

Etude expérimentale et numérique de l'adhérence d'un dépôt diamant CVD sur un substrat carbure de tungstène : application à l'usinage

David Moulin

▶ **To cite this version:**

David Moulin. Etude expérimentale et numérique de l'adhérence d'un dépôt diamant CVD sur un substrat carbure de tungstène : application à l'usinage. Autre. Université Paul Verlaine - Metz, 2007. Français. NNT : 2007METZ058S . tel-01751344

HAL Id: tel-01751344
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751344

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

Thèse

Présentée à l'

Université Paul Verlaine - Metz

Par

David MOULIN

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'université Paul Verlaine - Metz

Discipline : Mécanique

Étude expérimentale et numérique de l'adhésion d'un revêtement diamant CVD sur un substrat carbure de tungstène : application à l'usinage

Soutenu le 13 décembre 2007 devant le jury :

Paul Lipinski	(ENIM - Metz)	Directeur de thèse
Pierre Chevrier	(ENIM - Metz)	Co-directeur de thèse
Olivier Cahuc	(Université de Bordeaux)	Rapporteur
Tony Montesin	(Université de Bourgogne)	Rapporteur
Mohammed Nouari	(Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy)	Examinateur
Joel Rech	(ENISE - St Etienne)	Examinateur
Albert Tidu	(ENIM - Metz)	Examinateur
Stéphanie Bartol	(Oerlikon Balzers)	Examinatrice

LPMM U.M.R. C.N.R.S. No7554

LFM

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du laboratoire de Physique et Mécanique des Matériaux (LPMM) de Metz, dirigé par Etienne Patoor, ainsi que dans les locaux de l'École Nationale d'Ingénieurs de Metz (ENIM), dirigée par Pierre Padilla. Une partie des essais a été réalisée à l'aide du matériel du Laboratoire de Fiabilité Mécanique (LFM), dirigé par Pierre Chevrier.

Avant tout, je remercie les membres du jury pour leur collaboration durant l'examen de ce travail et leur participation à la soutenance.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Montesin, professeur à l'IUT de Dijon, ainsi qu'à Monsieur Cahuc, professeur à l'université de Bordeaux, pour avoir accepté de rapporter ma thèse. Je sais qu'il s'agit d'un travail important et je leur en suis très reconnaissant. Merci également à M. Nouari , professeur à l'école des mines de Nancy, et à M. Joel Rech, Maître de conférences à l'École Nationale d'Ingénieurs de Saint Etienne (ENISE) pour avoir accepté de faire partie du jury lors de la soutenance de ce travail.

J'adresse tout particulièrement ma reconnaissance à M. Paul Lipinski, professeur à l'ENIM, pour la direction de cette thèse. Il a su me faire profiter de ses nombreuses connaissances dans le domaine de la mécanique, ainsi que de sa dimension internationale au travers des publications et des conférences que nous avons pu réaliser ensemble tout au long de ce travail de thèse. Je le remercie de m'avoir fait confiance suite au DEA réalisé sous sa direction.

Je veux aussi lui associer M. Pierre chevrier, maître de conférences à l'ENIM, pour avoir co-dirigé cette thèse. C'est lui qui, avec Thierry Barré, ancien product Manager de Oerlikon Balzers, m'a proposé ce sujet de thèse sur lequel nous avons focalisé tous nos efforts durant les 3 dernières années.

Je veux également remercier toute l'équipe de Oerlikon Balzers, à l'origine de ce projet, pour avoir participé activement et financé ce travail de recherche, et tout particulièrement Renaud Cuisinier et Stéphanie Bartol qui m'ont apporté toute l'aide nécessaire à l'aboutissement de ces recherches, ainsi que leur grande expérience dans le domaine, et ceux à chaque fois que j'en ai eu besoin. Bien entendu je leur associe chaleureusement Thierry Barré, qui m'a permis de démarrer ce projet en me consacrant beaucoup de temps et en me transmettant son expérience en tant qu'expert dans le domaine, mais aussi en tant que docteur et industriel. Je lui suis reconnaissant pour tout ce qu'il a pu m'apporter avant de quitter l'équipe de Oerlikon Balzers.

Bien entendu, ce travail d'équipe a nécessité des compétences multiples, telles que celles de M. Albert Tidu, professeur au sein du Laboratoire d'Etude des Textures Appliquées aux Matériaux (LETAM) qui nous a permis d'utiliser et d'exploiter des outils expérimentaux tels que la diffraction des rayons X afin de comprendre les phénomènes en jeux.

Merci également à Luc Lavisse et Jean Marie Jouvard, du laboratoire Laser et Traitement des Matériaux (LTM) du Creusot pour leur aide précieuse concernant les mesures et simulation d'impacts au laser sur nos échantillons.

De la même façon, c'est avec une profonde gratitude que j'adresse mes remerciements à M. Mohamed Ramzi Ammar, qui a effectué les mesures Raman à l'université du mans. Son concours nous a été très utile dans la confirmation de nos simulations, et nos discussions m'ont permis de prendre conscience de certains aspects que j'avais alors négligé jusque là.

Ce travail comporte de nombreuses manipulations expérimentales, ainsi que de nombreux usinages, qui n'auraient pas pu aboutir sans les compétences techniques de nombreuses personnes, tel que Jean Sébastien Lecomte, Arnaud Devillez et David Stinger, à qui je veux témoigner toute ma gratitude pour l'aide qu'ils m'ont apporté tout au long de ces 3 années de travail, que se soit sur un point de vue technique ou amical.

Je souhaite aussi adresser tous mes remerciements à Olivier Raymond et Achraaf Abderrahim, qui ont consacré leur année de DEA à travailler sur ce problème épineux, en m'apportant ainsi leur aide. Je leur souhaite tout le bonheur du monde pour leurs carrières à venir.

Mes pensées vont ensuite à mes amis, Luis Castro, Cynthia Dreistadt, Audrey Douce Tuat, Kaïs Mehiri, Hedi Benzeineb, Mammadou Coulibaly, Juan David Puerta Velasquez et sebastien Auchet, pour m'avoir aidé et soutenu tous les jours, et ceci même dans les moments difficiles. Nous avons tous été confronté à des moments de doutes, et nous savons tous qu'il est nécessaire d'être bien entouré pour pouvoir rebondir.

Finalement, je tiens particulièrement à adresser un grand merci à toute ma famille, en tout particulier à ma mère et ma soeur, qui m'ont toujours aidé. Si je fini par écrire ce manuscrit, c'est aussi principalement grâce à elles.

Notations utilisées

Liste des notations utilisées dans la suite :

A : aire de la fissure

$A^{(i)}$: tenseur de localisation

a_i : diffusivité thermique du matériau i

C^i : matrice de rigidité du matériau i

c_i : chaleur spécifique du matériau i

E_i : module d'Young du matériau i

F : force

e : épaisseur du revêtement

e_p : épaisseur de l'éprouvette suivant le plan $\overrightarrow{z}$

G : taux de restitution d'énergie

h : épaisseur du substrat

J : composante sphérique du tenseur unité

k_i : rigidité du matériau i

K : composante déviatorique du tenseur unité

l : longueur de la fissure

M_{fz} : moment de flexion suivant $\overrightarrow{z}$

n_i : i^{em} composante du vecteur normal à l'interface

n_d : densité de nucléation

S_i : matrice de souplesse du matériau i

$\overrightarrow{T_i}$: vecteur traction à l'interface coté du matériau i

t_c : épaisseur du revêtement

t_s : épaisseur du substrat

$\overrightarrow{V_n}$: vecteur normal à l'interface

$W_{cohesion}$: travail de cohésion

W_e : énergie élastique

W_{ext} : travail des forces extérieures

W_p : énergie potentielle

α_i : coefficient de dilatation thermique du matériau i

γ : énergie de surface ($J.m^{-2}$)

