argon-méthane-azote	76
II-1.5 Couches élaborées en atmosphère argon-oxygène	77
Récapitulatif	78
II-2 Etude morphologique	79
II-2.1 Aspect morphologique	79
a - Morphologie des couches en relation avec leur microstructure	79
b - Effet de l'état de surface du substrat	84
II-2.2 Défauts	85
Récapitulatif	90
II-3 Conclusion	91
CHAPITRE III	
CARACTERISATION MECANIQUE ET RESISTANCE A LA CORROSION	93
III-0 Introduction	93

III-1	Caractérisation mécanique	95
III-1.1	Contraintes internes	95
III-1.2	Microdureté	96
III-1.3	Adhérence	99
III-1.4	Résistance à l'usure	104
	Récapitulatif	107
III-2	Résistance à la corrosion	108
III-2.1	Exposition en atmosphère saline naturelle d'éprouvettes cylindriques revêtues	109
	a - DE	109
	b - PI	110
III-2.2	Mesures électrochimiques	112
	a - Caractérisation intrinsèque des dépôts réalisés à basse température	114
	b - Influence de la température du substrat	115
	c - Influence de la vitesse de dépôt	116
	d - Influence de la rugosité du substrat et de l'épaisseur de la couche	117
	Récapitulatif	118
III-3	Conclusion	119
	CONCLUSION GENERALE	120
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	124
	LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLS ET ABBREVIATIONS.....	129

INTRODUCTION GÉNÉRALE

En mécanique, le choix d'un matériau métallique est basé d'une part sur ses caractéristiques à coeur (résistance à la traction, compression, flexion, torsion ...) et d'autre part sur ses propriétés de surface (frottement, usure, fatigue, corrosion ...). Ce sont principalement les propriétés de surface, siège de l'essentiel des sollicitations extérieures, qui conditionnent la longévité des pièces en service.

L'amélioration des propriétés de surface d'un matériau homogène est généralement accompagnée d'une perte de résilience à coeur. Une branche de la métallurgie, qui consiste à accroître les caractéristiques de surface du matériau sans en modifier les propriétés à coeur (souvent par une mise en compression), est apparue ; il s'agit des traitements de surface qui sont de plusieurs ordres :

- les traitements mécaniques (galetage, grenailage ...),
- les traitements thermiques (trempe par induction ...),
- les traitements thermo-chimiques (cémentation par le carbone, nitruration ...),
- les dépôts (électrolytiques, chimiques, assistés-plasma ...).

Les dépôts assistés-plasma, les plus récents chronologiquement, commencent à voir le jour dans l'industrie mécanique. C'est notamment le cas du nitrure de titane qui, sous la forme d'un revêtement de quelques micromètres d'épaisseur, entraîne un gain considérable dans la longévité des outils de coupe.

Parmi les procédés de dépôt assistés-plasma, et plus particulièrement parmi les dépôts physiques, la pulvérisation cathodique permet d'envisager la synthèse d'alliages ou de composés plus ou moins complexes à partir de cibles massives ou de poudres agglomérées. Les fortes vitesses de refroidissement, associées à la condensation de la vapeur métallique, conduisent généralement à la formation de couches microcristallisées ou amorphes, notamment lorsqu'un ou plusieurs métalloïdes sont transférés par l'intermédiaire d'une atmosphère réactive. Les couches obtenues sont généralement hors équilibre thermodynamique et chimiquement très homogènes, ce qui leur confère des propriétés souvent supérieures à celles du matériau massif dont elles sont issues.

L'étude du système Fe-Cr-Ni-C, réalisée par pulvérisation cathodique magnétron de cibles d'alliages inoxydables austénitiques en atmosphère réactive argon-méthane [1, 2], vise à

mettre au point des revêtements susceptibles de se substituer aux dépôts de chrome dur électrolytique. Les couples revêtement-substrat doivent donc avoir des caractéristiques mécaniques de surface élevées (dureté > 10000 MPa) et une résistance à la corrosion au moins identique à celle de la cible pulvérisée. La vitesse de dépôt doit répondre aux exigences industrielles quant à la durée du traitement (< 1 h).

Suite à la réalisation et à la mise au point d'un prototype industriel, avec la collaboration de notre laboratoire, des applications dans l'industrie mécanique sont d'ores et déjà envisagées, dans un avenir proche, pour la réalisation de petites séries. A terme, ce type de procédé, qui intéresse l'industrie automobile, devrait être étendu à des séries plus importantes.

Dans ce contexte, le but de ce travail est d'optimiser les conditions de dépôt et de contribuer au transfert du procédé en vue de son industrialisation à grande échelle. Le transfert industriel de la pulvérisation réactive magnétron implique une maîtrise parfaite des conditions de dopage des couches afin d'assurer une bonne reproductibilité des traitements. Afin de mieux comprendre les mécanismes du transfert de métalloïde à partir d'une phase gazeuse réactive, nous nous sommes attachés à étendre cette étude aux systèmes Fe-Cr-Ni-O et Fe-Cr-Ni-N (ce dernier a fait et continue à faire l'objet de recherche [3-5]).

Le premier chapitre traite essentiellement de l'aspect procédé. Après une description succincte des dispositifs utilisés (dispositif de laboratoire et prototype industriel), de la procédure de dépôt et des différentes configurations envisagées, nous examinerons plus particulièrement l'aspect cinétique de la croissance des couches. Nous finirons par l'étude des conditions de transfert des différents éléments et particulièrement celles des métalloïdes qui nous conduiront à mieux cerner les mécanismes de dopage en pulvérisation réactive.

Le second chapitre est consacré à l'étude structurale et microstructurale des revêtements Fe-Cr-Ni-(C) en relation avec leur morphologie. Cette étude permettra d'établir un lien entre les conditions de dépôt et les propriétés générales des revêtements. La caractérisation des revêtements Fe-Cr-Ni-N et Fe-Cr-Ni-O sera abordée succinctement à titre comparatif.

La caractérisation des propriétés mécaniques (adhérence, contraintes intrinsèques, dureté, résistance à l'usure) et la résistance à la corrosion des dépôts Fe-Cr-Ni-(C) fera l'objet d'un troisième chapitre.

CHAPITRE I

QUELQUES ASPECTS DE LA PULVERISATION CATHODIQUE
MAGNETRON REACTIVE

I-0 Introduction

Parmi les procédés de dépôt physique, la pulvérisation cathodique réactive utilise les fonctions "transfert" et "réactivité" des plasmas froids. La vapeur métallique, formée à partir d'une source (cible), est transférée au sein de la phase gazeuse raréfiée ($\sim 0,1$ à 10 Pa) et vient se condenser à la surface du substrat. Le revêtement est alors le fruit de processus interactifs complexes, intimement liés aux conditions générales de dépôt, d'ordre physique (caractéristiques de la décharge), chimique (nature de la cible et des gaz) ou géométrique (dimensionnement de l'installation).

La description des matériels utilisés (différents dispositifs, accessoires et configurations) et des procédures de dépôt associées fera l'objet d'une première partie. Nous nous intéresserons, dans une seconde partie, à l'aspect cinétique de la croissance des couches en relation avec les conditions de dépôt. Enfin, une troisième partie concernera l'étude du transfert des éléments métalliques et de l'enrichissement des couches en métalloïde dans différents types d'atmosphères. A partir de ces résultats, nous nous attacherons à préciser les mécanismes de la pulvérisation cathodique magnétron réactive.

I-1 Description du matériel utilisé et des différentes configurations adoptées

I-1.1 Organisation générale

Les dépôts sont réalisés par pulvérisation cathodique à l'aide d'une source magnétron dans le dispositif expérimental (DE) développé au laboratoire [1, 2] ou dans un prototype industriel (PI).

a - Dispositif expérimental

L'enceinte de pulvérisation, en acier inoxydable amagnétique, est constituée d'un corps cylindrique à cinq branches, d'un volume d'environ 30 l, sur lequel sont greffés les différents accessoires nécessaires à la réalisation des couches (dispositif triode, porte cible, porte substrat polarisable, caches, groupe de pompage)(figure I-1). La conception modulaire du réacteur permet une modification aisée de la configuration géométrique des différents accessoires. L'arrivée des gaz et la soupape de mise à l'air de l'enceinte sont fixées par piquage sur la partie avant du corps, de même qu'un hublot et un passage de thermocouples.

Les zones susceptibles de subir un échauffement excessif sont refroidies par circulation d'eau dans une double paroi.

Les jauges de pression sont fixées à la verticale du groupe de pompage, sur le coude reliant celui-ci au corps. La pression est donc mesurée par défaut et n'offre qu'une indication approximative de la pression réelle qui règne au voisinage de l'émetteur ou du substrat.

Le groupe de pompage est constitué d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe secondaire à diffusion d'huile ($D_s \sim 300 \text{ l.s}^{-1}$ à 0,1 Pa) qui permettent d'obtenir un vide limite compris entre 10^{-4} et 10^{-5} Pa. La pression de travail résulte d'un équilibre entre la vitesse de pompage et le débit de gaz introduit dans l'enceinte, celui-ci étant contrôlé par une centrale de régulation massique. Le renouvellement de l'atmosphère dans les conditions "standard" de dépôt ($\sim 0,4$ Pa) est d'environ 10 s^{-1} . Un circuit annexe permet l'introduction de l'argon avec un débit élevé. La dilution importante de l'atmosphère résiduelle autorise alors la réalisation du dépôt sans atteindre le vide limite de l'installation.

Une vanne de laminage située à l'entrée du groupe de pompage peut créer une perte de charge contrôlée qui permet de modifier la dynamique du flux gazeux dans l'enceinte.

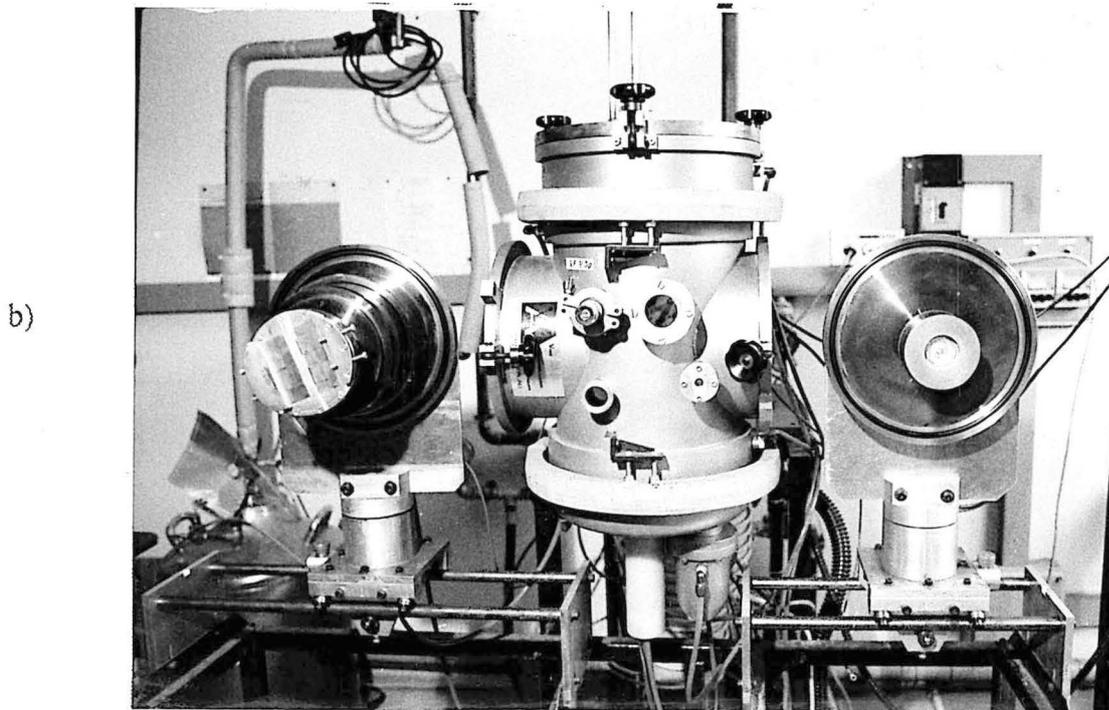
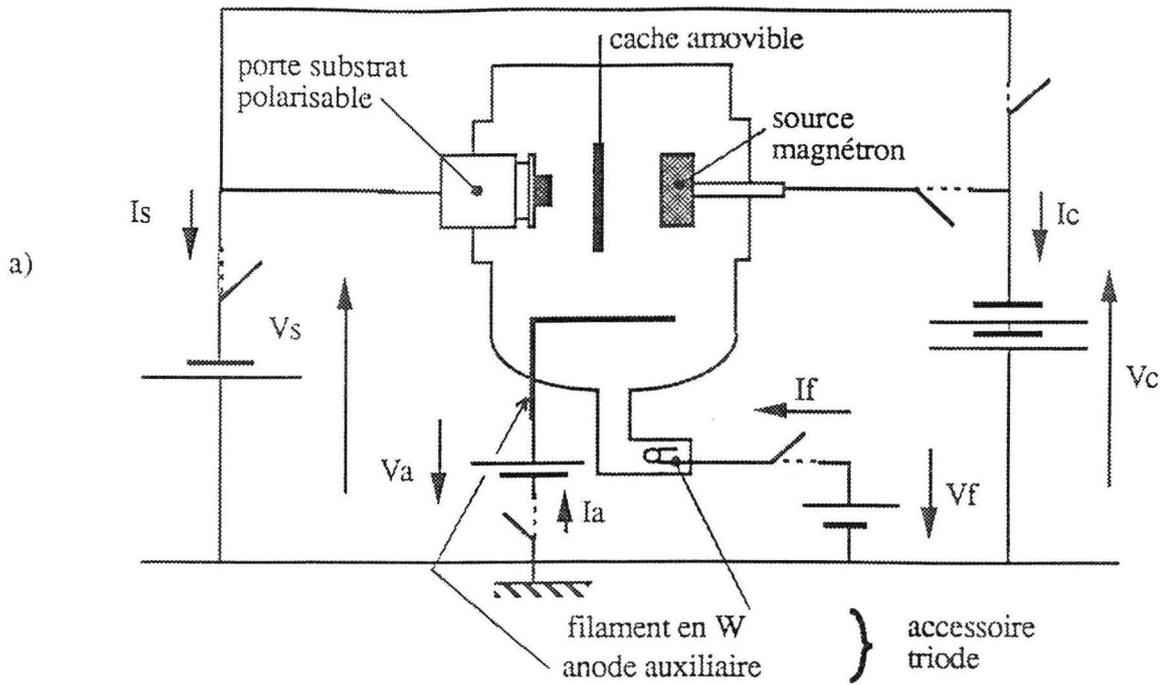


Figure I-1 : Schéma de fonctionnement (a) et photographie (b) du dispositif expérimental

Enfin, l'alimentation électrique des différents organes du dispositif est effectuée par plusieurs générateurs de tension variable, alternative pour les éléments extérieurs à la décharge (pompes, résistance chauffante ...) ou continue (redressée "simple alternance") pour les éléments en relation avec la décharge (cible, porte substrat polarisable, filament thermoémissif, anode auxiliaire ...).

b - Prototype industriel

Afin d'évaluer la faisabilité industrielle de dépôts Fe-Cr-Ni-(C), des traitements ont été réalisés à l'aide d'un prototype industriel (PI) (**figure I-2**) construit par la société Solo-TMA et conçu pour le revêtement de pièces cylindriques. Les caractéristiques dimensionnelles et électriques de ce prototype sont rassemblées dans le **tableau I-1** avec celles du dispositif expérimental (DE).

Caractéristiques	DE	PI
volume (l)	30	400
débit de pompage (l.s ⁻¹)
groupe primaire	10	170
groupe secondaire	300	3400
débit de gaz à 0,4 Pa (cm ³ .s ⁻¹) CNTP	0,7	3,5
puissance cible maxi. (kW)	0,5	10
tension cible "standard" (V)	- 400	- 450
intensité cible "standard" (A)	0,8	10
densité de courant-cible moyenne (mA.cm ⁻²)	50	50
tension de polarisation substrat (V)	- 100	- 100
densité de courant substrat (mA.cm ⁻²)	0,45	0,4
conditions de fonctionnement "triode"
filament : intensité (A) / tension (V)	40 / 20	***
anode : intensité (A) / tension (V)	5 / 25	5 / 40
distance cible-substrat (mm)	80	100
vitesse de dépôt (μm.h ⁻¹)
substrat plan	7	20
substrat cylindrique tournant	4 (*)	7

(*) deux émetteurs face-à-face

Tableau I-1 : Principales caractéristiques électriques et dimensionnelles des dispositifs de pulvérisation utilisés.

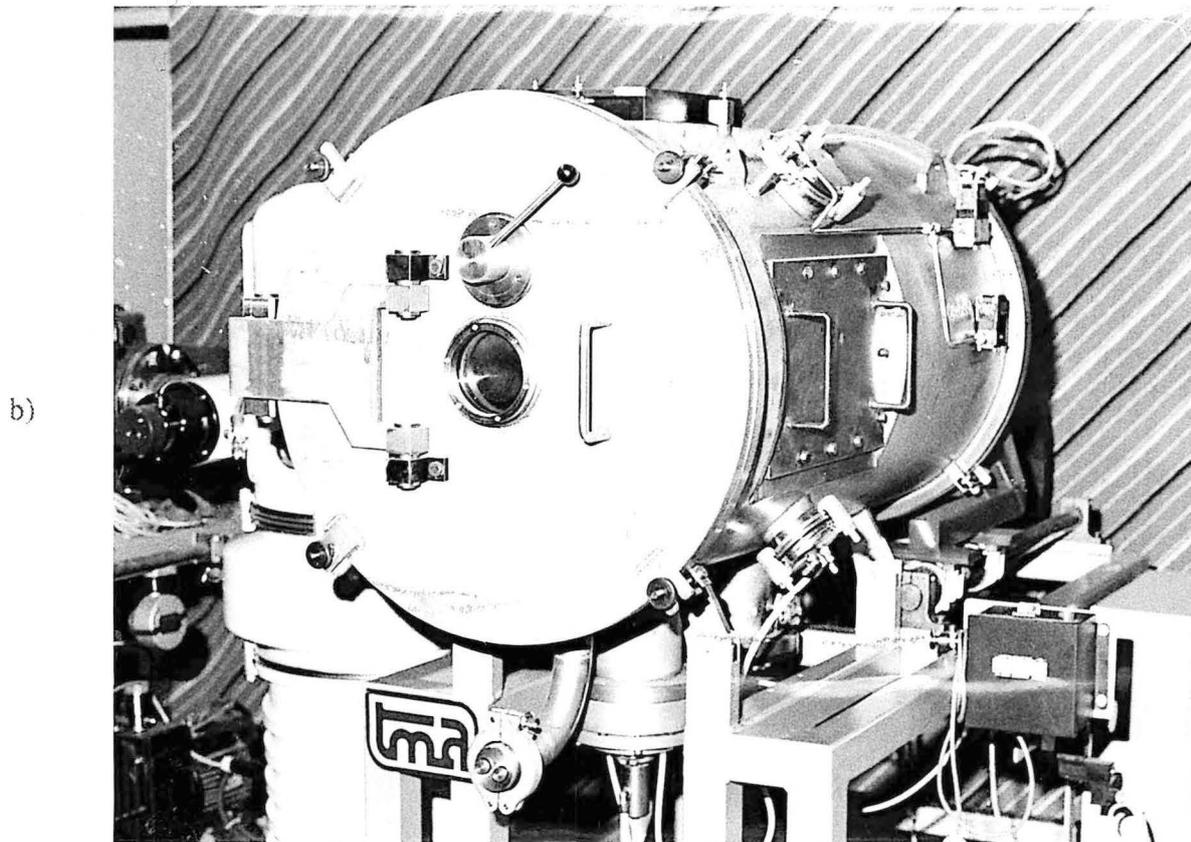
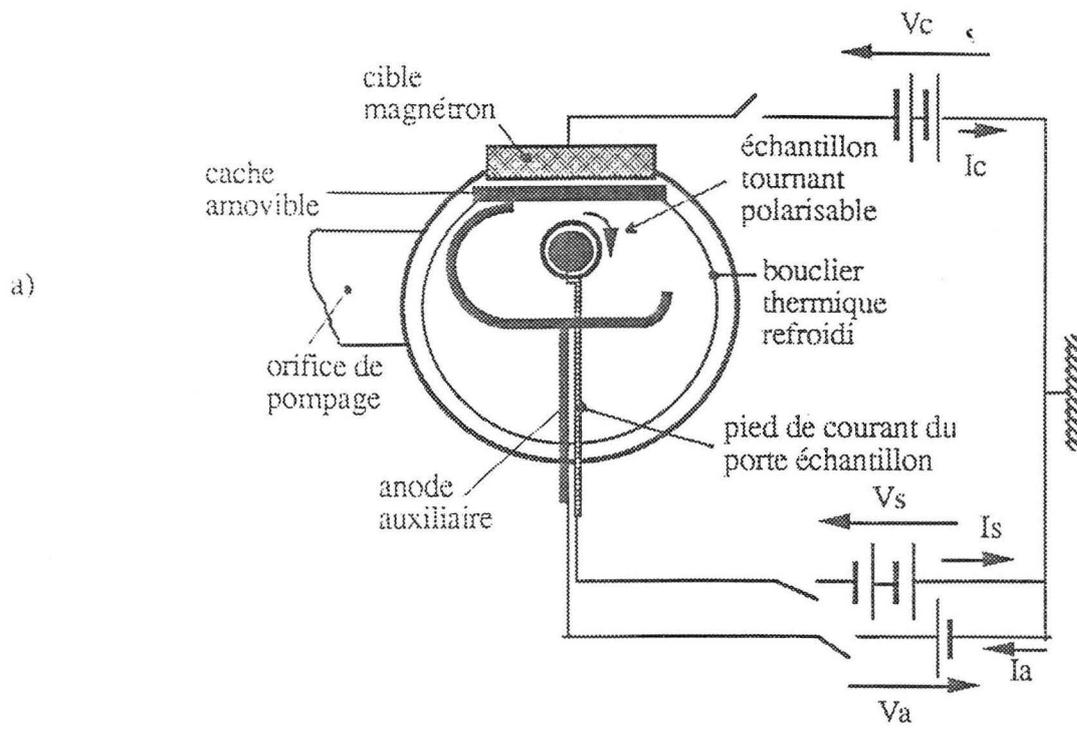


Figure I-2 : Schéma de fonctionnement (a) et photographie (b) du prototype industriel

I-1.2 Fonctionnement des principaux accessoires

Les phénomènes physiques liés à la décharge ont déjà fait l'objet de nombreux ouvrages [6-9]. Aussi, nous contenterons-nous de décrire le rôle des principaux accessoires des deux dispositifs.

Le magnétron du DE est constitué de deux aimants concentriques de polarité inverse (**figure I-3**). Le circuit magnétique est fermé par un disque de fer doux. La cible, qui doit être amagnétique pour permettre l'effet magnétron (lignes de champ se refermant dans la phase gazeuse), assure l'étanchéité de l'ensemble refroidi par circulation d'eau. L'action combinée du champ magnétique et du champ électrique, perpendiculaires entre eux, qui intervient lors de la polarisation négative de la cible, confine le plasma au droit de l'entrefer des aimants sous la forme d'un tore et conduit à l'augmentation de la vitesse de pulvérisation de la cible, limitée par la puissance admissible ($\sim 0,5$ kW), ainsi qu'à une plus grande stabilité de la décharge pour les faibles pressions (~ 2 Pa).

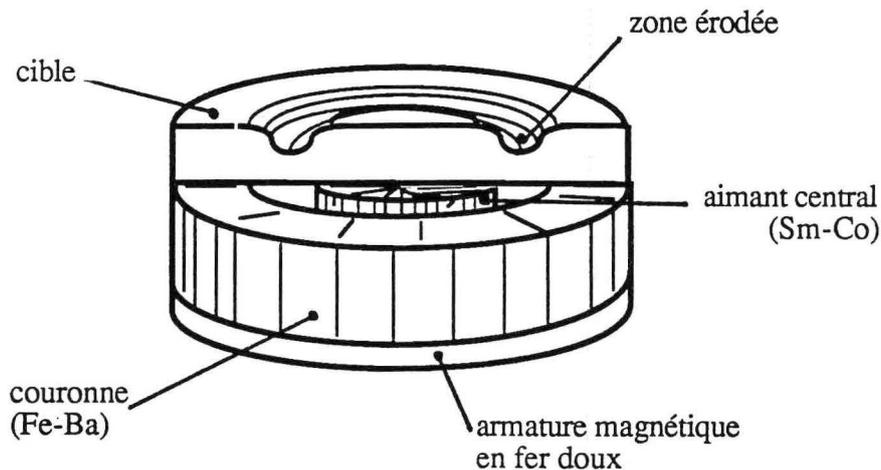


Figure I-3 : Schéma du magnétron plan circulaire utilisé pour le DE (émetteur)

Le magnétron BALZERS utilisé dans le PI est rectangulaire et son principe de fonctionnement est analogue. Il permet de dissiper sur la cible une puissance de 10 kW au cours d'une décharge de type "diode" stable jusqu'à une pression de l'ordre de 0,1 Pa.

Le dispositif triode du DE, constitué d'un filament thermoémissif en tungstène et d'une anode accélératrice, produit un faisceau électronique de forte densité et de faible énergie qui est à l'origine de chocs ionisants au sein de l'atmosphère raréfiée. Le plasma "primaire" ainsi créé

occupe la quasi-totalité de l'enceinte ; il reste stable pour des pressions supérieures à 0,05 Pa et permet la pulvérisation de la cible dans des conditions "standard" à une pression de l'ordre de 0,4 Pa (**figure I-4**) et l'optimisation de la phase préliminaire de décapage ionique indispensable à la bonne adhérence des couches.

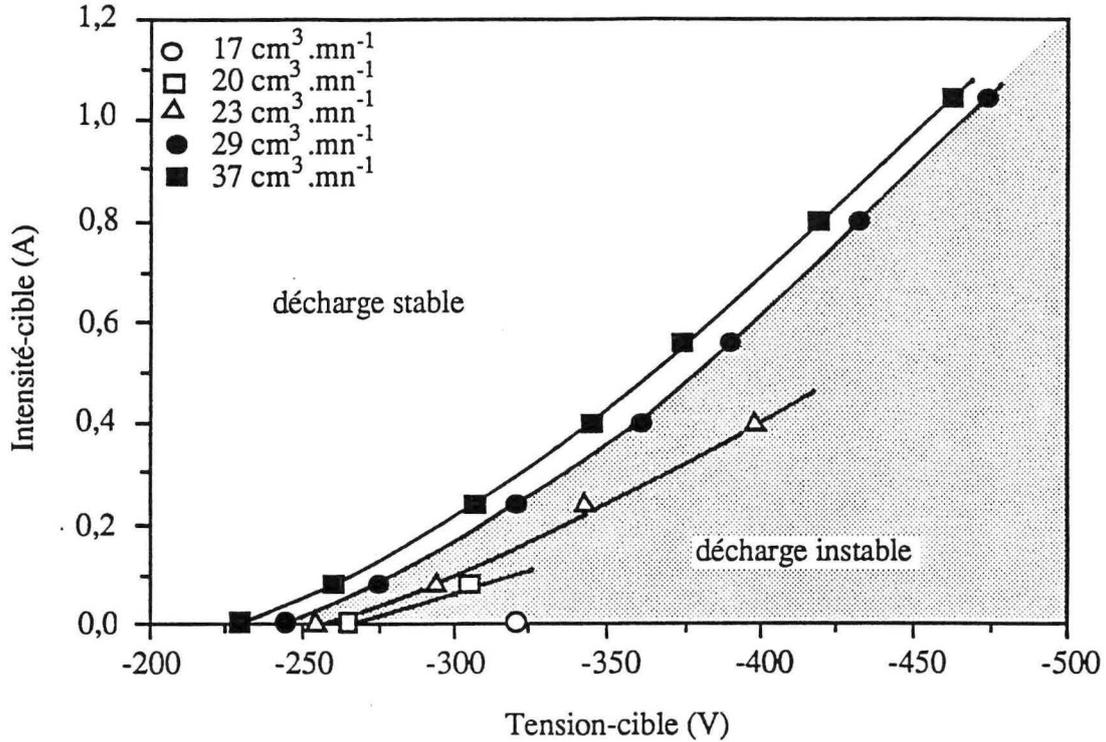


Figure I-4 : Caractéristiques courant-tension du DE en fonction du débit d'argon (différentes pressions). Au-delà de $23 \text{ cm}^3.\text{mn}^{-1}$ ($P_t \sim 0,4 \text{ Pa}$), la décharge devient stable et autorise la pulvérisation de la cible dans des conditions satisfaisantes de sécurité

Le découplage de l'alimentation électrique "haute tension" de la cible et du substrat du PI autorise leur polarisation simultanée. Ceci nous a permis de développer une procédure originale de décapage ionique à basse pression de la surface à revêtir (§ I-1.4).

Le porte-substrat est isolé électriquement de l'enceinte et peut donc être polarisé aussi bien en cours de dépôt que lors de la phase préliminaire de décapage ionique. Dans le cas du DE, un large domaine de température de substrat peut être couvert : un montage contenant une résistance chauffante (350 à 450 W) permet d'effectuer des revêtements sur des substrats dont la température peut atteindre environ 800 K et un second autorise la réalisation de dépôts à la température de l'azote liquide. Par ailleurs, la distance de tir peut être modifiée, et atteindre environ 130 mm, uniquement en translatant le porte-substrat.

I-1.3 Différentes configurations du dispositif expérimental.

Différentes configurations du DE ont été testées afin de satisfaire le cahier des charges suivant en vue d'applications potentielles en mécanique :

- l'épaisseur des couches doit être supérieure à 10 μm ,
- le traitement doit s'effectuer d'un trait sans remise à l'air (longévité des cibles),
- la vitesse de dépôt doit être optimisée pour limiter le temps de traitement,
- les traitements doivent pouvoir être réalisés en maintenant une température de substrat inférieure à environ 500 K (stabilité métallurgique du substrat),
- la qualité physique des couches (compacité, densité de défauts) doit être optimisée.

a - Choix du régime de décharge

Le dispositif de pulvérisation cathodique permet d'élaborer des couches à différentes pressions. Au delà de 1 Pa, une décharge de type "diode" s'établit lors de la polarisation négative de la cible. La vitesse de dépôt est considérablement accrue si la cathode est équipée d'un dispositif magnétron.

La mise en service du dispositif triode permet de diminuer la pression de travail aux alentours de 0,1 Pa, ce qui entraîne une amélioration sensible de la qualité physique des revêtements (§ II-2.1).

Dans le souci d'optimiser les conditions d'élaboration des couches, nous avons adopté comme mode de dépôt la pulvérisation cathodique magnétron en régime triode. Quelques essais réalisés à plus haute pression confirmeront le bien fondé de ce choix.

b - Choix de la configuration géométrique de l'installation

La pulvérisation cathodique est un phénomène physique extrêmement directionnel qui implique l'adaptation de la configuration géométrique de l'installation à la morphologie des pièces à traiter. Selon que les substrats à revêtir sont plans ou cylindriques, différentes dispositions des éprouvettes et des émetteurs au sein du plasma ont été envisagées (**figure I-5**).

Le revêtement de pièces cylindriques nécessite leur mise en rotation afin que chaque zone soit exposée de façon identique au flux de vapeur métallique. Différents problèmes liés à la faible vitesse de dépôt et à la longévité des cibles nous ont conduits à adjoindre un second émetteur face au premier, le substrat à revêtir étant situé à mi-distance des deux cathodes.

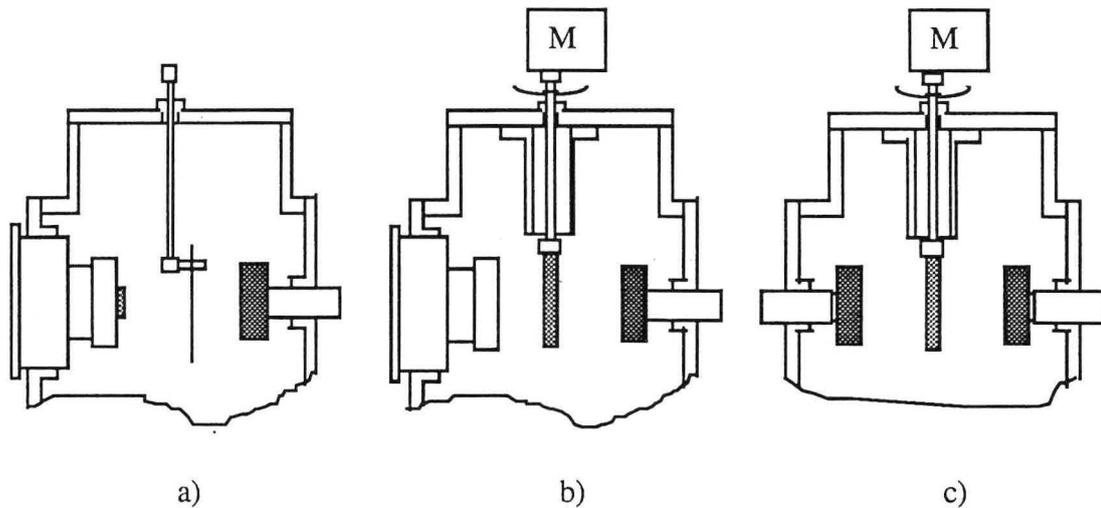


Figure I-5 : Différentes configurations géométriques envisagées dans le cas du DE pour la réalisation de couches :

- a - sur échantillon plan situé face au magnétron,
- b - sur éprouvette cylindrique située au centre du réacteur et fixée sur un porte-substrat tournant et polarisable,
- c - en configuration "deux magnétrons face-à-face" permettant de doubler la vitesse de dépôt

c - Choix des aimants constituant le magnétron

La configuration géométrique adoptée pour le revêtement d'éprouvettes cylindriques nous a amené à étudier différentes configurations magnétiques des émetteurs. A partir de deux types d'aimants (Sm-Co, Ba-Fe₁₂O₁₉), quatre configurations magnétiques permettent d'évaluer leur influence sur le plasma.

Les aimants sont qualifiés de "forts" (Sm-Co) ou de "faibles" (ferrite de baryum ou de strontium) en fonction de leur énergie spécifique (B.H) donnée par le constructeur (**tableau I-2**). L'énergie spécifique des aimants n'est pas le seul critère important ; la résistance à la désaimantation caractérisée par le champ coercitif intrinsèque (H_{cj}) doit être suffisante pour assurer une longévité acceptable du magnétron.

Dénomination	RES 190	RES 270	FXD 380	Unités
Composition	Sm 36% Co 64%	Nd 33% Fe 66%	SrFe ₁₂ O ₁₉ B 1%	
Produit (B.H) _{max}	154	216	28,5	kJ.m ⁻³
Induction rémanente B _r	0,89	1,1	0,39	T
Champ coercitif intrinsèque H _{Cj}	1100	800	275	kA.m ⁻¹
Coefficient de température (290 - 420 K)				
B _r	-0,04	-0,14	-0,2	% K ⁻¹
H _{Cj}	-0,05	-0,6	0,34	% K ⁻¹
Température max. de fonctionnement	520	410	620	K
Température de Curie	990	580	720	K

Tableau I-2 : *Caractéristiques magnétiques des aimants en fonction de leur nature ; dans le cadre de cette étude, l'aimant "faible" utilisé est en réalité une ferrite de baryum (Fe-Ba) dont les caractéristiques sont proches de celles de la ferrite de strontium (Fe-Sr) du tableau.*

Les caractéristiques magnétiques des aimants agissent directement sur les conditions d'élaboration des couches sous plusieurs formes :

- elles déterminent la pression d'amorçage de la décharge électrique et donc la pression de travail permettant le déroulement du traitement dans des conditions satisfaisantes de stabilité (tableau I-3),

Appellation	Couronne extérieure	Aimant central	Triode (Pa)		Diode (Pa)	
			P _{am.}	P _{st.}	P _{am.}	P _{st.}
SmCo/SmCo	Sm-Co	Sm-Co	0,3	0,7	2	4
SmCo/FeBa	Sm-Co	Fe-Ba	0,2	0,6	2	4
FeBa/FeBa	Fe-Ba	Fe-Ba	*	*	2	3
FeBa/SmCo	Fe-Ba	Sm-Co	0,1	0,2	1	2

Tableau I-3 : *Influence de la configuration magnétique de l'émetteur sur la pression d'amorçage (P_{am.}) et de stabilité (P_{st.}) de la décharge en fonction du régime de pulvérisation.*

- elles influent sur la densité de courant reçue par le substrat (**figure I-6**) qui modifie sa température (**figure I-7**), particulièrement lorsqu'il s'agit d'éprouvettes cylindriques pour lesquelles l'évacuation de la chaleur s'effectue essentiellement par rayonnement. Par ailleurs, la composante électronique du courant collecté par le porte-substrat est probablement beaucoup plus importante dans le cas d'une configuration magnétique SmCo/SmCo, tout au moins pour de faibles tensions de polarisation ; en effet, dans ce cas, le potentiel flottant de l'échantillon est légèrement négatif,
- leur énergie spécifique et leur dimensionnement (en particulier l'entrefer) conditionnent l'érosion de la cible (**figure I-8**),
- elles fixent l'équilibrage du magnétron (rapport des masses magnétiques).

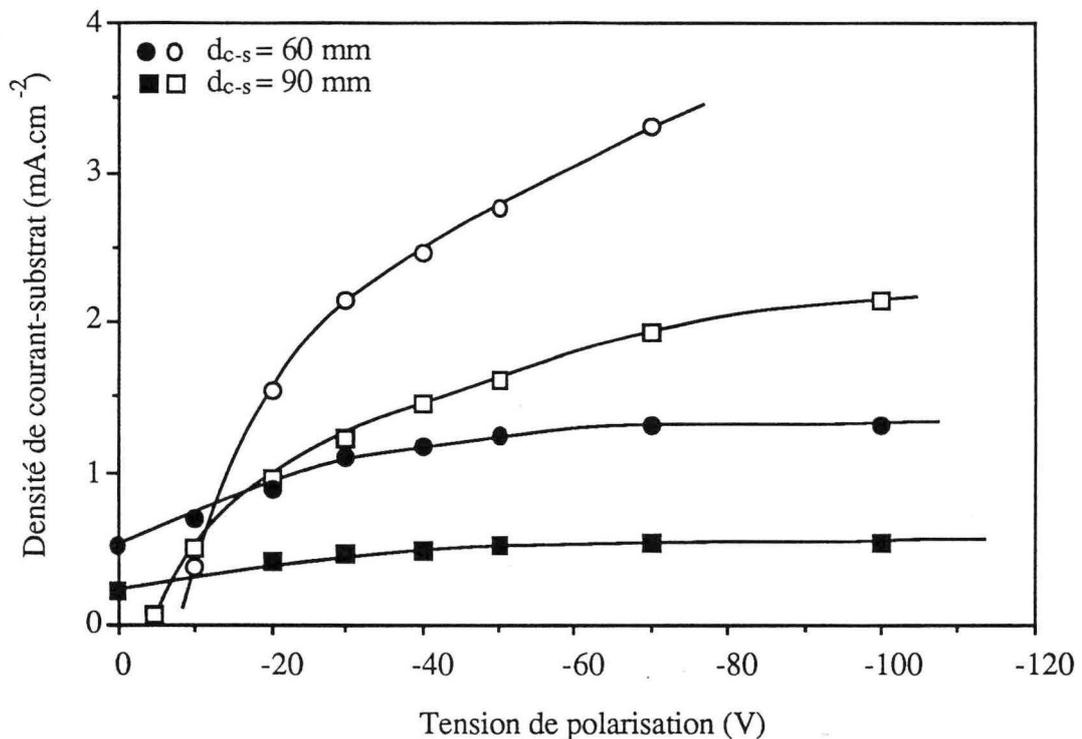


Figure I-6 : Caractéristiques courant-tension du substrat du DE en fonction de la configuration magnétique de l'émetteur (symbole plein : FeBa/SmCo, symbole vide : SmCo/SmCo) en régime de pulvérisation triode (0,4 Pa)

Le volume de la couronne extérieure est environ le décuple de celui de l'aimant central. Dans ce cas, un magnétron constitué d'aimants identiques est fortement déséquilibré [10, 11]. La configuration magnétique SmCo/SmCo, qui est la plus énergétique, favorise la formation d'une colonne de plasma qui s'étend jusqu'à l'échantillon. En situation "deux magnétrons face-à-face", nous obtenons même un faisceau ionique qui entraîne une pulvérisation de l'échantillon dans l'axe des émetteurs.

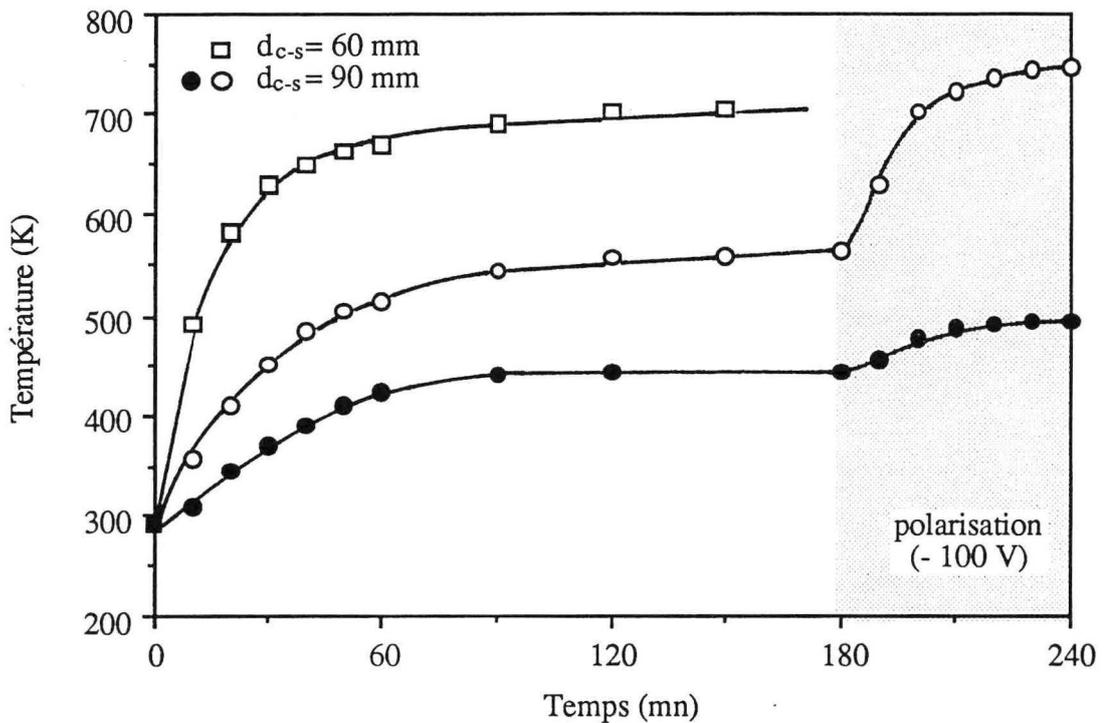


Figure I-7 : Evolution de la température d'un substrat cylindrique en fonction de la nature des aimants (symbole plein : FeBa/SmCo, symbole vide : SmCo/SmCo) dans la situation géométrique "deux magnétrons face-à-face". La polarisation du substrat à - 100 V entraîne une augmentation importante de la température, notamment pour la configuration magnétique SmCo/SmCo.

Il apparaît donc que la configuration magnétique FeBa/SmCo correspond le mieux au cahier des charges défini précédemment. En effet, la pression d'amorçage de la décharge est la plus faible, l'échauffement du substrat consécutif à la pulvérisation est minimisé et le profil d'érosion de la cible est le plus large et augmente sa longévité.

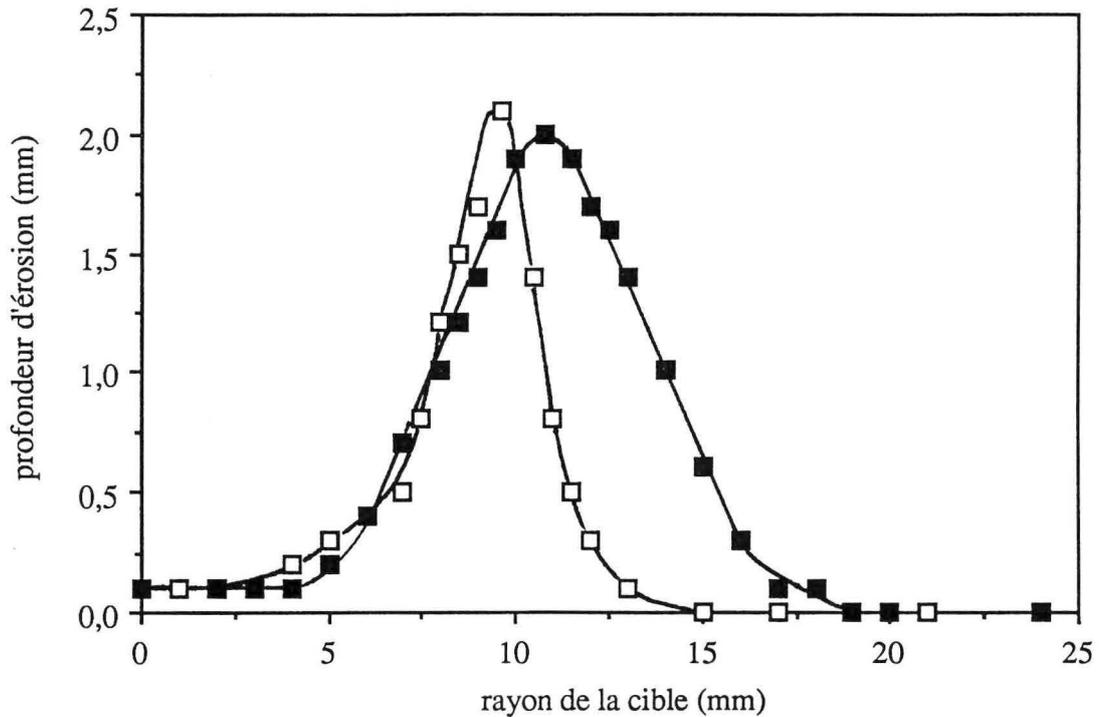


Figure I-8 : Influence de la nature des aimants sur le profil d'érosion et la longévité des cibles. Nous notons une amélioration importante de la longévité de la cible et de son rendement dans le cas de la configuration FeBa/SmCo

- : configuration magnétique FeBa/SmCo ($t \sim 5$ h)
- : configuration magnétique SmCo/SmCo ($t \sim 3$ h)

I-1.4 Préparation des substrats et procédure de dépôt

Les revêtements élaborés à l'aide du DE sont préparés suivant la procédure optimisée lors d'une étude préalable [1, 2] et qui comprend :

- une préparation mécanique de la surface. Pour les échantillons plans, il s'agit généralement d'un polissage spéculaire à la pâte diamantée (grain $3 \mu\text{m}$) qui facilite la caractérisation ultérieure du revêtement (analyse chimique, dureté, adhérence ...). Dans le cas des éprouvettes cylindriques, l'état de surface est conservé brut de rectification et correspond à un superfini,
- un dégraissage chimique, réalisé sous ultrasons dans un bain de trichloréthylène chaud porté à ébullition, qui doit aussi permettre d'évacuer les particules de polissage incrustées,
- un rinçage à l'alcool suivi d'un séchage au générateur d'air chaud,

- un décapage ionique "in situ" qui précède directement la phase de dépôt. Il est toujours réalisé à basse pression et consiste à appliquer au substrat, baignant dans le plasma primaire établi à l'aide du dispositif triode, une tension négative de - 700 V pendant environ 30 mn.