ΔT : variation de température

$\Delta\nu_s$: variation de fréquence du pic en spectroscopie RAMAN

σ_{ij} : matrice des contraintes

σ_{ij}^e : matrice des contraintes élastiques

σ_{ij}^R : matrice des contraintes résiduelles

ϵ_{ij} : matrice des déformations

ϵ_{ij}^e : matrice des déformations élastique

λ_i : conduction thermique du matériau i

φ : angle de mixité modal

ϕ_i : fraction volumique du matériau i

Γ_i : énergie d'adhésion

θ : angle de Bragg

ρ_i : masse volumique du matériau i

μ_i : module de cisaillement du matériau i

ν_i : module d'Young du matériau i

Table des matières

Table des matières **6**

1 Bibliographie **10**
1.1 Applications d'usinages . . . 10
1.1.1 Performances dans les alliages d'aluminium à sec . . . 10
1.1.2 Performances dans les Composites à Matrice Métallique (MMC) . . 12
1.1.3 Performances dans les composites à fibres (FRP) . . . 14
1.2 Matériaux et procédés de dépôt . . . 15
1.2.1 Le carbure de tungstène fritté cobalt . . . 16
1.2.2 Le diamant CVD . . . 19
1.3 Les procédés de dépôt diamant . . . 23
1.3.1 Un bref historique de la synthèse du diamant . . . 23
1.3.2 Procédés Haute-Pression Haute-Température (HP-HT) . . . 24
1.3.3 Procédés par évaporation sous phase gazeuse (CVD) . . . 25
1.3.3.1 Procédé plasma . . . 27
1.3.3.2 Procédé par filament chaud (HF) . . . 28
1.3.3.3 Procédé par projection plasma . . . 29
1.3.3.4 Diamant polycristallin (PCD) . . . 30
1.4 Prétraitements . . . 31
1.5 L'adhérence de la couche . . . 41
1.5.1 Les méthodes de mesure de l'adhésion existantes . . . 45
1.5.1.1 Tests d'indentation . . . 45
1.5.1.2 Test de sablage . . . 47
1.5.1.3 Essais type "scratch test" . . . 48
1.5.1.4 Traction In-situ . . . 51
1.5.1.5 Essais de flexion 4 points . . . 53
1.5.1.6 Tests par chocs laser . . . 55
1.5.2 Synthèse . . . 55

2 Étude du revêtement en conditions d'usinage **57**
2.1 Dispositif expérimental . . . 57
2.2 Comparaison d'un outil revêtu diamant à un outil non-revêtu en coupe orthogonale . . . 61
2.3 Usinage continu du Titane . . . 64
2.4 Fraisage d'un alliage d'aluminium-silicium . . . 68

3 Étude de l'état de contraintes **75**

3.1 Propriétés thermomécaniques du substrat 75
3.1.1 Approche analytique 75
3.1.2 Influence de la proportion de cobalt 79
3.1.3 Influence des porosités de surface 79
3.2 Approche analytique des contraintes résiduelles à l'interface 81
3.3 Simulation numérique des contraintes résiduelles à l'interface dans l'arête de coupe 91
3.3.1 Le modèle éléments finis 91
3.3.2 L'état de contraintes résiduelles 93
3.3.3 Influence des porosités de surface 93
3.4 Mesure expérimentale des contraintes résiduelles 97
3.4.1 Mesure de texture et de contraintes par diffraction des rayons X . . 97
3.4.2 Mesure de contraintes par spectroscopie Raman 101
3.4.3 Conclusions sur les contraintes internes à la couche 103

4 Étude expérimentale de l'adhésion 106
4.1 Essais de sablage 106
4.1.1 Protocole expérimental 107
4.1.2 Résultats concernant le contenu en cobalt de la surface 108
4.1.3 Résultats concernant l'adhérence du film 109
4.1.4 Résultats concernant l'épaisseur 111
4.1.5 Conclusion de l'étude 112
4.2 Essais de flexion 4 points 113
4.2.1 Quelques considérations théoriques 113
4.2.2 Essais expérimentaux 115
4.2.3 Simulations par la méthode des éléments finis 120
4.3 Essais de tir Laser 123

5 Détermination quantitative de l'adhésion 128
5.1 Calcul du taux de restitution d'énergie 128
5.2 Calcul de G via une simulation numérique 132
5.3 Amélioration du modèle thermique 136
5.4 Bilan de la méthode et exploitation des données expérimentales 140

Bibliographie 148

Introduction :

Dans l'industrie mécanique, l'évolution des matériaux modernes rend nécessaire l'adéquation des procédés d'usinage avec les matériaux usinés, ainsi qu'avec les exigences de qualité. Ces nouveaux matériaux, comme les composites à matrice métalliques (MMC pour Metal Matrix Composites) ou les composites carbone-carbone, présentent d'excellentes propriétés mécaniques. La réduction de l'usure et l'amélioration de la durée de vie des composants mécaniques modernes sont les résultats d'évolutions récentes en sciences des matériaux. Toutefois, trouver des outils qui présentent des caractéristiques thermomécaniques suffisantes pour mettre en forme ces matériaux exceptionnels est le nouveau challenge. La limitation majeure de leur utilisation massive se trouve être la difficulté à les usiner de façon rentable. C'est donc l'aspect économique qui freine la progression de ces nouveaux matériaux. L'utilisation d'outils conventionnels conduit à une durée de vie extrêmement réduite de ces derniers, pour des résultats très approximatifs en termes de qualité. La conséquence directe est l'augmentation rapide des coûts de production rapportés à la pièce, cloisonnant ces matériaux à des applications à fortes valeurs ajoutées. Le challenge consiste à développer des moyens modernes d'usinage qui correspondent à ces nouveaux matériaux.

Dans ce but, les revêtements, et tout particulièrement les revêtements diamant CVD (Chemical Vapour Deposition), sont très prometteurs et quelques applications sont déjà industriellement opérationnelles, comme par exemple l'usinage du graphite. Les excellentes propriétés thermomécaniques du diamant l'imposent comme la solution pour l'usinage des matériaux non-ferreux. Toutefois, la maîtrise de la technologie des outils revêtus est très difficile. En tant que système substrat-couche fine, l'outil devient lui même un composite, apportant son lot de difficultés d'ordre thermomécaniques. Les technologies de préparation d'arêtes sont multiples et variées : il est difficile d'identifier le procédé optimum. Il est aussi important de souligner que l'interaction outil-pièce dans les opérations d'usinage n'est pas encore complètement comprise à l'heure actuelle, et qu'il existe un intense effort de recherche dédié à la compréhension des mécanismes de coupe. Le chargement thermomécanique sur le revêtement est difficile à déterminer et les développements sur les revêtements nécessitent des données expérimentales qui sont longues et coûteuses à obtenir.

L'industrie mécanique, et tout particulièrement les responsables d'ateliers d'usinage, en tant qu'utilisateurs finaux, soulignent encore les nombreux points d'ombres inhérents aux revêtements diamant qui méritent d'être étudiés. En particulier, l'adhésion de la couche sur l'outil est un point crucial qu'il est difficile de quantifier aujourd'hui. C'est pourtant très souvent le point faible de ce type d'outil et la raison du changement de celui-ci.

Ce travail de thèse est donc le fruit d'un réel besoin scientifique exprimé par l'industrie. La meilleure compréhension du dépôt et de son comportement lors de la coupe doit permettre

de déboucher sur l'amélioration de la durée de vie des outils. Cette amélioration devrait se répercuter directement sur les coûts de production des pièces mécaniques réalisées dans ces matériaux dits "difficiles à usiner".

Il faut insister ici sur le fait que les revêtements diamant ne sont pas seulement un problème de laboratoire, mais qu'ils sont aussi déjà très présent dans l'industrie par exemple pour l'usinage du graphite. Cependant, afin d'élargir leur champs d'application à des domaines industriels porteurs tels que l'aéronautique, ceux-ci doivent atteindre un haut niveau de fiabilité ainsi que de répétitivité accrue. Dans cette étude sont proposés des développements expérimentaux et analytiques pour tester les revêtements diamant sur les outils en carbure de tungstène fritté cobalt.

La première partie de ce travail présente une étude bibliographique qui a pour but de poser le contexte scientifique et industriel de ces travaux de recherche. Les matériaux impliqués, les préparations de surface et les procédés de dépôt seront présentés, ainsi qu'une vue globale des théories existantes sur l'adhésion des couches minces et des procédés de tests expérimentaux de l'adhésion. Il s'agit des bases nécessaires sur lesquelles repose le travail qui a été réalisé.

Puis, le travail de recherche est présenté. Nous montrerons dans un premier temps l'intérêt et le gain réalisé par l'emploi d'un tel revêtement en comparaison avec d'autres revêtements existant. Puis, la compréhension de l'état de contrainte du système carbure-diamant est étudié en détail au moyen de modélisation numériques et analytique, ainsi qu'au travers de l'expérience. L'influence des différentes configurations de la géométrie et du procédé de dépôt de la couche sur les contraintes résiduelles thermiques est étudiée. Ces fortes contraintes résiduelles ont un impact direct sur l'adhésion de la couche, ce qui sera discuté et mesuré expérimentalement dans la seconde partie de notre travail. Afin d'étudier les phénomènes d'adhésion plus en profondeur, un montage a été conçu et réalisé. Les résultats obtenus sont détaillés et discutés. A partir de ces mesures, un critère énergétique d'adhésion sera proposé dans la fin de ce travail.

Chapitre 1

Bibliographie

1.1 Applications d'usinages

Les applications d'usinages deviennent de plus en plus complexes et exigeantes, dans des matériaux de plus en plus difficiles à usiner. Aujourd'hui, le challenge se concentre sur l'usinage des matériaux aéronautiques et automobiles nouveaux, qui présentent des caractéristiques exceptionnelles, telles que des rapports masse / rigidité élevés. Les trois grandes classes de matériaux appartenant à ces catégories sont les alliages d'aluminium, utilisés pour leur faible densité, les matériaux composites à matrices métalliques (Metal Matrix Composites ou MMC), utilisés pour leurs excellentes propriétés structurelles, ainsi que les composites à fibres dont les caractéristiques peuvent être optimisées suivant les directions de sollicitations. Lors de l'usinage de ces matériaux récents, de nouveaux phénomènes entrent en compte lors de la coupe et l'expérience de la mise en oeuvre des métaux classiques ne peut pas être transférée. L'absence de lubrification, la forte anisotropie ou encore le fort caractère abrasif de ces matériaux rendent l'usinage plus complexe : l'usure des outils est accélérée, la qualité des surfaces usinées se dégradent. Des outils adaptés sont nécessaires, et les revêtements diamant semblent très bien remplir ce rôle, comme nous allons le montrer dans la suite.

1.1.1 Performances dans les alliages d'aluminium à sec

L'usinage à sec des alliages d'aluminium rencontre plusieurs difficultés [Girot 2002] :

- **Adhésion forte entre le copeau, l'outil et la surface usinée :** l'usinage des alliages d'aluminium provoque une forte usure par adhésion, qui peut être réduite par l'utilisation de revêtements.
- **Une forte diffusion entre les espèces chimiques de l'outil et de la pièce**

D'autres limitations sont dues au procédé d'usinage, spécialement le perçage à sec :

- **Évacuation du copeau du trou usiné :** Durant les opérations de perçage, le fluide de coupe assure l'évacuation du copeau. En perçage à sec, le trou est rapidement rempli

de copeaux, augmentant les problèmes de friction, la température de l'arête et l'adhésion. La qualité de l'usinage est diminuée.
- **La limitation de la température de contact :** la grande surface de contact entre le foret et la pièce induit une friction importante et une grande génération de chaleur. Ceci a tendance à augmenter les problèmes d'adhésion de l'alliage d'aluminium.

L'utilisation de fluide de coupe augmente les coûts de production dus à leur recyclage. Toutefois, les alliages d'aluminium ont une tendance à former des arêtes rapportées lors de l'usinage à sec [Lahres 1996]. Les différents essais montrent que les revêtements diamant sont les plus adaptés pour réduire la formation d'arêtes rapportées. Les résultats de cette étude sont résumés sur la figure 1.1. Dans cette étude, Lahres et al [Lahres 1996] ont montré que l'usinage de l'alliage AlZnMgCu1.5, un alliage d'aluminium malléable, à une vitesse de 1000m/min lors d'une opération de surfaçage à une profondeur de passe de 8mm et un engagement de 31.5mm, aucune arrête rapportée n'est constatée après 45m de coupe. Il a aussi été démontré que d'un usinage à sec d'un alliage d' AlSi10Mg un outil de coupe non revêtu perd 35% de sa durée de vie par rapport à une utilisation avec lubrification. Avec le revêtement diamant CVD, les performances en usinage à sec sont 30% meilleures que celles d'un outil non revêtue utilisé avec un fluide de coupe. Une meilleure qualité de l'état de surface est aussi observée.

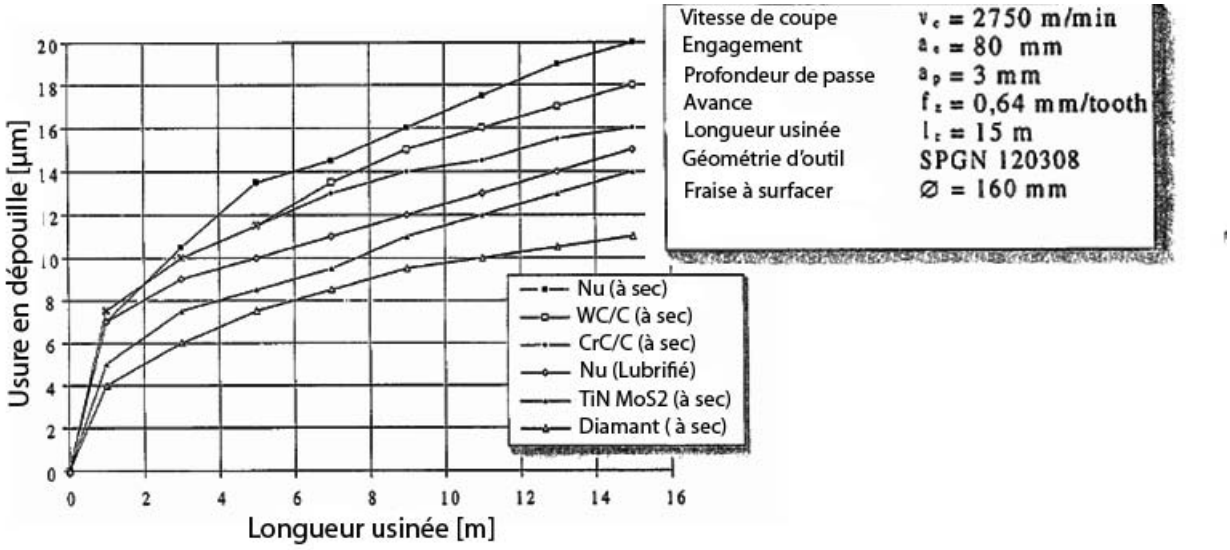


FIG. 1.1: comparaison de quelques revêtements dans l'AlSi10Mg [Lahres 1996]

Toutefois, l'amélioration des performances dépendent fortement de l'adhésion du diamant : dans certains cas [Vandevelde 1999], la durée de vie d'un outil de coupe revêtu diamant n'atteint que la moitié de celle d'un outil non revêtu dans un alliage AlZnMnCu0.5 (25m comparé à 50m). Lors de l'usinage de nuance d'aluminium silicium, particulièrement abrasives [Inspektor 1997], les outils revêtus diamant permettent d'obtenir une usure plus progressive.