Cette dernière étape est fondamentale et conditionne l'adhérence du revêtement sur son substrat (§ III-1.3) sans laquelle aucune application en mécanique ne peut être envisagée.

En condition industrielle, la préparation des substrats est identique mais une nouvelle procédure de décapage ionique a dû être mise au point, le PI étant initialement dépourvu d'accessoire triode.

Les premiers essais de décapage diode réalisés à haute pression se sont avérés inefficaces. En effet, ce type de décapage nécessite des conditions de fonctionnement extrêmement pointues afin de limiter la rétrodiffusion des espèces pulvérisées [12, 13]. De plus, les tensions mises en jeu sont importantes (- 1500 à - 2000 V) et entraînent la formation de microarcs au voisinage du substrat, ce qui conduit à une détérioration locale de la surface de l'échantillon et à une instabilité de la décharge.

Nous avons ensuite implanté le dispositif triode du DE sur le PI. Il s'est avéré que l'intensité du plasma primaire était faible, probablement à cause d'une trop faible quantité d'électrons émis par le filament en tungstène au regard du volume du PI, et que le temps nécessaire au décapage du substrat, compris entre 45 et 60 mn, était incompatible avec les exigences industrielles.

Le découplage de l'alimentation "haute-tension" de l'émetteur et du substrat, ainsi que la stabilité à basse pression de la décharge "magnétron", nous ont conduits à envisager une procédure originale de décapage ionique basée sur l'exploitation de l'émission électronique secondaire de la cible. Dans ce cas, le cache est interposé entre l'émetteur et l'éprouvette pour éviter la formation de couche sur le substrat. L'anode auxiliaire qui accélère les électrons secondaires émis par la cible, doit alors être composée de deux parties pour assurer la stabilité du plasma primaire lors de la polarisation négative du substrat ($\sim - 800$ V) : une boucle située près de la cible collecte les électrons et une plaque-enveloppe confine le plasma primaire au voisinage de la pièce à revêtir, augmentant ainsi l'efficacité du décapage (**figure I-9**).

Cette procédure conduit à une diminution significative de la durée de décapage qui est alors comprise entre 5 et 10 mn. De plus, elle offre l'avantage de décaper simultanément la cible et le substrat, ce qui constitue un gain de temps supplémentaire. Enfin, elle autorise la transition entre la phase de décapage et celle de dépôt sans interruption du bombardement ionique de la surface, ce qui constitue un atout quant à l'adhérence des dépôts, notamment en condition

industrielle où le vide limite ($\sim 10^{-3}$ Pa) n'est pas aussi poussé qu'en condition de laboratoire (§ III-1.3).

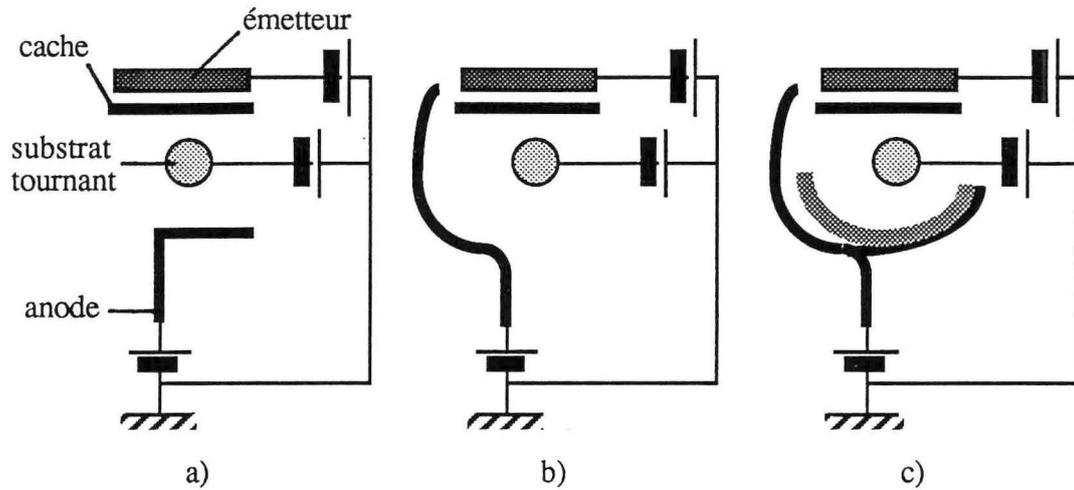


Figure I-9 : Schéma des différentes formes d'anodes envisagées pour la création du plasma "primaire" dans le PI :

- a - le plasma primaire s'amorce mais disparaît lorsque la tension négative appliquée au substrat est supérieure à environ 200 V
- b - la décharge reste stable pendant la polarisation négative du substrat mais le décapage manque d'efficacité
- c - la décharge reste stable et le décapage du substrat est optimisé ; celui-ci peut s'effectuer simultanément à celui de la cible pendant une période de 5 à 10 minutes.

RECAPITULATIF

Les dépôts sont réalisés par pulvérisation cathodique magnétron d'une cible en acier inoxydable à l'aide du dispositif expérimental (DE), ou d'un prototype industriel (PI) conçu pour le revêtement de pièces cylindriques, qui offrent la possibilité de maintenir une décharge luminescente à basse pression (0,4 Pa).

Différentes configurations magnétiques et géométriques du DE ont été envisagées pour définir la faisabilité, puis satisfaire au mieux un cahier des charges concernant le revêtement d'échantillons cylindriques. Nous avons opté pour une disposition face-à-face des émetteurs, l'éprouvette tournante à revêtir étant située à mi-chemin, flanqués d'aimants sensiblement équilibrés du point de vue de leurs masses magnétiques, qui répond le mieux au cahier des charges.

Les deux étapes cruciales de la préparation des échantillons, qui conditionnent l'adhérence des dépôts sur leurs substrats, sont le dégraissage et le décapage ionique "in situ" des surfaces à revêtir. En nous basant sur le principe du décapage ionique à basse pression (création d'un plasma primaire en mode triode), optimisé lors d'une étude préalable de Malavasi [1, 2] pour le DE, nous avons pu mettre au point une procédure nouvelle de décapage ionique final, répondant mieux aux exigences industrielles quant à la durée des traitements, dont l'originalité réside dans le mode d'obtention du plasma primaire. Celui-ci est créé grâce à une anode auxiliaire qui capte les électrons secondaires émis par la cible. Le décapage du substrat est effectué, en le polarisant à environ - 800 V pendant 5 à 10 minutes, simultanément à celui de la cible (étape de prépulvérisation), ce qui entraîne une diminution importante de la durée globale du traitement.

I-2 Cinétique de croissance et homogénéité des couches

Le choix judicieux de la distance de tir résulte d'un compromis entre la vitesse de dépôt, son homogénéité sur toute la surface à revêtir et la température du substrat. Pour une pression donnée et pour des caractéristiques électriques de la cible fixées, la diminution de la distance de tir entraîne une augmentation de l'énergie des espèces incidentes et du rayonnement de la cible à l'origine d'un échauffement plus important des substrats (**figure I-7**).

Cette étude concerne principalement les dépôts obtenus à l'aide du DE en atmosphère neutre d'argon. En effet, nous n'avons pas pu disposer suffisamment du PI pour faire, dans ce cas, une étude approfondie de la cinétique de croissance des couches et de leur homogénéité.

I-2.1 Vitesse de dépôt et d'érosion des cibles

La vitesse de dépôt varie de façon proportionnelle à l'intensité-cible pour une large gamme de puissance dissipée sur la cathode (**figure I-10**). Toutefois, l'usure hétérogène de la cible entraîne une diminution de la vitesse de pulvérisation au cours du temps [14] ; ceci se traduit par une décroissance d'environ 30% de la vitesse de dépôt lorsque la cible est usée.

Afin de vérifier que l'évolution de la tension de pulvérisation au fur et à mesure que la cible s'use n'est pas à l'origine de ce phénomène, nous avons comparé les vitesses de dépôt et d'érosion de trois cibles en conservant le courant I_c constant :

- 1 : cible neuve (épaisseur = 3 mm),
- 2 : cible neuve (épaisseur = 1 mm),
- 3 : cible usagée (épaisseur = 3 mm, profondeur érodée = 2 mm).

N° essai (DE)	tension cible (V)	vitesse d'érosion ($\mu\text{m.h}^{-1}$)	vitesse de dépôt ($\mu\text{m.h}^{-1}$)
1	- 440	500	7
2	- 370	500	7
3	- 370	360	5

Tableau I-4 : Influence du facteur géométrique sur la vitesse d'érosion de la cible et sur la vitesse de dépôt qui ne dépendent ni de l'épaisseur de la cible ni de la tension de pulvérisation si l'intensité cible reste la même ($I_c = 0,8 \text{ A}$).

Les résultats donnés dans le **tableau I-4** montrent que la tension-cible n'agit pas sur les conditions de pulvérisation. En revanche, il apparaît clairement que la vitesse de pulvérisation dépend étroitement d'un "facteur géométrique" qui évolue avec l'érosion de la cible. La nature exacte de ce facteur géométrique n'est pas encore bien définie mais elle peut être expliquée par les hypothèses suivantes :

- diminution de la densité de puissance provoquée par l'augmentation de la surface pulvérisée,
- modification de l'angle réel entre le champ électrique et le champ magnétique entraînant une perte d'efficacité de la pulvérisation,
- pulvérisation d'une face à l'autre de la zone érodée ("redéposition") due à l'évolution sensible de l'angle de pulvérisation (environ 20°).

Toutefois, il paraît probable que les deux dernières hypothèses, qui correspondent effectivement à un changement des conditions géométriques de la pulvérisation, sont les plus aptes à expliquer la décroissance de la vitesse de dépôt.

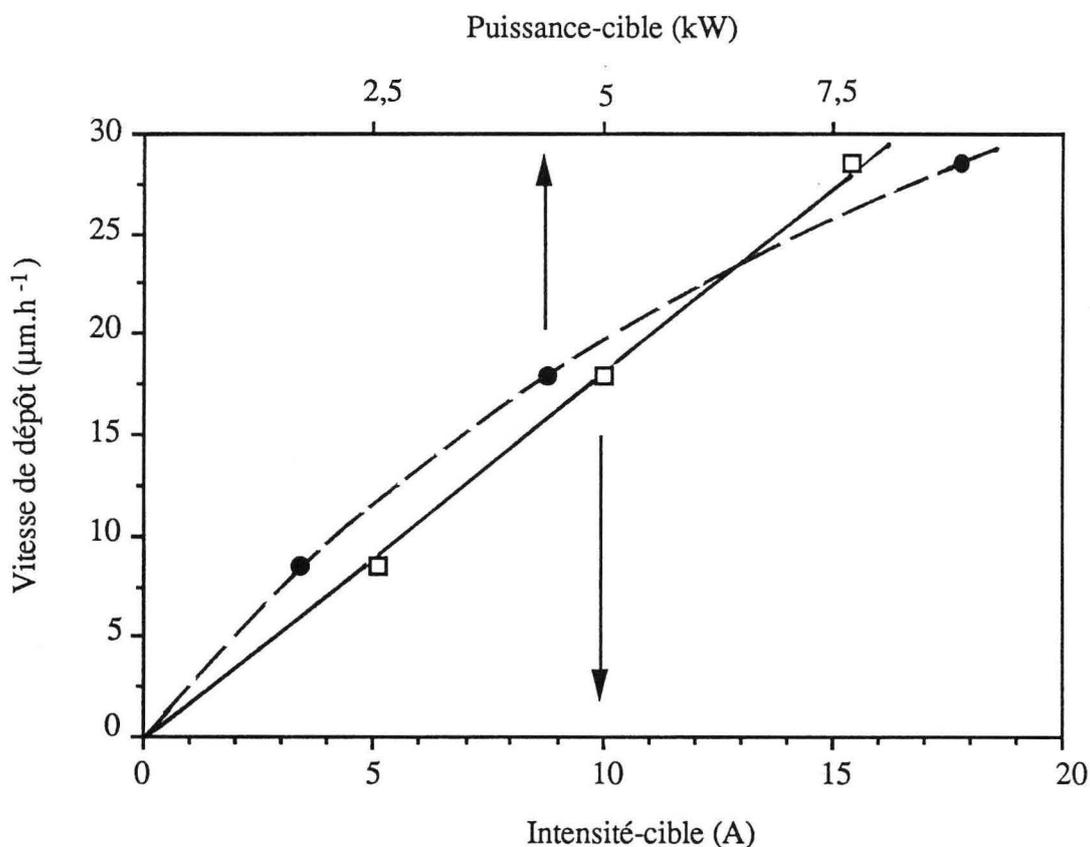


Figure I-10 : Evolution de la vitesse de dépôt avec l'intensité-cible (trait plein) et la puissance-cible (pointillé) dans le cas du PI. L'évolution linéaire de la vitesse de dépôt en fonction de l'intensité-cible indique que le taux de pulvérisation reste sensiblement constant dans le domaine d'énergie mise en jeu.

La cinétique de croissance des couches, réalisées à l'aide du DE, évolue sensiblement de façon inversement proportionnelle au carré de la distance de tir (§ I-2.2). Ceci peut être attribué à la dispersion du flux de vapeur métallique lié à la distribution angulaire des espèces pulvérisées (**figure I-11**).

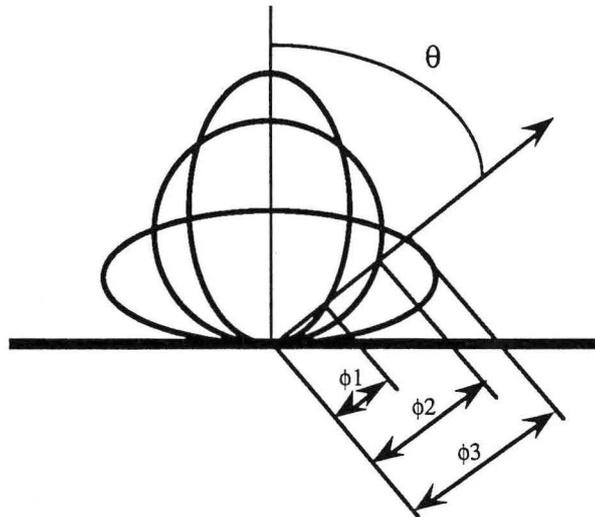


Figure I-11 : Représentation schématique de l'émission de la vapeur métallique. Dans la direction faisant un angle θ avec la normale au plan de la source, l'intensité du flux dépend de la loi de comportement de l'émission. La distribution angulaire la plus homogène entraîne le flux de vapeur le plus important (ϕ_3) lorsque l'angle d'éjection est faible.

I-2.2 Homogénéité de l'épaisseur des couches

L'homogénéité des couches est fonction de la distribution angulaire du flux de vapeur métallique qui est une caractéristique intrinsèque du magnétron [15] et dont la connaissance doit permettre la détermination de la vitesse de dépôt en tout point du réacteur en absence de thermalisation (basse pression).

Le profil de la **figure I-12** montre que l'épaisseur d'un dépôt réalisé à l'aide du PI, pour une distance cible-substrat de 110 mm, reste sensiblement constante dans la zone de projection de l'émetteur et diminue fortement au-delà.

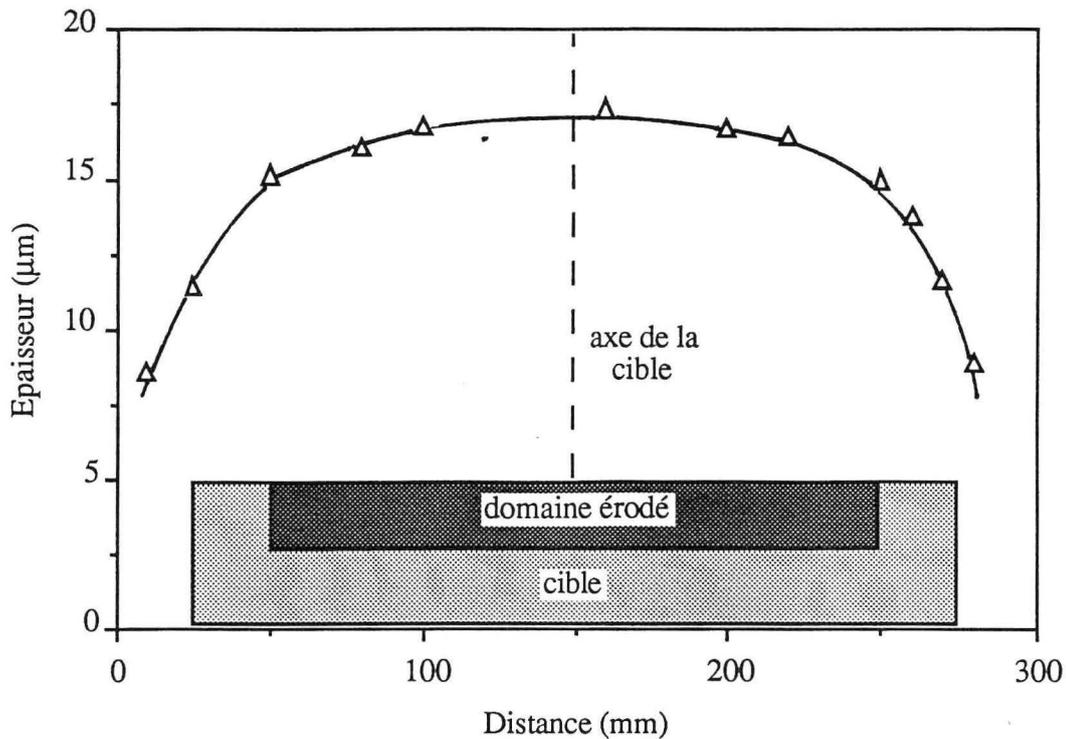


Figure I-12 : Répartition de l'épaisseur du revêtement réalisé sur une éprouvette cylindrique à l'aide du PI ($t \sim 135$ mn) avec une distance cible-substrat de 110 mm. L'épaisseur reste sensiblement constante dans le plan projeté de la zone d'érosion de la cible et diminue rapidement au-delà. On remarque tout de même une vitesse de dépôt supérieure dans l'axe de la cible qui résulte d'une probabilité d'incidence plus importante en ce lieu.

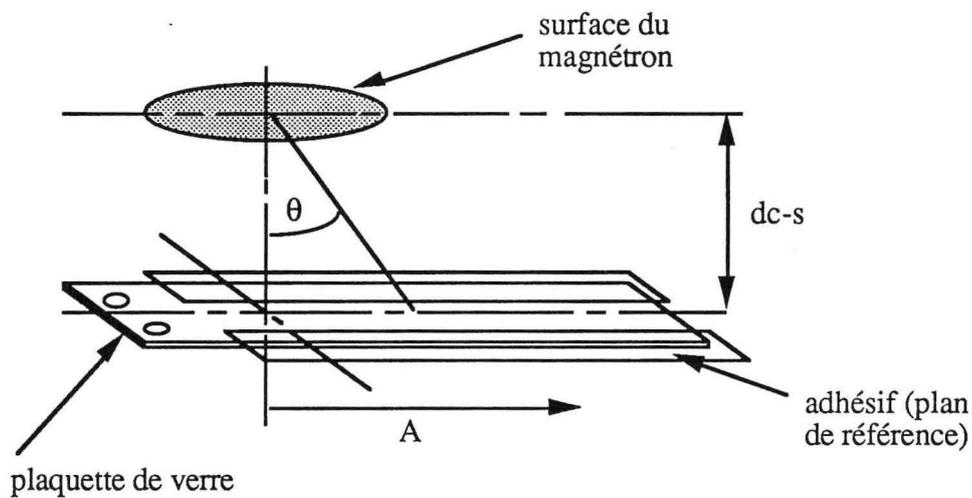


Figure I-13 : Schéma de principe de la mesure de gradients d'épaisseur sur plaquettes de verre revêtues. Les deux adhésifs une fois enlevés laissent apparaître un plan de référence qui permet d'effectuer des mesures d'épaisseur par profilométrie avec une précision meilleure que $0,1 \mu\text{m}$.

Dans le cas du DE, les mesures de gradients d'épaisseur des couches, le long d'une normale à l'axe du magnétron, sont réalisées par profilométrie sur des plaquettes de verre partiellement revêtues (**figure I-13**) en fonction de la distance de tir (**figure I-14**). L'homogénéité des couches est d'autant meilleure que la distance cible-substrat augmente : à une pression de 0,4 Pa et pour une distance de tir de 80 mm, nous pouvons garantir, indépendamment de la puissance dissipée sur la cathode, une variation d'épaisseur inférieure à 10% sur une distance de 45 mm de part et d'autre de l'axe du magnétron, tout en conservant une vitesse de dépôt acceptable.

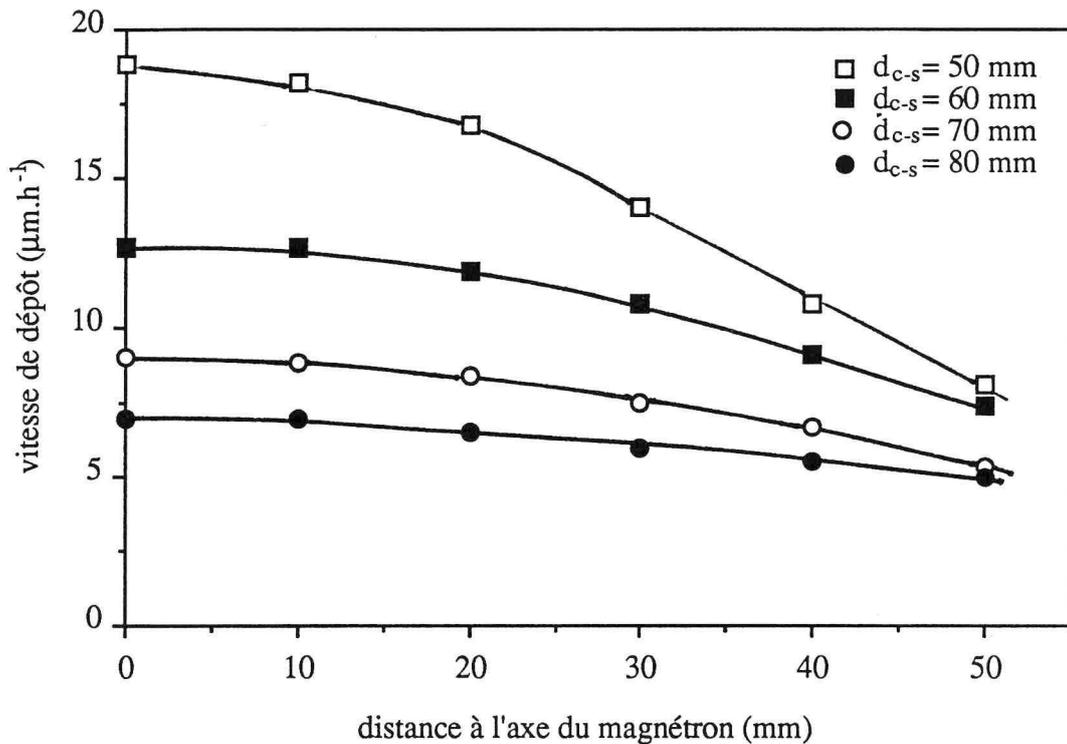


Figure I-14 : Evolution de la vitesse de dépôt du DE le long d'une normale à l'axe du magnétron pour différentes distances cible-substrat dans les conditions standard ($I_c = 0,8$ A, $P_t = 0,4$ Pa) à partir de cibles neuves ($V_c = -440$ V).

La **figure I-15** montre l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la distance réelle au centre de la cible ($d_{\text{réel}} = d_{c-s} / \cos \theta$) pour différentes distances de tir (d_{c-s}). Il apparaît que la croissance de la couche, en un point considéré, dépend essentiellement de sa distance à la source lorsque l'incidence de la vapeur par rapport à la normale au plan (θ) est inférieure à 45° . Ceci nous indique que le flux de vapeur métallique est quasiment hémisphérique, tout au moins dans un angle solide de 90° (π sr), ce qui est imputable à l'équilibrage du magnétron. Dans ce cas, il est peu probable que l'émission de la vapeur suive une loi de type cosinus (loi de Lambert) observée par certains auteurs [16, 17] et discutée dans le paragraphe suivant.

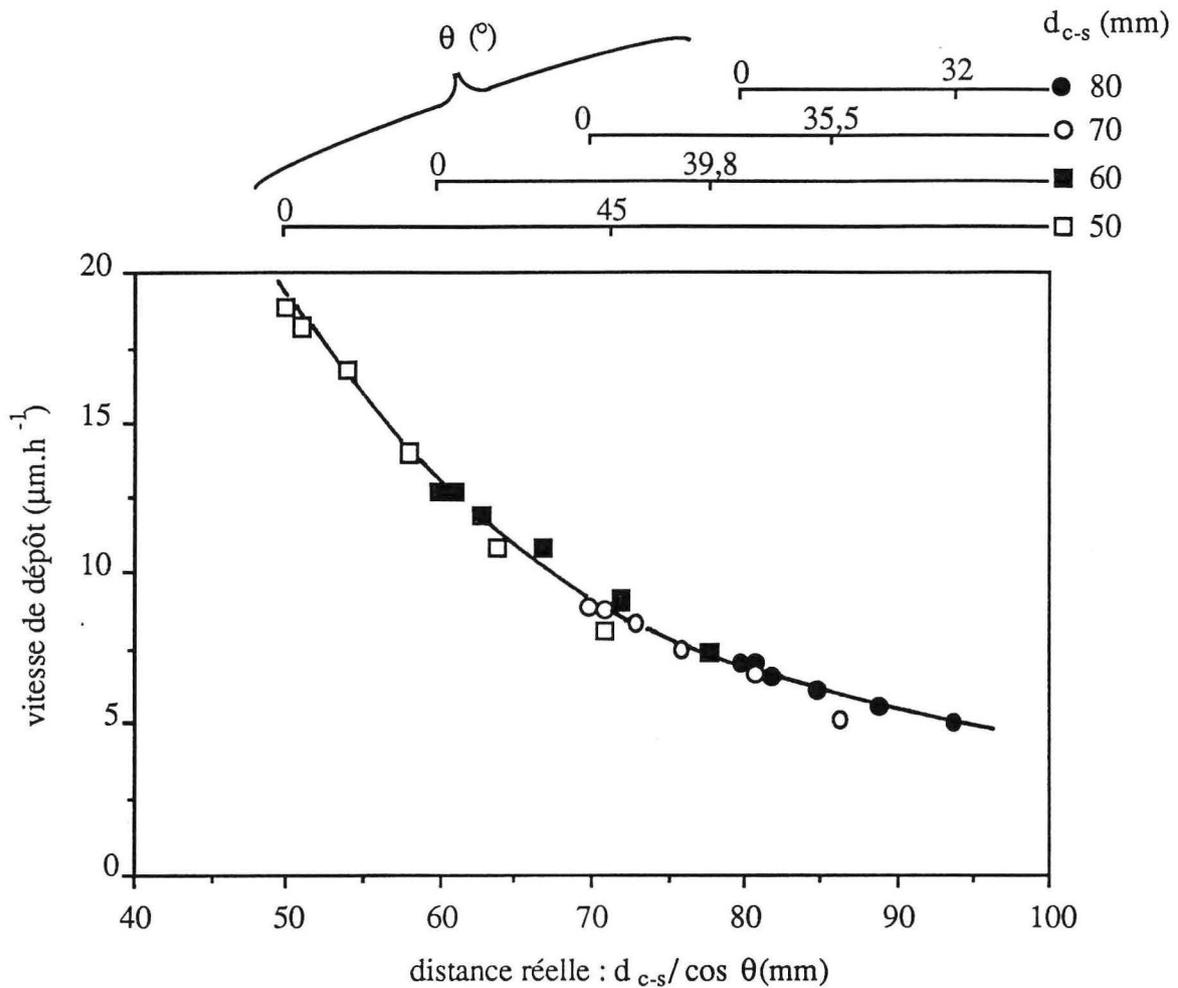


Figure I-15 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la distance réelle, au centre de la cible, du point considéré du substrat pour différentes distances cible-substrat. La source peut être considérée comme quasi ponctuelle et le flux de vapeur quasi hémisphérique. Dans ces conditions, la vitesse de dépôt évolue sensiblement de façon inversement proportionnelle au carré de la distance réelle de tir.

Dans le cas de revêtements réalisés à l'aide du DE, sur un substrat cylindrique fixe de diamètre 12 mm, nous avons évalué la vitesse instantanée de dépôt (V_{id}) en fonction de l'angle d'incidence moyen du flux de vapeur métallique (figure I-16). Nous pouvons déduire que :

- la pression de dépôt de 0,4 Pa inhibe les phénomènes de diffusion (absence de dépôt sur les faces cachées de l'éprouvette) [18],
- la V_{id} est supérieure à la vitesse moyenne de dépôt (V_{md}) sur environ 120° ,

- $V_{id_{max}} / V_{md} \sim 3,5$ pour une distance de tir de 80 mm, ce qui est vraisemblablement lié à un effet combiné de la distance réelle de tir qui évolue avec la circonférence, et de la géométrie du système qui implique que certaines parties revêtues ne sont pas en regard de la totalité de l'émetteur. le rapport $V_{id_{max}} / V_{md}$ est susceptible d'évoluer en fonction de la distance de tir et des caractéristiques dimensionnelles de l'émetteur et du substrat ; à une distance de tir de 55 mm, ce rapport est d'environ 6 dans la même installation.

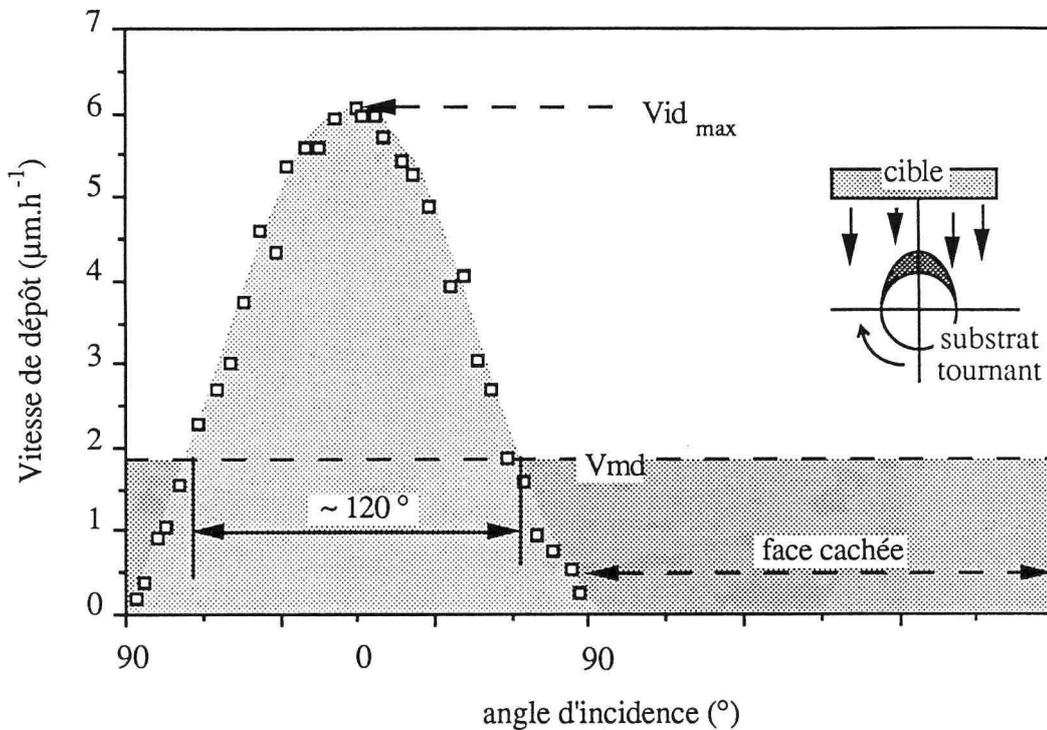


Figure I-16 : Gradient de V_{id} pour un revêtement élaboré sur un substrat cylindrique fixe à l'aide du DE avec une distance cible-substrat de 80 mm. Le rapport $V_{id_{max}} / V_{md}$ est voisin de 3,5 et la V_{id} est supérieure à la V_{md} sur environ 120° . L'absence de dépôt sur les faces cachées au flux de vapeur métallique ($> 90^{\circ}$) est significative d'une diffusion négligeable liée à la faible pression de dépôt (0,4 Pa).

I-2.3 Détermination de la distribution angulaire d'émission du DE

Afin d'acquérir la maîtrise de la cinétique de croissance des couches, et surtout de leur homogénéité en fonction de la distance de tir et des dimensions de l'échantillon à revêtir, nous avons développé un modèle proche de celui de Holland [19], pour l'évaporation, mais qui

permet d'envisager une multitude de distributions angulaires de la vapeur métallique. Nous considérons donc une distribution elliptique d'équation :

$$\frac{x^2}{a^2} + (z - 1)^2 = 1 \quad (1)$$

où x et z sont les cosinus directeurs de l'émission et a l'excentricité de l'ellipse (figure I-17). La masse pulvérisée δm , à partir d'une surface infinitésimale δS_1 , dans un angle solide $\delta\omega$ et suivant la loi de distribution elliptique s'écrit :

$$\delta m = \frac{m}{\pi} \sqrt{x^2 + z^2} \delta\omega \quad (2)$$

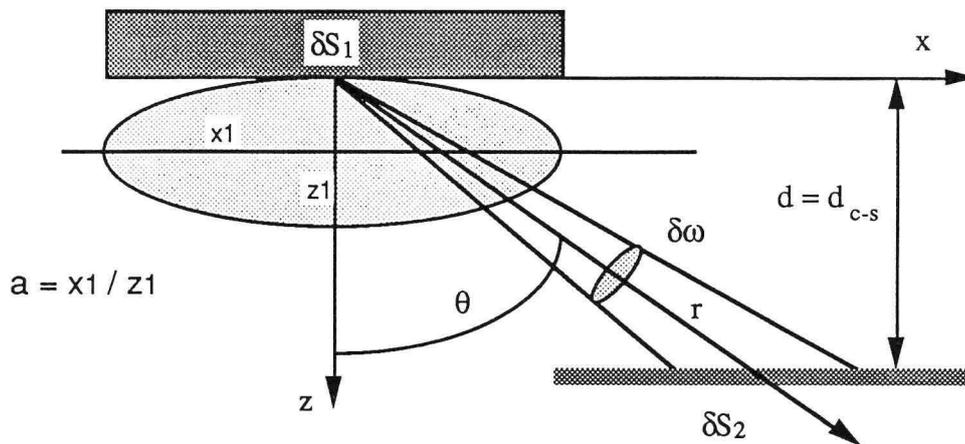


Figure I-17 : Schéma explicatif du principe de base du modèle de pulvérisation d'un élément de surface δS_1 , suivant la loi de distribution elliptique d'excentricité a , dans une direction θ et recue par un élément de surface δS_2 .

La masse reçue, dans une direction θ , par l'élément de surface δS_2 du substrat situé à une distance $r = d / \cos\theta$ sera :

$$\delta m = \frac{m}{\pi} \sqrt{x^2 + z^2} \frac{\cos\theta}{r^2} \delta S_2 \quad (3)$$

L'épaisseur e déposée correspondante étant :

$$e = \frac{\delta m}{\rho \delta S_2} = \frac{m}{\pi \rho} \sqrt{x^2 + z^2} \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (4)$$

où ρ est la masse volumique de l'alliage. La distribution elliptique implique :

$$\sqrt{x^2 + z^2} = \frac{z}{\cos \theta} \quad (5) \quad \text{et} \quad z = \frac{2 a^2 \cos^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta (a^2 - 1)} \quad (6)$$

où l'équation (6) est obtenue en extrayant la valeur de x de l'équation (1) et en remplaçant cette valeur dans l'équation (5), d'où finalement :

$$e = \frac{m}{\pi \rho r^2} \frac{2 a^2 \cos^2 \theta}{1 + \cos^2 \theta (a^2 - 1)} = \frac{2 a^2 m}{\pi \rho} \frac{d^2}{r^4 + r^2 d^2 (a^2 - 1)} \quad (7)$$

Dans le cas d'une source "magnétron plan circulaire", schématisée par la **figure I-18**, nous avons $\delta m(y) = (m / 2 \pi) \delta \Psi$. Une construction géométrique simple permet alors de relier r à $\cos \Psi$:

$$r^2 = R^2 + A^2 + d^2 + 2AR \cos \Psi \quad (8)$$

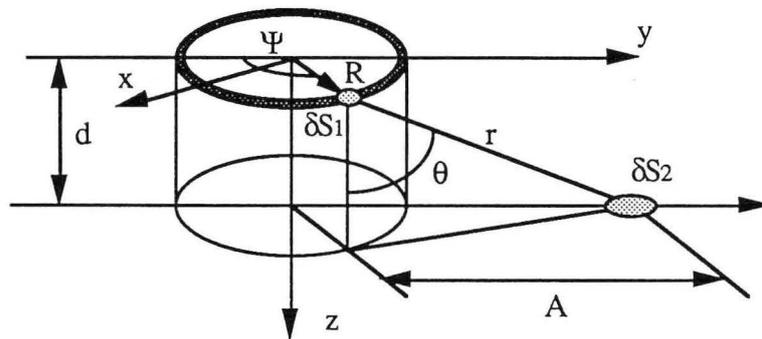


Figure I-18 : Construction géométrique permettant de déterminer la distance r ($r = d_{réel}$) d'un point du substrat à chaque point de l'émetteur circulaire en fonction des constantes du système (d, A, R) et pour un angle projeté Ψ .

L'équation (7) s'écrit alors :

$$\delta e = \frac{2 a^2 d^2}{\pi \rho} \frac{\delta m(y)}{r^4 + r^2 d^2 (a^2 - 1)} = \frac{a^2 d^2 m(y)}{\pi^2 \rho} \frac{\delta \Psi}{r^4 + r^2 d^2 (a^2 - 1)} \quad (9)$$

En combinant les équations (8) et (9) nous obtenons enfin :

$$e = \frac{a^2 d^2}{\pi^2 \rho} \int_{R_1}^{R_2} m(y) \int_0^\pi \frac{2 \delta \Psi}{(R^2 + A^2 + d^2 + 2AR \cos \Psi)^2 + d^2 (a^2 - 1)(R^2 + A^2 + d^2 + 2AR \cos \Psi)} \quad (10)$$

Les profils d'épaisseur sont alors déterminés en intégrant l'équation (10) par la méthode numérique de Riemann. $m(y)$ est obtenu à partir du profil d'érosion de la cible (**figure I-8**). La **figure I-19** représente les profils calculés, pour deux distances cible-substrat (80 et 50 mm) et en considérant différentes valeurs de a , comparés à ceux que nous avons obtenus par l'expérience. Si $a \sim 2$, ce qui correspond à une distribution angulaire relativement homogène, nous obtenons une bonne corrélation entre calcul et expérience.

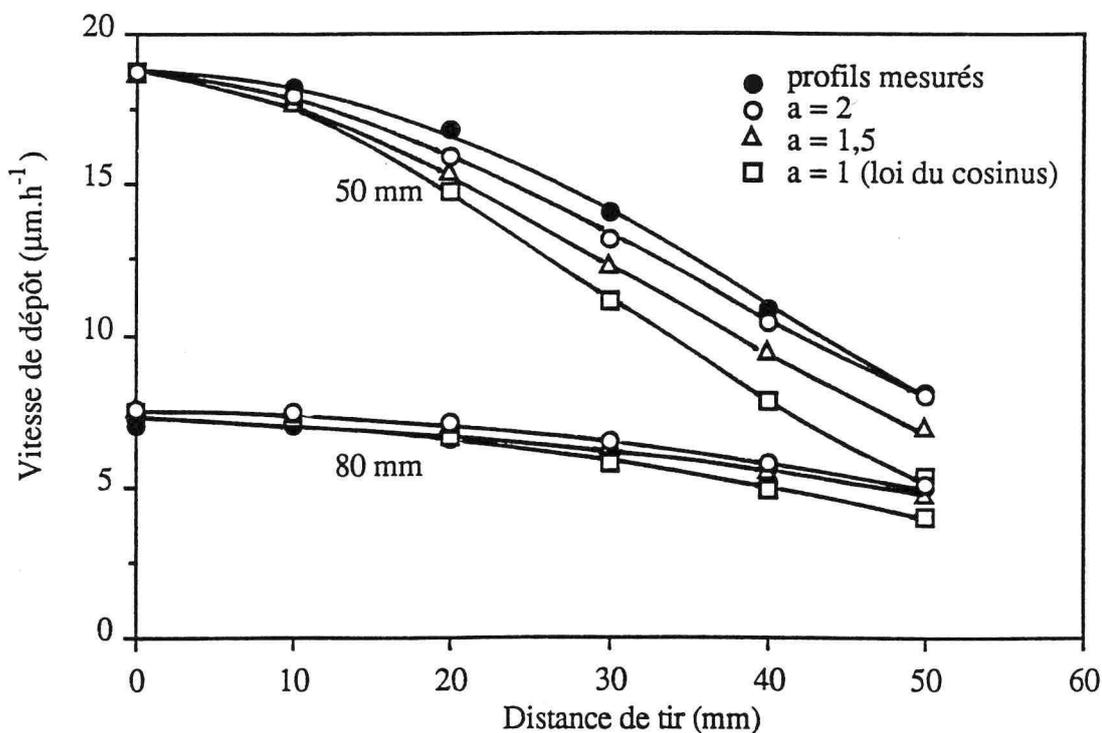


Figure I-19 : Comparaison entre les profils calculés pour différentes distributions elliptiques et les mesures effectuées à l'aide du DE sur les substrats en verre avec une distance cible-substrat de 50 et 80 mm. Les profils sont normés au point correspondant à la distance de 50 mm et dans l'axe de l'émetteur

Nous avons reporté, dans la **figure I-20**, une série de calculs relatifs à l'homogénéité des couches (e / e_0 avec $e_0 = e (\theta = 0)$ et $a = 2$) en fonction de la distance de tir. En deçà d'environ 10 mm ($d_{c-s} \leq (R_1 + R_2) / 2$), la vitesse de dépôt n'est plus maximale dans l'axe de l'émetteur, ce que nous n'avons pas pu confirmer expérimentalement, mais qui a déjà été observé par de nombreux auteurs utilisant des magnétrons de plus grande dimension [13, 16-20]. La source de matière du DE peut alors être considérée comme quasi-punctuelle et fortement divergente, ce qui conduit à un flux global en provenance de la cible quasi-hémisphérique.

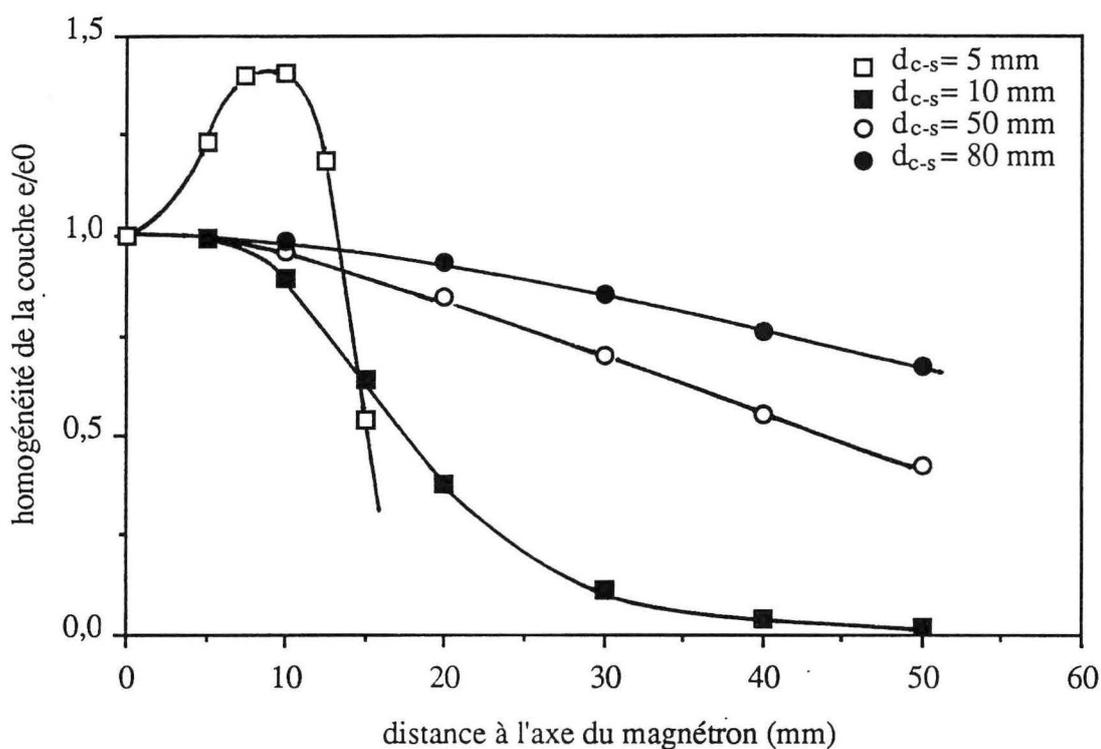


Figure I-20 : Homogénéité de la couche calculée pour différentes distances de tir en considérant $a = 2$. En deçà de 10 mm, on observe une hétérogénéité qui se manifeste par une chute de la vitesse de dépôt dans l'axe du magnétron, laquelle est provoquée par une pulvérisation avec une incidence rasante défavorable. La source peut donc être considérée comme quasi-punctuelle.

RECAPITULATIF

Nous avons pu constater que la cinétique de croissance des couches est essentiellement fonction de deux paramètres : l'intensité-cible et la distance cible-substrat. La vitesse de dépôt est directement proportionnelle à l'intensité-cible, ce qui suggère que le taux de pulvérisation varie peu avec la tension appliquée à la cathode. Toutefois, l'usure de la cible conduit à une diminution de sa vitesse d'érosion qui se traduit par une chute de la vitesse de dépôt pouvant atteindre environ 30%.

Dans le cas du DE, la cinétique de croissance des couches varie à l'inverse du carré de la distance de tir, ce qui est lié à la dispersion de la vapeur métallique. L'homogénéité des couches est alors d'autant meilleure que la distance cible-substrat est grande et leur épaisseur varie de moins de 10% si l'angle d'incidence de la vapeur par rapport au plan ($\pi/2 - \theta$) est supérieur à 60° .

Pour le cas du PI, la vitesse de dépôt, relativement homogène dans le plan de projection du magnétron, diminue rapidement avec son éloignement. Le revêtement d'éprouvettes cylindriques tournantes n'entraîne pas de difficultés particulières mais la vitesse moyenne de dépôt est susceptible d'évoluer avec les caractéristiques dimensionnelles de l'émetteur et du substrat.

Dans le cas du DE, nous avons pu calculer, avec un ajustement satisfaisant des données expérimentales, la loi que suit l'émission de la vapeur métallique. Celle-ci est ellipsoïdale et conduit à un flux quasi-hémisphérique.