Une étude systématique et complète du perçage des alliages d'aluminium a été menée par Girot et al [Girot 2002] sur un alliage d'aluminium-cuivre 2024, à des vitesses de coupe situées entre 24 et 164m/min, une avance de 0.04mm/tr, sur 500 trous de profondeur

25mm. Cette étude a montré que les revêtements durs comme le diamant CVD ou les revêtements de carbure de tungstène WC/C permettent d'obtenir une surface usinée de plus faible rugosité qu'avec des outils conventionnels. De plus, la reproductibilité du procédé est améliorée. L'outil de coupe a ainsi une durée de vie améliorée de 500 à 2000 trous. La qualité de l'usinage et la durée de vie de l'outil sont donc fortement améliorées, ce qui semble liée à la température de la surface de l'outil, et donc à la limitation du collage. Les mêmes types de résultats se retrouvent ailleurs [Chen 2002], montrant une chute des efforts de coupe ainsi qu'une augmentation de la qualité de la surface usinée.

Le tournage des alliages d'aluminium est plus simple, car il n'y a pas de problème d'évacuation des copeaux et la surface de friction entre la pièce et l'outil est plus réduite. Toutefois, lors d'une opération de tournage d'un alliage d'Al-Si10% à 400m/min, une avance de 0.1mm/tr et une profondeur de 0.5 mm par exemple, il est possible de diminuer la rugosité (Rz) de la surface usinée d'un facteur 4 [Sahoo 2002], grâce à l'utilisation d'un revêtement approprié. Les résultats comparant un outil revêtu à un outil non revêtu sont montrés sur la figure 1.2. L'amélioration apportée par le revêtement est ici très claire. Une forte baisse des efforts de coupe est observée, grâce à la plus faible affinité chimique du diamant avec l'aluminium, réduisant fortement le collage lors de la coupe.

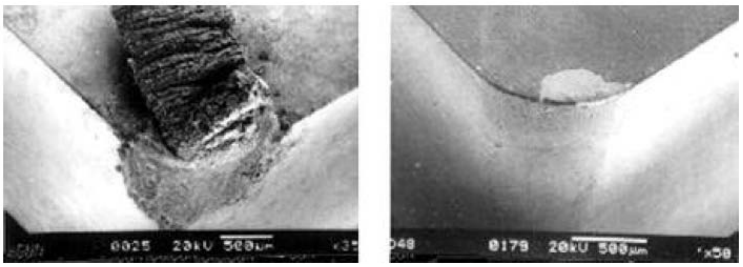


FIG. 1.2: Usure d'un outil de tournage : (a) non revêtu et (b) revêtu diamant [Sahoo 2002]

L'utilisation des revêtements diamant lors de l'usinage des alliages d'aluminium à sec permet un gain de productivité important, qui n'est limité que par la tenue du revêtement sur l'outil. Malgré ces problèmes d'adhérence, l'usinage de l'aluminium à l'aide d'outils revêtus diamant ne se restreint pas seulement aux laboratoires, mais aussi à l'industrie. Par exemple, la société allemande BMW utilise les revêtements diamant pour usiner certaines pièces de sa voiture série 5 [Pfaffenberger 2004] (support d'axe arrière droite et gauche). La durée de vie de l'outil est ainsi multipliée par un facteur 10, offrant une bonne alternative aux outils PCD, beaucoup plus coûteux. Mais le gain ne s'arrête pas là, les matériaux plus difficilement usinables profitent des avantages du revêtement diamant, comme nous allons le présenter.

1.1.2 Performances dans les Composites à Matrice Métallique (MMC)

Les matériaux composites à matrices métalliques (MMCs), sont des matériaux multiphasiques artificiels développés récemment [Ghidossi2002]. Ils consistent en une matrice métal-

lique, renforcée par des particules ou des whiskers [Davim 2000]. Le MMC le plus communément utilisé est constitué d'une matrice aluminium, renforcé par des carbures de silicium SiC ou des particules d'alumines Al_2O_3 de tailles variées [Heath 2001, Davim 2000]. Il est aussi appelé par son nom commercial Duralcan. Ces matériaux sont utilisés pour remplacer l'acier grâce à leurs propriétés mécaniques similaires mais présentant une densité inférieure. Les champs d'application principaux de ce type de matériaux sont l'aéronautique, l'aérospatial et l'automobile (disques et tambours de freins, pistons et cylindres) [Durante 1997, Davim 2002]. Ces propriétés mécaniques exceptionnelles ont malheureusement un désavantage en usinage : ce type de matériau est très abrasif du fait de la présence de particules dures. L'usinabilité est très réduite avec des outils conventionnels, qui ont une durée de vie très réduite dans les MMCs. La productivité est réduite, et il est difficile d'obtenir des surfaces de bonne qualité [Ghidossi2002]. De plus, les connaissances de la coupe des métaux ne s'appliquent que partiellement à ce type de matériaux [Rahman 1999]. Tout ceci limite l'entrée des MMCs sur le marché, en les restreignant à des applications à très fortes valeurs ajoutées.

La supériorité du revêtement diamant sur l'outil non revêtu a été démontrée : ainsi, le tournage d'un alliage AlSiMg renforcé par 20% de particules de SiC [Vandevelde 1999], à une vitesse de coupe de 100m/min, une avance de 0.1mm/tr et une profondeur de passe de 0.5 mm, montre que le revêtement diamant est la solution la plus adaptée à ce type d'usinage. Le revêtement diamant atteint une durée de vie de 30 min alors que l'outil non revêtue atteint une durée de vie de 0.17 min. Sur l'outil non revêtu, l'arête est brisée, et de nombreuses arêtes rapportées peuvent être observées sur l'outil.

La comparaison entre un outil PCD et un outil revêtu diamant a été menée par Davim et al [Davim 2002] sur 2 MMCs (A6061/SiC/20p et A383/Al_20_3/20p). L'observation de l'arête de coupe montre très clairement que l'usure de l'outil se fait principalement en dépouille à cause de la forte abrasion provoquée par ces alliages. Cette fois, l'outil PCD montre clairement de bien meilleures performances que l'outil CVD en termes de durée de vie (45 minutes contre 4.5 minutes dans les mêmes conditions), et de qualité de surface usinée (à cause de la décohésion du revêtement). Chou et Al [Chou 2005] ont fait l'hypothèse que la température de coupe était responsable de ce problème et ont développés un système d'évacuation de la chaleur pour limiter ce phénomène. En utilisant ce système, ils ont fortement réduit l'usure de l'outil. Dans des conditions de coupe limitant l'écaillage de la couche de diamant, les revêtements CVD obtiennent cependant des résultats très similaires aux outils PCD [Davim 2002, Durante 1997, Inspektor 1997].

En ce qui concerne la vitesse de coupe, la littérature indique qu'une plage de vitesse entre 300 et 500 m/min, avec une avance de 0.1 à 0.5mm/tr est adaptée à ce type de matériaux [Davim 2002, Durante 1997, Conceicao 2002]. Une recherche de paramètres optimum a par exemple était menée par C.A Conceiçao Antonio et Al [Conceicao 2002] en utilisant un algorithme génétique. Les conditions optimales trouvées pour l'usinage d'un A356/20/SiCp-T16 (Matrice Aluminium à 7% de silicone, 0.4% de magnésium renforcée par 20% en volume de particules de SiC) sont de 350m/min à une avance de 0.1mm/tr en tournage. Ces conditions ont été déclarées optimales en considérant l'usure de l'outil, les efforts de coupe et la qualité de la surface usinée. Dans ces conditions, l'outil atteint une durée de vie de l'ordre de 19 minutes.

Chen et al [Chen 2002] ont montré que lors du perçage d'une matrice d'aluminium renforcée de 15% de particules de SiC, de meilleures performances ont été atteintes par l'outil

revêtu de diamant. La vitesse de coupe utilisée se situe entre 150 et 260m/min, avec des outils de 4, 5 et 6 mm de diamètre, à des vitesses d'avance de 0.1 et 0.2 mm/tr. Le diamant montre une usure réduite et une plus grande durée de vie. De plus, le couple et l'effort de plongée sont limités par le revêtement grâce à la limitation de l'adhésion.

1.1.3 Performances dans les composites à fibres (FRP)

Les matériaux composites à fibres (Fibres Reinforced Plastics ou FRPs) englobent une large gamme de matériaux composés d'une matrice polymère renforcée par des fibres de différentes natures. Il existe de nombreuses sous-classes de FRPs telles que les matériaux plastiques renforcés de fibres ou de whiskers, les composites carbones renforcés de fibres carbones, etc.

Dans ces composites, la fibre supporte la charge tandis que la matrice sert au transfert de celle-ci [Rahman 1999]. Il est de cette façon possible de combiner les meilleures caractéristiques de chaque élément. La matrice polymère la plus utilisée est généralement une matrice thermodurcissable [Ghidossi2002], comme par exemple les résines époxys.

Ces matériaux ont l'avantage d'avoir le plus faible rapport masse / rigidité connue de l'homme et sont très utilisées dans les applications telles que l'aéronautique ou l'automobile, lorsque le poids de la structure doit être réduit. Cependant leur forte anisotropie les rend difficile à usiner. Ils sont souvent très abrasifs et demandent des outils possédant une grande résistance à l'usure. Par ce biais, il semble que ce soit un champ d'application naturel des revêtements diamant.

L'usinage des FRPs a été expérimenté avec de nombreux types d'outils différents, présentés et comparés ici.

- Les outils carbures cémentés : ces outils développés il y a 30 ans sont les plus présents dans l'industrie [Heath 2001]. Ils présentent un bon compromis entre résilience et dureté, ainsi qu'une bonne résistance à l'usure [Heath 2001]. Cependant, ces outils montrent une durée de vie trop réduite dans le cas de l'usinage des FRPs en comparaison aux outils diamant ou revêtus. Leur résistance à l'usure n'est pas suffisante pour résister au fort pouvoir abrasif des FRPs.
- Les outils revêtus : afin d'améliorer les performances des outils carbures, des dépôts de protection sont réalisés afin d'augmenter la dureté superficielle et donc la résistance en termes d'abrasion. Ces revêtements changent aussi la tribologie du processus de coupe en diminuant le coefficient de friction entre l'outil et la pièce usinée. De nombreux revêtements sont à base de titane (TiN, TiC) ou d'aluminium (Al_2O_3). Si ces revêtements obtiennent de bonnes performances dans des applications classiques telles que la coupe d'alliages d'aluminium, leur utilisation dans des composites provoquent rapidement leur écaillage rapide de l'arête de coupe [Sahin 2002].
- Les outils diamant CVD : ces outils offrent de bonnes performances en comparaisons aux outils carbures ou revêtus (autres que diamant). Ils permettent d'obtenir une bonne qualité de surface (0.7 μm de Ra ainsi qu'une durée de vie de 40 minutes relevées par Yamming et al [Yanming 2002], alors qu'un outil carbure a une durée de vie inférieure à la minute dans les mêmes conditions). Les paramètres limitant de ce type d'outil sont la faible adhésion de la couche sur le substrat, puis l'usure par abrasion

[Yanming 2002, Köpf 2006, Davim 2002]. Lorsque la couche ne s'écaille pas, son comportement est similaire à celui des outils PCD [Davim 2002]. Cette écaillage est fortement lié au processus utilisé (fraisage tournage ou perçage) ainsi qu'à la vitesse de coupe [Yanming 2002]. Lorsque la vitesse de coupe est augmentée à 360m/min, une décohésion systématique de la couche de diamant est observée [Chou 2005]. Il est possible de retarder cette perte d'adhérence en utilisant un lubrifiant, ou un conducteur de chaleur, qui est un périphérique passif permettant d'évacuer la chaleur de la pointe de l'outil [Chou 2005]. De même, l'utilisation d'un angle de coupe négatif permet d'augmenter la durée de vie de l'outil. L'utilisation de revêtements multicouches ou de revêtements nanocristallins permet aussi de limiter la fissuration du film [Köpf 2006], certainement à cause des plus nombreuses bifurcations de la fissure aux joints de grains. Lorsque seule l'usure est en cause, une solution simple consiste à augmenter l'épaisseur du revêtement. Ainsi, la durée de vie de l'outil a été multipliée d'un facteur 5 dans un FRP par Köpf et al [Köpf 2006] en augmentant l'épaisseur de la couche de 5 μm à 20 μm. Toutefois la couche doit rester sous les 30 μm afin de limiter les contraintes résiduelles à l'interface, mais aussi afin de ne pas largement modifier la géométrie de l'arête de coupe. A cause des problèmes de décohésion, certains auteurs déclarent que seuls les outils PCD diamant sont capables d'atteindre une qualité de surface correcte avec un niveau de productivité suffisant [Ferreira 2001]. Toutefois des travaux récents ont montré que dans certaines conditions, les performances des outils diamant peuvent dépasser celle des outils PCD [Köpf 2006], avec un intérêt économique certains.

Tous ces travaux réalisés en usinages montrent que le point faible des revêtements diamant se trouve être leur adhésion sur le substrat. En l'occurrence, notre travail dans la suite va se focaliser sur cet aspect bien particulier. L'adhérence du revêtement sur le substrat carbure dépend de nombreux facteurs : matériaux, procédé de déposition, prétraitements. Sa compréhension passe par la maîtrise complète de l'ensemble de ces paramètres. C'est dans cette optique que la suite de ce chapitre s'articule autour de ces différents points.

1.2 Matériaux et procédés de dépôt

Comme il a été montré précédemment (paragraphe 1.1), la combinaison carbure de tungstène fritté cobalt et diamant CVD obtient de très bons résultats dans les matériaux dit difficilement usinables, utilisés notamment dans l'aéronautique. Ces très bons résultats découlent directement de l'association des excellentes propriétés thermomécaniques des matériaux composant l'outil de coupe. L'utilisation exclusive du carbure de tungstène en tant que substrat est une conséquence directe du contexte industriel : aujourd'hui, la plupart des outils coupants utilisés sont constitués de ce matériau. C'est pourquoi le dépôt diamant étudié ici se focalise sur ce seul type de substrat, malgré certains problèmes de dépôt induit qui seront abordés dans la suite. Le procédé de dépôt n'est bien sûr pas trivial et doit prendre en compte de nombreux paramètres tels que les différents matériaux ainsi que la technologie de dépôt utilisée. Une large partie du travail de recherche présenté dans la suite repose sur les spécificités du couple de matériaux telles que leurs compositions ou leurs propriétés thermomécaniques, qui sont nécessaires à la compréhension des mécanismes de dépôt et à la mise en place des simulations numériques. Afin de poser les

bases de ce travail, ces propriétés sont ici détaillées. Dans la suite et par souci de clarté, le carbure de tungstène fritté cobalt sera désigné par le terme “carbure” et le diamant CVD par le terme “diamant”.

1.2.1 Le carbure de tungstène fritté cobalt

Nous utilisons donc le carbure de tungstène fritté cobalt dans l'industrie des outils coupants pour ses excellentes propriétés mécaniques, notamment sa grande résistance à l'usure par abrasion. Ces propriétés résultent de l'association d'une céramique dure, responsable de la dureté de l'outil, avec un matériau ductile (le cobalt) qui assure la résilience nécessaire de l'outil pendant le procédé de coupe. Grâce à ce mélange, que l'on qualifie de CERMET (CERamique METallique), un compromis entre dureté et résilience est trouvé, nécessaire à l'obtention d'outils capables d'usiner en conditions extrêmes : chocs, grandes vitesses de rotation, hautes températures, efforts de coupe important [Ceratizit 1].

Le carbure de tungstène est obtenu par un procédé de frittage à chaud (entre 1500°C et 3000°C) à haute pression pour compacter les grains de carbure avec le cobalt [Pastor 85]. Les nuances de carbures sont principalement caractérisées par leur pourcentage massique en liant cobalt ainsi que par leur taille de grains. Typiquement, la proportion de cobalt varie entre 3 et 30% en masse [Sandvik 2]. Dans notre étude, nous limiterons le contenu en cobalt à 10% en masse. Cette limite est imposée par les problèmes de dépôt provoqués par la présence du cobalt, ainsi qu'aux nuances disponibles dans le commerce, de type K.