I-3 Pulvérisation réactive

La pulvérisation cathodique réactive permet la synthèse de composés métal-métalloïde ($M_{1-x}m_x$) cristallisés (oxyde, nitrure, carbure ...) ou amorphes à partir de cibles purement métalliques en utilisant simultanément le gaz support (argon) et une fraction de gaz chimiquement réactif (oxygène, azote, méthane ...).

Dans un cas général, le débit d'argon est fixé à une valeur assurant la stabilité de la décharge (§ I-1.2). Le gaz réactif, introduit en supplément, est ajusté avant pulvérisation au débit désiré. Cette procédure conduit donc à augmenter faiblement la pression, mais offre l'avantage de conserver une densité de gaz porteur, à l'origine de la pulvérisation, sensiblement constante. L'intensité-cible, qui évolue en cours de dépôt, est périodiquement réajustée (0,8 A pour le DE) et la tension appliquée au substrat est de - 100 V.

L'analyse chimique des couches est effectuée à l'aide d'une microsonde électronique de Castaing. Une attention particulière est portée au dosage du carbone et de l'oxygène dont les raies caractéristiques sont perturbées par la proximité de celles d'éléments métalliques. La surface doit répondre aux critères généralement préconisés pour ce type d'analyse (planéité, épaisseur de la couche, propreté ...). Le dosage du carbone se fait en utilisant un piège situé au voisinage du portoir et refroidi à la température de l'azote liquide ; accessoirement, un faible débit de fuite d'air peut être introduit dans la colonne pour éliminer la contamination en produits carbonés qui intervient lors de comptages prolongés. Les témoins utilisés pour le dosage du carbone, de l'azote ou de l'oxygène sont respectivement le diamant ou le carbure Fe_3C , le nitrure Fe_4N et l'oxyde Fe_3O_4 .

Dans un premier temps, nous nous attacherons à décrire le transfert des éléments métalliques en relation avec les conditions de traitement, notamment en présence d'une atmosphère réactive. Ensuite, nous nous pencherons plus spécifiquement sur celui du métalloïde, à partir de l'atmosphère réactive (Ar- O_2 , Ar- N_2 , Ar- CH_4), afin d'en éclaircir les mécanismes.

I-3.1 Transfert des éléments métalliques

Les revêtements élaborés en atmosphère neutre conservent une composition très proche de celle de la cible. Nous pouvons toutefois noter une faible diminution de la teneur en nickel et une augmentation sensible de la concentration en chrome. La polarisation négative du substrat exalte ce phénomène (**figure I-21**) mais l'écart relatif en concentration n'excède pas 8% si la tension appliquée est inférieure à - 100 V en valeur absolue.

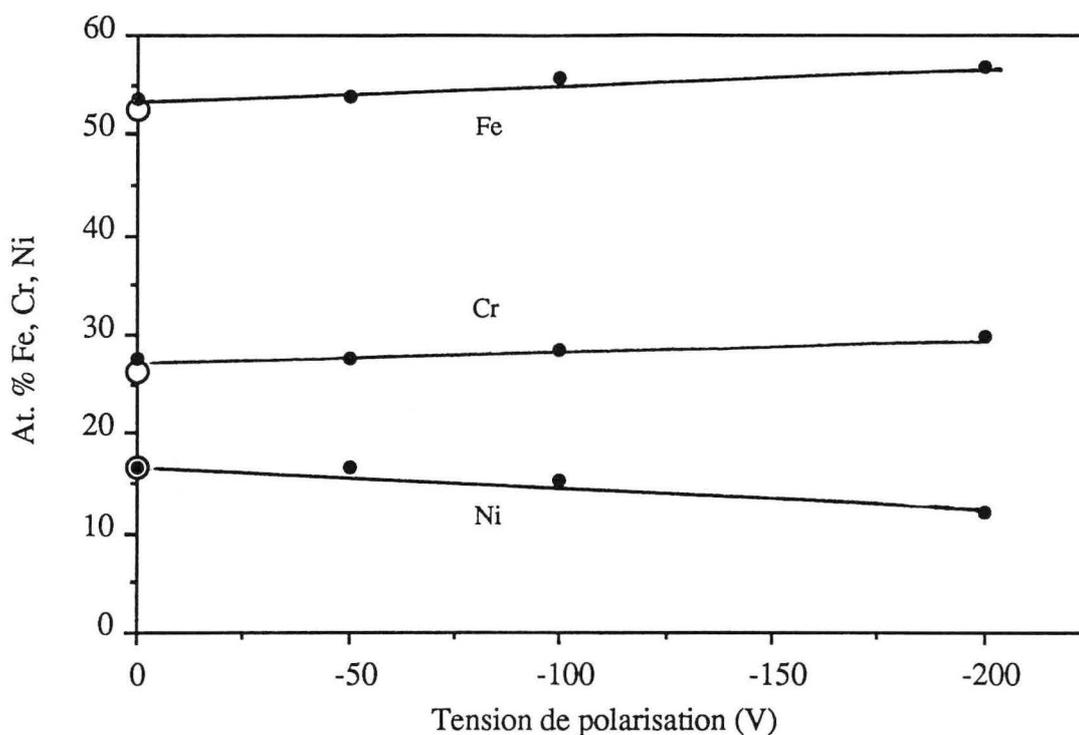


Figure I-21 : Influence de la tension de polarisation du substrat sur la composition de la couche (symbole plein) comparée à celle de la cible (symbole vide). D'après [1]

En présence d'une atmosphère réactive, les proportions en éléments métalliques ne sont pas affectées par l'insertion croissante de métalloïde dans la couche (**figure I-22**). Dans le cas de l'oxygène, nous observons tout de même une augmentation sensible du rapport %Ni / %Cr au-delà d'environ 40 at.%O, attribuée à une oxydation préférentielle de la cible (§ I-3.4). Les dépôts peuvent donc généralement être notés $(\text{Fe-25Cr-20Ni})_{100-x} \text{m}_x$ ($m = 0, \text{C}, \text{N}$) lorsqu'une cible en acier inoxydable Z 10 CN 25-20 est utilisée.

I-3.2 Modification des conditions de pulvérisation en présence d'une atmosphère réactive

Lorsque l'on introduit un gaz réactif dans le module de pulvérisation, une partie interagit avec les différentes surfaces (cible, substrat, parois ...), la fraction restante étant évacuée par le groupe de pompage, ce qui implique que :

- la pression partielle de gaz réactif (P_r) est plus faible que celle qui s'établirait en absence de la décharge ;
- les caractéristiques électriques de l'émetteur sont affectées à la fois par la modification de la nature chimique de la surface de la cible [21] et par la participation des espèces réactives à sa pulvérisation [22]. Celles-ci sont d'autant

plus modifiées que la fraction volumique de gaz réactif est grande (**figure I-23**). De plus, les conditions d'excitation et d'ionisation du gaz porteur sont affectées par la présence d'une fraction croissante de gaz réactif [23, 24].

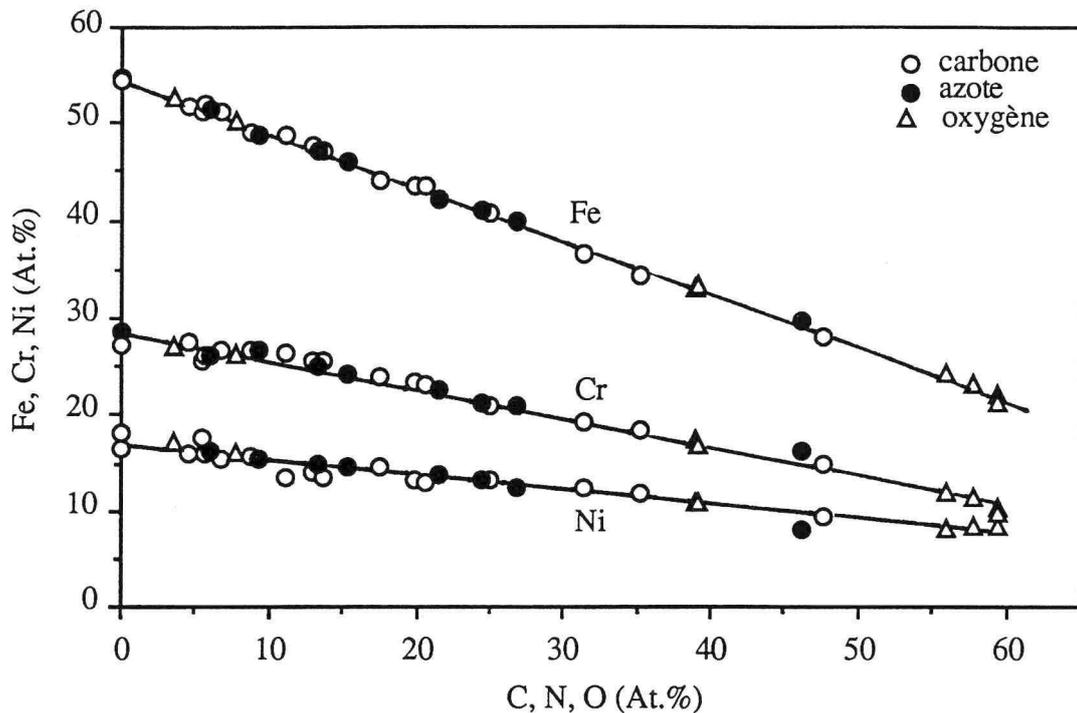


Figure I-22 : Evolution de la concentration en éléments métalliques en fonction du métalloïde. Les couches peuvent être notées $(Fe-25Cr-20Ni)_{100-x} m_x$ ($m = C, N^*, O$). (* : d'après [31])

Pour les deux dispositifs utilisés dans le cadre de cette étude, la fréquence de renouvellement de l'atmosphère ($\sim 10 \text{ s}^{-1}$) et la vitesse d'érosion (jusqu'à $200 \text{ couches} \cdot \text{s}^{-1}$) sont importantes ; le régime permanent de pulvérisation s'établit extrêmement rapidement (~ 10 à 100 s), ce qui a été vérifié par spectroscopie d'émission optique (SEO) [25].

a - Différents régimes de pulvérisation

La **figure I-24** représente le cas général d'évolution de la pression partielle de gaz réactif (P_r), en cours de pulvérisation, en fonction de son débit (D_r) dans le réacteur.

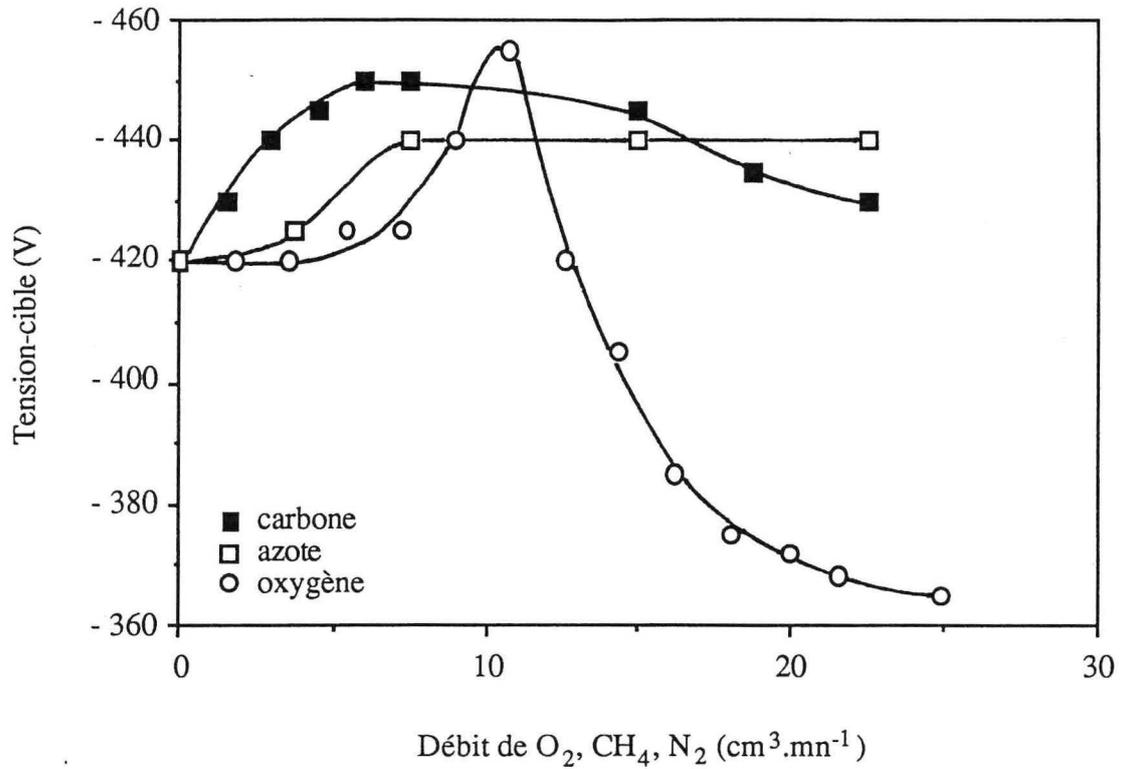


Figure I-23 : Evolution de la tension de pulvérisation en fonction du débit de gaz réactif ($I_c = 0,8$ A).

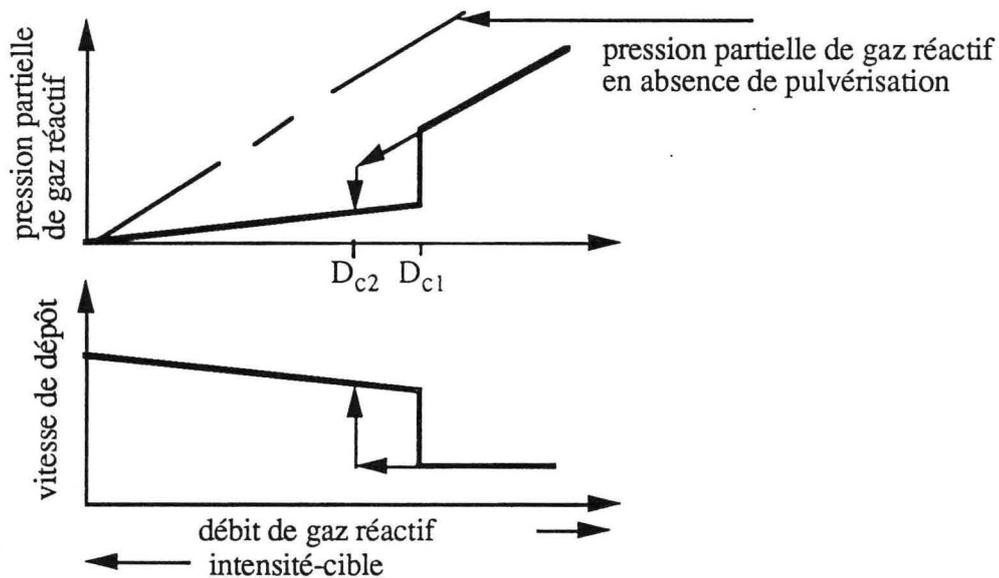


Figure I-24 : Evolution schématique de la pression partielle de gaz réactif et de la vitesse de dépôt en fonction du débit de gaz réactif pour un système conduisant à un régime de pulvérisation d'un composé (RPC).

Lorsque D_r augmente, mais reste en deçà d'un débit critique D_{c1} , les espèces réactives captées par la cible sont repulvérisées sans avoir le temps de réagir avec le métal : le régime de pulvérisation est dit "métallique" ou "élémentaire" (RPE).

Au-delà de D_{c1} , on peut considérer que la surface de la cible a totalement réagi avec les espèces réactives pour former un composé céramique stable : le régime de pulvérisation de ce composé est appelé RPC.

La zone de transition entre ces deux régimes est instable lorsque la fraction volumique de gaz réactif est importante ; elle est à l'origine d'une hystérésis entre les deux débits critiques D_{c1} et D_{c2} selon que D_r augmente ou diminue [21]. Cette transition peut être stabilisée en diluant davantage les espèces réactives [26].

Lorsque l'on utilise un magnétron, l'érosion hétérogène de la cible provient d'un gradient de densité de courant et donc d'un gradient de vitesse de pulvérisation localisé au droit de l'entrefer des aimants. La pulvérisation en atmosphère réactive conduit à la formation d'un composé céramique dans les zones où la cinétique de formation de ce composé est supérieure à celle de sa pulvérisation [27] : la taille de ces zones dépend à la fois du débit de gaz réactif et de la puissance dissipée sur l'émetteur. La présence du gradient de vitesse de pulvérisation favorise un meilleur contrôle du dopage des couches, notamment en permettant la synthèse de composés métal-métalloïde dans une plus large gamme de compositions intermédiaires. Celles-ci peuvent atteindre, en conservant une vitesse de dépôt élevée, une faible sous-stoechiométrie [28].

b - Cinétique de croissance des couches

Le passage du RPE au RPC se traduit généralement par une chute brutale de la vitesse de dépôt qui correspond à la formation du composé céramique dont le taux de pulvérisation est inférieur à celui du métal élémentaire [29] et qui diminue continuellement avec le taux de recouvrement [30].

L'évolution de la cinétique de croissance des couches d'alliage inoxydable Z 10 CN 25-20 en fonction du débit de méthane, d'azote [31] ou d'oxygène, est représentée par la **figure I-25**.

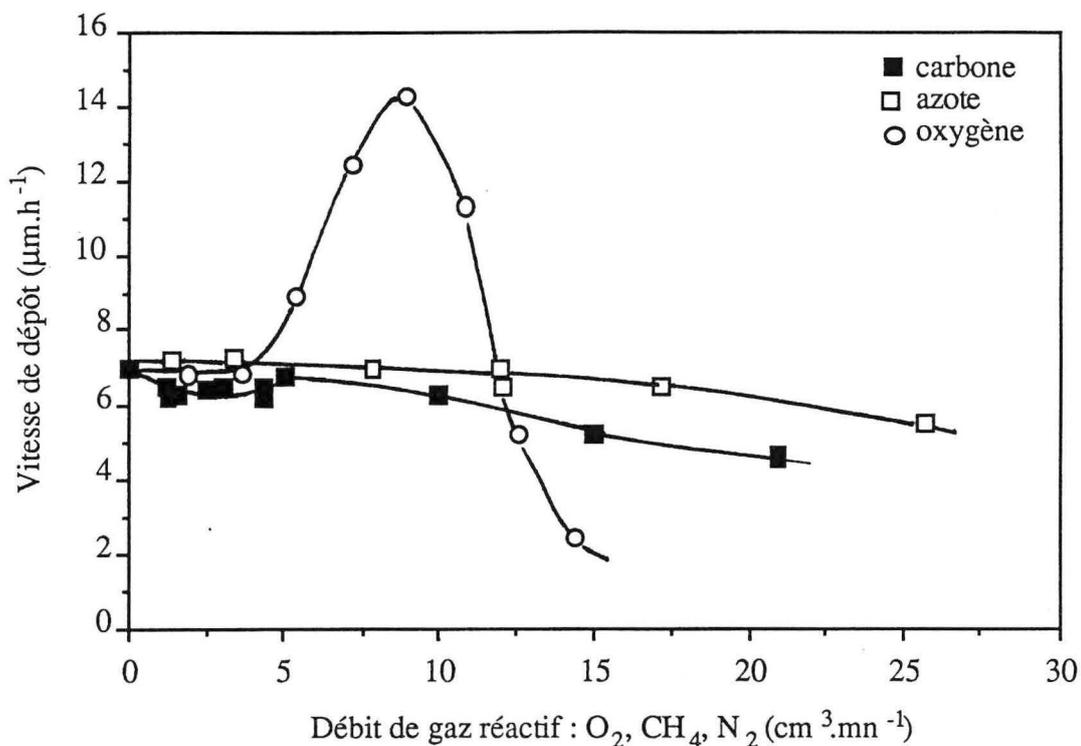


Figure I-25 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du débit de gaz réactif ($I_c = 0,8 A$)

Lorsque la pulvérisation a lieu en présence d'oxygène, on observe une diminution continue de la cinétique de croissance des couches au-delà de $DO_2 = 9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$ qui correspond au débit critique D_{c1} . Pour des débits d'oxygène supérieurs à $14 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$, la cible est totalement oxydée et l'augmentation du débit d'oxygène modifie peu la stoechiométrie de la couche. L'accroissement de la vitesse de dépôt entre 3,5 et $9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$, attribué à une modification de la densité de la couche en éléments métalliques, est vraisemblablement provoqué par une fraction croissante d'oxyde M_3O_4 (§ II-1.3). En effet, la densité en éléments métalliques qui est approximativement $8,7 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ en absence d'oxygène devient environ $4,1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ pour l'oxyde M_3O_4 . Par ailleurs, la vitesse d'érosion de la cible est identique ($\sim 500 \text{ } \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$) pour un débit d'oxygène nul ou de $9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$.

La variation de la vitesse de dépôt en fonction du débit de méthane ou d'azote est relativement faible. Dans le cas du méthane, une faible diminution de la cinétique de croissance est observée, celle-ci correspond vraisemblablement à l'accroissement des contraintes compressives de la couche (§ III-1.2). Dans ce cas, bien que la contamination par le carbone ait été constatée par le noircissement de la cible au-delà d'environ $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$, y compris dans les zones de forte érosion, elle ne conduit pas à la synthèse de carbure à sa surface et donc, ne modifie que très peu la vitesse de pulvérisation. Ce comportement est probablement à l'origine d'un enrichissement en carbone proportionnel au débit de méthane jusqu'à une composition équiatomique métastable, voire au-delà (§ I-3.3).

c - Influence de la dilution de l'atmosphère réactive

Le phénomène de dilution de l'atmosphère réactive est prépondérant pour le bon contrôle des paramètres opératoires et la reproductibilité des traitements [32].

Si la fraction volumique d'espèces réactives introduites dans le réacteur devient importante (au-delà d'environ 20%), celles-ci participent de façon non négligeable à la pulvérisation et modifient les conditions de dépôt et de dopage des couches. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des systèmes conduisant à l'établissement d'un RPC (Ti-N, Si-N, (Fe-Cr-Ni)-O ...). Une plus grande dilution de l'atmosphère réactive permet de synthétiser ces composés en maintenant une vitesse de dépôt importante [26].

D'un point de vue pratique, la synthèse de composés en atmosphère diluée peut être obtenue de trois façons :

- en diminuant l'intensité-cible ; dans ce cas le dopage est plus efficace mais la vitesse de dépôt est plus faible,
- en augmentant la vitesse de pompage [26]. Dans ce cas, la fréquence de renouvellement de l'atmosphère est accrue et il est nécessaire d'augmenter le débit de gaz réactif, tout au moins quant il s'agit d'azote et sans doute d'oxygène, pour obtenir un enrichissement identique de la couche. Toutefois, la fraction volumique de gaz réactif résultante diminue et au-delà d'une vitesse critique de pompage, l'hystérésis disparaît. Dès lors, la vitesse de dépôt en RPC augmente de façon importante,
- en créant un gradient de pression partielle de gaz réactif ; c'est notamment le cas des systèmes "bafflés" [33] pour lesquels le gaz réactif est introduit et confiné, dans la mesure du possible, au voisinage du substrat. Toutefois, cet artifice ne peut être intéressant que dans la mesure où la réaction au niveau de la couche en formation est suffisante pour assurer son enrichissement (§ I-3.3).

I-3.3 Dopage des couches et mécanismes du transfert des espèces réactives

a - Enrichissement et homogénéité chimique des dépôts

L'analyse chimique des dépôts réalisés en atmosphère argon-méthane, sur des substrats maintenus à basse température ($T_s < 500$ K), montre que l'enrichissement en carbone est un phénomène purement dynamique. Il est proportionnel au débit de méthane lorsque les caractéristiques électriques de l'émetteur (intensité-cible) restent constantes et que les conditions

dynamiques du flux gazeux (fréquence de renouvellement de l'atmosphère et vitesse de pompage) sont sensiblement identiques (**figure I-26**) : la pression de travail peut varier d'un ordre de grandeur. L'enrichissement des dépôts réalisés en atmosphère argon-azote est aussi proportionnel, en première approximation, au débit d'azote. Dans ce cas, la fraction volumique de gaz réactif intervient comme un paramètre secondaire qui influe sur les conditions de dopage. En effet la pression totale croissante favorise l'insertion d'azote dans la couche. Ce phénomène est imputable à la faculté qu'a la molécule d'azote à se dissocier et à se recombinaer, contrairement à la molécule de méthane. Pour les débits d'azote importants, la courbe de dopage subit une inflexion asymptotique (**figure I-26**), qui n'a pas été observée dans le cas du méthane, et dont l'origine pourrait être, soit une large participation des espèces réactives à la pulvérisation [34], ce qui limiterait leur possibilité de réagir avec la cible, soit la diminution du coefficient de collage, accentuée par la difficulté de fixer les atomes d'azote dans ces conditions de température et de pression.

Le dopage des couches en atmosphère argon-oxygène (**figure I-26**) s'effectue différemment de celui qui intervient lorsque le gaz réactif est du méthane ou de l'azote :

- en deçà de $3,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1} \text{ O}_2$, la composition du revêtement augmente linéairement avec le débit d'oxygène,
- entre $3,5$ et $9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1} \text{ O}_2$, le dopage s'intensifie ; une légère augmentation du débit d'oxygène conduit à un enrichissement important de la couche. On observe toutefois, pour les débits d'oxygène compris entre $4,8$ et $6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$, un palier pour lequel la composition en oxygène de la couche n'évolue pas. Celui-ci concorde avec une modification de la structure (apparition d'oxyde) et de l'état de contrainte (chute brutale des contraintes de compression) de la couche,
- Au-delà de $9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1} \text{ O}_2$, la concentration en oxygène, qui correspond approximativement à la stoechiométrie M_3O_4 , n'évolue plus.

De plus, la **figure I-26** montre qu'en RPE, pour une même composition en gaz réactif, la concentration de la couche en azote ou en oxygène est sensiblement identique tandis qu'elle est environ deux fois plus importante lorsqu'il s'agit du carbone. Nous reviendrons sur ces observations dans le paragraphe suivant.

Du fait de l'absence de diffusion ($T_s < 500 \text{ K}$), la composition en éléments métalliques ou en métalloïde ne varie pas dans l'épaisseur des dépôts (**figure I-27**).

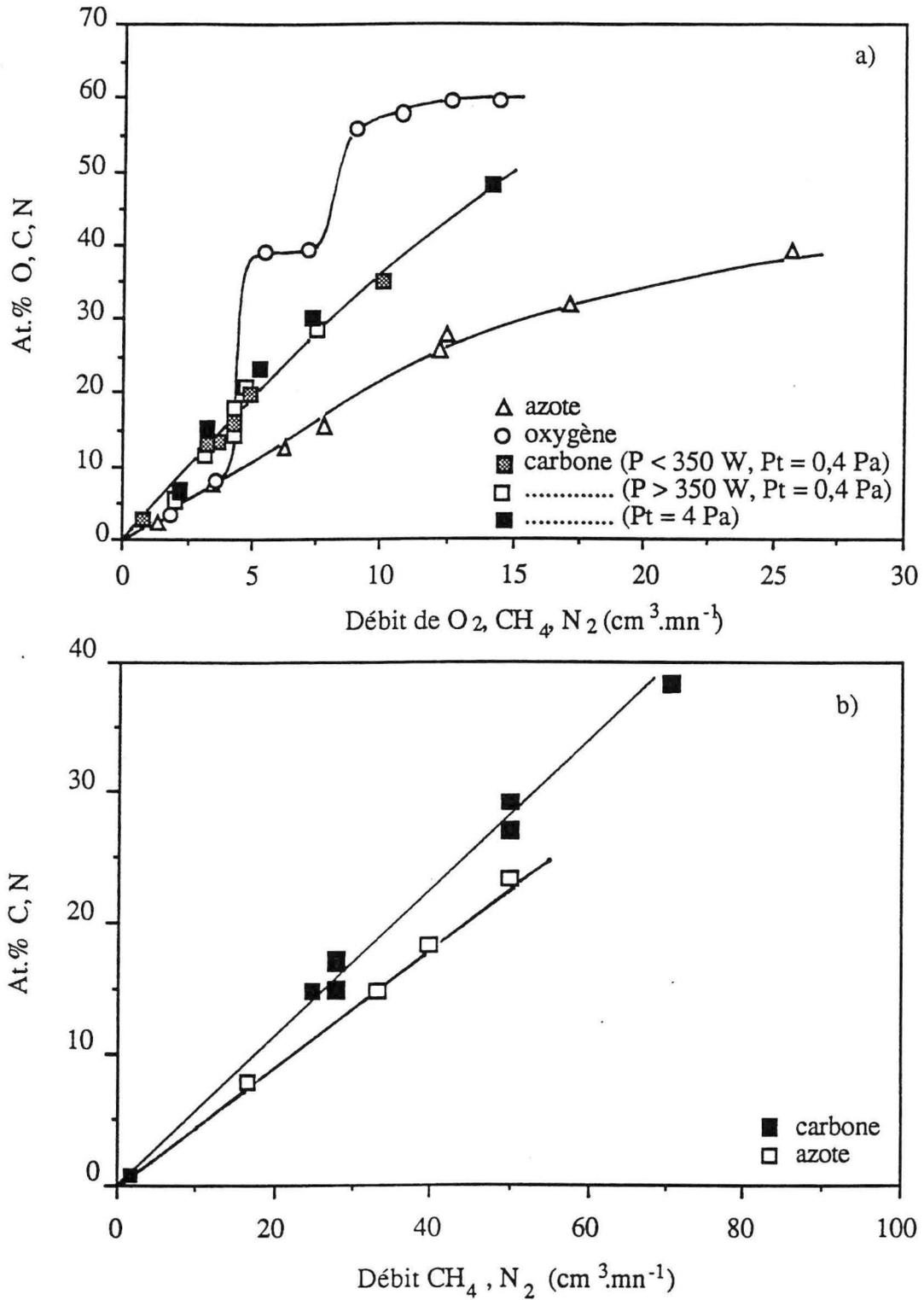


Figure I-26 : Evolution de la concentration en métalloïde avec le débit de gaz réactif ($I_c = 0,8$ A) pour le DE (a) ou le PI (b).

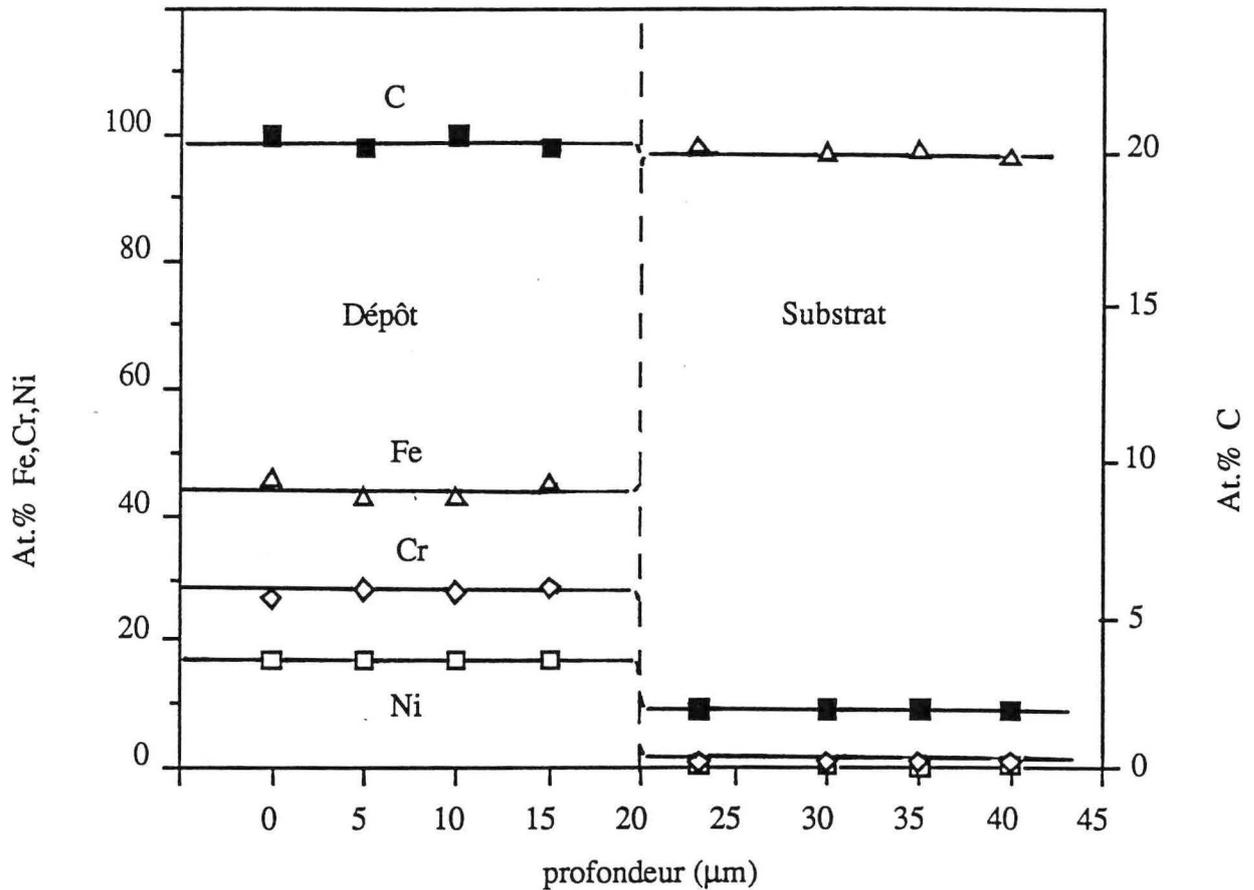


Figure I-27 : Profil de composition chimique d'un dépôt $(Fe-25Cr-20Ni)_{79}C_{21}$, déposé sur un substrat 35 CD 4, dans l'épaisseur de la couche.

Les mesures effectuées sur une éprouvette revêtue, en fonction de l'éloignement de l'axe du magnétron, indiquent que la composition de la couche en éléments métalliques et en carbone reste approximativement constante (**figure I-28**) malgré une différence d'épaisseur de la couche importante entre le centre et l'extrémité de l'échantillon (14 à 8 μm). L'enrichissement des revêtements s'effectue de la même façon lorsque la distance cible-substrat passe de 60 à 90 mm, malgré une diminution de moitié de la vitesse de dépôt. Ce comportement, également observé dans le cas de l'azote, est indépendant du dispositif utilisé et semble indiquer que l'essentiel du métalloïde introduit dans la couche est issu du voisinage de l'émetteur. En revanche, quelques dépôts réalisés en atmosphère argon-oxygène ont montré que pour une distance cible-substrat supérieure, l'enrichissement des couches est plus prononcé. Dans ce cas, la cible n'est plus le lieu prédominant d'interaction avec l'atmosphère réactive (§ I-3.4).

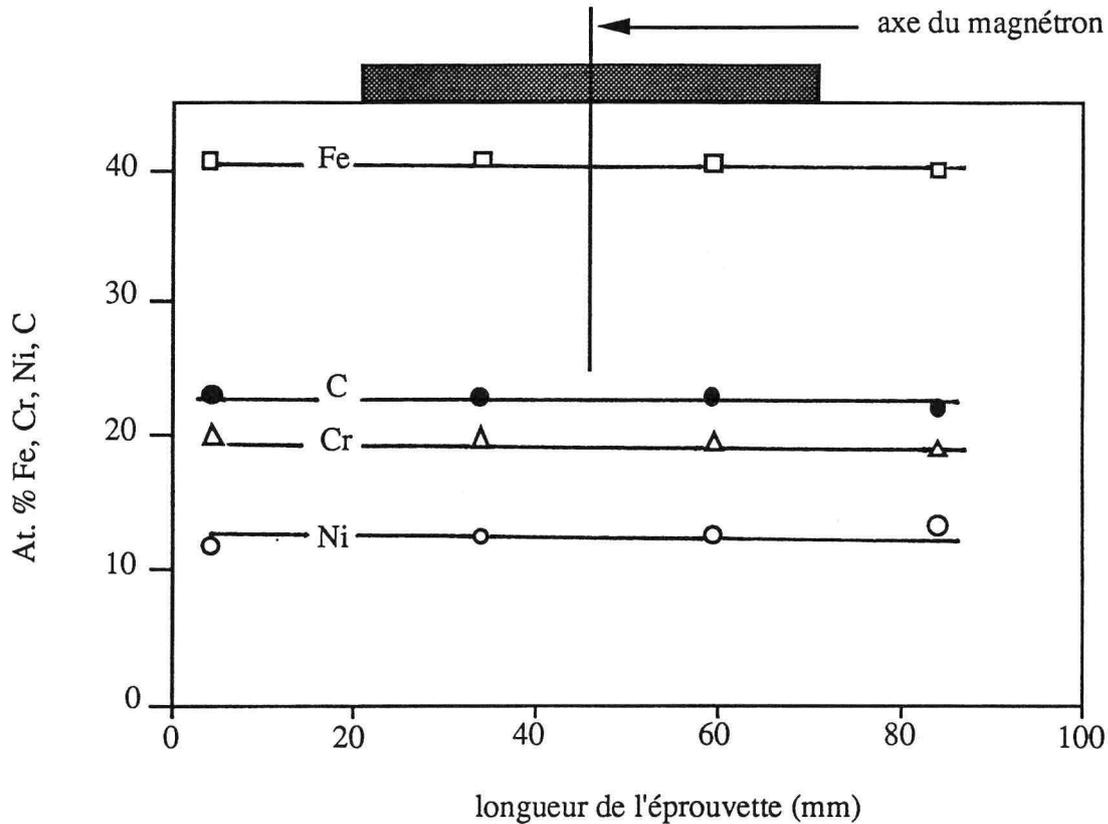


Figure I-28 : Profil de concentration d'un dépôt $(Fe-25Cr-20Ni)_{76}C_{24}$ le long d'une génératrice d'un cylindre revêtu à l'aide du DE

Si l'intensité-cible reste constante, les conditions d'enrichissement des couches ne sont pas modifiées par l'évolution de la tension de pulvérisation (-440 à -370 V) qui intervient lors de l'usure de la cible et qui conduit à une diminution sensible de la vitesse de dépôt (§ I-2.1). En revanche, l'enrichissement des couches est plus faible quand l'intensité-cible (et donc la vitesse de dépôt) augmente.

L'écart de concentration en carbone, entre les revêtements réalisés à température ambiante et ceux déposés sur un substrat chauffé à environ 600 K, n'est pas significatif. En revanche, lorsque la température du substrat est plus élevée ($T_s \sim 770$ K), l'efficacité du dopage en carbone est accrue mais l'enrichissement de la couche est limité à environ 30 at.% C (figure I-29). Dans ce cas, l'élévation de la température du substrat vers 770 K permet d'accroître la réactivité à la surface de la couche en formation et de rétablir un équilibre thermodynamique : la concentration en carbone ne peut alors excéder celle du composé stable le plus riche (carbure M_7C_3).

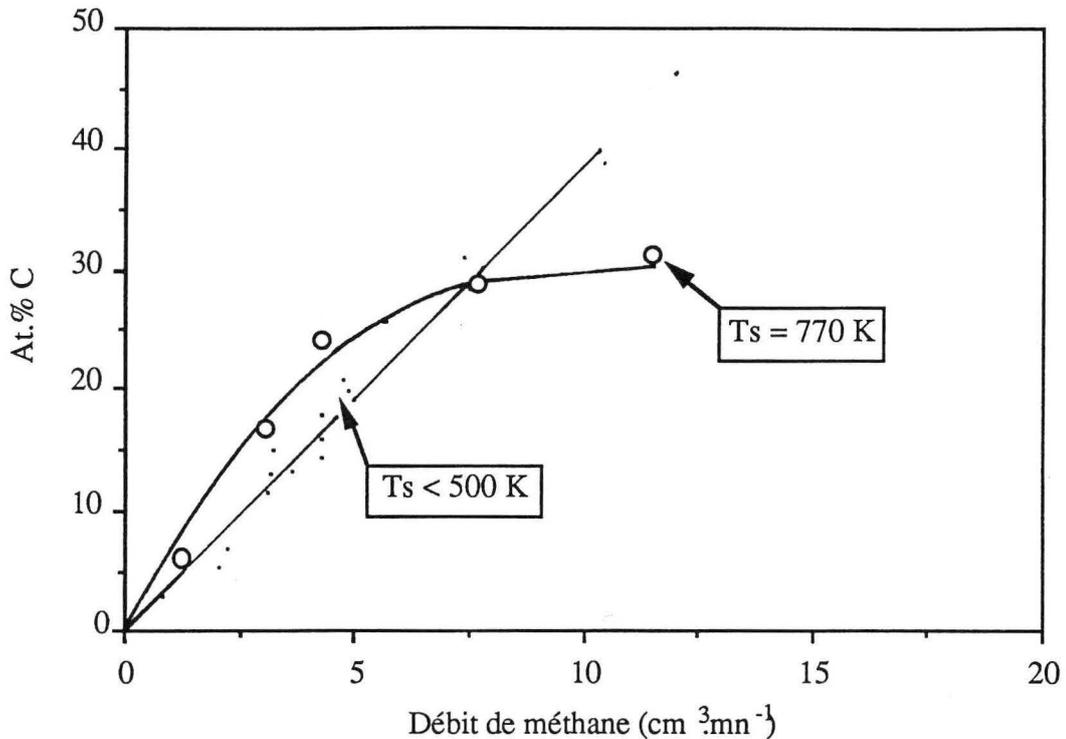


Figure I-29 : Enrichissement des couches en carbone pour une température de substrat d'environ 770 K comparé au dopage lorsque le substrat est maintenu à température "ambiante" (< 500 K)

Afin de parfaire notre connaissance des mécanismes intervenant lors de l'élévation de la température de substrat, il est nécessaire de considérer les cas non encore étudiés, c'est à dire le revêtement de substrats chauffés à environ 700-800 K en atmosphères argon-azote et argon-oxygène.

b - Contrôle du dopage

Le dopage des couches par pulvérisation réactive est généralement considéré comme essentiellement issu d'une interaction gaz / solide se déroulant simultanément au voisinage de la cible et à la surface du dépôt en formation. Nous négligerons ici l'influence d'une interaction en phase gazeuse sur l'enrichissement des couches qui sera discutée dans le paragraphe I-3.4. Dans ces conditions, la **figure I-30** schématise le trajet des espèces réactives dont une fraction est à l'origine du dopage des couches.

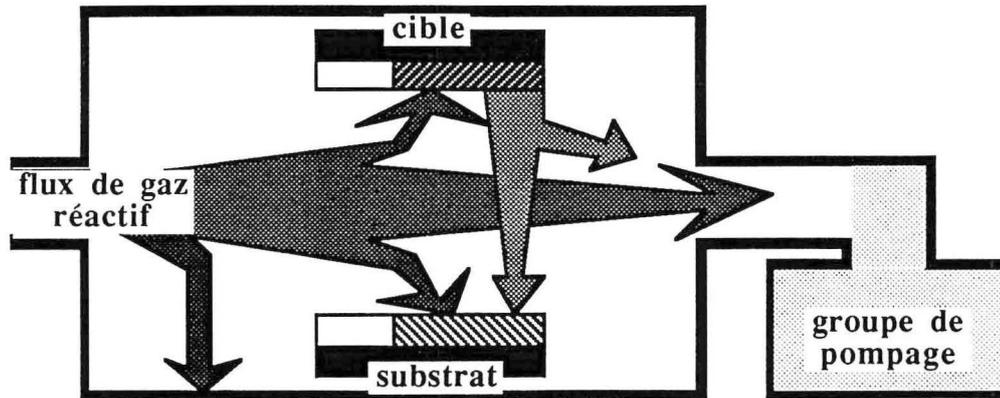


Figure I-30 : *Trajet des espèces réactives en absence d'interaction en phase gazeuse : le flux d'espèces réactives est partiellement capté par les différents parois du réacteur. Les espèces captées par la cible sont pulvérisées et selon la nature du gaz réactif, une fraction plus ou moins importante peut être évacuée par le groupe de pompage*

Pour certains auteurs [35-37], le transfert de métalloïde en RPE est contrôlé par l'interaction des espèces réactives avec la couche en formation, ce qui est en désaccord avec nos résultats concernant le dopage en azote ou en carbone des dépôts d'acier inoxydable, pour lesquels le régime de pulvérisation est un RPE quel que soit le débit de gaz réactif. En effet, si la chimisorbtion des espèces réactives se faisait au voisinage du substrat, la diminution de la vitesse de dépôt conduirait fatalement à l'accroissement du dopage, or, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, cette variation n'est sensible que lorsque la vitesse de pulvérisation est modifiée suite à un changement des caractéristiques électriques de l'émetteur. En revanche, lorsque la température du substrat augmente, le dopage est sensiblement plus efficace (**figure I-29**) ; l'élévation de la température du substrat contribue donc à accroître la réactivité de la couche en formation [38]. Toutefois, il est probable que le système métal-métalloïde considéré et le procédé de pulvérisation utilisé aient une influence sur l'importance relative du transfert des espèces réactives, à partir de la cible et par interaction directe avec la couche en formation. C'est ainsi que Jacquot [39] a montré dans son étude du système titane-azote-(hydrogène) que, lorsque la vitesse de dépôt diminue consécutivement à l'accroissement de la distance de tir, la composition de la couche en azote augmente sensiblement. Dans ce cas, il faut néanmoins noter que les domaines de pression de travail (~ 10 Pa) et de température de substrat (> 600 K) sont sans commune mesure avec les nôtres. De plus, la présence d'hydrogène favorise la réactivité de l'azote par la formation de radicaux NH fortement nitrurants.

En RPC, si l'énergie de liaison du composé est supérieure à l'énergie de pulvérisation, le transfert des espèces réactives se fait principalement par pulvérisation de clusters ou de molécules métal-métalloïde [40-43]. Dans ce cas, la fraction d'atomes métalliques ou métalloïdes pulvérisés de façon individuelle est minoritaire.

Afin d'évaluer l'efficacité du transfert de métalloïde, nous avons réalisé des couches d'alliage inoxydable en atmosphères argon-méthane et argon-azote d'une épaisseur d'environ 60 μm sur des cibles polies. Ces couches ont ensuite été pulvérisées en atmosphère neutre d'argon sur des substrats en verre, en prenant garde que les profondeurs d'érosion des cibles restent inférieures à celles des dépôts qui les recouvrent. Les épaisseurs de couche obtenues sur les substrats en verre sont d'environ 0,5 à 0,8 μm . Les compositions en métalloïde des couches, reportées dans le **tableau I-5**, avant (cibles polies) et après (substrat en verre) pulvérisation, indiquent que :

- la quasi totalité du carbone est transférée de la cible au substrat,
- la teneur en azote du dépôt n'est environ que la moitié de celle de la cible originelle, quelle que soit d'ailleurs sa composition.

La perte importante d'azote en cours de pulvérisation est sans doute imputable à sa propension à se recombinaison sous forme moléculaire non réactive, tandis que le carbone est stable sous sa forme atomique et se comporte comme un atome métallique.

débit de gaz réactif ($\text{cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$)	composition de la cible polie (at.%)	pulvérisation en atmosphère neutre	composition de la couche (at.%)
4,3 (CH_4)	18,6 (C)	----->	17,5 à 18 (C)
9 (N_2)	18 (N)	----->	8,5 à 9 (N)
18 (N_2)	33 (N)	----->	14 à 15 (N)

Tableau I-5 : Transfert du carbone ou de l'azote en atmosphère neutre d'argon à partir d'une cible revêtue d'une couche dopée.

Ces résultats corroborent ceux obtenus par pulvérisation réactive pour le DE, c'est à dire que l'enrichissement des couches en carbone est environ deux fois plus efficace que celui de l'azote, et viennent conforter notre opinion quant au rôle prépondérant, pour le transfert du métalloïde, joué par l'émetteur. Le contrôle par la cible du dopage des couches peut se justifier par la grande réactivité du plasma au voisinage de l'émetteur, lorsque celui ci est équipé d'un magnétron, qui pourrait être liée à une température plus élevée du gaz au voisinage de l'émetteur

[20], ce que nous avons aussi pu mettre en évidence par SEO grâce à Czerwiec [25], tout au moins dans le cas des molécules d'azote ionisées N_2^+ .

Pour confirmer ces mécanismes, nous avons récemment mis au point un système bafflé permettant de confiner le gaz réactif au voisinage du substrat ou de la cible, l'argon étant introduit avec un débit constant de $37 \text{ cm}^3 \cdot \text{mn}^{-1}$ du côté opposé pour accroître le gradient de pressions partielles (**figure I-31**). Les résultats concernant les premiers essais réalisés en atmosphères argon-azote et argon-méthane avec deux distances de tir sont regroupés dans le **tableau I-6**.

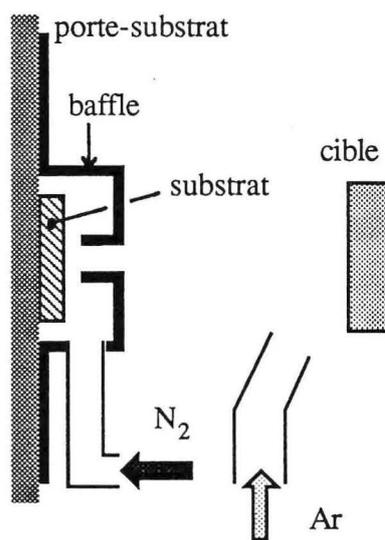


Figure I-31 : Schéma de principe du magnétron bafflé : un gaz est confiné au voisinage du substrat tandis que l'autre est injecté du côté de la cible. Dans ce cas, le gaz réactif (N_2) est injecté et confiné dans le baffle du substrat et le gaz porteur (Ar) au voisinage de l'émetteur

Les résultats obtenus, en créant un gradient de pression partielle, soulignent clairement le rôle prépondérant joué par la cible quant au dopage des couches et infirment la possibilité de "shunter" le RPC, par l'artifice du magnétron bafflé, pour réaliser des composés stoechiométriques à grande vitesse de dépôt, du moins dans le domaine de pression 0,1-1 Pa. Ce système offre toutefois l'avantage de séparer les phénomènes intervenant au voisinage de la cible de ceux qui se déroulent à la surface du dépôt en formation. Il devra cependant être amélioré pour limiter au maximum la diffusion des gaz, encore trop importante actuellement, ce que nous pouvons observer en suivant l'évolution des caractéristiques de la cible lorsque le gaz réactif est introduit près du substrat. Ces résultats devront aussi être complétés, notamment dans le cas des mélanges gazeux argon-oxygène.

nature du gaz	débit (cm ³ .mn ⁻¹)	distance de tir (mm)	composition de la couche (at.%)		
N ₂	6	80	8,2	9,5	~ 10
N ₂	15	80	19	25,5	~ 25
N ₂	6	110	5,7	13,8	~ 10
CH ₄	2,15	110	8,2	9,1	~ 8
Introduction du gaz réactif côté :			substrat	cible	mélange*

Tableau I-6 : Influence du site d'introduction du gaz réactif (gradient de pression partielle) et de la distance de tir sur la composition finale de la couche, comparée à celle obtenue à partir d'un mélange pour une distance cible-substrat de 80 mm (*).

I-3.4 Etude par spectroscopie d'émission optique de la pulvérisation réactive en atmosphère argon-oxygène

L'étude du plasma par SEO, avec la collaboration de Czerwiec [25], a été récemment entreprise dans le cas spécifique du système Z 10 CN 25-20 - oxygène. Un réacteur identique au DE, mais avec un débit de pompage d'environ 100 l.s⁻¹, a été spécialement instrumenté (DSEO) pour effectuer les mesures spectroscopiques (figure I-32). La visée, dans la phase gazeuse, est directe et effectuée à travers un hublot en quartz protégé par un collimateur pour éviter sa contamination sur la période nécessaire à une série de mesure (~ 1 h), à partir d'un spectromètre à réseau (domaine spectral : 300-800 nm) de distance focale 640 mm. Le courant de sortie du photomultiplicateur est amplifié par un picoampèremètre et est enregistré sur une table traçante.

Les raies analysées sont déterminées selon deux critères : leur proximité dans le domaine spectral pour éviter une perte de temps trop importante (contamination du hublot) et leur désexcitation qui doit se faire, dans la mesure du possible, par retour dans l'état fondamental. Celles-ci sont :

- Fe : 371,99 nm,
- Cr : 357,67 nm,
- Ni : 352,45 nm,
- Ar : 415,86 nm,
- O : 777,19 nm.

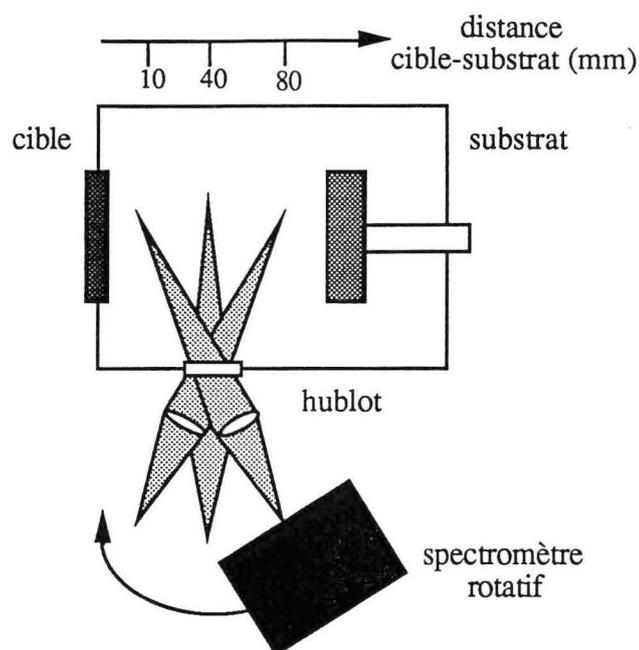


Figure I-32 : Schéma de principe du DSEO. La rotation du spectromètre, solidaire de la lentille convergente, permet l'analyse de la phase gazeuse pour différentes distances de l'émetteur

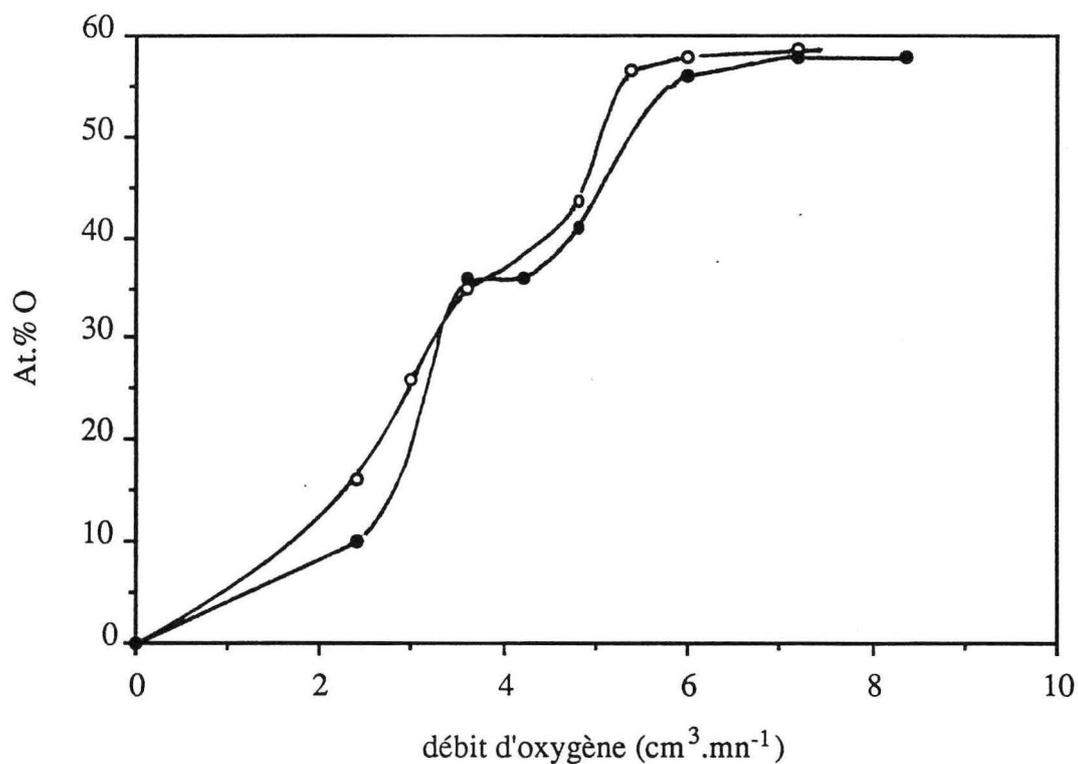


Figure I-33 : Evolution de la concentration en oxygène du dépôt avec le débit d'oxygène dans le cas du DSEO (symbole vide : $V_s = 0 \text{ V}$, symbole plein : $V_s = -100 \text{ V}$).

La procédure adoptée, pour la réalisation des mesures, est conforme à celle généralement utilisée en dépôt classique : le gaz neutre (argon) est introduit avec un débit fixe de $21,5 \text{ cm}^3.\text{mn}^{-1}$. L'oxygène est introduit en surplus avec un débit compris entre 0 et environ $12 \text{ cm}^3.\text{mn}^{-1}$, ce qui conduit à une évolution sensible de la pression totale. L'intensité-cible est maintenue constante à 0,8 A. Quelques essais préliminaires ont été réalisés pour vérifier qu'aucune évolution d'intensité des raies des éléments métalliques n'intervenait du fait de l'accroissement de la pression. L'écart sensible des conditions dynamiques du flux gazeux, comparé à celui du DE, nous a conduits à établir un nouvel étalonnage de l'évolution de la composition du dépôt avec le débit de gaz réactif pour une distance cible-substrat de 80 mm (figure I-33).

Les mesures spectroscopiques, dans la phase gazeuse, sont obtenues pour trois distances à la cible qui sont environ 10, 40 et 80 mm. Elles sont représentées pour le nickel en normant l'intensité lumineuse à l'origine (argon pur) à la concentration équivalente mesurée dans la couche (figure I-34). Nous pouvons observer une similitude frappante entre la courbe obtenue pour une mesure spectroscopique à une distance de la cible d'environ 80 mm et celle obtenue par analyse chimique sur les dépôts réalisés pour une même distance cible-substrat.

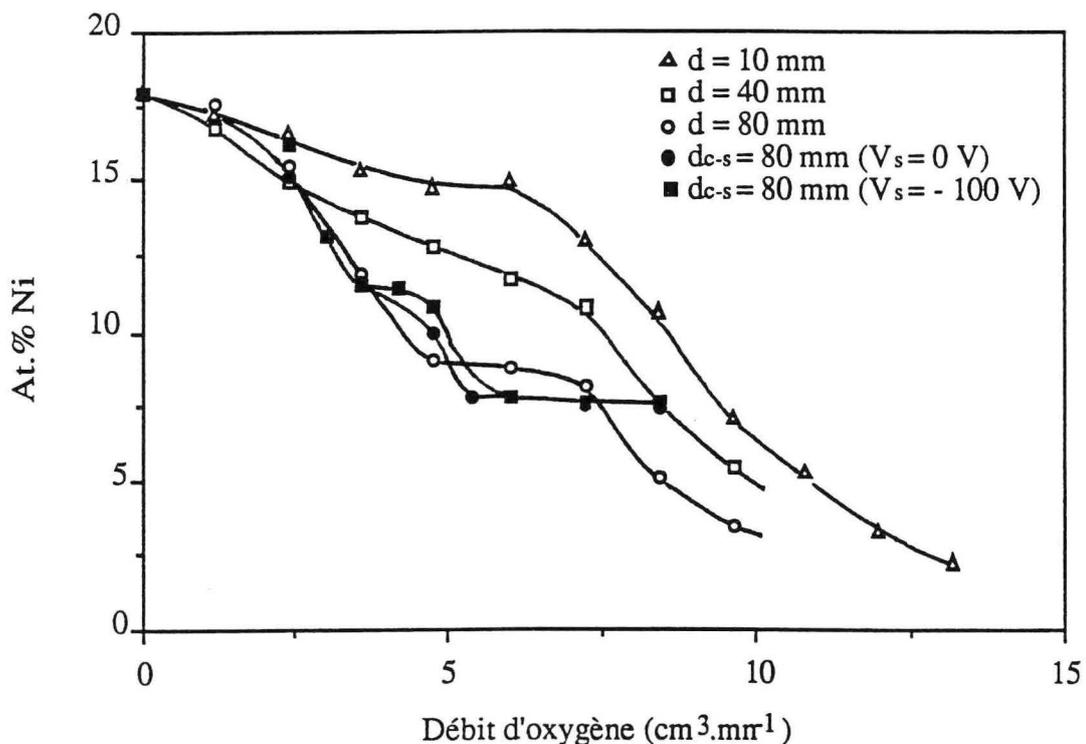


Figure I-34 : Evolution de l'intensité de la raie 352,45 nm du nickel avec le débit d'oxygène, comparée à la concentration dans les couches ($d_{c-s} = 80 \text{ mm}$), pour plusieurs distances à la cible

En fait, la SEO permet de mesurer la densité d'espèces dans un état excité ou ionisé en un lieu donné du réacteur. Postulons qu'en l'absence d'atmosphère réactive, la densité mesurée, et donc l'intensité lumineuse recueillie, est représentative du flux de vapeur de l'élément considéré quel que soit son état quantique. A partir de cette hypothèse, trois principaux phénomènes sont susceptibles de diminuer l'intensité lumineuse en un point donné du réacteur :

- la diminution de la vitesse de pulvérisation,
- la formation de molécules métal-métalloïde entre la source et le point de mesure considéré,
- une interaction en phase vapeur ne conduisant pas à une réaction chimique à deux corps mais modifiant la densité d'espèces excitées ou ionisées utilisées pour la mesure : dans ce cas, le postulat énoncé précédemment n'est plus valable.

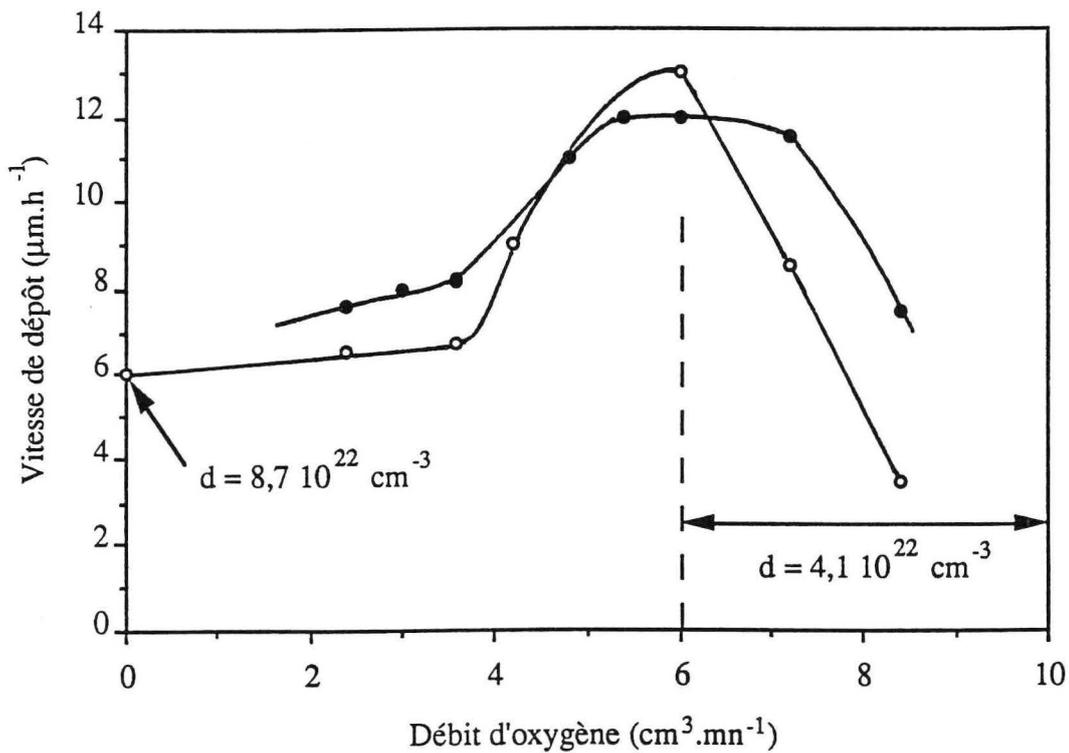


Figure I-35 : Evolution de la vitesse de dépôt avec le débit d'oxygène ($d_{c-s} = 80 \text{ mm}$) pour des revêtements élaborés à l'aide du DSEO avec (symbole vide) ou sans (symbole plein) polarisation du substrat

Nous avons corrigé les courbes mesurées par SEO en les normant à nouveau à un flux de vapeur identique : chaque point de mesure est donc multiplié par un facteur correctif $k = f_0 / f$ (f , f_0 sont respectivement le flux de vapeur métallique correspondant au débit d'oxygène considéré et celui mesuré à l'origine). Le flux de vapeur métallique est considéré comme proportionnel à la vitesse de dépôt lorsque la densité du revêtement, en éléments métalliques issus de la cible, est constante. Dans le cas des dépôts d'alliage inoxydable dopés à l'oxygène,

l'apparition d'oxyde M_3O_4 conduit à une diminution de la densité en éléments métalliques d'un facteur proche de 2 (§ I-3.2) (**figure I-35**).

La **figure I-36** montre que les profils, obtenus par SEO, ainsi corrigés correspondent bien à l'évolution chimique des dépôts mesurée par analyse chimique. Les quelques revêtements obtenus pour différentes distances de tir, indiquant une chute de la concentration en oxygène de la couche lorsque la distance cible-substrat diminue, nous conduisent à penser qu'une interaction en phase gazeuse pouvant conduire à une réaction chimique à deux corps serait le phénomène contrôlant l'enrichissement des couches en RPC.

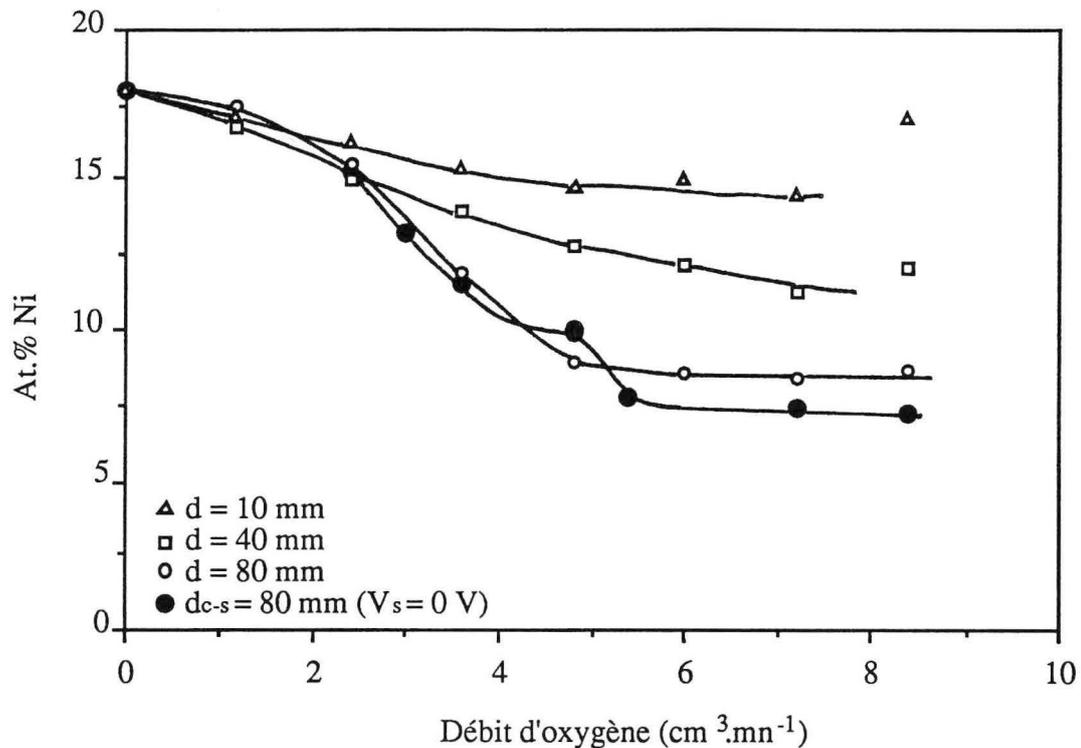


Figure I-36 : Courbes d'intensité lumineuse du nickel ($\lambda = 352,45 \text{ nm}$) corrigée par le flux de vapeur incident et normée à la concentration initiale dans la couche. Les mesures effectuées à différentes distances de l'émetteur sont comparées à celles obtenues par analyse chimique des revêtements.

I-3.5 Pulvérisation réactive complexe

Afin d'évaluer la possibilité de réaliser des revêtements dopés simultanément en différents métalloïdes, nous avons élaboré des couches en atmosphère argon-méthane-azote de différentes compositions.

Il apparaît que le dopage dans ces conditions ne pose pas de problèmes particuliers et que le transfert des deux métalloïdes s'effectue correctement. Nous pouvons néanmoins noter une faible diminution de l'efficacité du transfert de carbone et une amélioration sensible de celui de l'azote probablement dû à la formation de cyanogène, voire de radicaux NH, au sein de la phase gazeuse, qui conduisent à une meilleure réactivité concernant l'azote ; celle-ci passe par un optimum lorsque la fraction volumique de méthane est faible.

RECAPITULATIF

Les dépôts réalisés par pulvérisation cathodique ont une composition proche de celle de la cible dont ils sont issus et sont peu affectés par des modifications des conditions de traitement. La présence d'un gaz réactif ne modifie pas les proportions en éléments métalliques. Les revêtements réalisés en atmosphères argon-méthane et argon-azote n'entraînent pas d'empoisonnement de la cible (formation d'un composé céramique à sa surface) ; le régime de pulvérisation est dit élémentaire quel que soit le débit de gaz réactif, et la vitesse de dépôt reste sensiblement constante. De même, l'enrichissement des couches évolue linéairement avec le débit de gaz réactif et n'est modifié que par un changement d'intensité-cible. Le cas des revêtements inoxydables dopés en oxygène est différent. Au-delà d'un débit critique d'oxygène, la cible s'oxyde et le régime de pulvérisation est modifié. La diminution de la cinétique de croissance des couches qui s'ensuit est provoquée par une chute du taux de pulvérisation du composé. Dans chacun des cas précités, il apparaît que l'essentiel de l'enrichissement des dépôts est provoqué par une interaction préférentielle des espèces réactives avec l'émetteur, ce qui a été montré, notamment grâce au confinement des gaz obtenu lors de l'utilisation de systèmes bafflés. L'interaction vapeur métallique-atmosphère réactive en phase gazeuse apparaît comme un facteur plus important lorsqu'il s'agit d'un mélange argon-oxygène. En tout état de cause, le contrôle du dopage, en quelque métalloïde que ce soit, passe par une régulation de l'intensité-cible, celle-ci évoluant en cours de dépôt du fait de l'usure de l'émetteur.

I-4 Conclusions

Les dépôts d'alliage inoxydable enrichis en métalloïde (C, N, O) sont réalisés par pulvérisation cathodique réactive magnétron à l'aide d'un dispositif expérimental (DE) ou d'un prototype industriel (PI) spécialement conçu pour le revêtement d'éprouvettes cylindriques.

Le DE, initialement utilisé pour revêtir des substrats plans, a été modifié pour évaluer la faisabilité industrielle de dépôts sur substrats cylindriques. Pour cela, différentes configurations du dispositif ont été envisagées afin de définir les conditions optimales de traitement concernant :

- la stabilité de la décharge,
- la vitesse de dépôt,
- l'homogénéité du revêtement en épaisseur,
- la température du substrat,
- la qualité physique des couches ...

Au terme de cette étude préliminaire, nous avons adopté la configuration géométrique "deux magnétrons face-à-face", l'éprouvette cylindrique tournante étant située à mi-chemin. La stabilité métallurgique des revêtements ($T_s < 500$ K) est assurée pour une distance cible-substrat d'environ 80 mm lorsque les aimants permanents constituant les magnétrons ont une masse magnétique comparable (couronne extérieure : aimant "faible" Fe-Ba, aimant central "fort" : Sm-Co, rapport des volumes respectifs : 10).

Pour pouvoir prétendre à un développement industriel, les revêtements doivent adhérer à leur substrat. La procédure de préparation des surfaces à revêtir, déjà définie par une étude préalable pour le DE, a dû être modifiée dans le cas du PI à cause du changement d'échelle. Les principes généraux sont conservés : les substrats sont dégraissés, rincés et séchés avant de subir le décapage ionique final "in situ" qui conditionne l'adhérence des couches. L'étape de décapage ionique a été optimisée dans le cas du PI grâce au découplage des alimentations "haute tension" de l'émetteur et du substrat. Celle-ci consiste à extraire les électrons secondaires émis par la cible, à l'aide d'une anode accélératrice, pour créer un "plasma primaire" à basse pression (0,4 Pa) et pour augmenter la pulvérisation des couches de contamination du substrat entraînant une meilleure réactivité de sa surface. Cette technique particulièrement bien adaptée à l'installation, répond aux exigences industrielles puisqu'elle autorise un décapage correct, simultané, du substrat et de la cible après environ 5 à 10 minutes.

La reproductibilité des traitements implique de connaître l'influence des conditions de dépôt sur la cinétique de croissance des couches et leur homogénéité en épaisseur. Nous avons pu montrer que la vitesse de dépôt est proportionnelle à l'intensité-cible, ce qui suggère que le taux de pulvérisation varie peu avec la tension-cible. En revanche, l'érosion hétérogène de la cible

conduit à diminuer la vitesse de dépôt d'environ 30 % lorsque la cible est usée, ce qui souligne l'importance des caractéristiques, tant dimensionnelles (épaisseur de l'entrefer) que magnétiques (nature des aimants) de l'émetteur. La meilleure homogénéité de l'épaisseur est obtenue lorsque la distance cible-substrat augmente, mais cela se fait au détriment de la vitesse de dépôt qui décroît de façon inversement proportionnelle à son carré. Un modèle simple, s'ajustant relativement bien à nos résultats expérimentaux, nous a permis de relier ce phénomène à la dispersion de la vapeur métallique en considérant une émission elliptique à l'origine d'un flux quasi hémisphérique. Dans le cas du PI, le magnétron BALZERS permet d'obtenir une épaisseur de couche approximativement constante sur une distance d'environ 200 mm (longueur de la zone érodée) et qui décroît rapidement au-delà, pour une distance cible-substrat de 110 mm). Ceci montre bien la nécessité d'adapter la taille et la forme de l'émetteur à la géométrie de l'éprouvette à revêtir.

Les revêtements réalisés par pulvérisation cathodique en atmosphère neutre ont une composition proche de celle de la cible dont ils sont issus qui évolue peu avec les conditions de traitement. La présence d'une atmosphère réactive (O_2 , N_2 , CH_4) ne modifie pas les proportions en éléments métalliques lors de l'introduction d'une fraction de métalloïde (O, N, C) dans la couche. Les mécanismes de transfert du métalloïde dépendent du système considéré :

- Dans le cas du dopage en carbone, il s'agit d'un phénomène purement dynamique qui ne dépend que de l'intensité-cible si les conditions d'écoulement de l'atmosphère sont conservées. La concentration en carbone dans la couche augmente linéairement avec le débit de méthane quelles que soient la distance de tir (60 à 110 mm), l'incidence de la vapeur métallique et la géométrie du substrat ; la pression de travail peut varier au moins d'un ordre de grandeur (0,4 à 4 Pa). Nous pouvons donc avancer le mécanisme suivant : le méthane se dissocie préférentiellement au voisinage de l'émetteur et un équilibre dynamique s'établit entre la cinétique d'adsorption du carbone à la surface de la cible et la pulvérisation. La contamination par le carbone, attribuée au noircissement de la cible lorsque le débit de méthane est important, n'entraîne pas de chute brutale de la vitesse de dépôt qui correspondrait à la synthèse d'un carbure à la surface de l'émetteur. Par ailleurs, nous avons montré que la quasi-totalité du carbone contenu (en volume mais sans doute en surface dans le cas de la pulvérisation réactive) dans une cible, est transférée dans le dépôt.
- Le transfert de l'azote s'effectue selon les mêmes mécanismes généraux que celui du carbone. Cependant, la nature même du gaz conduit à considérer deux différences mineures. La première a trait à l'aptitude des molécules d'azote à se dissocier et à se réassocier. La fraction volumique d'azote joue alors un rôle, quoique modéré, sur l'enrichissement des couches. Par exemple, si la pression totale augmente (D_{Ar} augmente), pour un même débit d'azote, le dopage de la couche sera

légèrement plus important. En second lieu, nous avons vu que le transfert en atmosphère neutre à partir de la cible enrichie en azote (dans le cas du DE) s'effectue avec une perte d'environ la moitié de la concentration initiale, ce qui suggère une recombinaison intervenant sur le trajet de la cible au substrat.

- Dans le cas de l'oxygène, l'enrichissement de la couche est sensible à l'empoisonnement de la cible qui intervient au-delà d'un certain débit critique d'oxygène et à partir duquel le régime de pulvérisation change, conduisant à une diminution de la vitesse de dépôt. Dans ce cas, nous avons observé une diminution de la concentration en oxygène dans le revêtement, lorsque la distance cible-substrat diminue. Cette évolution, que nous n'avons pas observée pour les mélanges argon-azote et argon-méthane, est attribuée à la propension naturelle de l'oxygène neutre à réagir chimiquement, ce qui favoriserait une interaction plus importante à la surface de la couche en formation lorsque la vitesse de dépôt diminue consécutivement à l'éloignement de la cible. Cependant, quelques mesures par spectroscopie d'émission optique semblent indiquer qu'une interaction à deux corps (en phase gazeuse) pourrait être à l'origine de la formation de molécules métal-oxygène entre la cible et le substrat. Ces résultats doivent toutefois être confirmés par des observations supplémentaires, aussi bien sur le plan métallurgique (création de gradient de pression partielle, étalonnage pour une distance de tir différente) que sur celui du diagnostic-plasma.

D'un point de vue industriel, il apparaît que les résultats obtenus à l'aide du DE sont transposables au PI. Dans ce cas, nous n'avons pas noté de difficultés particulières pour enrichir les couches en carbone ou en azote, dès lors que le débit de gaz réactif est suffisant. Les conditions optimales de fonctionnement sont alors obtenues en pompage secondaire sous une pression totale la plus faible possible et avec une dilution du gaz réactif la plus grande possible.

CHAPITRE II

CARACTERISATION STRUCTURALE ET MORPHOLOGIQUE

II-0 Introduction

La caractérisation structurale et morphologique des revêtements est réalisée en relation avec leur composition chimique et les conditions de dépôt (température du substrat, tension de polarisation, pression). Elle doit permettre de relier les caractéristiques mécaniques et la résistance à la corrosion des couches à leurs conditions d'élaboration. Elle concerne essentiellement les dépôts réalisés en atmosphère neutre d'argon ou réactive d'argon-méthane qui possèdent, à l'heure actuelle, le plus fort potentiel d'industrialisation. Le cas des revêtements Fe-Cr-Ni-O et Fe-Cr-Ni-N sera également évoqué mais décrit plus succinctement.

La première partie de ce chapitre concerne la caractérisation structurale des couches. Celle-ci est étudiée par diffractométrie des rayons X (anticathode de cobalt, $\lambda_{K\alpha 1} = 0,179$ nm) et par Microscopie Electronique en Transmission (MET) avec une tension d'accélération de 120 kV ($\lambda = 3,35$ pm) ou de 200 kV ($\lambda = 2,51$ pm). La stabilité thermique des phases métastables est évaluée par MET "in situ" en utilisant un porte-lame chauffant.

Dans une seconde partie, nous tenterons d'établir un lien entre la morphologie des couches étudiée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) sur des plans de fracture réalisés à la température de l'azote liquide et leur microstructure déterminée par MET sur des lames minces conventionnelles et en sens transversal.

II-1 Caractérisation structurale des couches

La pulvérisation réactive des aciers inoxydables conduit à une évolution structurale des couches. Les modifications entraînées diffèrent selon les conditions de dépôt et la nature de l'atmosphère réactive considérée.

Dans un premier temps, nous étudierons les caractéristiques structurales des couches élaborées en atmosphère neutre d'argon. Nous décrirons ensuite les évolutions structurales induites par l'introduction d'une fraction de gaz réactif, particulièrement lorsqu'il s'agit de méthane qui a été le plus étudié dans ce travail. Les couches réalisées en atmosphères argon-azote et argon-oxygène seront présentées plus brièvement, leur étude plus approfondie faisant l'objet d'une recherche actuellement en cours.

Cette étude structurale concerne les revêtements pulvérisés à partir de cibles AISI 310. Elle peut être étendue aux dépôts d'alliage AISI 316L-R (R = C, N, O) qui présentent des caractéristiques analogues mais pour lesquels les domaines d'existence des différentes phases sont moins bien définis. De plus, les résultats présentés ici concernent les revêtements élaborés en pulvérisation réactive dans des conditions standard de distance cible-substrat (80 mm) et d'intensité cible (0,8 A). Le changement de ces paramètres est susceptible d'induire quelques modifications, notamment sur les conditions d'existence des phases métastables.

II-1.1 Couches élaborées en atmosphère neutre d'argon

a - Structure des couches

La pulvérisation en atmosphère neutre d'une cible d'acier inoxydable AISI 310 (Z 10 CN 25-20) conduit à la formation d'un revêtement constitué d'un mélange biphasé d'austénite γ (cubique à faces centrées, $Fm3m$, $a = b = c = 0,359$ nm) et de ferrite α (cubique centrée, $Im3m$, $a = b = c = 0,288$ nm) (**figure II-1**) [44]. Selon les conditions de dépôt (situation du substrat par rapport à l'émetteur, température du substrat, puissance dissipée sur la cible, pression de travail ...), une fraction plus ou moins importante de phase σ (quadratique simple, $P4_2/m$ nm, $a = b = 0,88$ nm et $c = 0,454$ nm) peut être également détectée au sein de la couche.

Dans le cas des cibles AISI 316L (Z 2 CND 17-12) et AISI 304L (Z 2 CN 18-10), la couche est totalement ferritique, conformément aux observations antérieures de Dahlgren [45] et Barbee et al. [46].

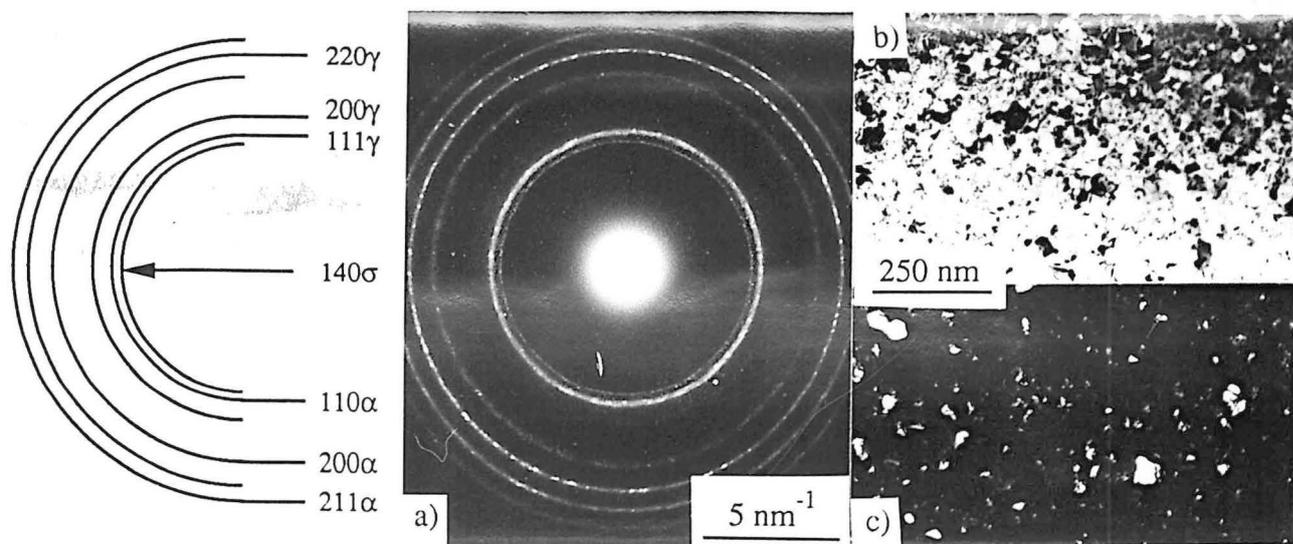


Figure II-1 : Cliché de diffraction (a), fond clair (b) et fond noir (c) associés d'un revêtement Fe-25Cr-20Ni, majoritairement austénitique, contenant une faible fraction de ferrite α et de phase σ

Des revêtements réalisés à l'aide du PI à partir de cibles AISI 310 ont montré que les phases métastables (α et σ) pouvaient être éliminées en ajustant les paramètres de pulvérisation [47]. La texture de l'austénite et l'apparition des phases métastables dépendent de l'énergie des espèces incidentes à la surface de la couche en formation. Cette énergie augmente lorsque :

- la pression de travail diminue,
- la distance cible-substrat diminue,
- la puissance-cible augmente,
- la tension de polarisation du substrat augmente.

Le **tableau II-1** montre la plus grande facilité d'obtenir des phases et textures métastables lorsqu'augmente l'énergie des espèces incidentes. Pour les plus faibles énergies, la couche est totalement austénitique. La texture $(111)_\gamma$ prédominante devient $(100)_\gamma$ lorsque la vitesse de dépôt augmente. Si la pression diminue, la ferrite apparaît avec une texture $(110)_\alpha$ au sein d'une matrice austénitique de texture $(111)_\gamma$. Cette dernière configuration est conservée lors de la formation de la phase σ pour les énergies incidentes les plus grandes, quand le substrat est polarisé négativement.

Repère	1	2	3	4
Pression (Pa)	2	2	0,4	0,2
Distance cible-substrat (mm)	130	130	130	110
Tension-cible (V)	- 425	- 540	- 540	- 430
Vit. dépôt ($\mu\text{m.h}^{-1}$)	9	21	16	12
Polarisation (V)	0	0	0	- 100
Structure et texture	(111) γ	(100) γ	(111) γ + (110) α	(111) γ + (110) α + σ
Energie croissante des espèces incidentes ----->				

Tableau II-1 : Différentes configurations structurales obtenues à l'aide du PI en fonction des conditions de dépôt.

On note une propension naturelle des couches à se développer selon une direction favorisant la croissance cristallographique la plus rapide (plans denses parallèles à la surface du substrat) [48]. La raison du changement de texture qui intervient entre le dépôt 1 et le dépôt 2 n'est pas claire. Paradoxalement, elle pourrait être liée à l'augmentation de la vitesse de dépôt, qui entraîne une diminution de la diffusivité des adatoms [49], ou à l'augmentation de la tension de pulvérisation qui conduit à accroître la mobilité des espèces. Des observations analogues, concernant une évolution $(111)_{\text{Ag}} \rightarrow (100)_{\text{Ag}}$ lorsque la vitesse de dépôt augmente, ont été observées sur des couches d'argent évaporées [50].

Les dépôts réalisés sur un substrat cylindrique tournant ont une texture nettement moins marquée, ce qui souligne l'importance de l'angle d'incidence des espèces pulvérisées sur la croissance cristalline.

b - Origine des phases métastables

L'apparition de la ferrite métastable, dans les aciers inoxydables soumis à de forts gradients thermiques, a été détectée par de nombreux auteurs [51-55]. Sa présence peut être expliquée par analogie avec la solidification rapide des aciers inoxydables par pulvérisation de gouttelettes de liquide. Dans ce procédé, la vitesse de refroidissement, comprise entre 10^3 et 10^6 K.s^{-1} , autorise une forte surfusion des gouttelettes les plus fines [51, 52]. Celle-ci devient suffisamment importante pour que l'énergie d'activation associée à la germination hétérogène de

la ferrite δ de haute température devienne plus faible que pour l'austénite (**figure II-2**). La solidification massive qui intervient se caractérise par une microstructure très fine et une grande homogénéité chimique des particules solidifiées [56], ce que nous observons dans les couches de façon exaltée.

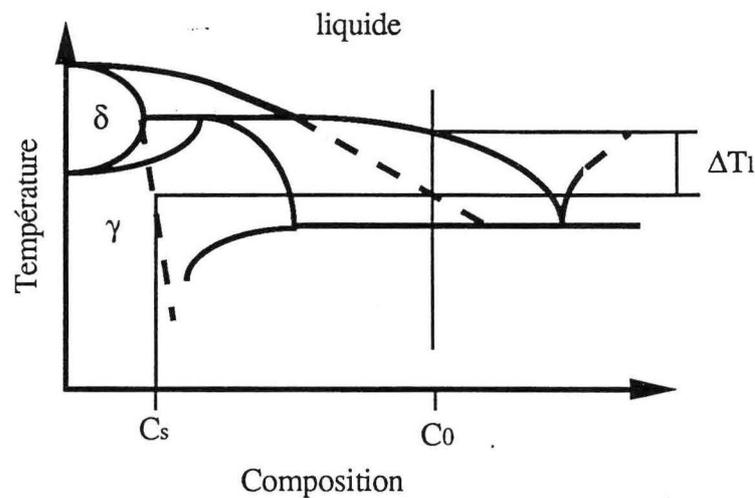


Figure II-2 : Schéma d'un diagramme de phase métastable : pour l'alliage de composition C_0 , une surfusion supérieure à ΔT_1 conduira à la formation d'une fraction de ferrite de composition C_s .

Pour les dépôts obtenus par voie physique, en particulier dans le cas de la pulvérisation cathodique, la vitesse de refroidissement de la vapeur métallique pourrait être de l'ordre de 10^{13} K.s^{-1} [57]. Bien qu'il soit délicat d'évoquer la surfusion lorsque le transfert a lieu atome par atome, il est probable que des phénomènes énergétiquement analogues interviennent lors de la germination des agglomérats embryonnaires sur le substrat. A la température de condensation de la vapeur métallique, l'énergie de surface ferrite δ ou α / phase vapeur serait inférieure à l'énergie de surface austénite γ / phase vapeur ce qui favoriserait la germination de la ferrite. C'est notamment le cas des premières couches déposées pour lesquelles la température de surface initiale du substrat est la plus faible. L'observation en MET d'un film d'environ 30 nm d'épaisseur, déposé sur un monocristal de NaCl clivé, montre que les premières couches formées sont constituées de ferrite très mal cristallisée dont la taille de grain est voisine de 5 nm. Ces premières couches restent sans doute chimiquement très homogènes tant que l'austénite n'apparaît pas [49, 58].

L'écart de composition entre l'austénite et la ferrite a été étudiée par spectrométrie Mossbauer dans le cas de revêtements élaborés par pulvérisation d'une cible Fe-30Ni [59]. Lorsque la température du substrat est de 100 K, la diffusion des adatoms est suffisante pour permettre une ségrégation, entre les deux phases, d'environ 2,5 at.%. Cet écart atteint 5 at.% lorsque le substrat est maintenu à une température de 340 K. L'extrapolation de ces résultats aux revêtements biphasés, réalisés à partir de cibles AISI 310, nous autorise à penser que la ferrite est plus riche en chrome et plus pauvre en nickel. Cette ségrégation est d'autant plus importante que la température du substrat est élevée et favorise la migration des adatoms et la diffusion en volume des atomes, facilitées par la présence de nombreux défauts. Ce phénomène peut se poursuivre tant que les conditions de "surfusion" permettent la formation de la ferrite, c'est à dire tant que le substrat est maintenu en deçà d'une température critique. Celle-ci serait voisine de 800 K dans le cas des couches AISI 304L [46] (et sans doute AISI 316L).

Les mécanismes de formation de la phase σ , dans les alliages inoxydables massifs, ont été étudiés par de nombreux auteurs [60]. Elle provient généralement de phénomènes diffusionnels initiés sur des sites fortement énergétiques (interfaces incohérents, joints de grains ...).

La croissance de la phase σ est favorisée par la présence de ferrite pour les raisons suivantes :

- la ferrite présente un caractère sigmagène lié à sa teneur en chrome plus importante que celle de l'austénite,
- la diffusivité, à température identique, est plus importante dans le cas d'une structure cubique centrée que dans celui d'une structure cubique à faces centrées.

Dans le cas des dépôts physiques, la formation de phases de Frank-Kasper (empilement compact de tétraèdres) est parfois observée [57]. La présence de ce type de phase, auquel appartient la phase σ dont la structure cristallographique, en condition de refroidissement rapide, peut s'apparenter à celle des états quasi-cristallins ou amorphes [57, 61], est significative d'un fort degré de métastabilité des revêtements et peut être corrélée à une énergie des espèces incidentes élevée.

Les germes de phase σ initiés, les phénomènes diffusionnels évoqués précédemment peuvent intervenir et favoriser sa croissance. Dans le cas des couches AISI 310, la fraction de phase σ augmente avec la température pour atteindre environ 100% au-delà de 750 K (figure II-3). Dans le cas des revêtements AISI 316L, totalement ferritiques, l'absence de phase σ est associée à une trop faible teneur en chrome de la ferrite, ce qui inhibe son caractère sigmagène [60].