Pour l'exemple, la microstructure du carbure H6N commercialisé par Sandvik (6% de cobalt - Grains moyen-fins) est donnée sur la figure 1.3. Sur cette figure, les grains du carbure (1µm) en gris clair peuvent être observés dans leur liant cobalt en gris foncé. Pour fixer les idées, la figure 1.4 compare la dureté du carbure par rapport à d'autres matériaux classiques tels que l'acier rapide ou le CBN.

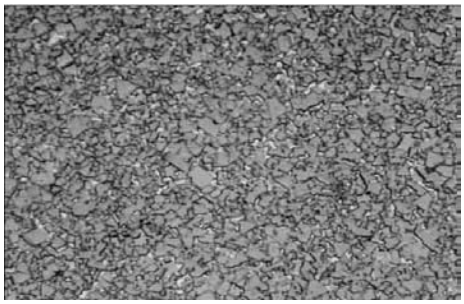


FIG. 1.3: Micro-structure du carbure H6N à 6% de cobalt en masse [Sandvik 1]

Les propriétés du matériau dépendent de la nuance choisie. La taille de grains, qui varie typiquement de 0.2 à 5 micromètres, influencent aussi les propriétés mécaniques du carbure. Concernant les outils coupants, la taille de grains se situe généralement entre 0.5 et 2 micromètres. Des grains plus gros induisent une plus grande résilience, au détriment de la dureté ainsi que de la résistance à la compression. C'est pourquoi les fabricants d'outils non-revêtus tendent à diminuer la taille des grains afin d'augmenter la dureté de leurs produits et donc leur résistance à l'abrasion.

Finalement, en fonction de la nuance et du fabricant, des éléments d'additions tels que le nickel ou le chrome sont ajoutés pour augmenter certaines caractéristiques telles que la résistance à la corrosion [Sandvik 2].

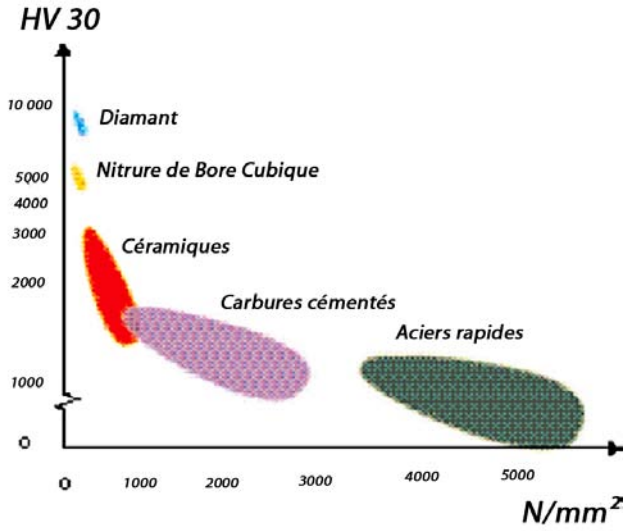


FIG. 1.4: Comparaison de la dureté de différents matériaux

Les propriétés d'un carbure qui nous importent principalement dans le cas de l'outil coupant sont :

- **La dureté :** une dureté élevée est synonyme de résistance à l'usure. Les nuances de carbure présentent des duretés dans la plage 600 à 1900 Hv30 en fonction de leur contenu en cobalt [Sandvik 2]. Il est possible de remarquer sur la figure 1.4 qu'il s'agit d'une dureté élevée, qui n'est supplantée que par celle des céramiques, le nitrure de bore cubique et le diamant. Le carbure dépasse l'acier rapide en termes de dureté, et est donc plus à même de résister à l'usure. Comparé aux matériaux tels que le diamant ou les céramiques, le carbure profite d'une plus grande ductilité, nécessaire aux opérations d'usinage.
- **Dégradation physico-chimiques à hautes températures :** Puisque le dépôt du diamant a lieu à une température relativement haute, la tenue du carbure sous chargement thermique est importante. Les températures typiques atteintes durant le dépôt sont comprises entre 700 et 900°C (voir le paragraphe 1.6 traitant des technologies de dépôt). A ces températures, des phénomènes apparaissent [Barré 2000] : entre 600 et 700°C, le carbure de tungstène commence à se dissoudre dans le cobalt, créant une phase dur de Co_3W, qui tend à durcir le matériau. Entre 800 et 900°C, de forts phénomènes de diffusion apparaissent, ce qui induit une porosité de la surface, qui affaiblit l'outil. Dans une étude interne menée sur les carbures MG12 et MG18 (respectivement 6 et 10% de cobalt), les compagnies Oerlikon Balzers et Ceratizit ont montré que le traitement thermique peut faire chuter les caractéristiques mécaniques de l'outil de près de 40% (chute du TRS).
- **La conductivité thermique :** Cette propriété dépend fortement de la température comme le suggère la figure 1.6. Elle joue notamment sur le refroidissement du système après le dépôt.

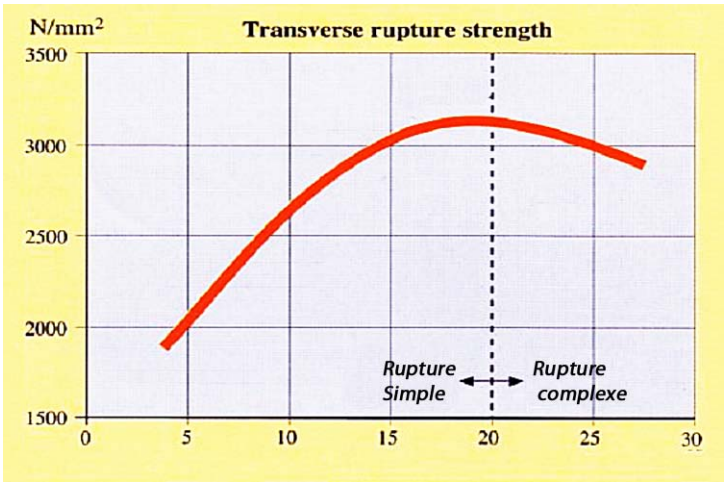


FIG. 1.5: Limite à rupture en flexion 3 points (Transverse rupture strength ou TRS) du carbure en fonction du contenu en cobalt [Sandvik 2]

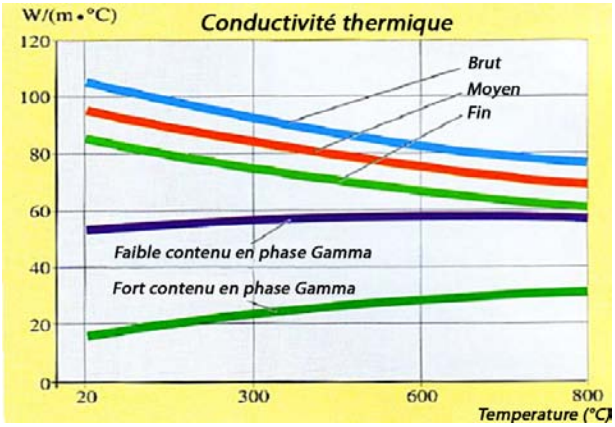


FIG. 1.6: Conductivité thermique du carbure en fonction de la température, de la taille de grain et du contenu en phase γ[Sandvik 2]

- **Le coefficient de dilatation thermique :** Dans le cadre du dépôt diamant, le coefficient de dilatation thermique joue un grand rôle sur les contraintes résiduelles piégées à l'interface substrat / revêtement. Le coefficient moyen d'expansion du carbure est de $5\times10^{-6}.K^{-1}$ dans la plage 20-900°C [Gunnars 2000], et il varie peu avec la température, mais plus sensiblement avec le contenu en cobalt et la taille des grains.
- **La ténacité :** Une ténacité élevée est en usinage synonyme d'une bonne résistance aux chocs. Lors de l'usinage par fraisage ou perçage, l'outil est soumis à de nombreux chocs et doit donc avoir une ténacité suffisante afin de ne pas subir d'endommagement. Il s'agit justement de l'un des principaux avantages du carbure de tungstène fritté cobalt. Son liant cobalt lui apporte une ténacité proche de celle de l'acier rapide, pourtant beaucoup moins dur. La valeur de sa ténacité se trouve entre 5 et 25 $MN/m^{3/2}$ en fonction du pourcentage de cobalt. Cette propriété peut être aussi mise en avant par un test de rupture transverse (valeur mesurée TRS pour Transverse Rupture Strength), qui caractérise la contrainte maximale avant rupture de l'échantillon durant un essai de flexion 3 points (selon la norme ISO3327). Il s'agit du test le plus adapté pour ca-

ractériser les matériaux durs comme les carbures et les céramiques [Sandvik 2]. Tout comme le montre la figure 1.5, la valeur mesurée de TRS dépend fortement du contenu en cobalt du carbure. Sur cette figure, on observe qu'entre 4 et 10% en masse de cobalt (notre plage d'utilisation du carbure), la valeur du TRS augmente avec la proportion de cobalt. L'augmentation de ténacité se fait bien entendue au détriment de sa dureté comme le montre la figure 1.7. Le choix de la nuance passe par un compromis entre ces différentes caractéristiques et permet aux carburiers de proposer une large gamme de produits répondant aux divers besoins des utilisateurs.