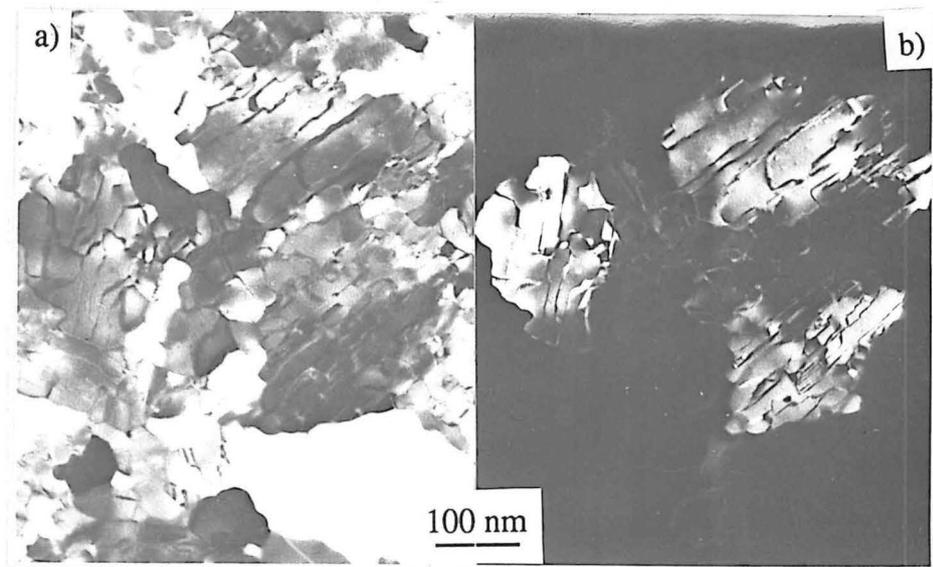


Figure II-3 : Micrographie électronique d'un revêtement AISI 310, déposé sur un substrat chauffé à 770 K, constitué de phase σ :

a - fond clair

b - fond noir

II-1.2 Couches élaborées en atmosphère argon-méthane

a - Dépôt sur substrat maintenu à température "ambiante"

Le dopage en carbone des couches élaborées, à partir de cibles AISI 310, sur un substrat maintenu à une température inférieure à environ 500 K provoque une diminution progressive du diamètre moyen des grains. Dans ce cas, ni la phase σ , présente en faible proportion lorsque le revêtement est réalisé en atmosphère neutre, ni aucun type de carbure ne sont jamais détectés.

En deçà de 5 at.%C, la couche microcristallisée est constituée d'un mélange biphasé $\alpha + \gamma$. La fraction de ferrite diminue au fur et à mesure que la concentration en carbone augmente, ce qui souligne le caractère gammagène de ce dernier.

Au-delà de 5 at.%C, la couche est formée de grains d'austénite d'un diamètre d'environ 5 nm qui décroît avec l'augmentation de la teneur en carbone. Dès 10 à 12 at.%C, les grains sont si fins qu'ils ne peuvent plus être détectés ; le dépôt est alors considéré comme étant totalement amorphe (figure II-4).

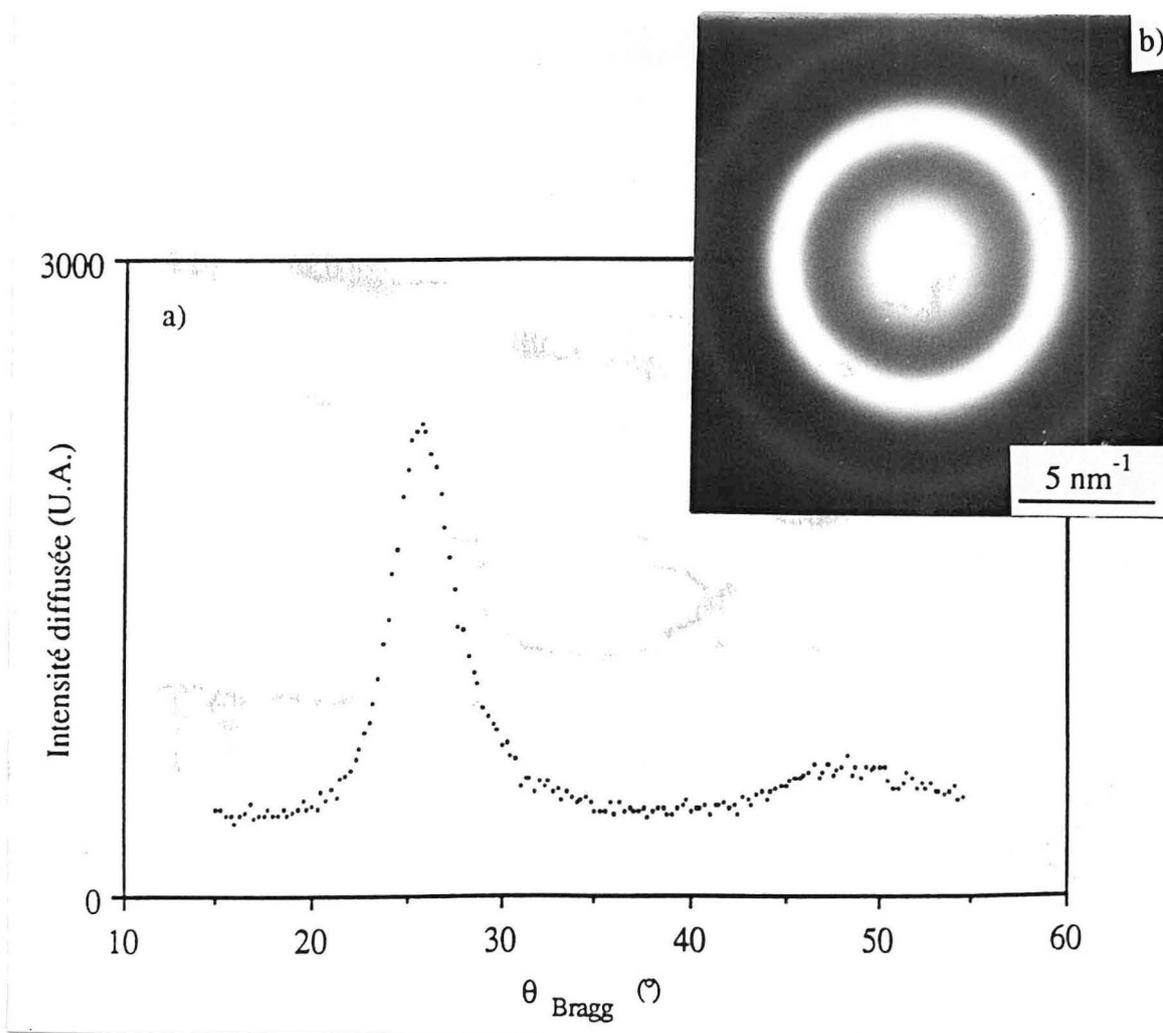


Figure II-4 : Clichés de diffraction d'un revêtement amorphe obtenu par pulvérisation cathodique réactive d'une cible AISI 310 :
a - diffractométrie X ($\lambda_{K\alpha Co}$)
b - diffraction électronique

b - Stabilité thermique

En fonction de la teneur en carbone et de la structure initiale des revêtements (cristallisés ou amorphes), les structures observées en MET par cristallisation "in situ" sont conformes à celles prévues dans le diagramme établi par Nishino et al. [62] (figure II-5). Cependant, la mesure de la température, effectuée par l'intermédiaire d'un thermocouple plongé dans le porte-lame,

n'est pas forcément représentative de la température réelle de la lame, celle-ci étant étroitement liée à la qualité du contact lame / porte-lame.

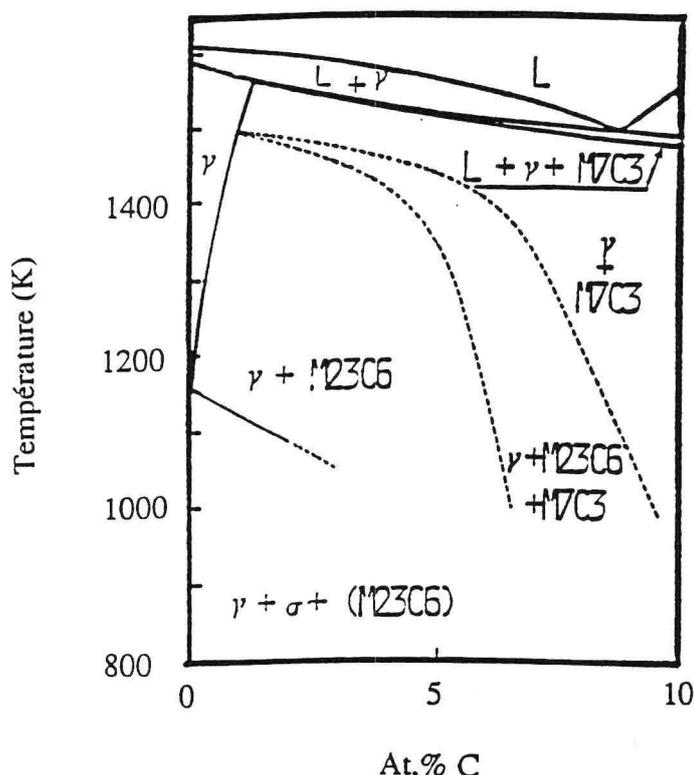


Figure II-5 : Diagramme d'équilibre du système $(Fe-25Cr-20Ni)_{100-x} C_x$ établi par [62]

Dans les dépôts les moins riches en carbone (~ 8 at.%C) nous avons pu observer l'apparition de ferrite vers 570 K, suivie d'une transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ débutant à environ 720 K. Le maintien prolongé dans un four sous atmosphère contrôlée (Ar + H₂) d'un revêtement contenant 8,5 at.%C laisse apparaître, à 890 K, une structure biphasée de grains adjacents d'austénite maclée et de carbures M₂₃C₆ (cubique à faces centrées, Fm3m, $a = b = c = 1,077$ nm) (figure II-6).

La cristallisation complète des couches contenant environ 10 at.%C s'effectue en trois étapes (figure II-7). Leur caractère amorphe est conservé jusqu'à une température voisine de 590 K à partir de laquelle précipitent de fins cristaux de ferrite répartis de façon homogène (~ 20 nm). La température de formation de la ferrite est d'environ 660 K lorsque le dépôt contient 14 at.%C. Vers 740 K, l'austénite, qui apparaît avec un diamètre de grain de 30 à 40 nm, entraîne la dissolution progressive de la ferrite. Celle-ci est totalement consommée lorsqu'intervient la précipitation massive des carbures M₇C₃ (indilage hexagonal, P6₃mc, $a = b = 0,699$ nm et $c = 0,449$ nm), vers 820 K, qui englobent les cristallites austénitiques.

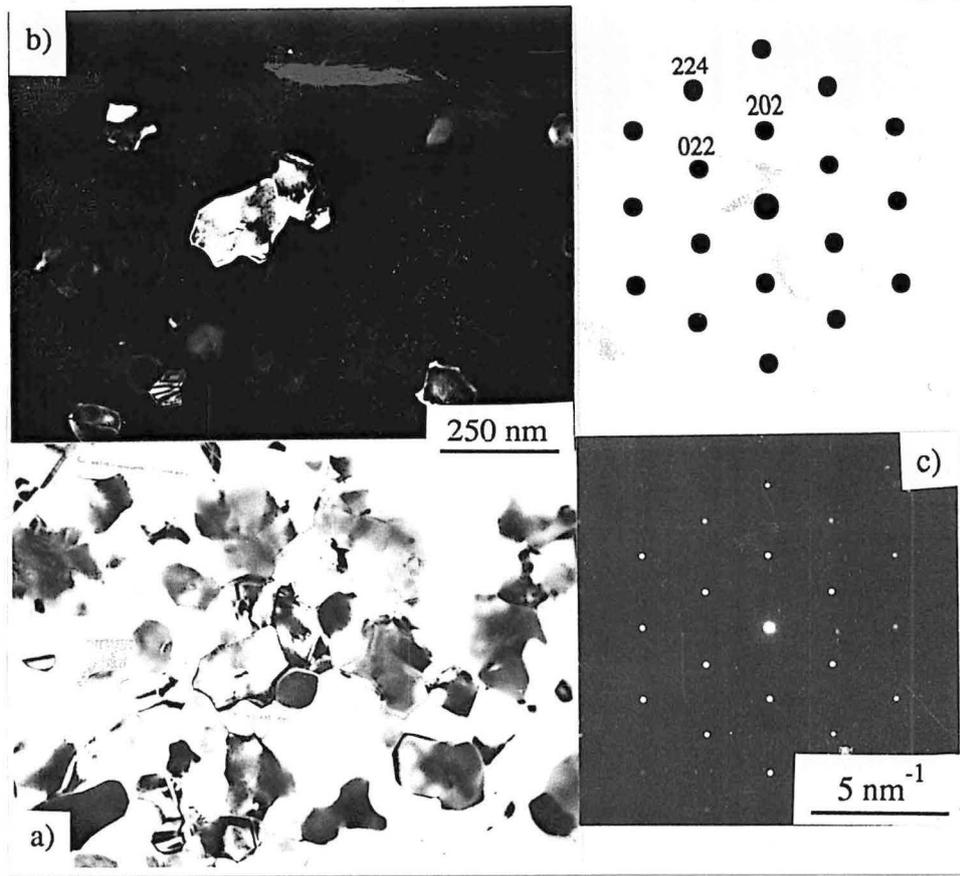


Figure II-6 : revêtement ($Fe-25Cr-20Ni$)_{91,5} C_{8,5} maintenu à 890 K pendant 1 h sous atmosphère contrôlée (Ar - H₂). Le revêtement est composé d'un mélange biphasé de grains équiaxes d'austénite et de carbure M₂₃ C₆.

- a : fond clair,
- b : fond noir sur un carbure M₂₃ C₆,
- c : cliché de diffraction électronique associé (carbure)).

Lorsque la couche contient plus de 16 at.%C, la cristallisation se fait en deux étapes :

- germination de l'austénite vers 740 K,
- précipitation de carbures M₇C₃ grossiers (100 à 800 nm) englobant l'austénite primaire vers 820 K (figure II-8).

La disparition de la première étape de cristallisation (α), lorsque la concentration en carbone augmente, résulte des processus diffusionnels entraînant l'apparition des cristallites primaires. A basse température la phase la plus stable semble être la ferrite tandis qu'il s'agit de l'austénite au-delà de 720 K. Si la concentration en carbone de la phase amorphe est trop importante (entre 14 et 20 at.%C), l'énergie d'activation, nécessaire à la désaturation locale en carbone (énergie thermique qui se manifeste sous la forme d'une augmentation de la température), devient telle

que la cristallisation ne peut intervenir qu'au-delà de la température de stabilité de la ferrite ($T > 720 \text{ K}$) ; la première phase qui apparaît est donc l'austénite.

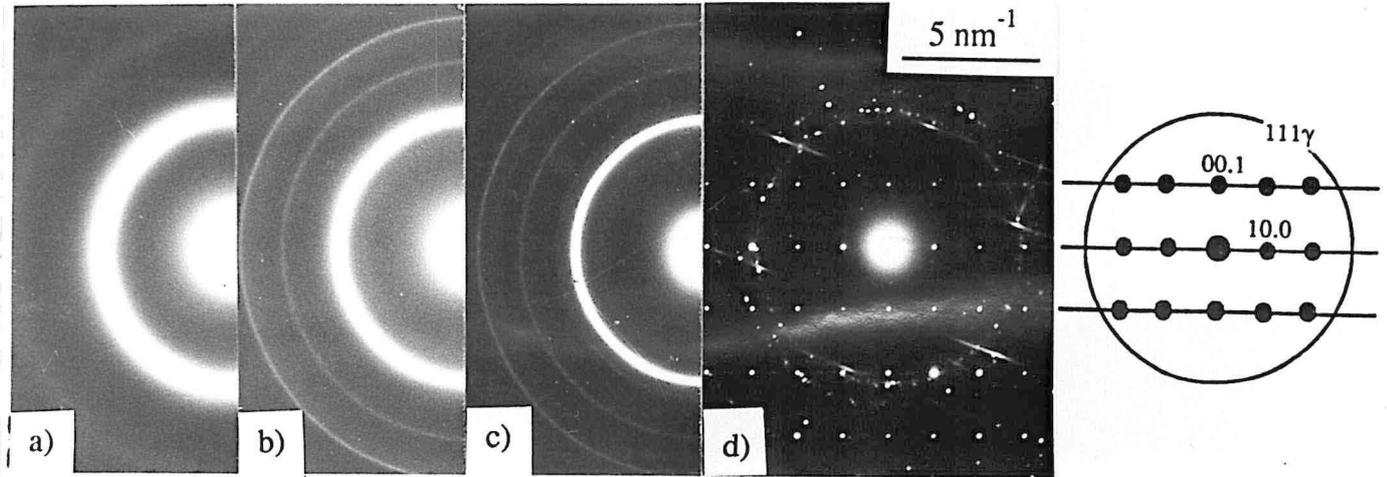


Figure II-7 : Evolution de la structure d'un revêtement $(\text{Fe-25Cr-20Ni})_{90} \text{C}_{10}$ en fonction de la température de recuit "in situ" par MET.

- a : 290 K : dépôt amorphe,
- b : 590 K : apparition de ferrite,
- c : 740 K : début de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$,
- d : 820 K : précipitation de carbures M_7C_3)

Quelques mesures calorimétriques [63] confirment que l'accroissement de la concentration en carbone de la phase amorphe entraîne une augmentation sensible de la température de cristallisation de l'austénite et une diminution de celle du carbure M_7C_3 . Cela s'explique par le mode de formation interactive de ces deux phases. L'austénite ne peut germer que par désaturation locale de la phase amorphe riche en carbone. Le rejet de carbone, lors de la croissance des cristallites d'austénite, conduit à un enrichissement à leur périphérie qui limite la progression du front de cristallisation (figure II-9). Plus le taux de carbone initial est élevé, plus la force motrice nécessaire à la croissance du grain, c'est-à-dire la température, devra être importante. Dès que la concentration en carbone de la matrice amorphe est suffisante ($\sim 30 \text{ at.}\% \text{C}$), les grains de carbure M_7C_3 peuvent se développer en englobant de nombreuses cristallites d'austénite. Par ailleurs, ce schéma indique que la taille des cristallites d'austénite sera d'autant plus grande que la teneur initiale en carbone sera faible. Il peut être étendu aux plus faibles concentrations en carbone pour lesquelles la structure équiaxe biphasée $\gamma + M_{23}C_6$ s'explique par le fait que la croissance de l'austénite se poursuit jusqu'à la juxtaposition d'un certain nombre de grains, le carbure ne précipitant que dans des zones limitées par ces différents grains.

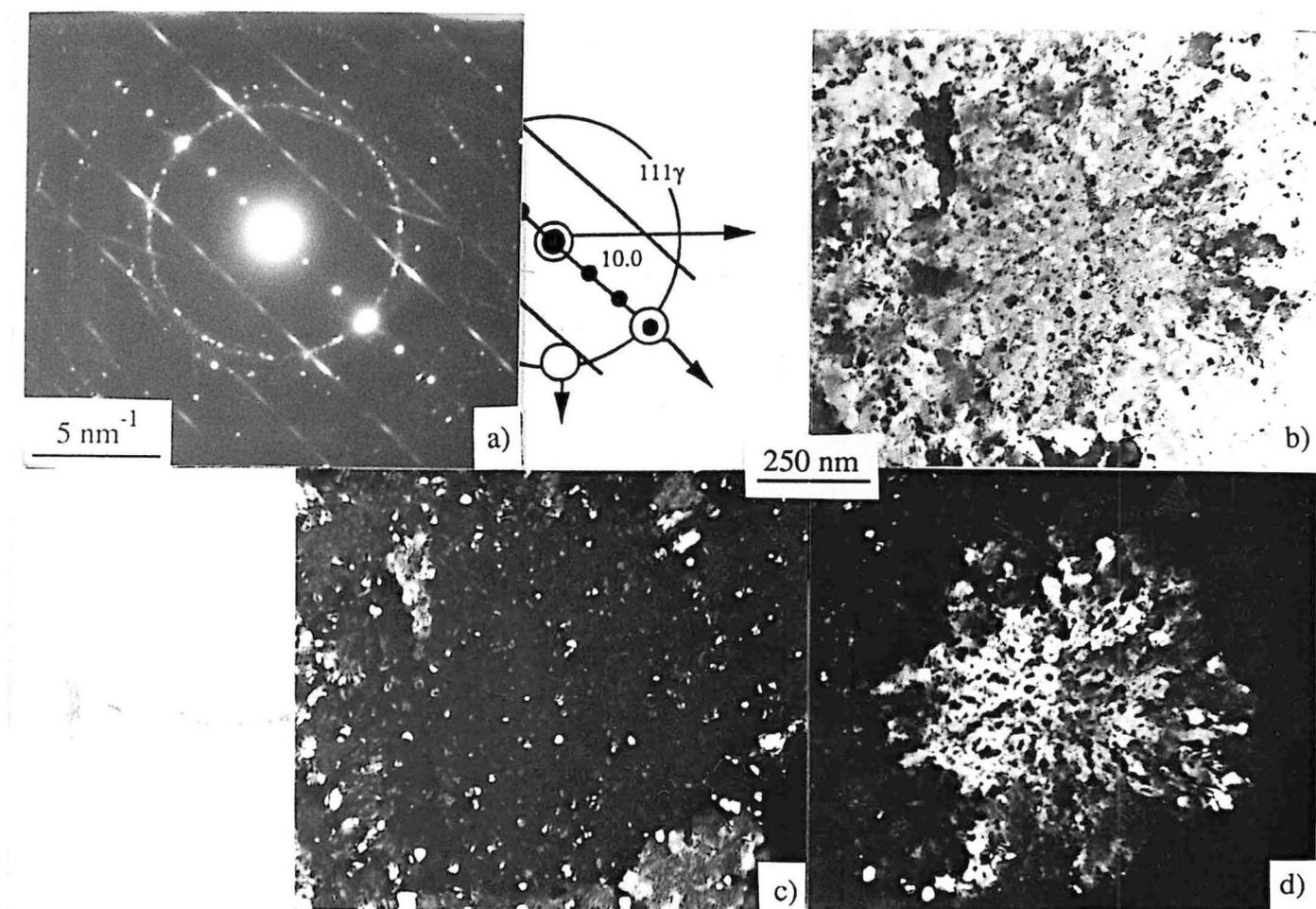


Figure II-8 : Structure composite d'un revêtement amorphe $(Fe-25Cr-20Ni)_{80} C_{20}$ cristallisé à 920 K pendant 1 h.

a - cliché de diffraction électronique

b - fond clair

c - fond noir (γ)

d - fond noir (M_7C_3)

c - Synthèse "in situ" des structures de haute température

La figure II-10 représente schématiquement le diagramme de phase pseudo-binaire, du système AISI 310-C, établi à partir de l'analyse structurale des dépôts réalisés sur des substrats à différentes températures.

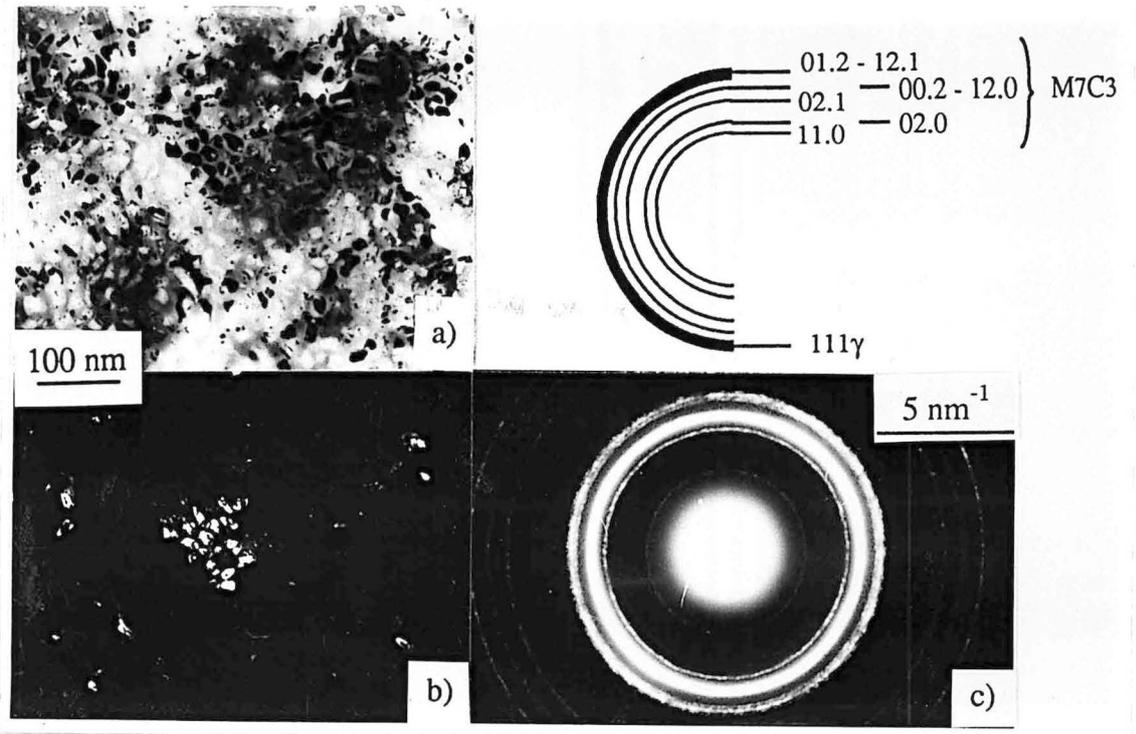


Figure II-12 : Fond clair (a), fond noir (b) et cliché de diffraction associé d'un revêtement $(\text{Fe-25Cr-20Ni})_{82} \text{C}_{18}$ élaboré à une température de 770 K.

Le diagramme de la **figure II-10** présente une singularité qu'il faut souligner : lorsque le substrat est maintenu à une température suffisante, la composition de la couche ne peut excéder 30 at.%C, ce qui correspond à la stoechiométrie M_7C_3 . Dans ce cas, la couche est constituée de grains équiaxes, d'environ 100 nm de diamètre, dans lesquels nous pouvons observer quelques cristallites d'austénite qui n'ont pas pu être totalement éliminées. Cette structure composite est semblable à celle que nous obtenons après cristallisation d'un amorphe. La présence d'une faible proportion d'austénite est sans doute imputable au caractère anticarburigène du nickel qui conduirait à la formation d'une phase austénitique probablement constituée majoritairement de fer et de nickel.

II-1.3 Couches élaborées en atmosphère argon-azote

L'évolution structurale des revêtements obtenus par pulvérisation réactive d'une cible AISI 310 en atmosphère argon-azote est décrite brièvement, l'étude de ce système, commencée par Bourjot [3, 4], fait actuellement l'objet de recherches plus approfondies par Saker [5].

Dès 2 à 4 at.%N, les couches deviennent totalement austénitiques sous la forme d'une solution solide homogène et désordonnée sursaturée en azote, notée γ_{N} [3], similaire à celle observée lors de la nitruration à basse température des aciers inoxydables austénitiques [5]. La texture $(111)\gamma_{\text{N}}$ de cette austénite devient $(100)\gamma_{\text{N}}$ lorsque la concentration en azote atteint environ 10 at.%N. Cette évolution, déjà observée dans les films fer-nickel pulvérisés [64],

peut être attribuée à la présence d'azote dans les sites interstitiels octaédriques de l'austénite qui entraîne un accroissement de la densité atomique des plans cristallographiques $(100)\gamma_N$ tandis que celle des plans $(111)\gamma_N$ reste inchangée. En effet, la densité atomique des plans $(100)_{cfc}$ devient supérieure à celle des plans $(111)_{cfc}$ au-delà de 13 at.%N. L'existence dans un large domaine de composition de la phase γ_N permet de montrer que le paramètre de la maille cubique à faces centrées suit une loi de Végard :

$$a_{\gamma_N} \text{ (nm)} = 0,3587 + 0,0013 \times (\text{at. \%N})$$

avec $2 < x < 25$ at.%N si $T_s < 450$ K et $2 < x < 40$ at.%N si $T_s = 570$ K.

Au-delà de 25 at.%N et jusqu'à environ 40 at.%N, la structure est quasi-amorphe si $T_s < 450$ K ; dans ce cas, l'affinement du grain provoqué par l'azote est moins rapide que celui dû au carbone. Si le substrat est maintenu à une température de 570 K, la structure redevient cubique à faces centrées γ_N .

Lors d'un recuit, les couches cristallines ou quasi-amorphes se décomposent, par un mécanisme de démixtion entre 620 et 720 K, en deux phases cubiques à faces centrées, identifiées comme étant une austénite γ_0 appauvrie en azote et en chrome et un nitrure CrN (cubique à faces centrées, $Fm3m$, $a = b = c = 0,415$ nm), qui présentent la même texture que celle de la solution solide sursaturée γ_N initiale.

II-1.4 Couches élaborées en atmosphère argon-méthane-azote

Les quelques essais réalisés à basse température ($T_s < 500$ K) en atmosphère argon-méthane-azote indiquent que l'évolution structurale des revêtements se traduit par une amorphisation rapide des couches sous l'effet conjugué des deux métalloïdes.

La stabilité thermique n'a été observée en MET que dans le cas d'une couche contenant 7 at.%C et 13 at.%N. Dans ce cas, la cristallisation s'effectue par précipitation de ferrite vers 670 K suivie de l'apparition simultanée d'austénite et de nitrure CrN vers 770 K. Au-delà de 970 K, des petits grains équiaxes de carbure M_7C_3 précipitent (~ 50 à 100 nm).

Une étude structurale détaillée est nécessaire pour déterminer précisément l'influence respective du carbone et de l'azote sur la stabilité thermique et sur la nature des phases de haute température (carbure, nitrure ou carbonitrure ...).

II-1.5 Couches élaborées en atmosphère argon-oxygène

Comme le carbone et l'azote, l'oxygène conduit à un affinement des grains d'austénite et de ferrite des revêtements jusqu'à une concentration globale de l'ordre de 40 at.%O. Au-delà de cette limite, des oxydes "grossiers" de type spinelle M_3O_4 (cubique à faces centrées, $Fd\bar{3}m$, $a = b = c = 0,839$ nm) apparaissent avec une taille d'environ 20 nm et une texture $(100)_{M_3O_4}$ prononcée, au sein d'une matrice amorphe (**figure II-13**). L'augmentation de la concentration en oxygène entraîne une décroissance du diamètre des grains d'oxyde et un changement de leur texture qui devient $(110)_{M_3O_4}$ vers 60 at.%O. La teneur maximale de la couche ne devrait pas dépasser 57,2 at.%O. L'excès d'oxygène mesuré pourrait être lié à :

- une faible sous-stoechiométrie du témoin Fe_3O_4 utilisé pour effectuer les analyses par microsonde électronique,
- une faible sous-stoechiométrie en cations (lacunes),
- une ségrégation aux joints de grains de l'oxygène excédentaire.

Ici encore, ces dépôts, dont la réalisation a été effectuée principalement dans le but de mieux comprendre les mécanismes de la pulvérisation réactive, font apparaître un potentiel d'application et méritent de faire l'objet d'une étude approfondie.

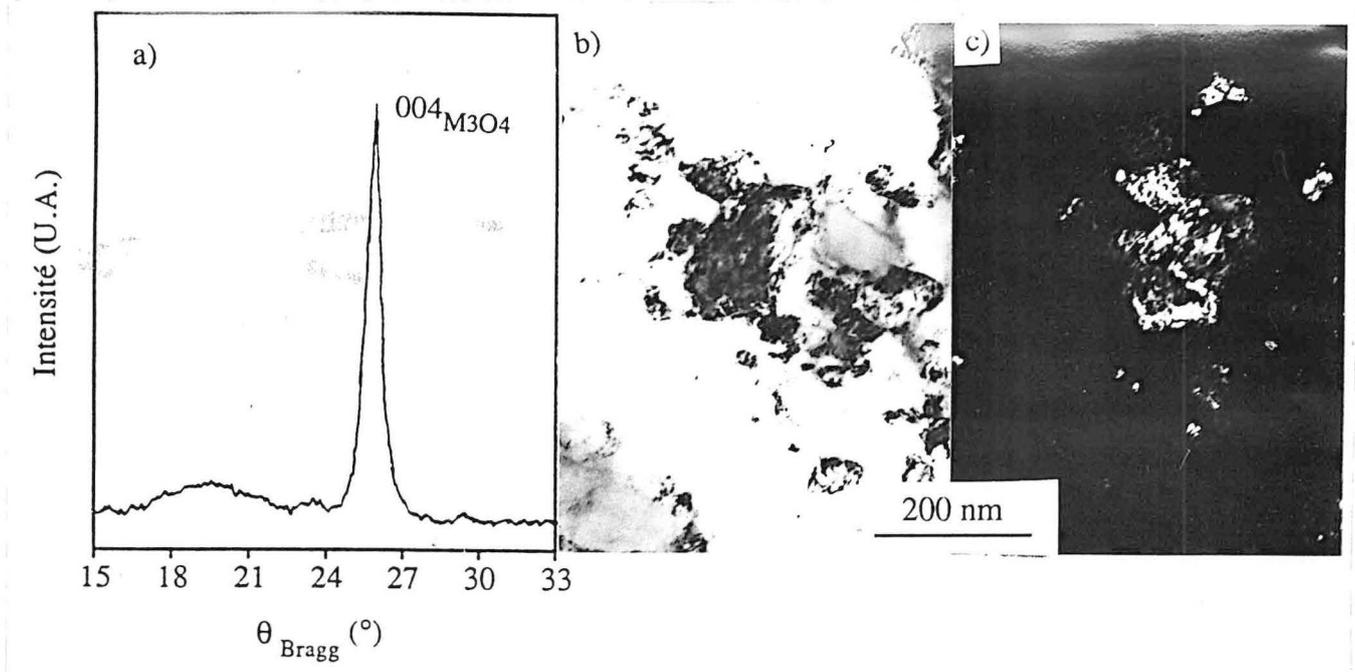


Figure II-12 : Cliché de diffraction des rayons X ($\lambda_{K\alpha Co}$) (a) et micrographies électroniques en fond clair (b) et fond noir (c) réalisés sur un revêtement constitué d'un mélange M_3O_4 + amorphe.

RECAPITULATIF

La présence de phases métastables dans les revêtements élaborés en atmosphère neutre d'argon est particulièrement sensible aux conditions de dépôt (température du substrat, pression, polarisation ...) et peut être reliée à l'énergie moyenne des espèces incidentes. La présence d'une atmosphère réactive entraîne une diminution du diamètre moyen des grains, liée à l'introduction de métalloïde : C, N, O. Le carbone et l'azote peuvent conduire à une amorphisation de la couche. Dans le cas de l'oxygène, l'apparition d'oxyde, au-delà d'un débit critique de gaz réactif, est liée à des phénomènes inhérents à l'émetteur. Le chauffage des couches entraîne un retour à l'équilibre thermodynamique et une microstructure des dépôts parfois différente de celle obtenue "in situ" lors de la réalisation de revêtements en température.

II-2 Etude morphologique

L'étude morphologique des revêtements d'acier inoxydable vise à déterminer les conditions optimales de pulvérisation conduisant à une amélioration de la qualité physique des couches.

Les observations effectuées à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB), tant sur le plan de la topographie de la surface revêtue que du point de vue fractographique (ruptures fragiles réalisées à la température de l'azote liquide), sont reliées à l'étude microstructurale menée à partir de lames minces "conventionnelles" (dans un plan parallèle à la surface) et en sens "travers" (dans un plan normal à la surface).

La caractérisation des revêtements, suivant un critère de "compacité maximale", fait l'objet d'une première partie. La deuxième partie concerne plus particulièrement la description des différents types de défauts détectés au sein des couches et des remèdes susceptibles de les éliminer.

II-2.1 Aspect morphologique

a - Morphologie des couches en relation avec leur microstructure

Les dépôts réalisés à haute pression (4 - 6 Pa) ont une structure colonnaire prononcée (zone 1 du diagramme de Thornton [65, 66] (figure II-14) et Moshvan et al. [67]) qui se traduit par une surface ondulée, ce qui confère un aspect mat au revêtement. L'application d'une faible tension de polarisation négative (~ -100 V) durant la phase de dépôt conduit à lisser la surface du revêtement [68]. Ceci ne permet pas de supprimer le caractère colonnaire de la couche mais entraîne, toutefois, une diminution de la taille des colonnes (figure II-15). Si le revêtement est réalisé à plus basse pression (0,4 Pa), la surface du dépôt est parfaitement lisse et le faciès de rupture associé est caractéristique d'une grande compacité de la couche (zone T du diagramme de Thornton [65, 66]). Dans ce cas, la polarisation du substrat n'entraîne pas de modification notable de son aspect fractographique.

La morphologie des revêtements est intimement liée à leur microstructure. Les dépôts sont constitués de grains sensiblement équiaxes dans un plan parallèle à la surface. La taille de ces grains est plus importante lorsque les dépôts sont réalisés à haute pression et est indépendante de la tension de polarisation du substrat. Pour les revêtements élaborés à haute pression, les colonnes sont en réalité constituées de grains regroupés par paquets et limités par de fines fissures, en particulier lorsque le substrat n'est pas polarisé. L'affinement morphologique consécutif à la polarisation du substrat provient de la densification du dépôt ; les

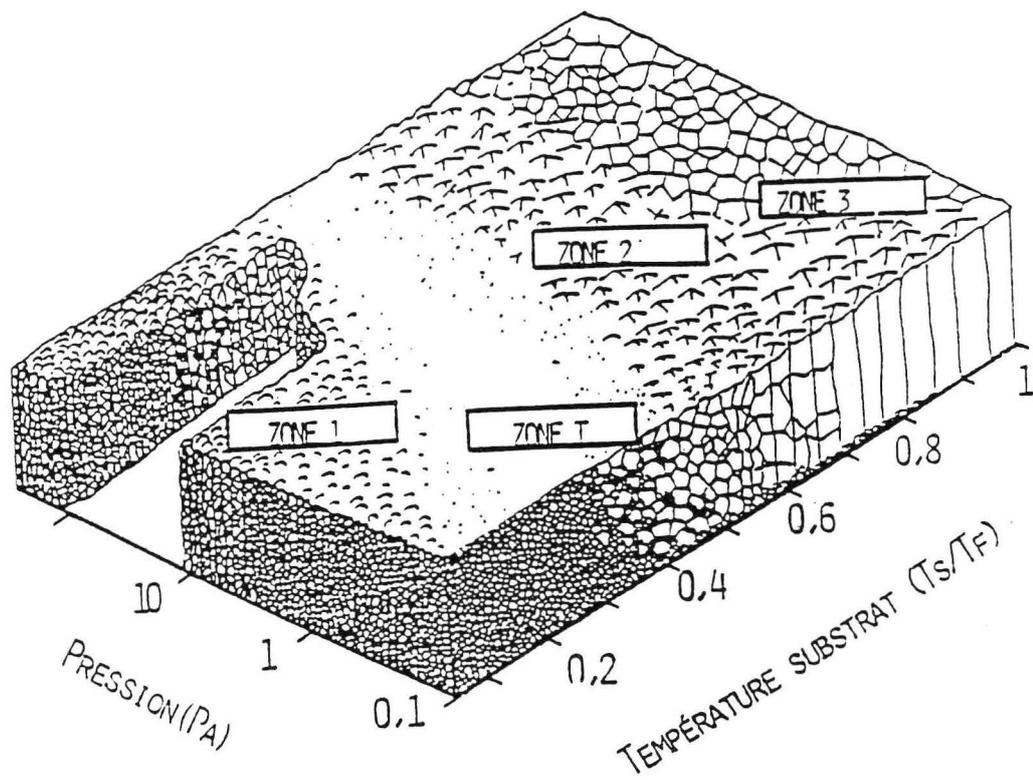


Figure II-14 : Différentes microstructures obtenues en fonction de la pression de pulvérisation et de la température du substrat (d'après [66])

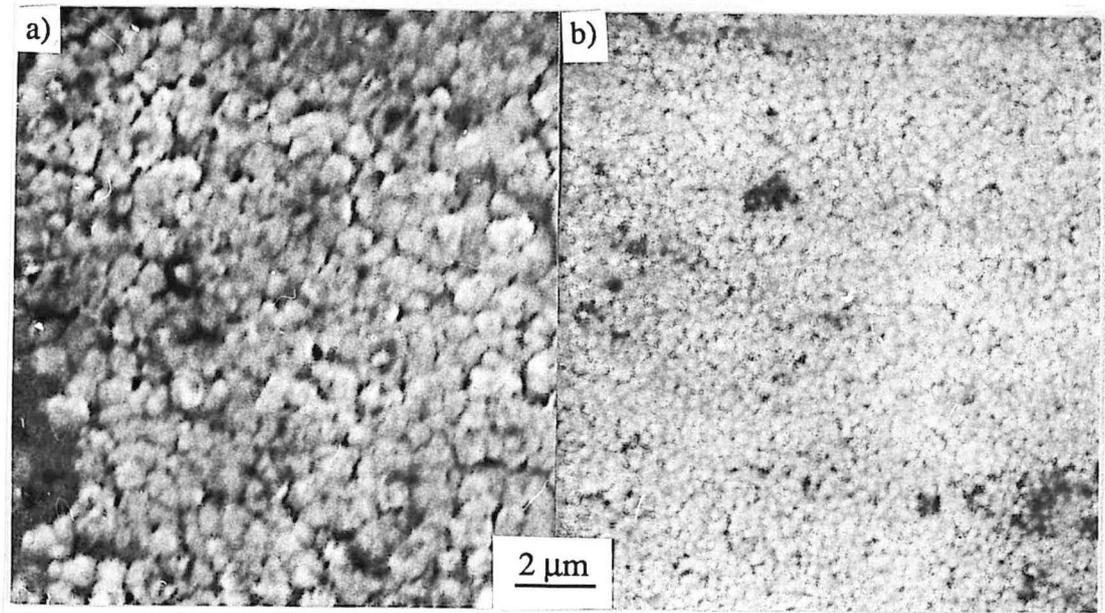


Figure II-15 : Aspect de la surface d'un dépôt réalisé à 4 Pa avec (b) ou sans (a) polarisation négative (- 100 V) du substrat.

colonnes ont alors la même taille que celle des grains (**figure II-16**). La taille des grains des revêtements élaborés à basse pression, déjà très faible, n'est pas affectée de façon significative par la polarisation du substrat. Craig et al. [69] attribuent la diminution de la taille des grains à un effet de contraintes. Or, dans le cas des revêtements réalisés à basse pression, nous avons pu observer que les contraintes internes étaient surtout provoquées par la polarisation des substrats (§ III-1.1), ce qui semble contredire cet argument. L'observation par MET de lames en sens travers indique que la microstructure des dépôts est extrêmement sensible à la pression de pulvérisation. Tandis que les couches réalisées à basse pression sont constituées d'un empilement de grains fins faiblement désorientés autour d'un axe cristallographique commun, les revêtements élaborés à haute pression laissent apparaître une croissance cristalline colonnaire, au-delà d'une épaisseur d'environ $0,5 \mu\text{m}$, à l'origine de la morphologie observée en MEB.

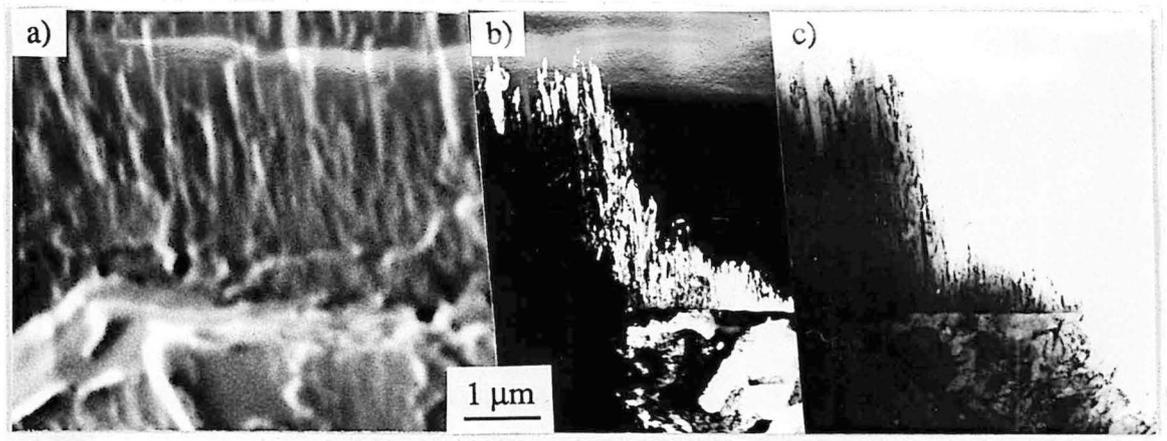


Figure II-16 : Dépôt Fe-25Cr-20Ni réalisé à 4 Pa avec une polarisation négative du substrat (- 100 V). Dans ce cas, les colonnes observées par MEB (a) sont monocristallines, comme le montrent les micrographies de MET en sens transversal (b : fond noir, c : fond clair)

Le facettage de la pointe des colonnes, provoqué par une croissance cristallographique privilégiée, conduit à augmenter la rugosité de la surface avec l'épaisseur de la couche. Ce phénomène est amplifié par un effet purement géométrique d'ombrage [66, 70, 71] qui peut être atténué soit :

- par un bombardement ionique de la couche en formation (**figure II-17**) ; les espèces énergétiques pulvérisent préférentiellement les pointes des colonnes et favorisent la migration des adatoms vers les vallées. La mobilité accrue des adatoms entraîne une meilleure reconstruction de la couche, à l'origine d'une plus grande densité, mais ne modifie pas la recristallisation .
- par l'élévation de la température du substrat [67]; la mobilité des espèces est accrue aussi bien en surface qu'en volume et entraîne une migration préférentielle vers les zones permettant de minimiser leur énergie superficielle, c'est à dire les vallées.

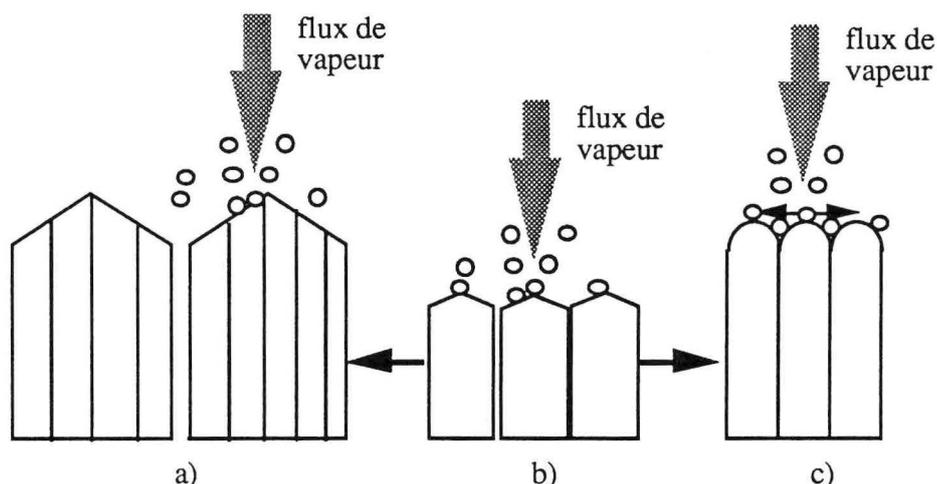


Figure II-17 : Schéma de croissance des couches, à partir d'un état initial (b), avec (c) ou sans (a) polarisation du substrat. En présence d'une faible polarisation négative, les ions accélérés apportent une énergie supplémentaire à la couche en formation et conduisent à augmenter la diffusivité des adatoms, ce qui se traduit par une meilleure reconstruction du dépôt.

Le passage d'une structure colonnaire à une structure plus compacte s'accompagne d'une augmentation de la densité du revêtement. Celle-ci tend vers la densité du matériau massif lorsque la pression de pulvérisation diminue [72] (tableau II-2).

Pression (Pa)	0,15	7	40	massif *	0,4**
Densité	7,5	6,6	5,6	7,95	~ 7,4

Tableau II-2 : Evolution de la densité des dépôts d'alliage AISI 316 en fonction de la pression de pulvérisation (d'après [72] et *[73]), comparée à celle d'un revêtement AISI 310 déposé sur un substrat en verre non polarisé (** d'après [74]).