Cependant, l'utilisation de cobalt n'est pas sans conséquence en ce qui concerne le dépôt diamant : Le cobalt provoque de nombreux problèmes lors de la synthèse du diamant :

- **Problème de dissolution du cobalt :** A hautes températures, le carbone se dissout dans le cobalt. Pendant le dépôt, la couche de diamant ne commence à se former que lorsque la matrice de cobalt est saturée en carbone. Ce problème de seuil augmente les temps de production ainsi que les coûts [Haubner 1996, Mallika 1999, Rech 2002]. De plus, les propriétés de la nuance sont affectées, et des précipités de carbone apparaissent. En pratique, les nuances de carbure comportant plus de 10% de cobalt ne sont pas recommandées pour le processus de dépôt diamant [Barré 2000].
- **Graphitisation :** La présence de cobalt a tendance à graphitiser l'interface entre le revêtement et le substrat, et donc à l'affaiblir [Mallika 1999]. Le diamant est alors lié au substrat par une interface faible et fragile [Liu 2002].

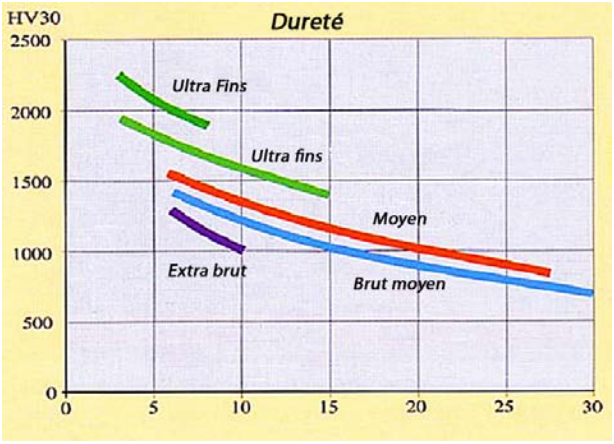


FIG. 1.7: Dureté du carbure en fonction du contenu en cobalt et de la taille des grains [Sandvik 2]

1.2.2 Le diamant CVD

Le diamant est une forme de carbone, élément chimique qui possède quatre électrons libres pour former des liaisons. On le trouve aussi sous une autre forme cristallographique, le graphite. Chacune de ces formes possède un réseau cristallographique représenté sur la figure 1.8. La principale différence entre ces deux formes réside dans la nature des liaisons

entre les atomes, qui dépend de la répartition des électrons autour de l'atome.

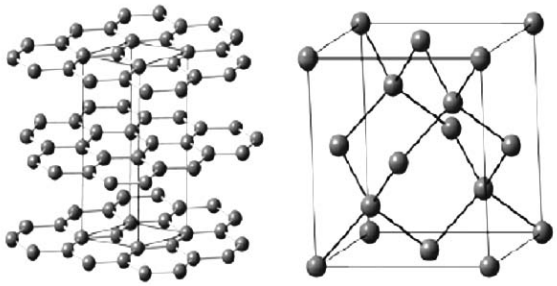


FIG. 1.8: Réseaux cristallographique du (a) graphite et du (b) diamant

- **Le Graphite :** Il s'agit de la forme thermodynamiquement stable du carbone dans les conditions normales de pression et de température. Chaque atome de carbone présente 3 liaisons covalentes dans un plan et une liaison de Van Der Waals perpendiculaire au plan. Cette dernière, beaucoup moins énergétique, assure la cohérence des plans atomiques entre eux et est responsable des faibles propriétés mécaniques du graphite [Malcher 2000]. Cette configuration est appelée configuration sp^2 car les électrons sont arrangés sur la couche périphérique de niveau 2 de la manière suivante : 2 électrons dans les couches 2s, et 2p [Anderson 2004].
- **Le diamant :** Forme métastable du carbone aux conditions normales de pression et température. Il présente un réseau cristallographique tétraédrique comportant 4 liaisons covalentes fortes [Barré 2000] qui lui procurent ses excellentes propriétés mécaniques. On trouve un électron dans la couche 2s et trois électrons dans la couche 2p [Anderson 2004]. On appelle cette forme de carbone la configuration sp3.

Il existe aussi des formes amorphes du carbone, appelées DLC (Diamond Like Carbon), mais ce sujet est en dehors des considérations de ce travail. Le DLC est à mi-chemin entre le diamant et le graphite. Sa dureté varie en fonction de la proportion de chacune des configurations (typiquement entre 1000 et 4000 HV). Le DLC est souvent aussi trouvé dans la littérature sous l'appellation a-C :H ou a-C [Collignon].

Les propriétés du diamant qui nous intéressent dans le domaine de l'usinage sont les mêmes que pour le carbure, à savoir :

- **La dureté :** Le mot diamant est dérivé du grecque ancien ADAMAS, qui signifie "invincible", en référence à ces propriétés mécaniques exceptionnelles. Son extrême dureté est la principale raison pour laquelle le diamant est utilisé dans les applications de coupe en tant que protection contre l'usure des outils. Sa dureté se trouve entre 8 000 et 10 000 HV (dépendant de sa qualité), ce qui peut être comparé au 2 000 HV du carbure de tungstène utilisé dans la plupart des outils de coupe. A 1300 °C, le diamant reste plus rigide que le second matériau le plus rigide à température ambiante, à savoir le nitrure de bore cubique [Anderson 2004]. Cette propriété amène naturellement le diamant aux applications d'usures.

- **Le module d'Young** [1] **:** 1 100 GPa à comparer au 220 GPa de l'acier ainsi qu'au 550 GPa du carbure de tungstène (à température ambiante).
- **La conductivité thermique :** 2 000W/m/K à la température ambiante. Cette valeur extrême peut être comparée à la conductivité thermique du cuivre (voir figure 1.9), considéré comme un excellent conducteur thermique [Anderson 2004]. Cette propriété est utile pour évacuer le flux de chaleur généré durant la coupe, particulièrement dans les procédés de coupe discontinue afin de réduire la température de l'arête de coupe comme montré par J. Rech et al [Rech 2004]. Dans leur travail, ces auteurs ont montré que le revêtement peut modifier les transferts de chaleur pendant la coupe uniquement dans le cas de la coupe discontinue comme le fraisage grande vitesse, lorsque le contact entre la dent et le matériau est très court (en dessous $10^{-2}s$). La propriété de conductivité thermique dépend aussi de la température comme illustré sur la figure 1.9.