L'évolution de la compacité des couches est à relier à la mobilité des espèces adsorbées. Lorsque la pression est élevée, la majorité des espèces incidentes atteint le substrat avec une énergie de thermalisation ($\sim 0,1$ eV), ce qui se traduit par une faible mobilité des adatoms. De plus, dans cette gamme de pression l'adsorption d'argon est importante et favorise la croissance colonnaire en limitant davantage la mobilité des adatoms [69]. La polarisation du substrat conduit à accroître la diffusivité des espèces adsorbées, grâce au transfert de quantité de mouvement qui s'opère lors du bombardement ionique, et provoque une repulvérisation préférentielle de l'argon adsorbé [75]. Toutefois, dans cette gamme de pression, les ions

d'argon, accélérés dans la gaine cathodique, perdent une grande partie de leur énergie par collision inélastique avec les neutres. Quant aux ions métalliques, créés par ionisation penning, leur interaction avec l'atmosphère est faible mais ils constituent une partie infime des ions disponibles [76]. Dans ces conditions, la migration des adatoms est insuffisante pour permettre une densification importante du revêtement. A l'inverse, lorsque la pression diminue, le libre parcours moyen des espèces pulvérisées devient du même ordre de grandeur que la distance cible-substrat (quelques centimètres). L'énergie libérée lors de la condensation de la vapeur métallique correspond approximativement à celle initialement acquise lors de la pulvérisation (~ 1 à 10 eV), ce qui autorise une migration à grande distance des adatoms, et donc une meilleure reconstruction de la couche en formation, à l'origine d'une plus grande compacité du revêtement. L'apport énergétique supplémentaire issu de la polarisation du substrat a peu d'effet sur le plan microstructural et morphologique. En revanche, il peut contribuer à améliorer la qualité chimique de la couche en éliminant les impuretés (O, N, Ar ...), présentes en faible proportion, si la tension négative appliquée au substrat n'excède pas 60 V [70, 75]. Au-delà de cette valeur, la concentration en argon occlus croît, celui-ci étant introduit dans la couche par un mécanisme assimilable à du mixage dynamique.

La relation microstructure-morphologie est confirmée par les observations effectuées sur des couches amorphes. Dans ce cas, la croissance cristalline colonnaire ne peut plus être envisagée. En effet, indépendamment de la pression de pulvérisation, la surface des dépôts amorphes présente un aspect brillant et leur faciès de rupture est vitreux (**figure II-18**).

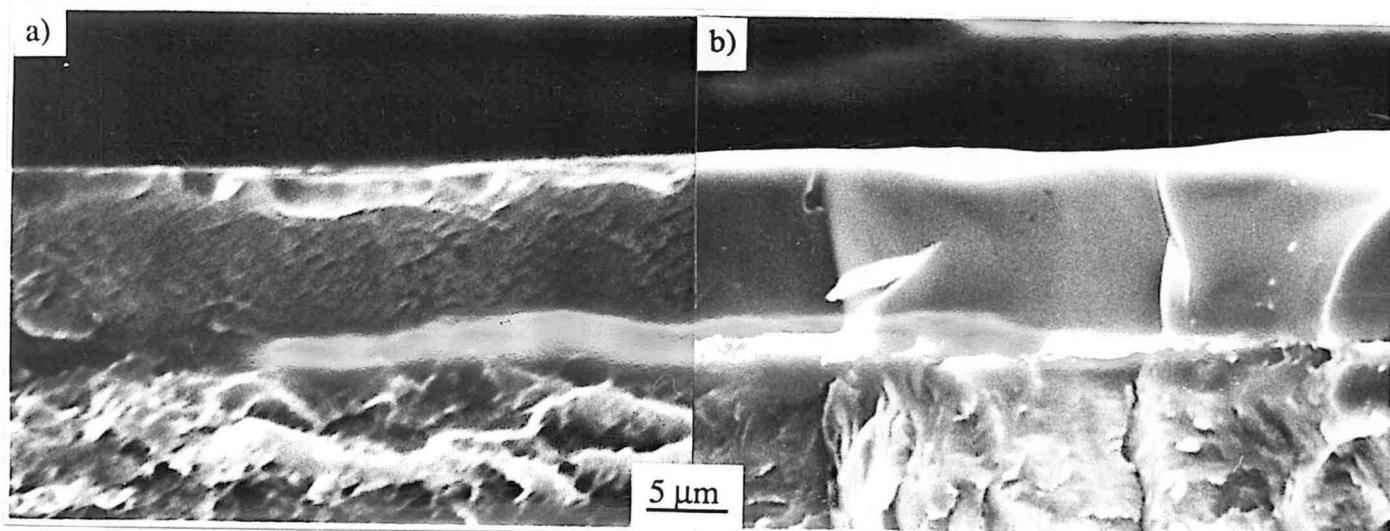


Figure II-18 : faciès de rupture de revêtements, cristallisé (a) et amorphe (b), réalisés à $0,4$ Pa

b - Effet de l'état de surface du substrat

Indépendamment de la structure cristallographique de la couche, le faciès de rupture d'un revêtement peut présenter un aspect colonnaire provoqué par l'état de surface du substrat.

La **figure II-19** représente l'aspect d'une couche amorphe élaborée à basse pression sur un substrat rectifié. Nous pouvons constater que la surface du revêtement est une réplique fidèle de celle du substrat. L'aspect colonnaire du dépôt suggère l'influence de l'effet d'ombrage lié à la microgéométrie de la surface du substrat. Les colonnes seraient alors formées par un mécanisme de diffusion superficielle isotrope entraînant une forte influence de l'angle d'incidence du flux de vapeur métallique [77, 78]. La **figure II-20**, qui représente le faciès de rupture d'un substrat rectifié revêtu d'une couche amorphe et excentré par rapport à l'axe de la cible, confirme l'importance de l'incidence du flux de vapeur métallique sur la croissance des couches ; l'inclinaison des colonnes correspond approximativement à l'angle d'incidence des espèces pulvérisées.

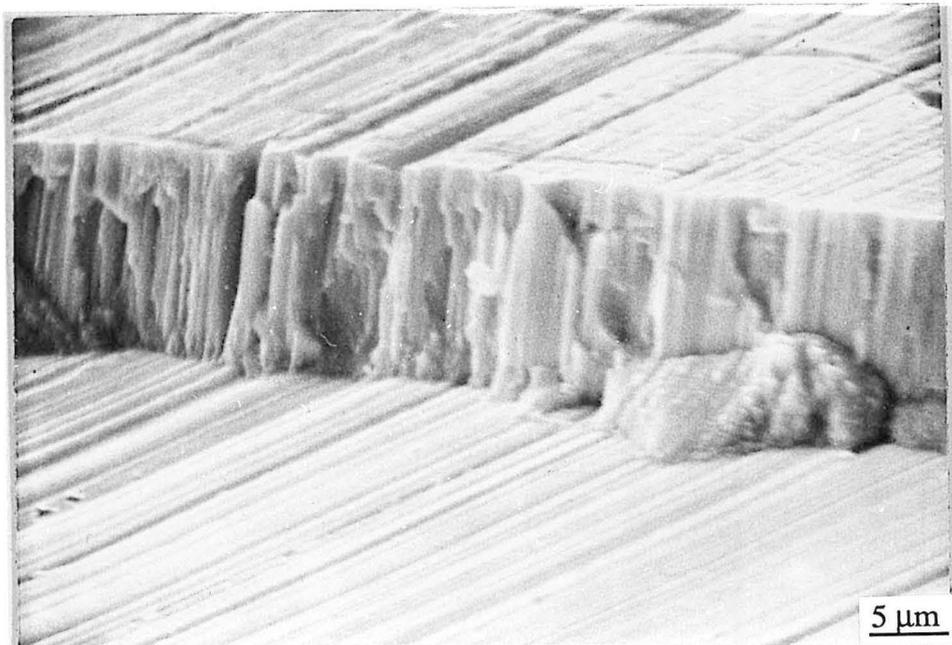


Figure II-19 : Aspect d'une couche amorphe (Fe-25Cr-20Ni)₈₈ C₁₂ déposée à 0,4 Pa sur un substrat rectifié. La surface du revêtement reproduit celle du substrat.



Figure II-20 : Dépôt amorphe $(Fe-25Cr-20Ni)_{85}C_{15}$ élaboré à 0,4 Pa sur un substrat rectifié et excentré par rapport à l'axe de l'émetteur : la direction de croissance des colonnes est sensiblement parallèle au flux de vapeur métallique incident

II-2.2 Défauts

Les défauts détectés au sein des différentes couches sont classés selon trois catégories. Ils sont liés à l'état de contrainte des couches, à des conditions de croissance particulières ou à des conditions de pulvérisation défectueuses.

Lorsque le revêtement est soumis à une contrainte d'extension, ce qui est le cas pour les dépôts réalisés à haute pression (§ III-1.1), il est parcouru par un réseau de micro-fissures superposé à celui qui délimite les colonnes (**figure II-21**). La densité de fissures diminue lorsqu'une faible tension négative est appliquée au substrat, ce qui confirme l'effet bénéfique de la polarisation pour ce type de revêtement. Dans le cas des dépôts obtenus à plus faible pression, ce type de défaut n'est jamais observé.

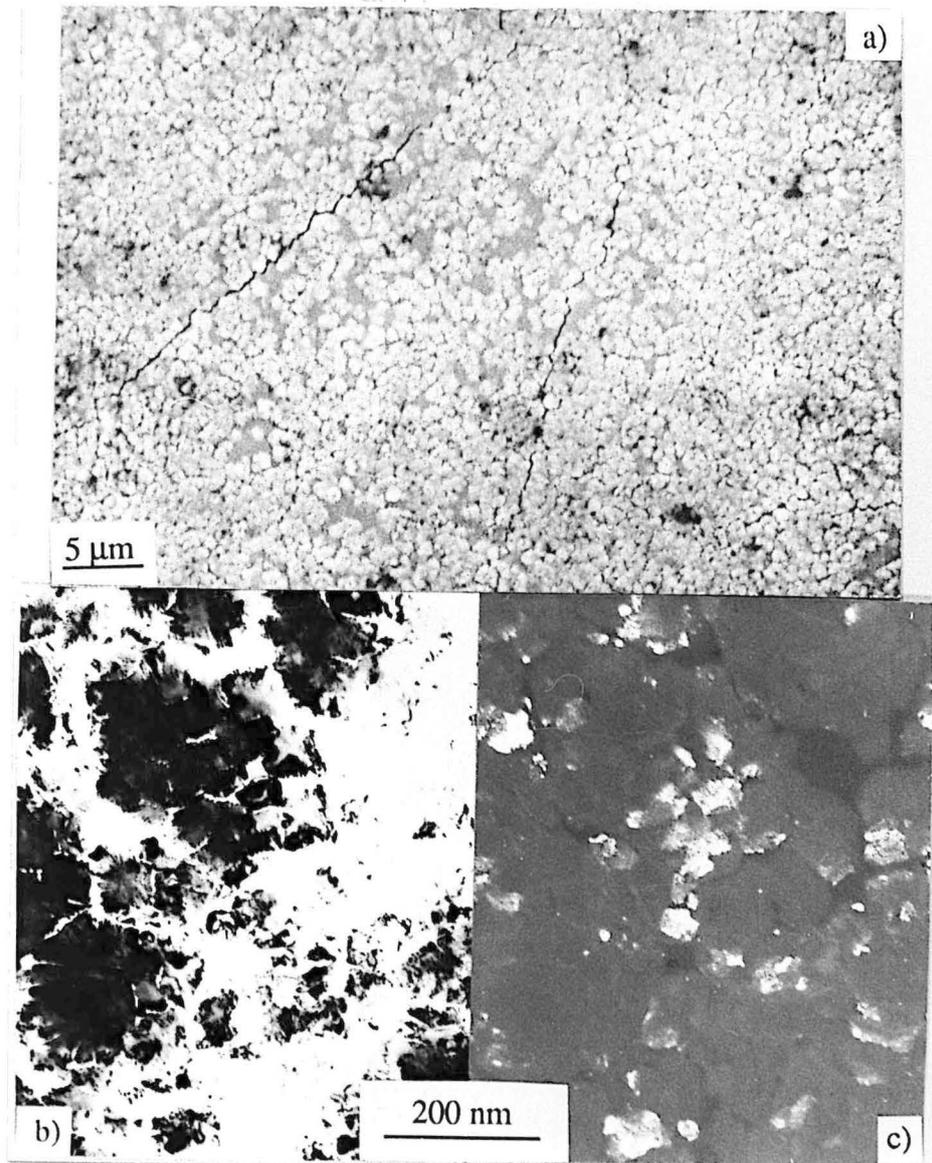


Figure II-21 : Dépôt Fe-25Cr-20Ni élaboré à 4 Pa sans polarisation du substrat. On note la présence de fissures dues aux contraintes extensives (a). Les colonnes sont formées de grains regroupés par "paquets" et délimités par un fin réseau de fissures superposé au précédent (b : fond clair, c : fond noir)

Les défauts de croissance conventionnels correspondent à des conditions particulières de germination et de croissance localisées sur des sites hautement énergétiques [79] (rugosité du substrat, poussière, inclusion ...). Ils se manifestent généralement sous la forme de nodules (défauts "coniques"), dont l'épaisseur est sensiblement la même que celle du dépôt, mais peuvent présenter une excroissance exaltée dans une direction particulière (croissance "anormale"), généralement celle du flux de vapeur métallique (**figure II-22**). La présence de ce type de défaut n'est affectée ni par un détensionnement préalable des substrats ni par l'augmentation de leur température en cours de dépôt [80]. L'étude des premières étapes de

germination [81, 82] montre que la formation des défauts de croissance anormale entraîne une disparition des germes dans leur voisinage immédiat. La vapeur condensée dans leur zone d'influence contribue à leur croissance démesurée et entraîne la création d'une ceinture vide autour d'eux.

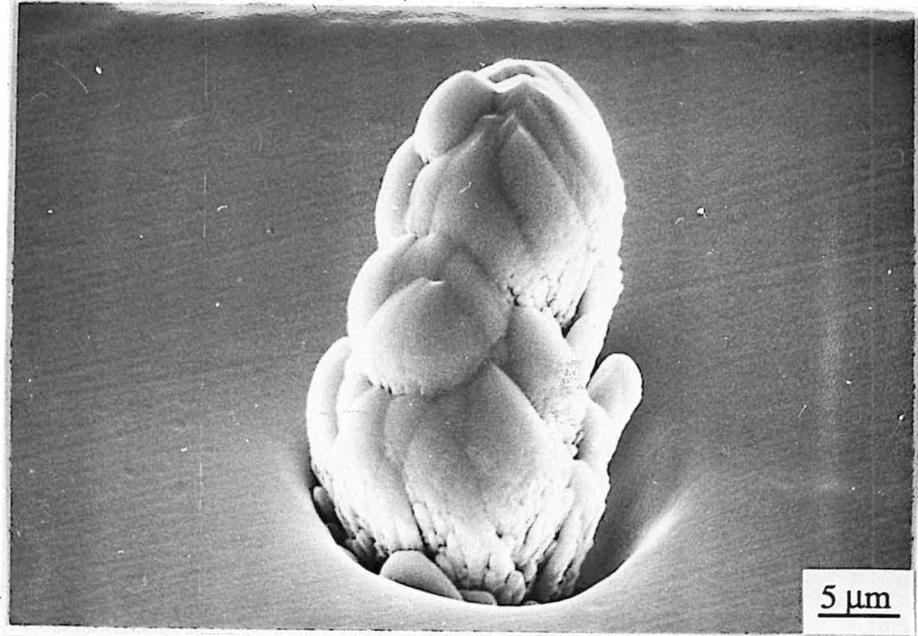


Figure II-22 : Exemple de défaut de croissance anormale parfois observé dans les revêtements.

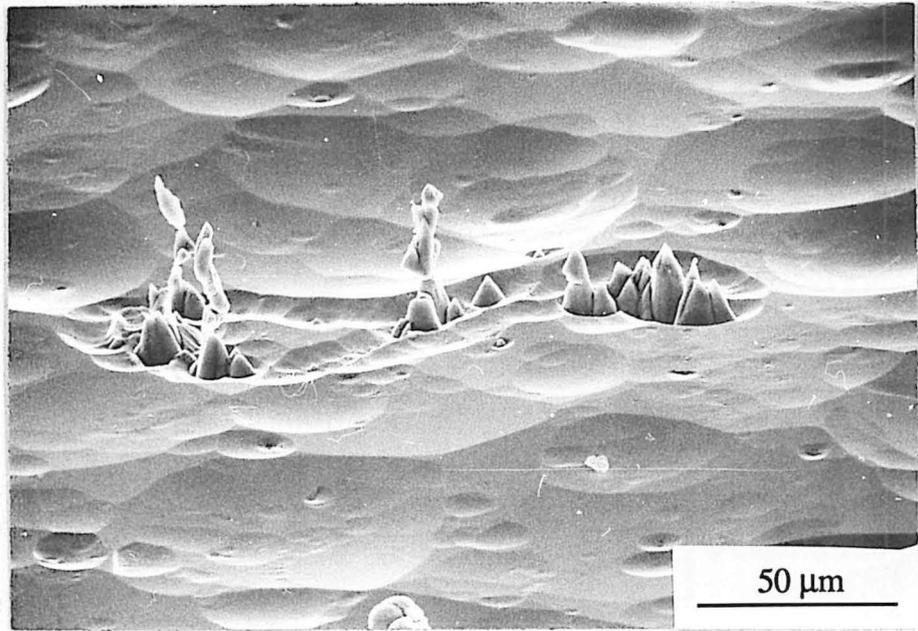


Figure II-23 : La pulvérisation préférentielle de la cible conduit à la formation de cônes. Si le substrat est situé sous l'émetteur, il est susceptible de recevoir, par gravité, les cônes déchaussés qui serviront alors de site de croissance anormale privilégié

Dans certains cas, les défauts ne sont pas initiés à l'interface dépôt-substrat mais au sein de la couche. Ce type de défaut est attribué à une instabilité de la décharge qui peut être occasionnée par le générateur (pic de tension) ou par la cible (micro-arc local entre un précipité isolant et la zone métallique adjacente). La pulvérisation préférentielle, suivant l'orientation des grains de la cible, peut conduire à déchausser certains autres grains et être aussi à l'origine de ces défauts (**figure II-23**).

Des revêtements "multicouche", réalisés avec interruption de la pulvérisation et décapage intermédiaire, ont montré que la croissance des défauts "coniques" se poursuit fréquemment au travers des différentes couches. De plus certaines irrégularités des couches intermédiaires servent parfois de lieu de germination pour de nouveaux défauts (**figure II-24**). Cet artifice de procédure ne semble donc pas constituer un remède contre la présence des défauts de croissance.

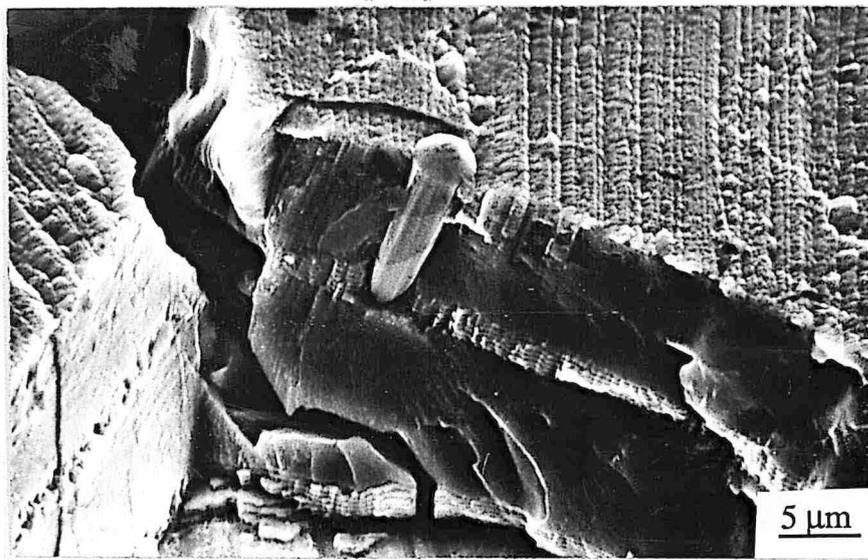


Figure II-24 : Défaut de croissance initié à l'interface dépôt / dépôt dans un multicouche élaboré avec interruption de la pulvérisation et décapage intermédiaire

Le dernier type de défaut observé au cours de cette étude est difficilement discernable par fractographie. Il a pu être mis en évidence par attaque d'une coupe polie à l'aide du réactif de Marble. Il s'agit du défaut conique "inversé", sans doute initié par des inclusions (**figure II-25**), dont la taille diminue avec l'épaisseur de la couche. Ces défauts ne constituent pas un problème majeur du fait de leur disparition lorsque l'épaisseur de la couche excède environ 10 à 12 µm.

La réalisation de couches offrant la meilleure qualité physique doit répondre, dans la mesure du possible et par ordre d'importance, aux exigences suivantes :

- pression de pulvérisation minimale,
- état de surface lisse du substrat,
- épaisseur de la couche supérieure à environ 14 μm ,
- bombardement du substrat par une grande quantité d'ions d'assez faible énergie,
- environnement du réacteur n'autorisant pas la contamination du substrat par des poussières ou impuretés quelconques,
- disposition favorable de l'émetteur et du cache par rapport au substrat,
- contraintes internes compressives dans les revêtements,
- générateur de tension délivrant un signal non perturbé,
- vitesse de dépôt pas trop importante,
- cible exempte d'inclusion isolantes.

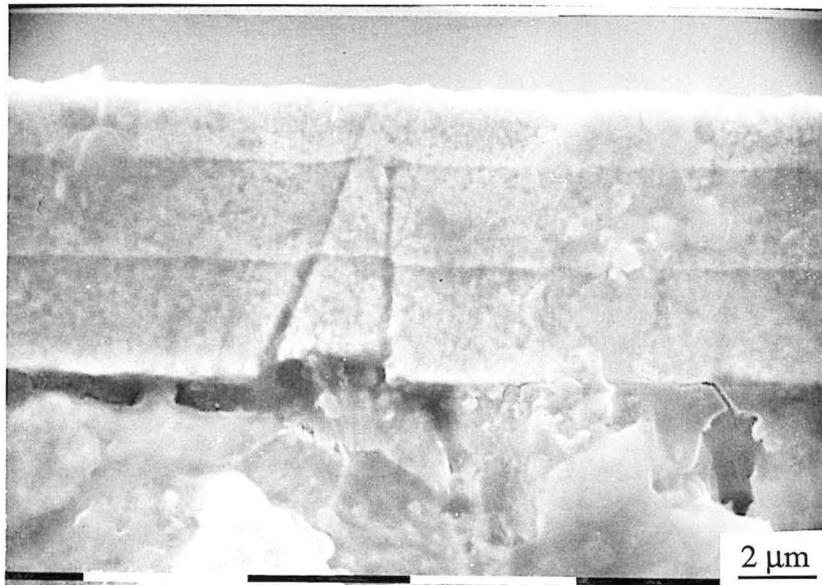


Figure II-25 : Exemple de défaut de croissance "conique inversé" observé dans les revêtements cristallisés (sensibles au réactif de Marble).

La qualité des revêtements élaborés à l'aide du DE est généralement bonne, y compris lorsque l'état de surface du substrat correspond à un superfini de type industriel. Dans le cas d'éprouvettes cylindriques revêtues, la densité de défauts "critiques" conduisant à une perte d'étanchéité de la couche, est inférieure à $0,2 \text{ cm}^{-2}$ (§ III-2.1). Les essais réalisés à l'aide du PI n'ont pas été suffisamment nombreux pour permettre la réduction de la densité des défauts de croissance qui s'est avérée plus élevée. Dans ce cas, certains des paramètres décrits ci-dessus n'étaient pas parfaitement optimisés. De plus, la vitesse instantanée de dépôt assez élevée (30 à $40 \mu\text{m.h}^{-1}$) pourrait être partiellement à l'origine de certains défauts.

RECAPITULATIF

Conformément aux observations faites par de nombreux auteurs, les dépôts réalisés à haute pression (4 à 6 Pa) présentent un aspect colonnaire prononcé qui peut être atténué en appliquant au substrat une faible tension négative de polarisation. La présence de colonnes est imputable au mode de croissance des grains et liée à une faible mobilité des adatoms. La diminution de la pression de dépôt (0,4 Pa) entraîne une densification importante des revêtements qui sont alors constitués d'un empilement de grains fins sensiblement équiaxes. La relation morphologie-microstructure est clairement mise en évidence dans le cas des dépôts amorphes réalisés à haute pression. Le caractère colonnaire des revêtements disparaît du fait de l'absence de grains. Nous avons pu mettre en évidence une influence de la rugosité du substrat qui favorise la croissance colonnaire par un effet d'ombrage y compris pour les dépôts amorphes réalisés à basse pression. D'autre part, une rugosité importante du substrat favorise la croissance anormale à l'origine des défauts coniques. Certains autres défauts sont imputables à des conditions de pulvérisation défectueuses voire à la forme imparfaite du signal fourni par les générateurs. Les défauts coniques inversés ne constituent pas un obstacle majeur à la réalisation de couches étanches du fait de leur disparition lorsque l'épaisseur du dépôt dépasse environ 10 μm . Dans le cas du DE, les revêtements de bonne qualité physique sont obtenus de façon reproductible. Les dépôts réalisés à l'aide du PI présentent une densité de défauts de croissance plus importante. Avec la configuration actuelle du PI, la qualité physique de la couche pourrait être améliorée, tout en conservant une vitesse de dépôt élevée, en augmentant l'intensité du bombardement de la surface par des ions faiblement énergétiques, c'est à dire en maintenant la polarisation positive de l'anode, en cours de dépôt, à l'origine d'un plasma primaire plus fortement ionisé.

II-3 Conclusion

La présence de phases métastables dans les revêtements obtenus par voie physique est liée à la vitesse de refroidissement importante qui intervient lors de la condensation de la vapeur métallique. Dans le cas des dépôts d'alliage inoxydable AISI 310, élaborés par pulvérisation cathodique en atmosphère neutre d'argon, il s'agit de ferrite α parfois accompagnée d'une fraction de phase σ favorisée par l'énergie croissante des espèces incidentes sur le substrat. L'hétérogénéité chimique des couches, relativement faible à basse température du fait d'une faible mobilité des atomes et des adatoms, croît avec la température du substrat.

La pulvérisation réactive entraîne un affinement de la microstructure consécutif à l'introduction d'un métalloïde (C, N, O) dans le revêtement. Le carbone et l'azote conduisent même à une amorphisation, respectivement pour une concentration atomique en métalloïde supérieure à environ 10 et 25%. L'oxydation de la cible, en atmosphère argon-oxygène, favorise la formation, vers 40 at.%O, d'une couche biphasée oxyde M_3O_4 + amorphe.

La stabilité thermique des dépôts amorphes est fonction de leur teneur en métalloïde. Ce phénomène se manifeste essentiellement dans le cas des revêtements Fe-Cr-Ni-C qui, selon que leur composition en carbone est supérieure à 16 at.%C ou inférieure à 14 at.%C, cristallisent respectivement en deux ou trois étapes : Am. \rightarrow (α + Am.) \rightarrow γ + Am. \rightarrow γ + carbure ($M_{23}C_6$ pour environ 8 at.%C, M_7C_3 au-delà de 10 at.%C). La disparition de l'étape préliminaire de cristallisation de la ferrite, lorsque la concentration de la couche excède environ 16 at.%C, s'explique de la façon suivante : la ferrite germe dans des zones désaturées en carbone. plus la concentration initiale en carbone est élevée, plus l'énergie d'activation nécessaire à la désaturation locale en carbone est importante. Celle-ci se manifestant sous la forme d'un accroissement de la température, pour une concentration initiale en carbone critique, comprise entre 14 et 16 at.%C, la cristallisation de la première phase métallique intervient au-delà de la température de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$. La première phase qui apparaît est donc l'austénite. Les dépôts réalisés "in situ" laissent apparaître une structure identique mais dans ce cas, la couche, constituée d'un mélange de grains d'austénite et de carbures M_7C_3 juxtaposés et sensiblement équiaxes, est différente de la structure composite (carbures M_7C_3 "grossiers" englobant les cristallites austénitiques) obtenue par cristallisation d'un précurseur amorphe. Les revêtements $(Fe-Cr-Ni)_{100-x} N_x$ amorphes ou cristallisés métastables γ_N se décomposent quant à eux par un mécanisme de démixtion : $\gamma_N \rightarrow \gamma_0 + CrN$.

La morphologie des revêtements est en étroite relation avec leurs conditions d'élaboration. A haute pression (6 Pa), l'aspect colonnaire des dépôts réalisés en atmosphère neutre d'argon est produit par une croissance cristalline tout aussi colonnaire. Dans ce cas, les colonnes observées par MEB correspondent à des paquets de cristaux délimités par un fin réseau de fissures. La

polarisation négative des substrats conduit à atténuer le caractère colonnaire des dépôts. Dans ce cas, chaque colonne est monocristalline avec une taille de grain identique à celle des revêtements non polarisés. Lors de l'amorphisation qui intervient en pulvérisation réactive (notamment en présence de méthane), l'aspect des dépôts devient parfaitement lisse, ce qui souligne clairement la relation microstructure-morphologie.

Les revêtements réalisés à plus faible pression (0,4 Pa) ont un aspect compact. Dans ce cas, le dépôt est constitué de grains juxtaposés sensiblement équiaxes et empilés suivant un axe cristallographique commun. La compacité de la couche, y compris en absence de polarisation du substrat, est attribuée à une faible thermalisation des espèces pulvérisées dans ce domaine de pression. Les espèces incidentes atteignent le substrat avec une énergie moyenne importante (sensiblement identique à celle qu'elles acquièrent lors de leur pulvérisation) qui favorise la migration des adatoms et entraîne une reconstruction de la couche à l'origine d'une plus grande compacité. Dans ce cas, les dépôts reproduisent fidèlement l'aspect de la surface initiale du substrat. La fractographie d'échantillons rectifiés revêtus laisse apparaître une croissance quasi colonnaire, y compris dans le cas le plus favorable de dépôts amorphes réalisés à basse pression. Ceci correspond à un effet d'ombrage lié à la topographie de la surface initiale et qui conduit à favoriser la croissance de la couche dans une direction parallèle au flux de vapeur métallique.

Les dépôts élaborés à haute pression présentent des fissures liées à des contraintes d'extension. Les paramètres qui conduisent à lisser la surface (polarisation, amorphisation ...) entraînent une diminution de la fissuration. A basse pression, ce type de défaut n'est jamais observé, sans doute à cause des contraintes intrinsèques compressives. La rugosité du substrat, ainsi que toute impureté à sa surface, facilite la croissance de défauts coniques conventionnels. Ceux-ci peuvent aussi être initiés en cours de pulvérisation lors d'une instabilité de la décharge provoquée par la formation de micro-arcs entre une zone conductrice et une zone adjacente isolante de la cible. Certains défauts observés (cones inversés) disparaissent lorsque l'épaisseur de la couche atteint environ 10 à 12 μm et ne constituent pas un problème en ce qui concerne l'étanchéité de la couche.

Les revêtements élaborés à l'aide du DE sur éprouvettes cylindriques superfinies permettent d'obtenir des couches d'une qualité satisfaisante qui conduisent à une bonne protection contre la corrosion (§ III-2.1). Dans le cas du PI, les défauts présents en plus grande quantité sont vraisemblablement provoqués, pour une part, par la chute de poussières lors du retrait du cache précédant la phase de dépôt. De surcroît, la vitesse de dépôt instantanée élevée, combinée à un bombardement ionique en cours de dépôt insuffisant, même à basse pression, peut conduire à une trop faible mobilité des adatoms qui se traduit par l'augmentation de la densité des défauts de croissance.

CHAPITRE III

CARACTERISATION MECANIQUE ET
RESISTANCE A LA CORROSION

III-0 Introduction

En mécanique, les dépôts sont généralement réalisés dans le but d'améliorer les propriétés de surface des pièces. Les caractéristiques mécaniques (dureté, résistance à l'usure ...) et la résistance à la corrosion intrinsèque des couches sont souvent supérieures à celles des matériaux massifs dont elles sont issues. Ceci est lié à leur microstructure extrêmement fine et à leur grande homogénéité chimique.

Dans ce chapitre, notre but est de déterminer les différentes caractéristiques spécifiques des dépôts d'alliages $(\text{Fe-25Cr-20Ni})_{100-x} \text{C}_x$ et d'évaluer leur substitution éventuelle aux dépôts de chrome dur électrolytique, notamment en ce qui concerne le cas des revêtements élaborés en condition industrielle. Dans cette optique, les couches doivent posséder une dureté d'au moins 10000 MPa et la résistance à la corrosion du composite (dépôt + substrat) doit être supérieure à celle de l'acier inoxydable massif.

Dans une première partie, nous définirons les propriétés mécaniques intrinsèques (dureté et contraintes internes) des revêtements AISI 310-(C) en relation avec leur mode d'obtention. Si l'adhérence des couches sur leur substrat n'est pas garantie avec une bonne reproductibilité, aucune application en mécanique ne peut être envisagée. Nous nous intéresserons donc à la caractérisation de l'adhérence par l'essai de rayure sous charge croissante. Enfin, nous finirons l'étude mécanique des couches en donnant quelques résultats relatifs à la résistance à l'usure des revêtements déterminée grâce à Peyre [83], par un procédé "Pin Test" développé au CETIM, et grâce à Rezakhanlou [84], par rayure multipasse sous charge constante.

La deuxième partie a trait à la résistance à la corrosion des couples revêtement-substrat. Celle-ci est évaluée par un test d'exposition prolongée en atmosphère saline naturelle. Grâce à la collaboration de J. Steinmetz, des essais électrochimiques portant sur la caractérisation des

propriétés intrinsèques des couches et sur celles du composite dépôt-substrat, nous conduiront à définir les conditions optimales d'élaboration des revêtements.

III-1 Caractérisation mécanique

III-1.1 Contraintes internes

Les dépôts obtenus par voie physique, en particulier par pulvérisation cathodique, sont généralement soumis à des contraintes internes d'origine thermique, due à une différence des coefficients de dilatation de la couche et du substrat, ou intrinsèque, liée aux arrangements structuraux associés aux conditions de dépôt. Lorsque les revêtements sont réalisés à une température de substrat inférieure à environ 500 K, les contraintes thermiques sont considérées comme négligeables devant les contraintes intrinsèques.

Les deux techniques les plus utilisées, pour ce type de mesure, sont la diffraction des rayons X [85] et la méthode de la flèche [86, 87] ou de la courbure [88, 89]. La première nécessite un matériel sophistiqué, à cause des textures présentes et souvent prononcées des couches. De plus, elle est rendue délicate par la largeur des pics de diffraction (alliages microcristallins) et inefficace dans le cas des dépôts amorphes. Nous avons donc adopté la seconde technique, dont la mise en oeuvre est aisée et qui permet d'obtenir une estimation correcte des contraintes macroscopiques. Celles-ci sont déterminées à température ambiante à partir de la courbure résultante d'une fine poutre d'acier (clinquant : 100 μm), encastrée à l'une de ses extrémités et préalablement détensionnée (cas des échantillons plans) ou à partir du changement de courbure d'une feuille fine détensionnée de forme initiale cylindrique, (cas des substrats cylindriques). La contrainte équivalente produisant la déformation du clinquant est :

$$\sigma_{\text{eq}} = \frac{E_s e_s \left(e_s + \frac{E_c}{E_s} e_c \right)}{6 e_c} \Delta \left(\frac{1}{\rho} \right) \quad (*)$$

où :

- E_s, E_c sont les modules élastiques respectivement du substrat ($2,1 \cdot 10^5$ MPa) et de la couche ($1,8 \cdot 10^5$ MPa [74]) d'épaisseur e_s et e_c ,
- ρ est le rayon de courbure : dans le cas de la poutre, $\Delta (1/\rho) = 2 f / L^2$ (f : flèche de la poutre de longueur L).

La courbure est obtenue par profilométrie et les épaisseurs de la couche et du substrat par microscopie optique à partir d'une coupe polie. Le signe des contraintes est déterminé par la situation du centre de courbure par rapport au composite (**figure III-1**) :

- côté dépôt -----> contraintes d'extension,
- côté substrat --> contraintes de compression.

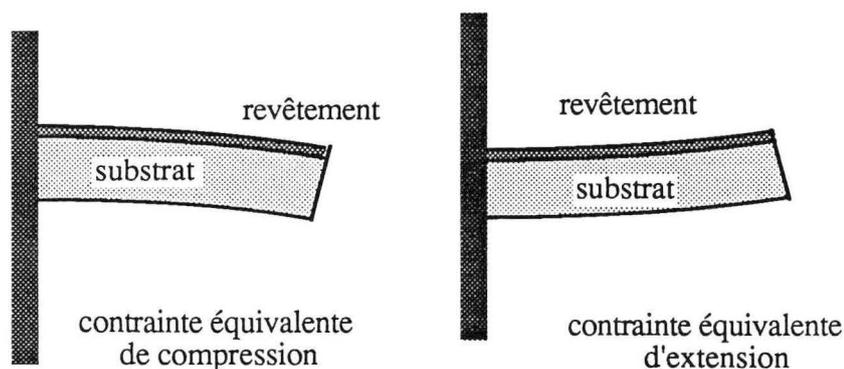


Figure III-1 : représentation schématique de la déformation du clinquant encastré permettant de déterminer le signe des contraintes équivalentes.

La relation (*) correspond à une moyenne des contraintes dans l'épaisseur de la couche. En effet, la contrainte est maximale au voisinage immédiat de l'interface et décroît, lorsque l'épaisseur de la couche augmente, pour se stabiliser au-delà de quelques micromètres [87].

La **figure III-2** qui représente les contraintes internes mesurées sur des revêtements élaborés à l'aide du DE [90] pour différentes conditions de dépôt (pression, géométrie du substrat, débit de méthane ...) montre que :

- la pression décroissante est favorable aux contraintes compressives,
- à 0,4 Pa, l'intensité des contraintes compressives provient essentiellement de la polarisation négative du substrat, sans doute à cause du bombardement énergétique de la surface produisant un phénomène comparable au grenailage mais à plus faible échelle,
- l'intensité des contraintes diminue lorsque l'incidence de la vapeur métallique s'écarte de la normale. Il en est ainsi dans le cas des substrats cylindriques qui présentent toutes les incidences possibles au flux de vapeur et pour lesquels l'intensité des contraintes est fortement diminuée,
- la présence d'une fraction de méthane tend à diminuer l'intensité des contraintes. Toutefois, ceci n'est pas vrai dans le domaine structural $\alpha + \gamma$, à 0,4 Pa, pour lequel une petite quantité de carbone dissout dans le réseau métallique conduit à accroître sensiblement la contrainte de compression ; cette augmentation est sans doute à l'origine d'une décroissance sensible de la vitesse de dépôt (§ I-3.2).

Ces résultats sont transposables, tout au moins qualitativement, aux revêtements élaborés à l'aide du PI.

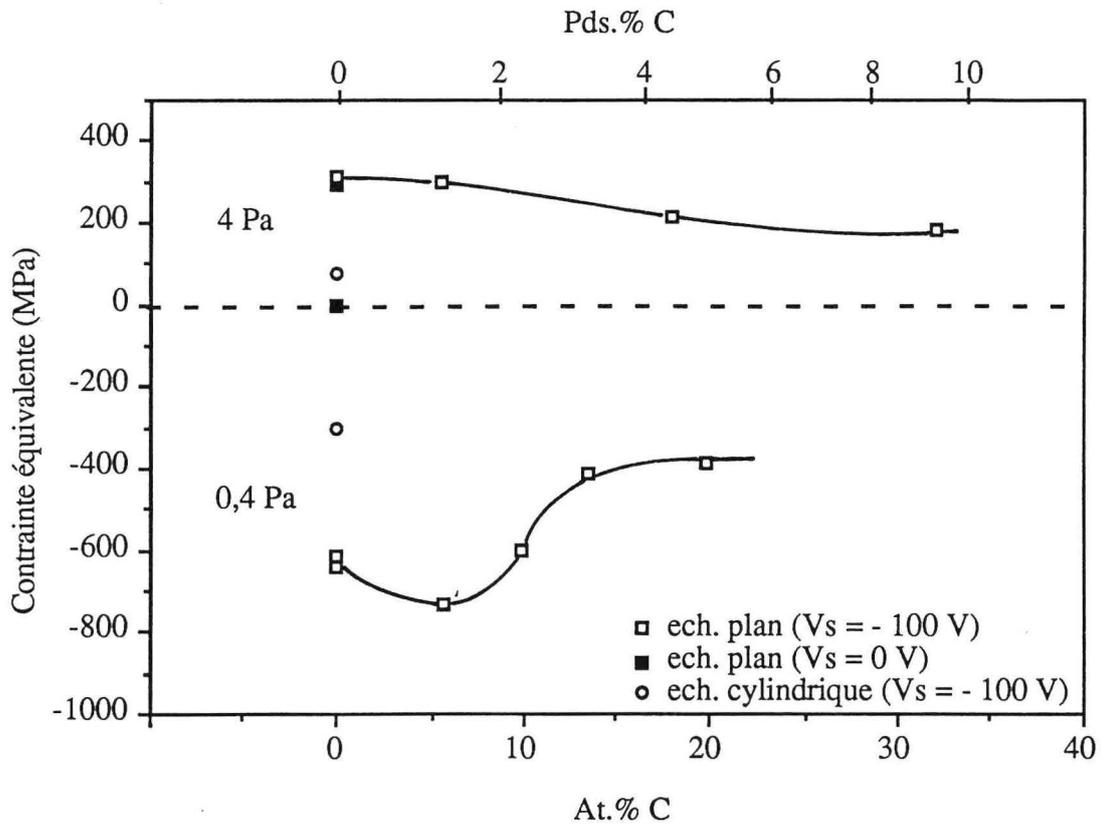


Figure III-2 : Contraintes intrinsèques des dépôts $(\text{Fe-25Cr-20Ni})_{100-x} \text{C}_x$ en fonction des conditions de dépôt.

III-1.2 Microdureté

La microdureté est mesurée par indentation vickers sous une charge, généralement voisine de 0,3 N, ajustée selon l'épaisseur du revêtement. L'indenteur en diamant est pyramidal à base carrée avec un angle entre deux faces opposées de 136° . La relation géométrique existant entre la force normale appliquée (F_n) et la diagonale de l'empreinte (d) est :

$$H = 189.10^4 F_n / d^2$$

où H est la microdureté (MPa), F_n la force appliquée (N) et d la diagonale de l'empreinte (μm).

La microdureté des dépôts $(\text{Fe-25Cr-20Ni})_{100-x} \text{C}_x$, élaborés à l'aide du DE sur un substrat maintenu à une température inférieure à 500 K, augmente avec la concentration en carbone dissout et atteint environ 13000 MPa lorsque la couche contient 23 at.%C (**figure III-3**). Aucune discontinuité n'est observée lors de la transition cristallin-amorphe. L'augmentation continue de la dureté est imputable à l'affinement de la microstructure entre 0 et 10-12 at.%C [91] et à un durcissement par solution solide au-delà.

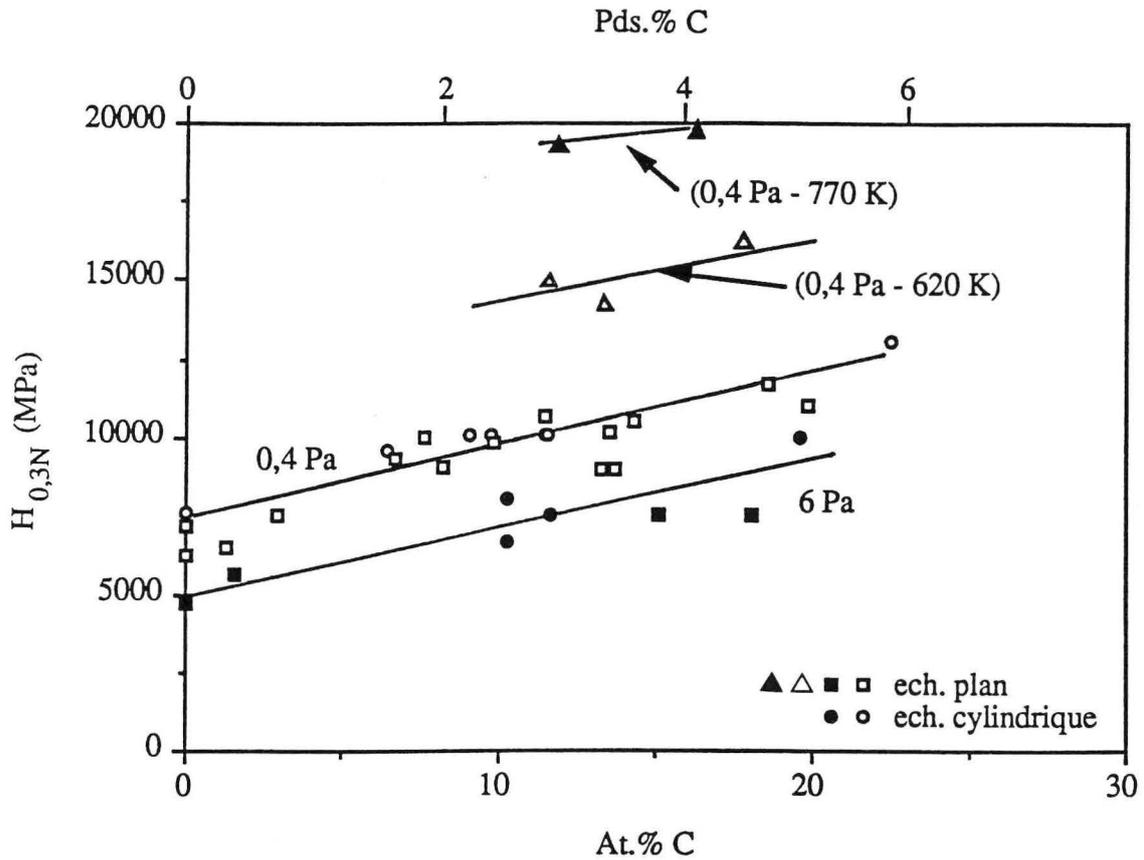


Figure III-3 : Evolution de la microdureté des revêtements $(Fe-25Cr-20Ni)_{100-x} C_x$ en relation avec les conditions de dépôt

On note une diminution sensible de la dureté (~ 2000 MPa) lorsque la pression augmente, tandis qu'aucune variation significative n'est observée en fonction de la polarisation et de la géométrie du substrat. Ceci nous conduit à penser que la plus grande dureté des couches, élaborées à 0,4 Pa, n'est pas liée aux contraintes intrinsèques mais à une densité supérieure lorsque la pression diminue (§ II-2.1).

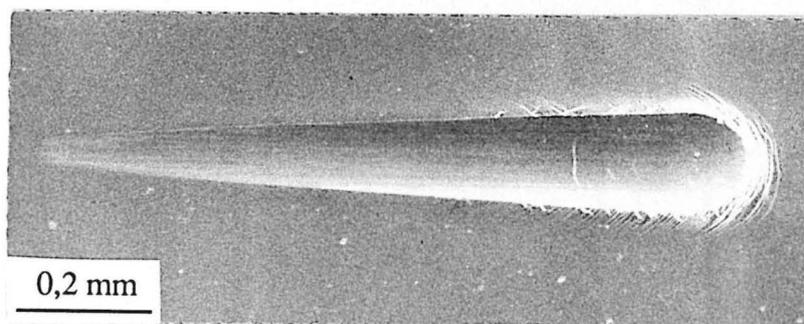
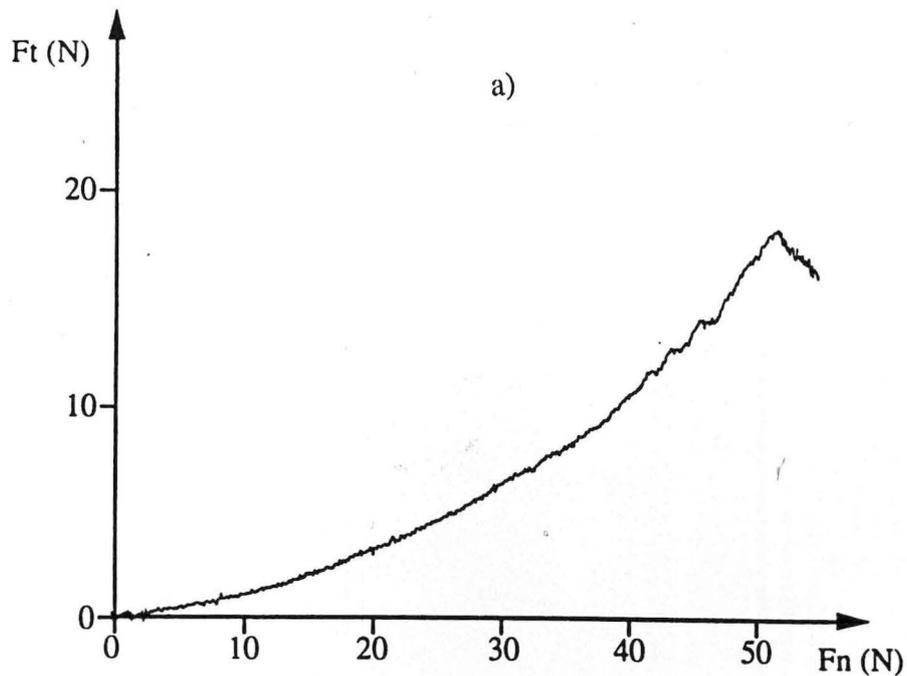
Là encore, les duretés mesurées sur les couches obtenues à l'aide du PI correspondent à celles du DE pour une même composition [92].

Au-delà de 10 à 12 at.%C, la microdureté des dépôts augmente avec la température du substrat, ce qui est imputable, pour des températures voisines de 620 K, à un effet de durcissement structural provoqué par la présence de cristallites d'austénite finement réparties dans une matrice amorphe. La formation d'une couche constituée d'un mélange d'austénite et de carbures M_7C_3 , lorsque la température du substrat est d'environ 720 à 770 K, conduit à accroître davantage la microdureté. Toutefois, à composition identique et pour une même structure, les dépôts cristallisés en austénite + M_7C_3 , à partir d'un précurseur amorphe,

présentent une dureté supérieure à ceux obtenus in situ. Dans ce cas, la dureté dépasse 20000 MPa, ce qui peut être attribué à la différence de leur microstructure (§ II-1.2).

III-1.3 Adhérence

L'adhérence des dépôts sur leur substrat est évaluée par sclérométrie sous charge croissante à l'aide d'un indenteur Rockwell (conique) dont le rayon de la pointe est de 200 μm (**figure III-4**). Dans cette technique, la force tangentielle (F_t) et l'émission acoustique (EA), représentative d'une propagation de fissures au voisinage de l'indenteur, sont enregistrées en continu.



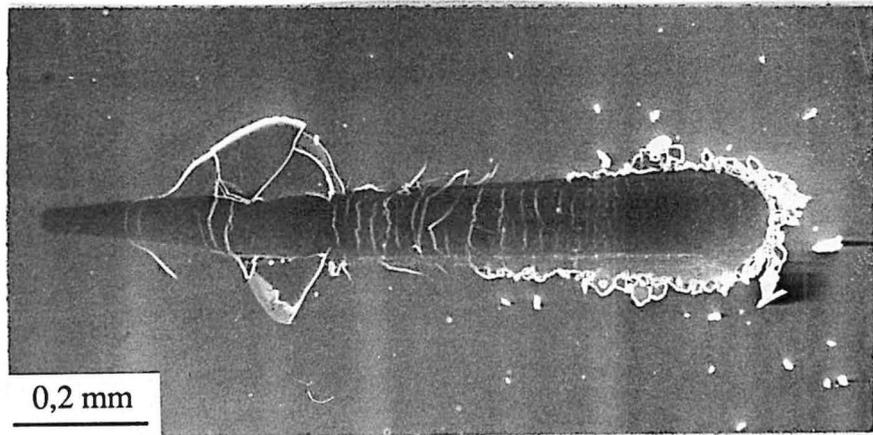
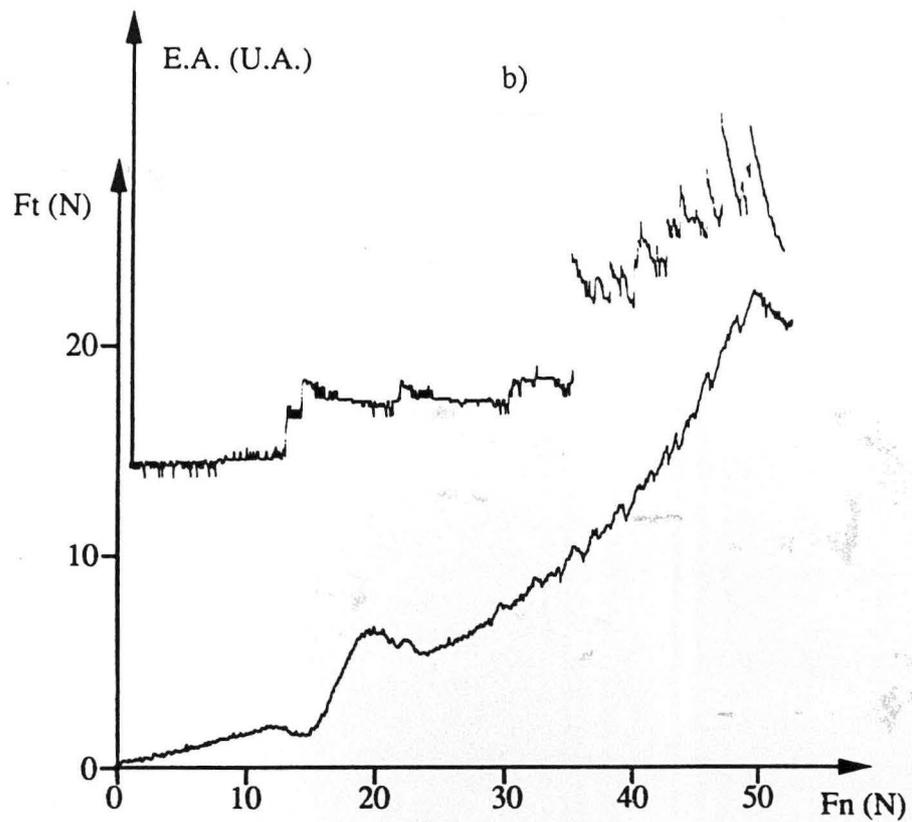


Figure III-4 : Aspect des rayures réalisées sous charge croissante entre 0 et 50 N. Si la procédure de préparation des substrats est menée correctement, l'adhérence des dépôts cristallisés ou amorphes est excellente et reproductible (a : 19 at.%C, amorphe) : aucune desquamation n'est jamais observée mais l'on note une fissuration en arêtes de poisson, significative d'une certaine fragilité des couches, pour les revêtements dopés en carbone. En revanche, les dépôts cristallisés à partir d'un précurseur amorphe présentent une fragilité interfaciale à l'origine d'une adhérence médiocre (b : 19 at.%C, $\gamma + M_7C_3$)

Pour les substrats revêtus selon la procédure adaptée à l'installation (§ I-1.4), aucun endommagement adhésif ni aucune desquamation cohésive n'ont pu être observés pour des charges normales (F_n) atteignant 100 N [84]. Ceci est attribué à une propreté de l'interface qui apparaît, par MET en sens transversal, aussi fine qu'un joint de grain (**figure III-5**). En revanche, les dépôts cristallisés (γ + amorphe ou γ + M_7C_3) à partir d'un précurseur amorphe, présentent une grande fragilité et une mauvaise adhérence qui se caractérisent par une desquamation prématurée ($F_n = 5$ à 10 N) et une émission acoustique intense qui pourraient être liées à la présence de fins précipités, qu'il n'a pas été possible d'identifier, le long de l'interface. En présence d'une sous-couche exempte de carbone, nous n'observons plus cette desquamation mais le revêtement reste toutefois fragile. Il faut cependant considérer la fragilité des couches sous un angle relatif ; en effet, l'aspect plus ou moins fragile de la rayure est conditionné par la nature du substrat (**figure III-6**).

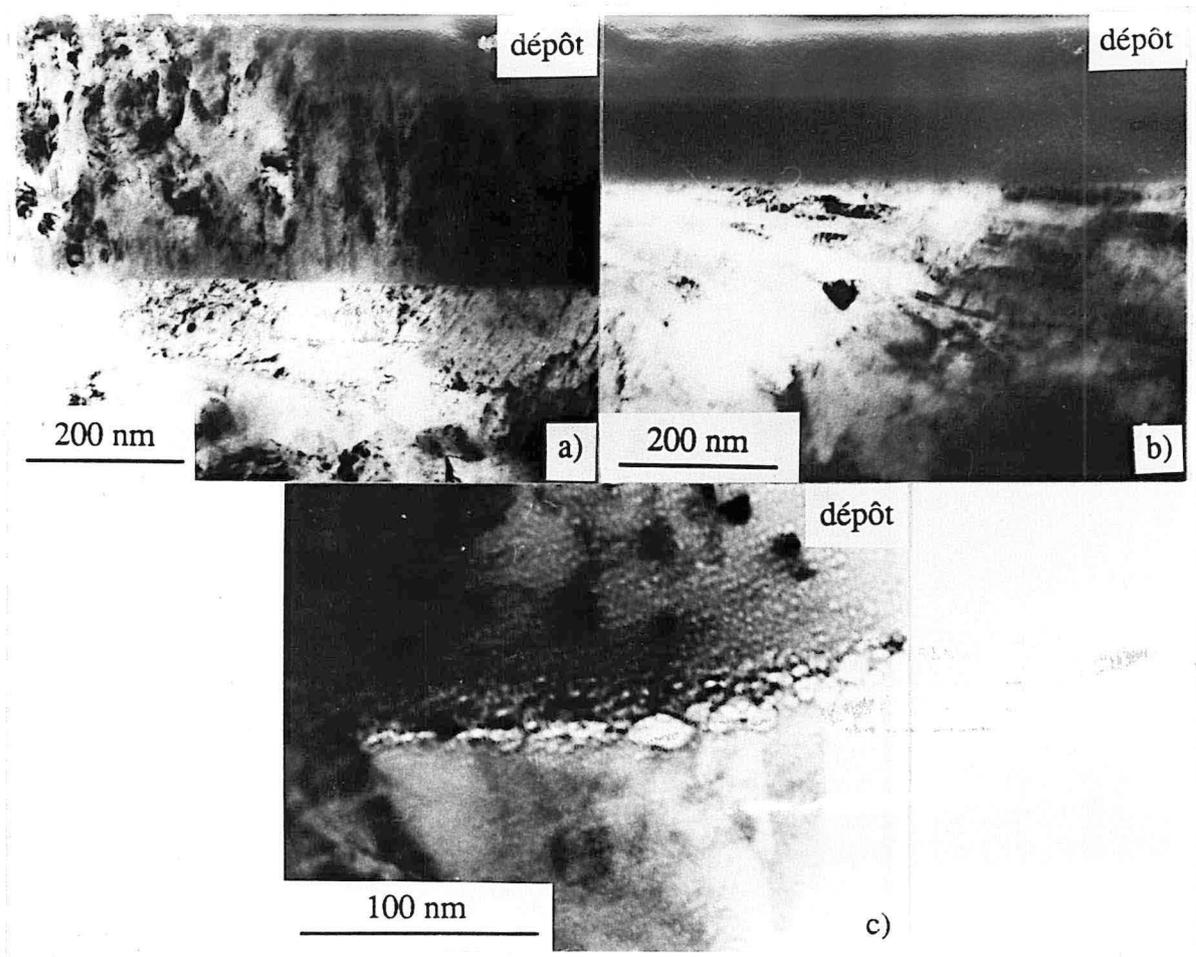


Figure III-5 : Aspect de l'interface dépôt-substrat dans le cas de revêtements cristallisés (a : 0 at.%C) et amorphe (b : 13 at.%C) réalisés à basse température. Après recuit (c : γ + M_7C_3 , 13 at.%C), on observe une précipitation interfaciale qui coïncide avec une perte d'adhérence.

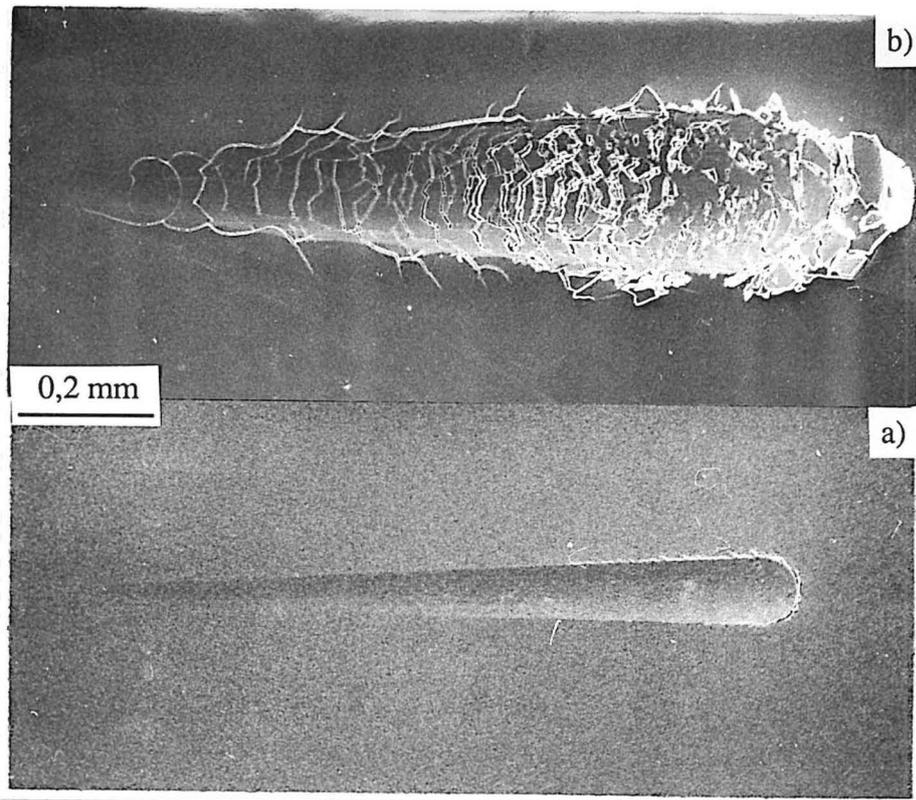


Figure III-6 : Aspect plus ou moins fragile d'un dépôt $(Fe-25Cr-20Ni)_{79}C_{21}$ selon la nature du substrat :

- a : substrat Z 85 WDCV 6.5.4.2

- b : substrat XC 10

L'analyse chimique de l'interface, réalisée par Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (SMIS) ou par spectrométrie Auger, indique que, lorsque le vide limite de l'installation est atteint, le décapage du substrat conduit à atténuer le signal d'oxygène à l'interface, ce qui concorde avec la meilleure adhérence des dépôts (**figure III-7**). Un revêtement, réalisé à l'aide du DE avec interruptions volontaires (5 mn) sans décapage ultérieur, montre que la contamination en oxygène est importante même lorsque l'installation est "propre" (vide limite + purge + 60 mn de pulvérisation) (**figure III-8**). Toutefois, le rôle de l'oxygène interfacial, sur la qualité de l'adhérence des couches, n'est pas encore bien défini. En effet, des dépôts réalisés sans attendre le vide limite de l'installation (DE) sont adhérents (absence de desquamation en sclérométrie sous charge croissante) malgré la présence d'oxygène dans la zone interfaciale. Par ailleurs, les revêtements élaborés en atmosphère argon-oxygène ne présentent pas de perte

d'adhérence provoquée par la présence d'oxygène dans la couche et à l'interface. Enfin, les dépôts réalisés à l'aide du PI montrent qu'une bonne adhérence peut être obtenue en condition industrielle, malgré un vide limite moins bon que celui du DE, si le bombardement ionique du substrat est maintenu entre les phases de décapage et de dépôt. Dans le cas contraire, les dépôts n'adhèrent pas.

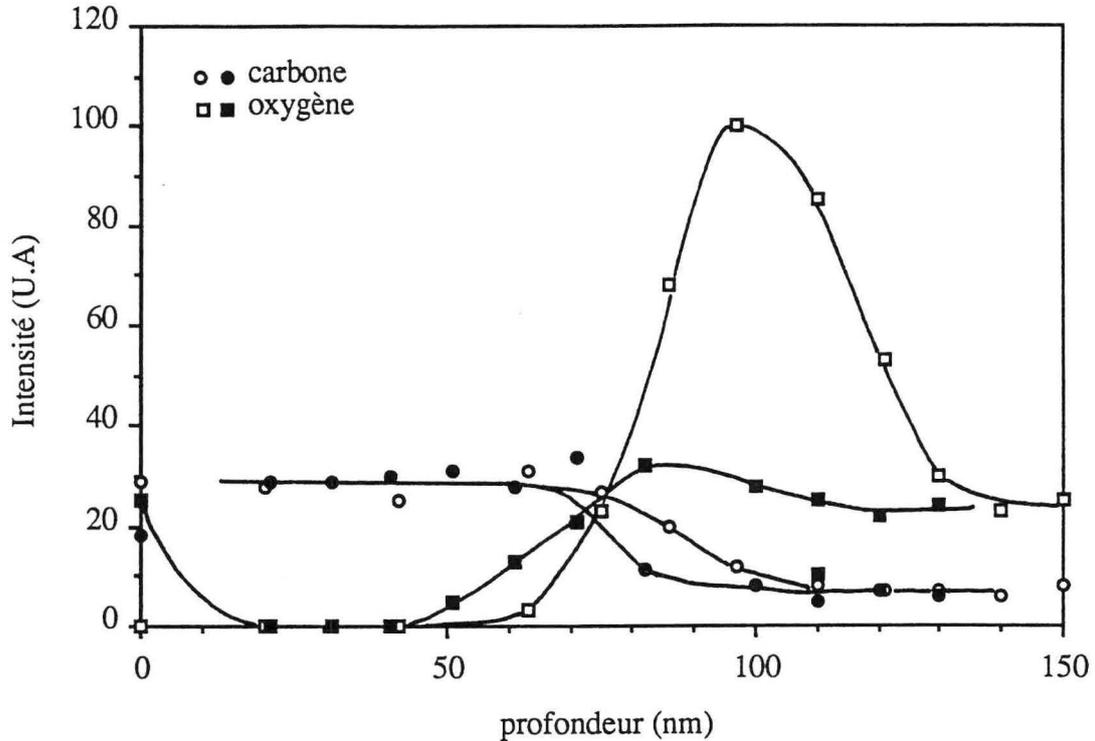


Figure III-7 : profil de composition chimique (O et C) au voisinage de l'interface de revêtements $(Fe-25Cr-20Ni)_{86}C_{14}$ réalisés avec (symboles pleins) ou sans (symboles vides) décapage ionique préalable. La concentration en oxygène du substrat 35 CD 4 est de 550 ppm.

Dans ces conditions, nous pouvons conclure que l'oxygène n'entraîne de perte d'adhérence que dans la mesure où la couche interfaciale est chimiquement inerte. Certains auteurs [93] stipulent que la mauvaise adhérence serait imputable à la formation d'hydroxydes issus de la dissociation de la vapeur d'eau résiduelle au voisinage du substrat. Cependant, les analyses effectuées par SMIS n'ont pas permis de mettre en évidence un signal d'hydrogène exalté dans la zone interfaciale.

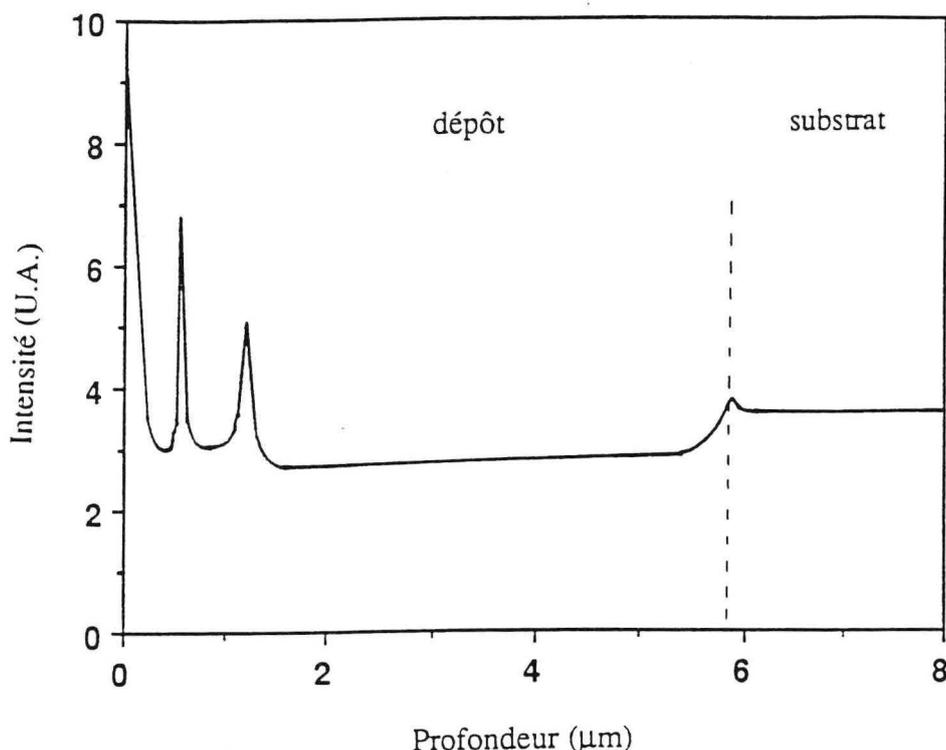


Figure III-8 : Profil SMIS d'un revêtement Fe-25Cr-20Ni élaboré avec deux interruptions volontaires sans décapage ultérieur. On note la présence de deux pics d'oxygène signifiant bien la contamination importante, y compris lorsque le réacteur est "propre".

III-1.4 Résistance à l'usure

Dans un premier temps, la résistance à l'usure des revêtements Fe-Cr-Ni-(C) a été évaluée grâce à Peyre [83] par le procédé Pin Test, purement abrasif, développé au CETIM. Ce procédé consiste à mesurer la perte de poids, pour une distance parcourue donnée, d'un doigt cylindrique revêtu sur une section droite, celui-ci étant mu en rotation et frottant, avec une force normale définie, sur une toile abrasive animée d'un mouvement de translation (figure III-9).

Les conditions d'essai sont :

- $F_n = 67 \text{ N}$,
- Vitesse de rotation = $0,33 \text{ révolution.s}^{-1}$,
- Toile abrasive : SiO_2 ,
- Vitesse de translation = 42 mm.s^{-1} ,
- Cylindre (diamètre : 6,35 mm, hauteur : 50 mm) en acier de construction (AC : 35 CD 4) ou en acier à outil (AO : Z 85 WDCV 6.5.4.2).

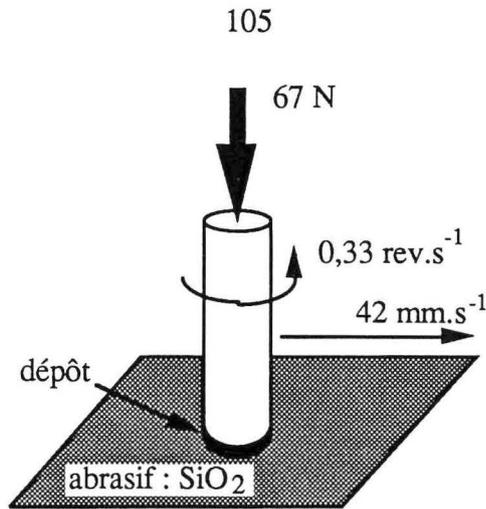


Figure III-9 : Principe de l'essai "Pin Test".

Le **tableau III-1** représente la perte de poids de différents revêtements, pour une distance parcourue de 330 mm, comparée à celle des substrats (AC et AO).

pression (Pa)	At.%C	structure	perte de poids AC (mg)	perte de poids AO (mg)	écart relatif (%)
0,4	0	$\alpha + \gamma$	2,33	2,66	12,4
0,4	9	$\gamma + \text{amorphe}$	1,04	1,01	- 2,9
0,4	16	amorphe	1,28	1,37	8
0,4	16	$\gamma + \text{M}_7\text{C}_3$	0,81	1,19	31,9
4	16	amorphe	1,26	1,33	5,3
4	16	$\gamma + \text{M}_7\text{C}_3$	1,24	1,49	15,4
substrat			3,2	1,2	***

Tableau III-1 : Perte de poids des différents dépôts, pour une distance parcourue de 330 mm, comparée à celle de leurs substrats.

Nous pouvons remarquer que la résistance à l'usure est peu affectée par la pression de dépôt ainsi que par la dureté du substrat (AC : 2800 MPa, AO : 9000 MPa). En revanche, elle est fortement liée à la structure des dépôts. Les plus résistants sont les revêtements cristallisés, contenant environ 8 at.%C ($\gamma + \text{amorphe}$) ou 16 at.%C ($\gamma + \text{M}_7\text{C}_3$), ou amorphes à 16 at.%C qui possèdent des caractéristiques comparables à celles des substrats AO.

Plus récemment, des essais d'usure adhésive par sclérométrie multipasse sous charge constante ont été réalisés avec un indenteur en diamant ou en carbure de tungstène [84]. Les volumes d'endommagement V^+ (bourrelet latéral) et V^- (trace de l'indenteur) sont mesurés par

profilométrie tridimensionnelle (**figure III-10**) après 20 passages de l'indenteur et pour différentes forces normales.

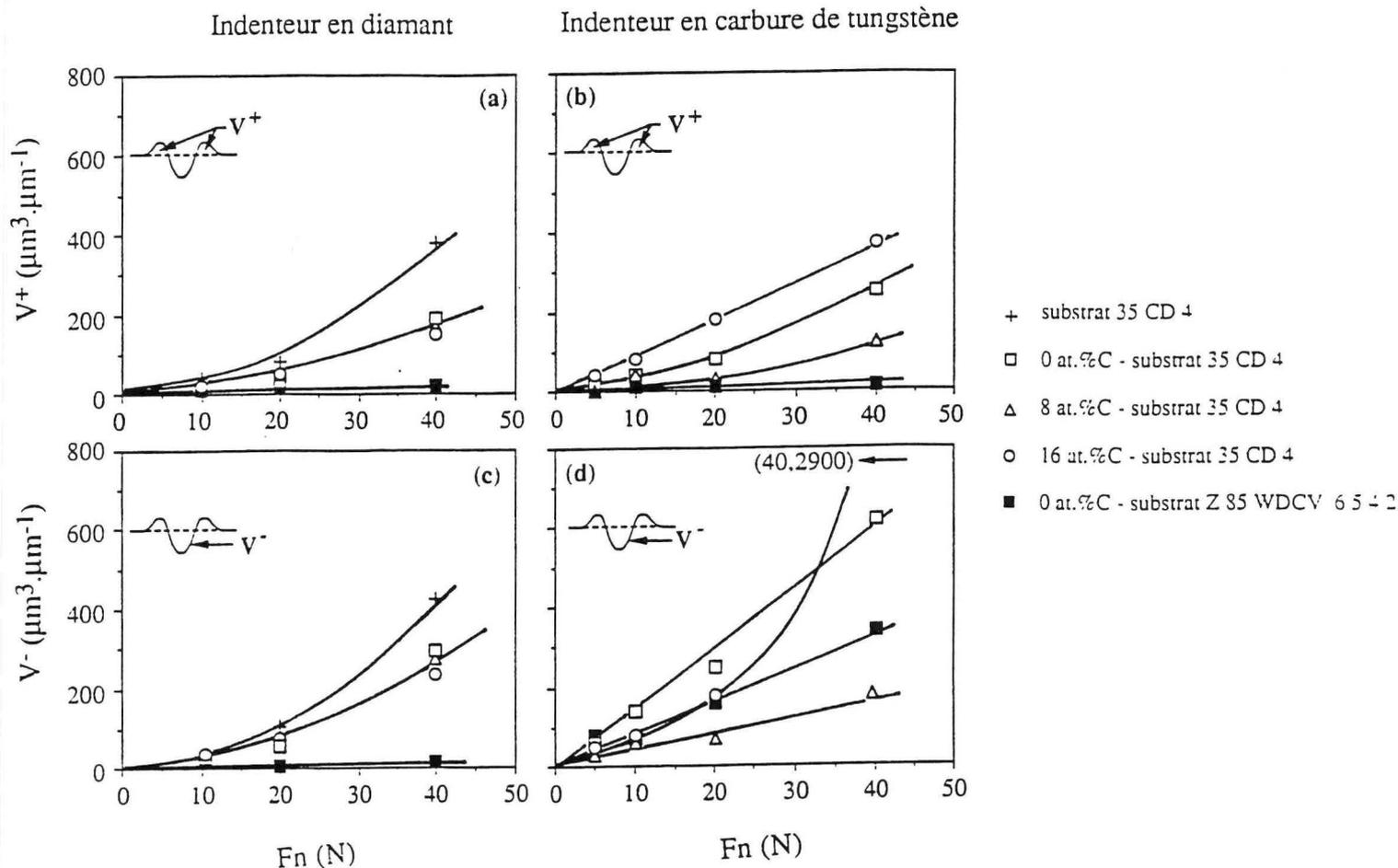


Figure III-10 : Volumes d'usure V^+ (a, b) et V^- (c, d) en multipasse sous charge constante à l'aide d'un indenteur en diamant (a, c) ou en carbure de tungstène (b, d) (d'après [84]).

Pour l'indenteur en diamant :

- l'usure est plus importante pour le substrat AC non revêtu,
- tous les revêtements déposés sur substrat AC présentent un comportement similaire : l'usure est inférieure d'environ 30% à celle du substrat AC non revêtu,
- l'usure du revêtement Fe-25Cr-20Ni réalisé sur un substrat AO est environ 5% de celle du même dépôt sur un substrat AC.

Pour l'indenteur en carbure de tungstène, les dépôts cristallisés contenant environ 8 at.%C (γ + amorphe) présentent la meilleure résistance à l'usure. Les revêtements amorphes (\sim 16 at.%C) ont une bonne résistance à l'usure lorsque la charge appliquée à l'indenteur est inférieure à 20 N. Au-delà, la dégradation du dépôt (V^-) augmente très vite avec la charge appliquée.

RECAPITULATIF

Les caractéristiques mécaniques des revêtements (Fe-25Cr-20Ni)_{100-x} C_x sont améliorées en diminuant la pression d'élaboration (0,4 Pa). Les contraintes intrinsèques sont compressives et la microdureté est supérieure d'environ 2000 MPa à celle des dépôts réalisés à plus haute pression. La présence de carbone au sein des couches ne modifie pas le signe des contraintes internes. Celles-ci peuvent être ajustées, dans un domaine limité, en appliquant une tension de polarisation négative adéquate au substrat, à l'origine de l'intensité des contraintes de compression. La microdureté des dépôts réalisés à 0,4 Pa est supérieure à 9000 - 10000 MPa dès que la concentration en carbone atteint environ 8 - 10 at.%C.

L'adhérence des revêtements, qu'ils soient obtenus à 0,4 ou 4 Pa, est excellente dès lors que la procédure de décapage adaptée à l'installation est scrupuleusement respectée : le maintien du bombardement ionique de la surface à revêtir, durant la transition décapage-dépôt, conduit à assurer une bonne adhérence sans qu'il soit nécessaire d'atteindre préalablement le vide limite de l'installation.

La résistance à l'usure abrasive (pin test) et adhésive (multipasse sous charge constante) est meilleure lorsque la couche est partiellement (8 at.%C : γ + amorphe) ou totalement (16 at.%C : γ + M₇C₃) cristallisée. Les dépôts amorphes (16 at.%C) ont un comportement anti-usure acceptable lorsqu'il s'agit d'usure abrasive ou adhésive si la charge appliquée est inférieure à environ 20 N (pression de contact d'environ 1 GPa).

Du point de vue du cahier des charges définissant les caractéristiques mécaniques nécessaires pour une éventuelle substitution au chrome dur électrolytique, deux types de revêtements semblent intéressants : il s'agit des dépôts constitués d'un mélange γ + amorphe (8 at.%C, $T_s < 500$ K) ou γ + M₇C₃ (> 12 at.%C, $T_s > 720$ K).

III-2 Résistance à la corrosion

Il existe deux types de revêtements métalliques destinés à la protection des aciers contre la corrosion. Ceux-ci sont classés à partir des valeurs relatives de potentiel électrochimique que prennent le revêtement et le substrat [94]. Le caractère oxydo-réducteur du couple dépôt / substrat peut évoluer avec le pH de la solution considérée et la concentration d'espèces complexantes. Il peut ainsi conduire à une inversion des propriétés électrochimiques des deux composants : alors qu'en milieu neutre, le potentiel électrochimique du fer (anode) est plus négatif que celui de l'étain, l'utilisation d'une solution complexante, dans les boîtes de conserve étamées, confère au fer un comportement cathodique.

Parmi les dépôts anodiques, les plus largement utilisés pour la protection des aciers de structure sont les revêtements de zinc et de magnésium. L'intérêt principal de ce type de dépôts réside dans leur aptitude à protéger le substrat même lorsque la qualité physique de la couche est imparfaite. Dans ce cas, le couple galvanique qui s'établit entre le dépôt et le substrat entraîne la dissolution du revêtement qui joue le rôle d'anode consommable ; cette protection n'est limitée dans le temps que par l'épaisseur de la couche.

La protection contre la corrosion des aciers de construction mécanique nécessite la présence d'une couche dont les caractéristiques mécaniques sont élevées, au moins égales à celles du substrat à revêtir. C'est dans ce contexte que s'inscrit la recherche des conditions de substitution aux revêtements de chrome dur électrolytique des dépôts d'acier inoxydable élaborés par pulvérisation cathodique magnétron. L'inconvénient majeur de ce type de revêtements dits "cathodiques" provient de la présence de défauts physiques au sein des couches. La corrosion, initiée par ces sites préférentiels de piqûration, est d'autant plus intense que le rapport S_c/S_a des surfaces cathodique et anodique est élevé : la détérioration des zones défectueuses est rapide et se propage par l'intermédiaire de boursouflures qui conduisent à la destruction généralisée de la couche et du substrat.

Dans le but d'évaluer les propriétés anticorrosives des revêtements d'alliage inoxydable Fe-Cr-Ni-(C), nous avons effectué différents tests dont les résultats ont pu être comparés à ceux obtenus à partir d'échantillons témoins revêtus d'une couche de chrome dur électrolytique. La première partie de cette étude concerne les observations effectuées sur des éprouvettes cylindriques après exposition prolongée en atmosphère saline naturelle, très agressive. En second lieu, nous caractériserons la résistance à la corrosion des différents dépôts à partir de tests électrochimiques élémentaires (mesures de potentiel à l'abandon) ou plus sophistiqués (mesure de résistance de polarisation, courant de corrosion par la méthode de Tafel, polarisation cyclique ...).

III-2.1 Exposition en atmosphère saline naturelle d'éprouvettes cylindriques revêtues

Bien que qualitatifs, les essais de corrosion en atmosphère saline naturelle, réalisés par le groupe PSA (station d'essais de Palavas) pendant une période de huit semaines, mettent en évidence l'aptitude des dépôts à résister à la corrosion par piqûre dans des conditions sévères d'utilisation. Deux lots d'éprouvettes ont été testées : il s'agit de tiges cylindriques revêtues soit à l'aide du DE, soit à l'aide du PI.

a - DE

les revêtements sont réalisés, à l'aide du montage tournant associé à deux magnétrons face-à-face (§ I-3.1), sur des substrats cylindriques (XC 42, diamètre 12 mm, longueur 90 mm) ayant préalablement subi une trempe superficielle par induction. L'état de surface des échantillons est superfini ($R_a < 0,25 \mu\text{m}$). Le **tableau III-2** indique l'état de dégradation des éprouvettes revêtues, après exposition marine, en fonction des conditions de dépôt.

repère	pression (Pa)	épaisseur (μm)	At.%C	structure	imprégnation	densité de piqûres (cm^{-2})
1	0,4	14	12	am.	non	0,25
2	0,4	14	6,5	γ + am.	non	0,15
3	0,4	14	11,5	am.	oui	0
4	0,4	10	9	~ am.	oui	0
5	0,4	5	10	am.	oui	0,65
6	4	18	10	am.	non	cor. généralisée
7	3	18	11,5	am.	oui	0,65
Cr	Echantillon témoin				non	~ 0,5

Tableau III-2 : Caractéristiques des dépôts réalisés à l'aide du DE et aspect des couches après exposition saline naturelle de 8 semaines.

L'examen des éprouvettes, après exposition marine prolongée (**figure III-11**, **tableau III-2**), laisse apparaître l'effet de la pression de dépôt, de l'épaisseur de la couche et de l'imprégnation sous vide d'un polymère (polytrol) sur la résistance à la corrosion du composite dépôt / substrat.

L'élévation de la pression de pulvérisation conduit à augmenter la densité de piqûres : en absence d'imprégnation, la corrosion généralisée du substrat est imputable à la morphologie

colonnaire poreuse du dépôt (§ I-2.1). La densité de piqûres des revêtements élaborés à 0,4 Pa est inférieure à celle du témoin de chrome dur électrolytique lorsque l'épaisseur du dépôt est d'environ 15 μm [95]. Dans ce cas, la corrosion est initiée par des défauts de croissance coniques (figure III-12).

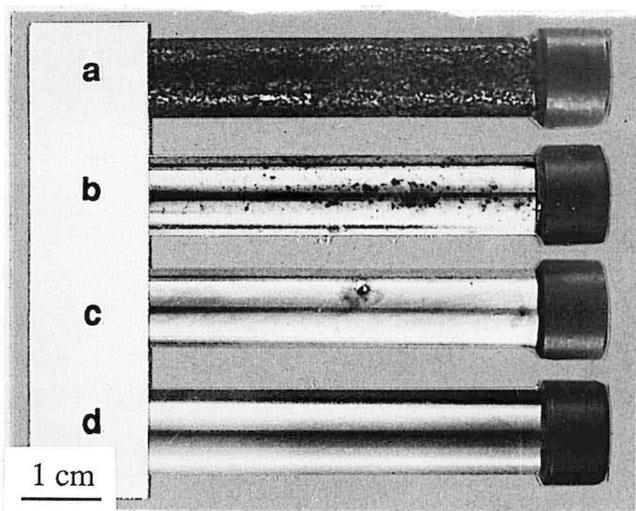


Figure III-11 : Aspect des éprouvettes après exposition prolongée en atmosphère saline naturelle :

- a : éprouvette non revêtue,
- b : témoin revêtu de chrome dur électrolytique ($e \sim 20 \mu\text{m}$),
- c : éprouvette revêtue (0,4 Pa, 13 at.%C, 14 μm),
- d : éprouvette revêtue (0,4 Pa, 13 at.%C, 14 μm), imprégnée au polytrol.

L'imprégnation sous vide de polytrol conduit à colmater les porosités ouvertes et les fissures les plus fines (contour de défaut ...) ; elle entraîne de ce fait une meilleure étanchéité des dépôts. Au-delà de 10 μm d'épaisseur, la résistance à la corrosion des revêtements élaborés à 0,4 Pa est excellente puisqu'aucune piqûre n'apparaît au terme du test d'exposition marine. Dans le cas des dépôts réalisés à 4 Pa, l'imprégnation de polytrol améliore l'étanchéité des couches mais une forte densité de piqûres ($0,65 \text{ cm}^{-2}$) est encore observée, ce qui est sans doute provoqué par la présence de défauts grossiers qui ne peuvent être colmatés par ce seul traitement. Il en va de même pour le dépôt 5 élaboré à 0,4 Pa mais dont l'épaisseur n'est pas suffisante pour permettre l'imperméabilisation de la couche par imprégnation ; ceci est probablement dû à une trop forte densité de défauts coniques inversés (§ II-2.2) qui ne peuvent pas être tous bouchés.

b - PI

Les dépôts, élaborés sur des tiges d'amortisseur (XC 42, diamètre : 20 mm, longueur : 400 mm) en suivant la procédure décrite précédemment (§ I-1.4), ont été testés en exposition marine. Les résultats du test sont reportés dans le **tableau III-3**.

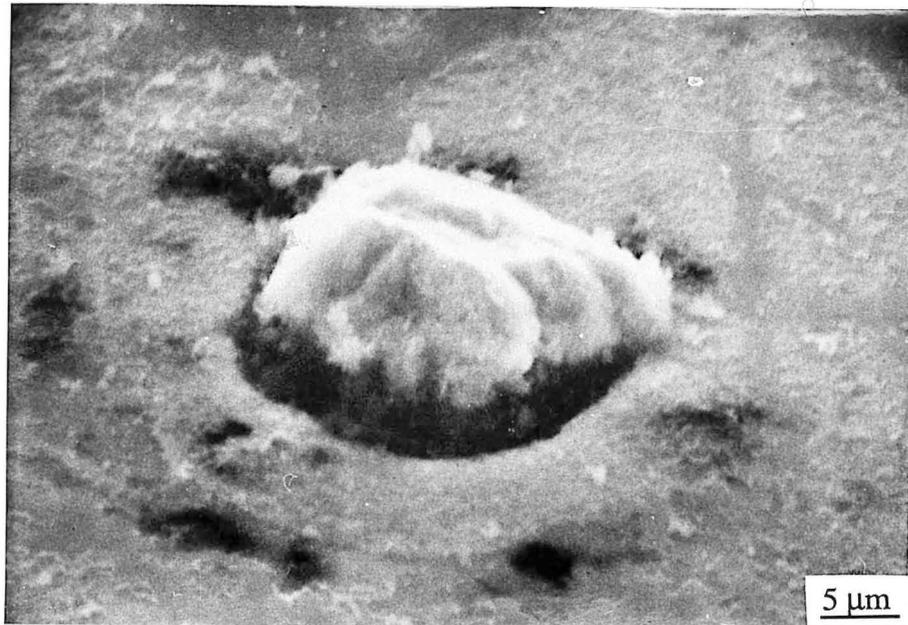


Figure III-12 : Exemple de piqûre initiée par un défaut de croissance conique

repère	nombre	pression (Pa)	At.%C	épaisseur (μm)	structure	vit. rot. (t.mn ⁻¹)	tens. polar. (V)	note
1	6	0,4	17,4	17	am.	0,5	- 40	A/A
2	1	0,6	15,2	17	am.	0,5	- 40	B/B
3	1	0,2	15,2	17	am.	0,5	- 40	A/D
4	1	0,4	14,3	17	γ + am.	0,5	- 250	C/D
5	2	0,4	17,4	8	am.	0,5	- 40	A/A
6	1	0,4	29,1	17	am.	0,5	- 40	A/C
7	1	0,4	27	17	γ + am.	0,5	- 250	B/C
8	1	0,4	17,4	17	am.	2	- 40	B/D
Cr	Dépôt électrolytique (échantillon témoin)							C/D

Tableau III-3 : Résultats du test d'exposition saline naturelle des revêtements élaborés à l'aide du PI en relation avec leurs conditions d'élaboration. Les notes correspondent à une densité de piqûre moyenne : (A : corrosion généralisée, B : $d > 2 \text{ cm}^{-2}$, C : $1 \text{ cm}^{-2} < d < 2 \text{ cm}^{-2}$, D : $d < 1 \text{ cm}^{-2}$).

Le test d'exposition prolongée en atmosphère saline naturelle montre qu'à l'exception des revêtements réalisés en polarisant davantage le substrat en cours de dépôt ($V_s = -250$ V) ou avec une vitesse de rotation supérieure (2 tours.mn^{-1}) qui présentent une dégradation similaire à celle du témoin revêtu de chrome dur, la résistance à la corrosion des tiges revêtues n'est pas satisfaisante. Ceci est imputable à une densité de défauts importante qui est liée d'une part à la vitesse instantanée de dépôt ($\sim 30 \mu\text{m.h}^{-1}$) plus élevée que pour le DE et d'autre part à une configuration géométrique de l'installation favorisant la chute de poussières sur le substrat, notamment lors du retrait du cache entre les phases de décapage ionique et de dépôt.

III-2.2 Mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques, permettant une approche quantitative de la résistance à la corrosion des dépôts, sont réalisées à l'aide du montage décrit par la **figure III-13**.

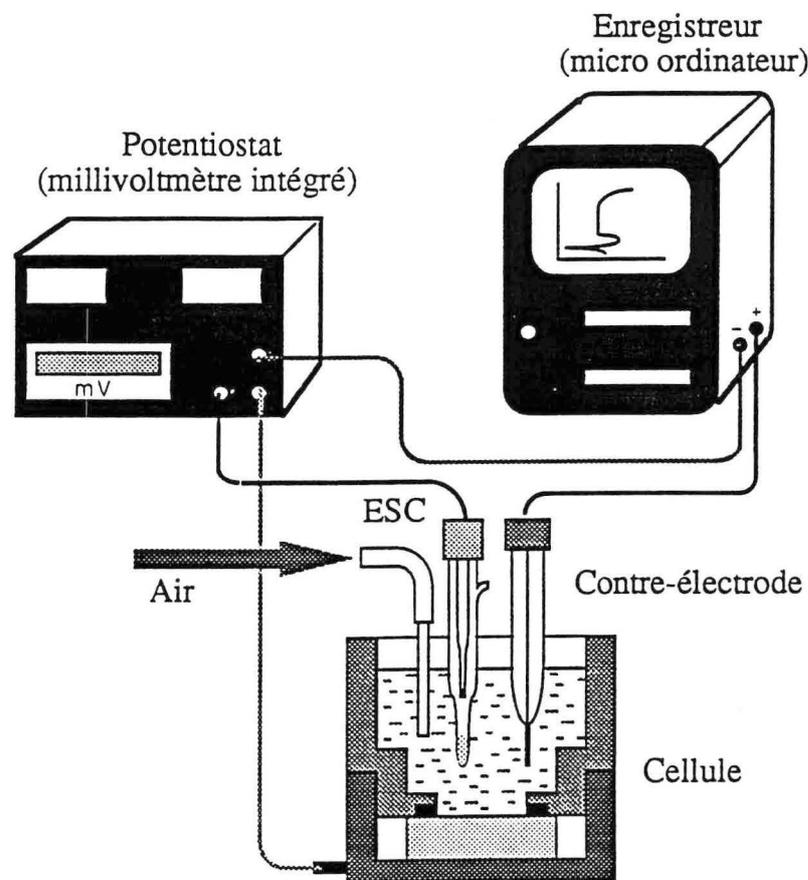


Figure III-13 : Schéma du dispositif potention-cinétique utilisé pour les mesures électrochimiques réalisées avec la collaboration de J. Steinmetz (Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Université de Nancy I).

La cellule utilisée est constituée d'un socle métallique et d'un vase en plexyglass percé contenant l'électrolyte et les différentes électrodes :

- l'échantillon. Il est posé sur le socle (contact électrique) et maintenu par l'intermédiaire d'un joint torique (étanchéité) par le vase, vissé, contenant l'électrolyte.
- l'électrode de référence. Il s'agit d'une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium (ECS : $V = 242 \text{ mV}$).
- la contre-électrode en platine.

L'électrolyte est une solution neutre ($\text{pH} = 7$) d'eau distillée contenant 3% de chlorure de sodium (30 g.l^{-1}). Il constitue un milieu extrêmement agressif pour de nombreux alliages métalliques, en particulier pour les aciers inoxydables, et favorise la corrosion localisée par piqûre qui est amplifiée lorsque la solution est aérée par barbotage d'air.

La procédure de préparation des surfaces revêtues permet d'obtenir une réactivité identique pour chaque échantillon. Elle consiste en un dégraissage en bain d'alcool sous ultrasons suivi d'un séchage à l'aide d'un coton imbibé d'éther. Une résine isolante délimite la surface de contact entre l'échantillon et l'électrolyte ; elle est inférieure à celle du joint torique, ce qui permet d'éviter la formation de piqûres supplémentaires liées à la corrosion par pile de concentration ionique différentielle.

Les méthodes utilisées pour caractériser les couches sont :

- la mesure de potentiel à l'abandon (en circuit ouvert) $E_{i=0}=f(t)$. En fait, il s'agit de la différence de potentiel entre le revêtement et l'électrode de référence qui évolue avec le temps et se stabilise au-delà de quelques minutes,
- la mesure de résistance de polarisation (R_p). Il s'agit de la pente de la courbe $I=f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion (vitesse de balayage : $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$). La valeur de cette résistance de polarisation nous renseigne sur l'activité de l'échange qui a lieu à l'interface dépôt / électrolyte,
- la mesure potentiodynamique cyclique $I=f(E)$ qui consiste à parcourir la branche anodique de la courbe intensité / potentiel (vitesse de balayage : 5 mV.s^{-1}). Cette technique permet de déterminer les courants de corrosion par la méthode de Tafel (extrapolation de courbes anodique et cathodique) ainsi que les potentiels de corrosion et de rupture (ou de piqûration) respectivement définis par la tension correspondant à une densité de courant de 0 et de $100 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Le retour nous indique l'aptitude qu'a la couche à se repasser.

La première partie de cette étude vise à déterminer les caractéristiques intrinsèques des couches déposées sur des substrats en verre, ce qui permet d'éliminer les effets dûs à un

éventuel couplage galvanique entre le dépôt et le substrat. Dans un second temps, nous étudierons la résistance à la corrosion des couples revêtement / substrat métallique (XC 10) pour différentes conditions de dépôt. Les résultats obtenus dans ces conditions sont représentatifs de la qualité physique des revêtements et concernent les couches élaborées à partir de cibles AISI 310 et AISI 316L, ces dernières étant moins onéreuses, elles présentent un intérêt quant à l'industrialisation du procédé.

a - caractéristiques intrinsèques des dépôts réalisés à basse température

Les caractéristiques intrinsèques des revêtements réalisés à basse température (< 500 K) sur des substrats en verre, à partir de cibles AISI 310 ou AISI 316L, sont proches : leur potentiel de corrosion varie entre $+ 20$ et $+ 120$ mV_{ESC} et leur potentiel de piqûration est compris entre $+ 1170$ et $+ 1290$ mV_{ESC} (**tableau III-4**). Lorsque le potentiel diminue (retour de cycle), tous les revêtements se repassivent excepté le dépôt Fe-18Cr-10Ni-2Mo (AISI 316L) qui, une fois la piqûration initiée, continue à se détériorer rapidement (**figure III-14**). Le meilleur comportement des dépôts, comparé à celui des cibles massives, est dû à leur grande homogénéité chimique. C'est particulièrement le cas des revêtements AISI 316L-(C) pour lesquels, malgré une plus faible teneur en chrome et en nickel, la bonne résistance à la corrosion est attribuée à la présence de molybdène en solution solide qui favorise la stabilité et la cinétique de formation de la couche de passivation [96, 97].

nature de la cible	At.%C	E_{cor} (mV)	I_{cor} (mA.cm ⁻²)	E_p (mV)	R_p (k Ω .cm ²)
AISI 310	0	40	0,04	1220	1400
	8	20	0,06	1170	690
	16	80	0,06	1200	890
AISI 316L	0	120	0,04	1290	1280
	8	20	0,06	1270	1180
	16	70	0,03	1280	2170
cible massive					
AISI 310		- 100	0,1	600	540
AISI 316L		- 190	0,6	230	90

Tableau III-4 : Principales caractéristiques électrochimiques intrinsèques des dépôts réalisés à l'aide du DE sur des substrats en verre. Les revêtements obtenus à basse température (< 500 K) à partir de cibles AISI 310 et AISI 316L sont comparés aux cibles massives dont ils sont issus.

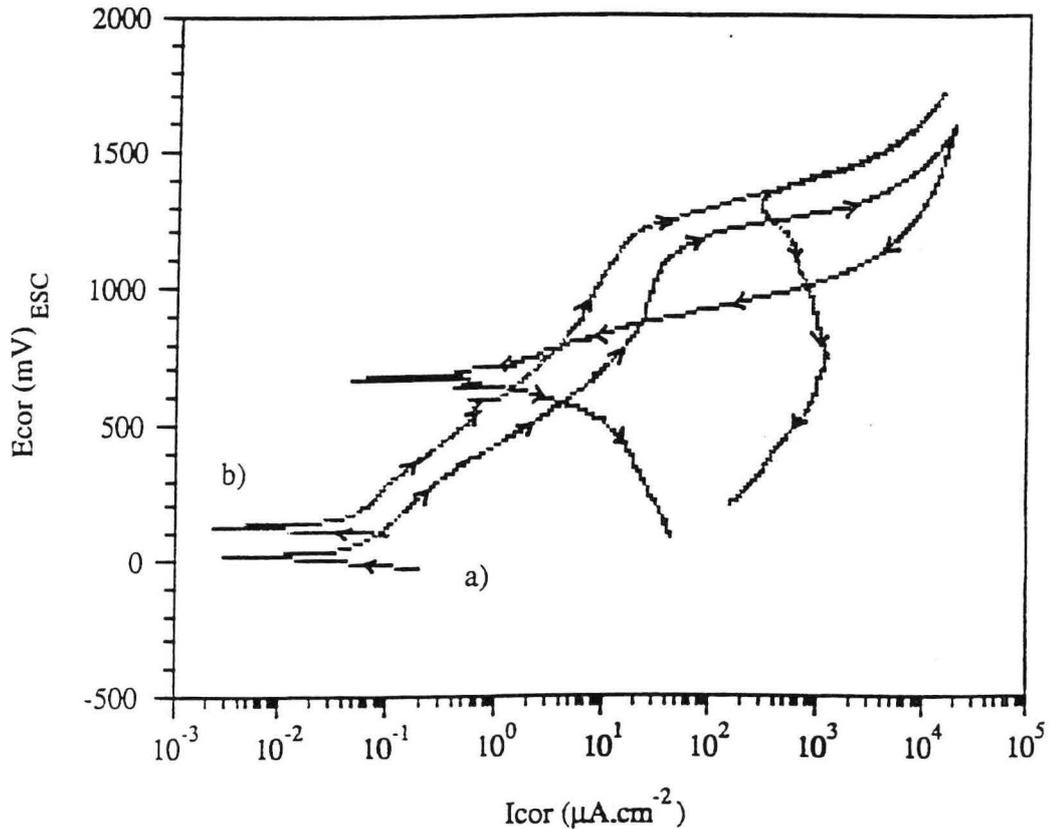


Figure III-14 : Exemple de courbes potention-cinétiques obtenues sur des substrats en verre revêtus de dépôts AISI 310 (a) et AISI 316L (b). Dans ce dernier cas, le revêtement ne se repasse pas une fois la piqûration initiée (retour de cycle).

b - influence de la température du substrat

Les mesures effectuées sur des substrats polis en XC 10 revêtus d'une couche d'environ $10\ \mu\text{m}$ d'épaisseur contenant approximativement 16 at.%C sont regroupés, pour plusieurs températures de substrat, dans le **tableau III-5**. Pour une température de substrat inférieure à 500 K, la résistance à la corrosion est moins bonne que celle du même revêtement déposé sur une plaquette de verre, ce qui provient de la présence de défauts physiques autorisant le couplage galvanique entre le revêtement et le substrat [98]. Si la température de substrat augmente au-delà de 620 K, la résistance à la corrosion diminue considérablement avec les changements structuraux correspondant à l'apparition d'austénite voire de carbures M_7C_3 . Dans tous les cas, l'austénite est appauvrie en chrome (§ II-1.2) ce qui favorise sa dissolution préférentielle. En effet, l'analyse X par dispersion d'énergie d'un revêtement composé d'un mélange $\gamma + \text{M}_7\text{C}_3$ montre que la concentration en chrome est plus élevée dans la partie en contact avec l'électrolyte, ce qui signifie que la phase dissoute est moins riche en chrome : il s'agit bien dans ce cas de l'austénite.

nature de la cible	structure du dépôt	Ts (K)	E _{cor} (mV)	I _{cor} (mA.cm ⁻²)	E _p (mV)	R _p (kΩ.cm ²)
AISI 310	am.	< 500	- 380	2	1180	5
	γ + am.	620	- 270	1	1240	10
	γ + M ₇ C ₃	770	- 380	7	- 220	2
AISI 316L	am.	< 500	- 280	1,5	1180	20
	γ + am.	620	- 460	12	- 350	5
	γ + M ₇ C ₃	770	- 540	35	+ 490	2

Tableau III-5 : Evolution des caractéristiques électrochimiques des dépôts contenant environ 16 at.%C en fonction de la température du substrat. Les revêtements d'une épaisseur de 10 μm sont déposés sur un substrat poli spéculaire (Ra ~ 0,04 μm). La température de substrat plus élevée provoque la précipitation d'austénite appauvrie en chrome et en carbone qui résiste moins bien à la corrosion.

c - influence de la vitesse de dépôt

La diminution de la vitesse de dépôt entraîne une amélioration sensible de la qualité physique des revêtements Fe-25Cr-20Ni, d'environ 10 μm d'épaisseur, réalisés à l'aide du PI sur des substrats en XC 10 polis au papier abrasif (Ra ~ 0,1 μm) (tableau III-6). Ceci provient sans doute d'une meilleure reconstruction de la couche en formation, associée à une plus grande diffusivité des espèces adsorbées, lorsque le flux de vapeur métallique incident est plus faible.

I _c (A)	vit. dépôt (μm.h ⁻¹)	E _{cor} (mV)	I _{cor} (μA.cm ⁻²)	E _p (mV)	R _p (kΩ.cm ²)
15	28	-380 ... -300	1 ... 4	1080 ... 1200	5 ... 20
10	18	-350 ... -290	0,8 ... 2	1080 ... 1210	10 ... 25
5	8,5	-350 ... -280	0,7 ... 2	1200 ... 1210	10 ... 30

Tableau III-6 : Influence de la vitesse de dépôt sur le comportement anticorrosif des revêtements Fe-25Cr-20Ni déposés à l'aide du PI sur des substrats polis au papier abrasif (Ra ~ 0,1 μm). Lorsque la vitesse de dépôt est plus faible, la résistance à la corrosion est accrue, ce qui est sans doute lié à une meilleure reconstruction de la couche en formation.

d - influence de la rugosité du substrat et de l'épaisseur de la couche

Pour les revêtements Fe-25Cr-20Ni, déposés à l'aide du DE sur des substrats en acier XC 10 de différentes rugosités, on note une résistance à la corrosion accrue pour une rugosité du substrat décroissante (**tableau III-7**). Sur un substrat poli, un dépôt d'une épaisseur de 14 μm , réalisé en atmosphère neutre d'argon, présente une résistance à la corrosion comparable à celle de l'acier inoxydable massif (cible AISI 310).

Ra (μm)	épaisseur (μm)	E_{cor} (mV)	I_{cor} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	E_p (mV)	R_p ($\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$)
0,04	10	- 270	2	1020	10
0,04	14	- 250	0,4	1170	300
0,1	14	- 250	0,9	1120	60
0,3	14	- 340	5	1090	10

Tableau III-7 : Influence de la rugosité du substrat et de l'épaisseur du dépôt (Fe-25Cr-20Ni) sur la tenue en corrosion du couple revêtement-substrat. Pour une rugosité inférieure à $R_a = 0,1 \mu\text{m}$ et une épaisseur supérieure à 14 μm , le comportement du composite est comparable à celui de la cible massive (tableau III-4).

RECAPITULATIF

Les essais de corrosion par exposition prolongée en atmosphère saline naturelle, de revêtements AISI 310-C déposés sur des substrats métalliques à l'aide du DE ($R_a < 0,25 \mu\text{m}$) et du PI ($R_a < 0,63 \mu\text{m}$), autorisent une comparaison entre les dépôts d'alliage inoxydable et les revêtements de chrome dur électrolytique. Les revêtements réalisés à partir du DE présentent une résistance à la corrosion supérieure à celle du témoin revêtu de chrome dur dès lors que la pression de pulvérisation est basse (0,4 Pa) et que l'épaisseur de la couche est d'environ 14 μm . Si un traitement d'imprégnation sous vide par un polymère tensio-actif (polytrol) est effectué consécutivement à la phase de dépôt, l'étanchéité des revêtements est parfaite : aucune piqûre n'apparaît après exposition prolongée en atmosphère saline naturelle.

Les couches obtenues à l'aide du PI présentent une moins bonne résistance à la corrosion liée à la présence d'une forte densité de défauts de croissance qui favorise le couplage galvanique du dépôt et du substrat. Le caractère anticorrosif des couches sera accru en limitant la densité de défauts, c'est à dire en augmentant la diffusivité des espèces adsorbées, soit en diminuant la vitesse de dépôt, soit en augmentant l'efficacité du bombardement ionique de la couche en formation, et en améliorant l'état de surface des pièces à revêtir.

Les mesures électrochimiques, réalisées sur des plaquettes de verre revêtues, indiquent que les propriétés intrinsèques des couches d'alliage inoxydable sont très supérieures à celles des cibles massives, ce qui est imputable à une plus grande homogénéité chimique des dépôts. La résistance intrinsèque à la corrosion des revêtements est peu sensible à leur composition mais elle est fortement liée à leur structure dès lors que l'élévation de la température du substrat autorise la formation d'austénite appauvrie en chrome et en carbone. Les meilleurs résultats sont obtenus pour les conditions de dépôt favorisant une densité de défauts de croissance minimale : pour assurer la protection la plus efficace du substrat, sa rugosité doit être la plus faible possible ($R_a < 0,1 \mu\text{m}$) et l'épaisseur de la couche suffisante (au moins 14 μm).

III-3 Conclusion

Les dépôts présentent les meilleures propriétés lorsqu'ils sont réalisés à basse pression (0,4 Pa). Du point de vue mécanique, les contraintes sont compressives, notamment lorsque le substrat est polarisé négativement, et la dureté est supérieure d'environ 2000 MPa à celle des revêtements obtenus à plus haute pression. En ce qui concerne la résistance à la corrosion du composite dépôt-substrat, la pression d'élaboration de 0,4 Pa conduit à une augmentation de la densité des couches, et donc à une diminution significative de leur porosité, ce qui entraîne une meilleure protection du substrat.

Les revêtements, adhérents si la procédure initiale de décapage ionique du substrat est scrupuleusement respectée, offrent une résistance à l'usure comparable à celle d'un acier à outil dès lors qu'ils contiennent au moins 8 at.%C. Les dépôts les plus durs (> 15000 MPa), élaborés à haute température (γ + amorphe, γ + M_7C_3), présentent une très bonne tenue en usure mais leur résistance à la corrosion intrinsèque est limitée par la présence d'une austénite désaturée en chrome, voire en molybdène (cas de l'acier AISI 316L).

La résistance à la corrosion du composite revêtement-substrat est aussi liée à l'état de surface du substrat ainsi qu'à l'épaisseur de la couche. De ce fait, l'un des meilleurs compromis, entre les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion, est obtenu dans le cas d'un revêtement contenant environ 8 at.%C (γ + amorphe), réalisé à 0,4 Pa sur un substrat superfini ($R_a < 0,1 \mu\text{m}$) avec une épaisseur d'au moins 14 μm . Pour atteindre une parfaite protection anticorrosive du substrat, un traitement ultérieur d'imprégnation sous vide d'un polymère tensio-actif (par exemple du "polytrol") pourra être envisagé, après confirmation de l'efficacité de ce traitement suite à un faible taux d'usure du revêtement.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La protection contre la corrosion des aciers de construction mécanique nécessite d'améliorer leurs propriétés de surface. Une méthode efficace consiste à revêtir les pièces d'une couche dure et inoxydable. Ce rôle protecteur est communément assuré par les dépôts de chrome dur électrolytique qui répondent bien aux exigences industrielles. Cependant, cette technique, particulièrement polluante, nécessite l'implantation d'un complexe, extrêmement coûteux, de traitement de l'électrolyte usagé. Aussi, des solutions de substitution peu onéreuses, plus écologiques et aussi performantes sont vivement souhaitées. Parmi les différents substituts possibles, les dépôts par pulvérisation cathodique d'alliages inoxydables ont été envisagés. Une étude préalable sur la faisabilité de revêtements Fe-Cr-Ni-(C) [1, 2] a montré la grande richesse de ce système.

En vue d'une industrialisation du procédé, nous nous sommes attachés à déterminer les paramètres de dépôt qui conditionnent la reproductibilité des traitements, tant du point de vue de la cinétique de croissance que de la composition des couches (dopage) qui doivent, naturellement, parfaitement adhérer à leur substrat.

Nous avons pu montrer que la cinétique de croissance des couches est proportionnelle à l'intensité-cible et inversement proportionnelle au carré de la distance cible-substrat. Toutefois, une diminution sensible de la vitesse de dépôt est provoquée par l'érosion hétérogène de la cible. Un étalonnage de la vitesse de dépôt, en fonction du taux d'usure de l'émetteur, doit alors être effectué pour garantir la reproductibilité des traitements. L'homogénéité de l'épaisseur des couches, quant à elle, est améliorée lorsque la distance cible-substrat augmente, au détriment de la vitesse de dépôt. De plus, le caractère directionnel du procédé conduit à adapter la taille de l'émetteur à celle du substrat à revêtir.

La maîtrise des conditions d'enrichissement des couches nécessite une bonne compréhension des mécanismes de la pulvérisation réactive. Pour cela, nous avons étendu cette étude aux systèmes Fe-Cr-Ni-N et Fe-Cr-Ni-O. Différentes techniques d'analyse des dépôts et de la phase gazeuse nous ont permis de préciser ces mécanismes. Dans tous les cas, la réaction de dissociation du gaz réactif a lieu préférentiellement au voisinage immédiat de l'émetteur, là où le plasma est le plus dense. Les espèces réactives dissociées sont ensuite pulvérisées avec la vapeur métallique et viennent recouvrir le substrat. Dans le cas du carbone, issu de la dissociation du méthane, la quasi-totalité des atomes est transférée de la cible au substrat. Les mécanismes relatifs au transfert de l'azote sont plus complexes du fait de la propension des

atomes à se recombinaient sous une forme moléculaire non réactive : dans le cas du DE, environ la moitié des espèces en provenance de la cible contribuent à l'enrichissement de la couche ; cette fraction est vraisemblablement plus importante dans le cas du PI. De surcroît, la fraction volumique d'azote intervient comme un paramètre de traitement supplémentaire à contrôler, ce qui n'est pas le cas en atmosphère argon-méthane. Dans ces deux cas, l'absence d'empoisonnement de la cible permet de synthétiser des couches en conservant une vitesse de dépôt élevée. La pulvérisation en atmosphère argon-oxygène entraîne la contamination de la cible, au-delà d'un débit critique d'oxygène, qui conduit à la formation d'une couche d'oxyde dans les zones de plus faible érosion et se traduit par une chute brutale de la vitesse de pulvérisation. Dans ce cas particulier, il semble qu'une fraction non négligeable d'espèces réactives soit introduite dans la couche par entraînement de la vapeur métallique au cours d'une interaction associative en phase gazeuse.

Il ressort de cette étude que la reproductibilité des traitements est assurée par le contrôle du débit de gaz réactif et de l'intensité-cible qui sont les deux paramètres importants. Ces résultats expérimentaux sont confirmés par les essais réalisés à l'aide du PI, pour lequel les problèmes d'adhérence et d'enrichissement des couches en métalloïde ont pu être résolus.

Les dépôts, obtenus par pulvérisation d'une cible en alliage inoxydable austénitique, contiennent une fraction de phases métastables (ferrite α et phases σ) qui croît avec l'énergie moyenne des espèces incidentes. L'enrichissement des couches en métalloïde conduit à affiner leur microstructure jusqu'à l'amorphisation, pour le carbone (> 10 at.%) et l'azote (> 25 at.%). L'oxydation de la cible, en atmosphère argon-oxygène, favorise la formation d'un dépôt biphasé M_3O_4 + amorphe. Les phases d'équilibre de haute température (carbure $M_{23}C_6$ ou M_7C_3 , nitrure CrN) qui peuvent être synthétisées "in situ" ou par cristallisation ultérieure de l'amorphe présentent des microstructures différentes : par exemple, pour un revêtement contenant 20 at.%C, la couche est formée d'un mélange biphasé de grains équiaxes juxtaposés γ + M_7C_3 ("in situ") ou d'une dispersion homogène de fines cristallites d'austénite englobées dans une matrice constituée de grains plus grossiers de carbure M_7C_3 .

Il existe une relation entre la structure et la morphologie des dépôts qui se manifeste principalement lorsque la pression de dépôt est élevée (4 Pa) : le caractère colonnaire des revêtements, qui provient d'une croissance cristalline orientée, peut être atténué en polarisant négativement le substrat et être éliminé par l'amorphisation de la couche en pulvérisation réactive. A basse pression (0,4 Pa) les revêtements, qu'ils soient cristallisés ou amorphes et réalisés avec ou sans polarisation du substrat, présentent toujours un faciès de rupture compact qui laisse présager un meilleur comportement mécanique et une meilleure résistance à la corrosion. En effet, l'état de contrainte interne des couches dépend des conditions de dépôt, notamment de la pression de pulvérisation : à haute pression (4 Pa), les contraintes intrinsèques

d'extension sont à l'origine d'une certaine porosité et d'un réseau de fissures assez dense. A basse pression (0,4 Pa), les contraintes compressives sont essentiellement dues à la polarisation négative des substrats.

La microdureté des revêtements est très supérieure à celle des cibles massives et croît continûment avec la teneur en carbone : aucune discontinuité n'est observée lors de la transition cristallin-amorphe. Les dépôts réalisés à basse pression sont plus durs d'environ 2000 MPa que leurs homologues obtenus à plus haute pression, ce qui provient d'une densité plus importante à 0,4 Pa. Les essais d'usure abrasive ou adhésive, montrent que les revêtements les plus résistants sont les dépôts partiellement (8 at.%C : γ + amorphe) ou totalement (16 at.%C : γ + M_7C_3) cristallisés, les couches amorphes (16 at.%C) présentant aussi un bon comportement dès lors que la pression de contact est inférieure à environ 1 GPa ($F_n < 20$ N).

La résistance à la corrosion intrinsèque des couches (AISI 310 et AISI 316L) est sensiblement identique lorsque les revêtements sont élaborés à basse pression et basse température (< 500 K). Celle-ci devient catastrophique, dans le cas des couches obtenues à température plus élevée, dès l'apparition d'austénite appauvrie en chrome. Les caractéristiques du composite revêtement-substrat tendent vers les propriétés intrinsèques du dépôt lorsque la densité de défauts, à l'origine d'un couplage galvanique, diminue. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une épaisseur de couche supérieure à 14 μm (disparition des défauts coniques inversés) sur un substrat de rugosité $R_a < 0,1$ μm . Une vitesse de dépôt décroissante et un bombardement ionique dense et faiblement énergétique sont aussi deux facteurs permettant d'accroître la résistance à la corrosion des échantillons revêtus. A partir de ces différentes remarques, l'optimisation de la qualité physique des revêtements élaborés en condition industrielle doit encore faire l'objet d'essais supplémentaires, notamment en ce qui concerne le maintien du plasma primaire durant la phase de dépôt. Toutefois, dans le cas des dépôts à caractère cathodique, plus nobles que le substrat, l'objectif "zéro piqûre" ne peut être atteint sans traitement d'imprégnation ultérieur. Il est néanmoins nécessaire de s'assurer de l'efficacité de ce traitement après un certain taux d'usure des pièces revêtues.

Cette étude montre clairement la possibilité de réaliser des couches, possédant de bonnes propriétés d'emploi, en conditions industrielles. Les conditions de dépôt doivent encore être optimisées mais laissent entrevoir un développement du procédé, à plus grande échelle, dans un avenir proche. Le prototype développé avec l'aide du laboratoire ne constitue qu'une étape dans cette voie. En effet, la construction d'un dispositif pour le traitement de pièces de grande série pose encore de nombreux problèmes technologiques et de maintenance. Toutefois, le PI constitue déjà un outil intéressant pour le revêtement de pièces à forte valeur ajoutée (travail à façon), par exemple pour le revêtement de substrats en acier inoxydable pour lesquels les caractéristiques mécaniques sont considérablement accrues et les problèmes de couplage

galvanique limités. Les dépôts enrichis en azote ou en oxygène peuvent aussi avoir un potentiel d'application important. Aussi, il est nécessaire de parfaire nos connaissances de ces deux systèmes et, notamment de bien comprendre les mécanismes de transfert de l'oxygène dans le cas des plasmas réactifs argon-oxygène.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Malavasi, "Elaboration et caractérisation de revêtements Fe-Cr-Ni-(C) réalisés par pulvérisation cathodique sur des aciers de construction mécanique", Diplôme de Thèse I.N.P.L., Nancy (1987).
- [2] S. Malavasi, "Mise en oeuvre d'un procédé de pulvérisation cathodique magnétron pour l'élaboration de revêtements durs et inoxydables Fe-Cr-Ni-(C)", Diplôme d'Ingénieur C.N.A.M., Nancy (1988).
- [3] A. Bourjot, M. Foos et C. Frantz, Proc 1st Int. Conf. on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen (RFA) (1988)
- [4] A. Bourjot, M. Foos et C. Frantz, "Basic properties of sputtered 310 stainless steel-nitrogen coatings", Proc. 8th Int. Conf. on Thin Films, San Diego (USA) (1990), accepté pour publication dans Surf. Coat. Technol.
- [5] A. Saker, C. Leroy, H. Michel et C. Frantz, "Properties of sputtered stainless steel-nitrogen coatings and structural analogy with low temperature plasma nitrided layers of austenitic steels", Proc. 2nd Int. Conf. on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen (RFA) (1990), Accepté pour publication dans Mat. Sci. Engineering A
- [6] G. Carter et J.S. Colligon, "Ion bombardment of solids", Ed. Heinemann Educated Books Ltd. (1968)
- [7] B. Chapman, "Glow discharge processes", Ed. A. Wiley Intersciences (1980)
- [8] R.F. Bunshah, "Deposition technologies for films and coatings", Ed. Noyes publication (1982)
- [9] A. M. Pointu, "Physique des décharges", Ecole d'été : Réactivité dans les plasmas, Aussois, (1983)
- [10] K. Oka et R.P. Howson, "The control of the plasma in a D.C. planar magnetron", Proc. 6th Int. Conf. IPAT, Brighton (GB) (1987), 158-163
- [11] A.G. Spencer, K. Oka, R.P. Howson et R.W. Lewin, "Activation of reactive sputtering by a plasma beam from an unbalanced magnetron", Vacuum, 38 (8-10) (1988), 857-859
- [12] R. Gros, "Essais d'adhérence par rayure appliqués aux revêtements de nitrure de titane déposés par P.V.D. sur aciers rapides en relation avec la préparation initiale des substrats", Diplôme de Thèse I.N.P.L., Nancy 1986
- [13] S.M. Rossnagel, "Deposition and redeposition in magnetrons", J. Vac. Sci. Technol., A6 (6) (1988), 3049-3054
- [14] M. Gurvitch, "Target erosion and deposition rates in planar magnetron sputtering", J. Vac. Sci. Technol., A2 (4) (1984), 1550-1551
- [15] J.J. Bessot, "Dépôts par pulvérisation cathodique", Tech. de l'Ing., M 1657, 1-24
- [16] S. Swann, "Film thickness distribution in magnetron sputtering", Vacuum, 38 (8-10) (1988), 791-794
- [17] S. Swann, "Spatial distribution of sputtered atoms from magnetron source", J. Vac. Sci. Technol., A5 (4) (1987), 1750-1754
- [18] K.S. Fancey, P.A. Robinson, A. Leyland, A.S. James et A. Matthews, "A coating thickness uniformity model for PVD systems - Further validity tests", *ibid* [5]
- [19] L. Holland, "Vacuum deposition of thin films", Ed. Chapman et Hall 1969
- [20] S.M. Rossnagel, "Magnetron plasma diagnostics and processing implications", J. Vac. Sci. Technol., A6 (3) (1988), 1821-1826
- [21] J. Affinito et R. R. Parsons, "Mechanisms of voltage controlled, reactive, planar magnetron sputtering of Al in Ar/N₂ and Ar/O₂ atmospheres", J. Vac. Sci. Technol., A2 (3) (1984), 1275-1284
- [22] W.D. Westwood, "Reactive sputtering", Physics of Thin Films, 14 (1989), 1-79

- [23] T. Shinoki et A. Itoh, "Mechanisms of rf sputtering", J. Appl. Phys., 46 (8) (1975), 3381-3384
- [24] C.R. Aita et M.E. Marhic, "Argon-oxygen interaction in rf sputtering glow discharge", J. Appl. Phys., 52 (11) (1981), 6584-6587
- [25] T. Czerwiec, A. Billard, H. Michel et C. Frantz, "Plasma diagnostic in relation with the structure of 310 stainless steel-m coatings ($m = O, C, N$) obtained by reactive magnetron sputtering", Proc. 8th Int. Conf. IPAT, Bruxelles (Belgique) (1991), à paraître
- [26] T. Serikawa et A. Okamoto, "Effect of N_2 -Ar mixing on the reactive sputtering characteristics of silicon", Thin Solid Films, 101 (1983), 1-6
- [27] S. Schiller, U. Heisig, G. Beister, K. Steinfelder, J. Strümpfel, C. Korndörfer et W. Sieber, "Deposition of hard wear-resistant coatings by reactive D.C. plasmatron sputtering", Thin Solid Films, 118 (1984), p. 255-270
- [28] S. Maniv et W.D. Westwood, "Oxidation of an aluminum magnetron sputtering target in Ar/O₂ mixtures", J. Appl. Phys., 51 (1) (1980), 718-725
- [29] J. Heller, "Reactive sputtering of metals in oxidizing atmospheres", Thin Solid Films, 17 (1973), 163-176
- [30] D.M. Gruen, A.R. Krauss et M.J. Pellin, "Effect of monolayer coverages on substrate sputtering yields", Rad. Effects, 89 (1985), 113-127
- [31] A. Saker, communication personnelle
- [32] S. Schiller, U. Heisig, C. Korndörfer, J. Strümpfel et P. Frach, "The effect of target-substrate coupling on reactive direct current magnetron sputtering", Surf. Coat. Technol., 39/40 (1989), 549-564
- [33] F. Jones, "High-rate sputter deposition of zirconium dioxide", J. Vac. Sci. Technol., A6 (6) (1988), 3088-3097
- [34] H.K. Hu, P.T. Murray, Y. Fukada et J.W. Rabalais, "Absolute cross sections for beam-surface reactions : N_2^+ on Ti from 0.25 to 3.0 keV kinetic energy", J. Chem. Phys., 74 (4) (1981), 2247-2255
- [35] J. Musil, S. Kadlec, J. Vysocil et V. Poulek, "Reactive deposition of hard coatings", Surf. Coat. Technol., 39/40 (1989), 301-314
- [36] S. Berg, M. Moradi, C. Nender et H. O. Blom, "The use of process modelling for optimum design of reactive sputtering processes", Surf. Coat. Technol., 39/40 (1989), 465-474
- [37] T. Larsson, "A model for reactive sputtering with magnetrons", Vacuum, 39 (10) (1989), 949-954
- [38] D.N. Popov, T.K. Kotlarova et T.D. Uzunov, "Oxygen incorporation in Al thin films during deposition by dc magnetron sputtering", Vacuum, 38 (11) (1988), 1015-1017
- [39] P. Jacquot, "Contribution à l'étude de la synthèse de composés titane-azote par voie physique en phase vapeur réactive au moyen d'un procédé de pulvérisation cathodique à haute température. Caractérisation métallurgique et mécanique des dépôts réalisés", Thèse I.N.P.L., Nancy 1985
- [40] C.R. Aita, " AuO^+ and AuO_2^+ gaseous ions formed during the sputter deposition of Au films in Ar-O₂ discharges", J. Appl. Phys., 61 (11) (1987), 5182-5184
- [41] A.J. Stirling et W.D. Westwood, "Reactive sputtering of nickel, iron and nickel ferrite", Thin Solid Films, 8 (1971), 199-205
- [42] A.E. De Vries, "Sputtering of molecules and clusters", Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B27 (1987), 173-180
- [43] H.M. Urbassek, "Sputtering of molecules", Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B18 (1987), 587-595
- [44] S. Malavasi, A. Oueldennaoua, M. Foos et C. Frantz, "Couches minces nanocristallines d'alliages inoxydables Fe-Cr-Ni et Fe-Cr-Ni-C obtenues par pulvérisation cathodique", Mem. Et. Sci. Rev. Mét., 11 (1986), 553-560
- [45] S.D. Dahlgren, "Equilibrium phase in 304L stainless steel obtained by sputter deposition", Met. Trans., 1 (1970), 3095-3099
- [46] T.W. Barbee, B.E. Jacobson et D.L. Keith, "Microstructure of amorphous 304 stainless steel-carbon alloys synthesized by magnetron sputter deposition", Thin Solid Films, 63 (1979), 143-150

- [47] A. Billard, M. Foos, C. Frantz et M. Gantois, "Corrosion resistant and hard 310 stainless steel-carbon coatings prepared by reactive dc magnetron sputtering", Proc. 8th Int. Conf. on Thin Films, San Diego (USA), (1990), Accepté pour publication dans Surface and Coatings Technology.
- [48] H.J. Lee, "Texture and morphology of sputtered Cr thin films", J. Appl. Phys. , 57 (1) (1985), 4037-4039
- [49] H. Holleck et H. Schulz, "Advanced layer material constitution", Thin Solid Films, 150 (1987), 11-17
- [50] G. Mah, P.S. McLeod et D.G. Williams, "Characterization of silver coatings deposited from a hollow cathode source", J. Vac. Sci. Technol., 11 (4) (1974), 663-665
- [51] T.F. Kelly et J.B. Vander Sande, "Production of alternative phases during liquid-to-solid nucleation in small droplets", Chemistry and Physics of Rapidly Solidified Materials, Ed. B.J. Berkowitz et R.O. Scattergood (1982), 35-
- [52] R.E. Cech, "Evidence for solidification of a metastable phase in Fe-Ni alloys", J. of Met., (1956), 585-589
- [53] K. Sumiyama et Y. Nakamura, "Metastable bcc phase in sputtered Fe-Mn alloy films", Trans. J.I.M., 23 (10) (1982), 595-598
- [54] L. Grabaek, E. Johnson et J.V. Wood, "Phase distributions in rapidly solidified stainless steels", Met.Trans. A, 20 A (1989), 2259-2266
- [55] V.N. Koinkar, S.M. Chaudhari, S.M. Kanektar et S.B. Ogale, "Deposition of stainless steel films using pulsed laser evaporation", Thin Solid Films, 171 (1989), 335-342
- [56] C. Hayzelden, J.J. Rayment et B. Cantor, "Rapid solidification microstructures in austenitic Fe-Ni alloys", Acta Met. , 31 (3) (1983), 379-386
- [57] D. Turnbull, "Metastable structures in metallurgy", Met. Trans. A, 12 A (1981), 695-708
- [58] K.N. Hishimara, M. Maeda et P.H. Shingu, "the nucleation of metastable phases from undercooled liquids", Acta Met. , 33 (12) (1985), 2113-2117
- [59] M. Foos, C. Frantz et G. Le Caer, "Composition chimique des phases - ferrite métastable et austénite - rencontrées dans plusieurs dépôts finement cristallisés Fe-Cr-Ni et Fe-Ni préparés par pulvérisation cathodique triode", Scripta Met., 21 (1987), 325-330
- [60] M.T. Leger, "La phase σ dans les aciers réfractaires", Ed. Techniques des industries de la fonderie (1969)
- [61] K.H. Kuo, C. Dong, D.S. Zhou, Y.X. Guo, Z.K. Hei et D.X. Li, "A Friauf-Laves (Frank-Kasper) phase related quasicrystal in a rapidly solidified Mn_3Ni_2Si alloys", Scripta Met. , 20 (1986), 1695-1698
- [62] K. Nishino et N. Kagawa, "Structural diagram of austenitic 25%Cr-20%Ni-Fe-C type alloys", Tetsu to Hagane, 58 (1972), 107-115
- [63] J.M. Fiorani, Communication personnelle
- [64] A.K. Jhingan, "Effect of nitrogen on the crystal texture and microstructure of sputtered Ni-Fe films", J. Appl. Phys., 51 (1) (1985), 3391-3393
- [65] J.A. Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings", J. Vac. Sci. Technol., 11 (4) (1974), 666-670
- [66] J.A. Thornton, "High rate thick film growth", Ann. Rev. Mater. Sci., 7 (1977), 239-260
- [67] B.A. Moshvan et A.V. Demshishin, Fiz. Met. Metalloved., 28 (1969), 653-660
- [68] R. Messier, A.P. Giri et R.A. Roy, "Revised structure zone model for thin film physical structure", J. Vac. Sci. Technol., A2 (2) (1984), 500-503
- [69] S. Craig et G.L. Hardling, "Effects of argon pressure and substrate temperature on the structure and properties of sputtered copper films", J. Vac. Sci. Technol., 19 (2) (1981), 205-215
- [70] R.D. Bland, G.J. Kominiak et D.M. Mattox, "Effect of ion bombardment during deposition on thick metal and ceramic deposits", J. Vac. Sci. Technol., 11 (4) (1974), 671-674
- [71] R. Messier, "Toward quantification of thin film morphology", J. Vac. Sci. Technol., A4 (3) (1986), 490-495

- [72] S. Craig et G.L. Harding, "Effects of argon pressure on the structure and properties of dc planar-magnetron-sputtered metal and semiconductor films with implications for solar energy applications", *J. Vac. Sci. Technol.*, 21 (3) (1982), 833-837
- [73] J. Hochman, "Données numériques sur les aciers inoxydables", *Tech. Ing.*, M323, 1-18
- [74] M. Nivoit, communication personnelle
- [75] H.F. Winters et E. Kay, "Gas incorporation into sputtered films", *J. Appl. Phys.*, 38 (10) (1967), 3928-3934
- [76] E. Kay, F. Parmiggiani et W. Parrish, "Microstructure of sputtered metal films grown in high- and low-pressure discharges", *J. Vac. Sci. Technol.*, A6 (6) (1988), 3074-3081
- [77] H. Fujiwara, "Columnar and textural structures in obliquely deposited iron films", *Thin Solid Films*, 163 (1988), 379-382
- [78] H. Fujiwara, K. Hara, M. Kamiya, T. Hashimoto et K. Okamoto, "Columnar growth in evaporated iron films", *J. Mag. Mater.*, 35 (1983), 296-298
- [79] T. Spalvins, "Characterization of defect growth structures in ion-plated films by scanning electron microscopy", *Thin Solid Films*, 64 (1979), 143-148
- [80] T. Spalvins et W.A. Brainard, "Nodular growth in thick-sputtered metallic coatings", *J. Vac. Sci. Technol.*, 11 (6) (1974), 1186-1192
- [81] J.S. Maa, J.I. Lee et T.E. Hutchinson, "Direct observations of the growth of sputtered silver and gold films on (111) silicon substrates", *J. Vac. Sci. Technol.*, 11 (1) (1974), 136-139
- [82] D.M. Sherman, J.S. Maa et T.E. Hutchinson, "Observations of sputtered thin film growth", *J. Vac. Sci. Technol.*, 10 (1) (1973), 155-159
- [83] D. Duchateau, J.P. Peyre et J.J. Tessier, "Caractérisation interface revêtement", Rapport d'étude CETIM N°108300, (1989)
- [84] R. Rezakhanlou, J. von Stebut, A. Billard, M. Foos et C. Frantz, "Influence of the intrinsic coating properties on the contact mechanical strength of perfectly adhering carbon doped AISI 310 PVD steels", *Ibid.* [4]
- [85] R.Y. Fillit et A.J. Perry, "Residual stress and X-ray elastic constants in highly textured physically vapor deposited coatings", *Surf. Coat. Technol.*, 36 (1988), 647-659
- [86] A.G. Blachman, "Stress and resistivity control in sputtered molybdenum films and comparison with sputtered gold", *Met. Trans.*, 2 (1971), 699-709
- [87] T. Roth, K.H. Kloos et E. Broszeit, "Adhesion and internal stresses of sputtered alumina", *Proc. 6th Int. Conf. IPAT, Brighton (GB)* (1987), 252-257
- [88] J.P. Chambard, "Méthodologie de détermination "in situ" du module d'Young et de l'état de contrainte interne d'un dépôt", Thèse I.N.P.L., Nancy (1989)
- [89] P.M. Ramsey, H.W. Chandler et T.F. Page, "The determination of residual stresses in thin coatings by a sample thinning method", *Ibid.* [4]
- [90] A. Billard, S. Malavasi, M. Foos et C. Frantz, "Propriétés et applications potentielles de revêtements durs et inoxydables Fe-Cr-Ni-(C) élaborés par pulvérisation cathodique réactive sur des aciers", *Journées d'automne SFM, Paris* (1989), *Mem. Et. Sc. Rev. Met.*, 9 (1989), 154
- [91] S. Komiya, S. Ono et N. Umezu, "Hardness and grain size relations for thick chromium films deposited by hollow cathod discharge", *Thin Solid Films*, 45 (1977), 473-479
- [92] A. Billard, M. Foos et C. Frantz, "Feasibility and intrinsic properties of sputtered stainless steel coatings supersaturated in carbon or nitrogen", *Proc. 4th Int. Conf. on Surface Modification Technologies, Paris, 6-9 Nov. 1990*
- [93] A. Kinbara, S. Baba, N. Matuda et K. Takamisawa, "Mechanical properties of cracks and wrinkles in vacuum-deposited MgF₂, carbon and boron coatings", *Thin Solid Films*, 81 (1981), 205-212
- [94] J.M. Defranoux, "Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages", *Tech. Ing.*, M150, 1-11 et M152, 1-11
- [95] S. Malavasi, M. Foos et C. Frantz, "Potentialities of the Fe-Ni-Cr-(C) system for the preparation of coatings by triode magnetron sputtering", *Ibid.* [87]
- [96] S.C. Tjong, "TEM study of the passive film on iron-chromium alloys", *J. Mater. Sc. Letters*, 4 (1985), 6-8

- [97] H.C. Brookes, J.W. Bayles et F.J. Graham, "Nucleation and growth of anodic films on stainless steel alloys (I- Influence of minor alloying elements and applied potential on passive film growth)", *J. Appl. Electrochem.*, 20 (1990), 223-230
- [98] A. Billard, J. Steinmetz et C. Frantz, "Sputtered stainless steel-carbon coatings as a substitute to hard electrolytic chromium for potential applications in mechanics", *Ibid.* [5]



**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE**

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur MICHEL Henri, Docteur ès Sciences, EMN/INPL,
Monsieur MACHET Jean, Professeur, Faculté des Sciences Limoges.

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur BILLARD Alain

à soutenir devant l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse
intitulée :

"Etude de la pulvérisation cathodique magnétron des aciers inoxydables austénitiques dans des
plasmas réactifs Ar-CH₄, N₂ ou O₂. Caractérisation chimique et structurale des dépôts réalisés.
Propriétés des revêtements enrichis en carbone"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **"SCIENCES & GENIE DES MATERIAUX"**

Fait à Vandoeuvre le, 28 Février 1991

Le Président de l'I.N.P.L.,

M. GANTOIS



M. MARTIN

2, avenue de la Forêt de Haye - B.P. 3 - 54501 VANDŒUVRE CEDEX

Téléphone : 83. 59. 59. 59 - Télécopie : 83. 59. 59. 55

RESUME

Afin d'assurer la protection contre la corrosion des aciers de construction mécanique, des revêtements durs et inoxydables, susceptibles de se substituer au chrome dur électrolytique, sont réalisés, par pulvérisation cathodique magnétron de cibles en acier inoxydable austénitique, à l'aide d'un dispositif expérimental et d'un prototype industriel. La microstructure extrêmement fine des revêtements ainsi obtenus, confère aux dépôts des caractéristiques mécaniques élevées pouvant être accrues en introduisant un métalloïde par l'intermédiaire d'une atmosphère chimiquement réactive. Afin de maîtriser les conditions d'enrichissement des couches, nous nous sommes attachés à éclaircir les mécanismes de transfert du métalloïde à partir d'atmosphères réactives argon-méthane, azote ou oxygène. Le processus commun consiste en une interaction dissociative au voisinage immédiat de la cible suivi d'une pulvérisation qui s'opère simultanément à celle du métal. La reproductibilité des traitements est alors assurée en contrôlant le débit de gaz réactif et l'intensité-cible. En fonction de leur composition chimique, les dépôts sont microcristallins ou amorphes et contiennent généralement une fraction de phases métastables. Les structures stables de haute température sont obtenues en chauffant le substrat ou en effectuant un recuit ultérieur. Les dépôts, colonnaires à haute pression, présentent un aspect plus compact à basse pression et possèdent une dureté supérieure d'environ 2000 MPa ainsi que des contraintes de compression favorables à la résistance à la fatigue du composite. La résistance à l'usure des couches contenant au moins 8 at.%C est comparable à celle d'un acier à outil. De plus la qualité physique de la couche conduit à une résistance à la corrosion comparable à celle de la cible massive dès que l'épaisseur du dépôt atteint environ 14 μm , les quelques porosités résiduelles pouvant être colmatées par un traitement ultérieur d'imprégnation sous vide d'un polymère tensio-actif. La faisabilité industrielle de tels produits est clairement montrée grâce au prototype industriel.

MOTS CLES

revêtement métallique

amorphe

acier inoxydable

pulvérisation cathodique

propriétés mécaniques

métalloïde

interface

plasma réactif

magnétron

phases métastables

protection contre la corrosion

microstructure

cinétique de croissance

adhérence