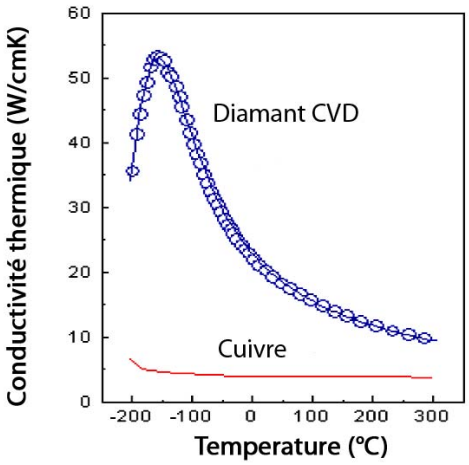


FIG. 1.9: comparaison de la conductivité thermique du diamant avec le cuivre en fonction de la température, par le Fraunhofer institut

- **Le coefficient de dilatation thermique :** La différence de coefficient de dilatation thermique du matériau déposé avec celui du substrat a une relation directe avec les contraintes résiduelles piégées à l'interface entre ces deux matériaux. En tant que matériau dur, le diamant présente un coefficient de dilatation très faible entre 1 et $2.8 \times 10^{-6}.K^{-1}$ [Gunnars 2000] qui dépend aussi de la température. Cette différence de coefficient de dilatation avec le substrat tend à induire des contraintes résiduelles thermiques à l'interface entre les deux matériaux qui peuvent être approximées de la façon suivante (dans un substrat isotrope plan infiniment large, considérant l'épaisseur du revêtement négligeable devant celle du substrat) [Barré 2000, Gunnars 2000] :

$$\sigma_r = \frac{E_c.h.(\alpha_s - \alpha_c).\Delta T}{(\nu_c - 1)} \tag{1.2.1}$$

où E_c est le module d'Young du diamant, α_c et α_s sont respectivement les coefficients de dilatation du diamant et du substrat, ν_c le coefficient de Poisson du revêtement, et h l'épaisseur du substrat.

[1] Il faut remarquer que dureté et module d'Young sont liés

Ces contraintes thermiques résiduelles représentent un chargement de l'interface, superposés au chargement lié à l'usinage. Afin d'améliorer la résistance de l'interface dans le but d'obtenir une meilleure durée de vie de l'outil, ces contraintes thermiques doivent être minimisées. Dans le cas d'une géométrie plus complexe telle que les plaquettes ou outils carbures, les calculs doivent être réalisées par la méthode des éléments finis (FEM), comme cela a été fait par Gunnars et Alahelisten [Gunnars 2000]. La répartition des contraintes en fonction de la distance à l'interface est tracée sur la figure 1.10. Une forte contrainte biaxiale est induite dans le film (aux alentours de 2 GPa) après dépôt dans les directions parallèles à l'interface (figure 1.10.a). De plus, ces composantes de contraintes sont discontinues à l'interface (discontinuité des propriétés mécaniques). La contrainte de cisaillement présentée sur la figure 1.10.b est nulle à la surface libre du revêtement, augmente avec la profondeur, tout comme la contrainte normale à l'interface qui est négligeable par rapport aux autres contraintes (figure 1.10.c).

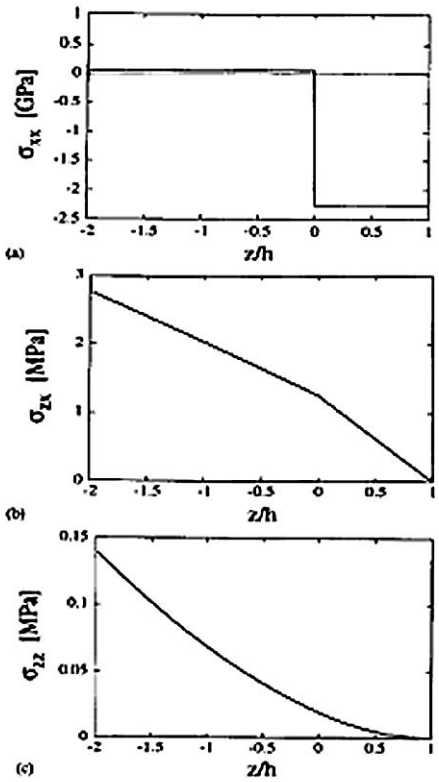


FIG. 1.10: Contraintes loin de l'arête de coupe dans le revêtement en fonction de la distance à l'interface (normalisée par l'épaisseur de revêtement). (a) contrainte dans la direction de l'interface, (b) contrainte de cisaillement dans le plan de l'interface, (b) contrainte normale au plan de l'interface [Gunnars 2000]

Dans l'arête de coupe, représentée sur la figure 1.11, l'état de contrainte est plus complexe, et les contraintes normales et tangentielles augmentent à cause de la courbure de l'arête. De hautes contraintes résiduelles sont générées, qui peuvent être responsables de la décohésion de la couche de diamant. Des mesures de contraintes par spectrométrie Raman confirment ces contraintes calculées. Une partie du travail de recherche présenté ici est focalisé sur ces contraintes résiduelles et s'appuie sur les propriétés énoncées ci-après. Ce

travail sera présenté dans le chapitre 3.

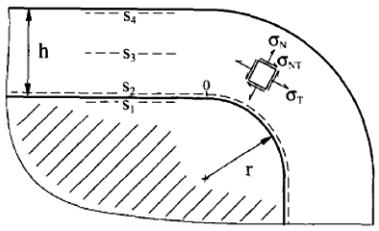


FIG. 1.11: Schéma de l'arête de coupe de l'outil [Gunnars 2000]

Tout ces points font de la déposition diamant sur le carbure de tungstène un véritable challenge. En tant que système composite, les propriétés de l'outil revêtu sont bien plus complexes que celles de chaque constituant pris séparément. Il existe différentes technologies et méthodes pour former ce film, présentant toutes leurs propres avantages et inconvénients. En fonction de la technologie utilisée, les températures de dépôts ne sont pas les mêmes, l'homogénéité de la température peut être plus ou moins bonne suivant les différents procédés. L'objectif de ce qui suit est de présenter les différents principes de dépositions afin d'avoir une compréhension globale du procédé et des conditions dans lesquelles se place notre travail.

1.3 Les procédés de dépôt diamant

1.3.1 Un bref historique de la synthèse du diamant

Etant donné ses propriétés exceptionnelles, le diamant est largement utilisé dans l'industrie. Comme nous l'avons démontré, le diamant est parfaitement adapté à la coupe des métaux. Sa forme artificielle pour les outils de coupe représente un marché d'environ 1 milliard de dollars par an (chiffre de 2000) [Regel 2001], et ce marché montre une forte croissance. La production de chaque pays est donnée sur la figure 1.12.

C'est grâce aux différents procédés de synthèse que l'utilisation du diamant s'est élargie dans l'industrie. Même si Lavoisier avait déjà découvert que le graphite et le diamant sont tous deux composés de carbone en 1792 [Hall 1961, Dischler], les procédés de dépôt diamant existent seulement depuis une cinquantaine d'années, grâce à deux techniques complètement différentes :

– Le procédé haute pression-haute température (HP-HT), a été développé par les ingénieurs d'une équipe de l'ASEA (Allmäna Svenska Elektriska Aktiebolaget, Välestas, Suède) menée par Erick Lundblad, et initié par le suédois Baltzar von Platen en 1953 [Anderson 2004, Hall 1961]. Puis, la compagnie américaine General Electric a rapporté avoir réussie à synthétiser du diamant grâce au même principe en 1955 [Anderson 2004, Hall 1961]. Les premiers résultats publiés, sur le "Run 151" (nom du projet), étaient en fait erronés, et un erratum a été publié dans le journal Nature en

Country	1995	1996	1997	1998	1999
Belarus	25,000 4/	25,000	25,000	25,000	25,000
China	15,500	15,500	16,000	16,500	16,500
Czech Republic	5,000	5,000	5,000	5,000	3,000
France	3,000	3,000	3,500	3,000	3,000
Greece	1,000	750	750	750	750
Ireland	60,000	60,000	60,000	60,000	60,000
Japan	32,000	32,000	32,000	32,000	32,000
Poland	256 4/	250 4/	260	210	200
Romania	5,000	5,000	5,000	3,000	3,000
Russia	80,000	80,000	80,000	80,000	80,000
Slovakia	5,000	5,000	5,000	5,000	3,000
South Africa	60,000	60,000	60,000	60,000	--
Sweden	25,000	25,000	25,000	25,000	25,000
Ukraine	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
United States	115,000	114,000	125,000	140,000	208,000
Total	440,000	439,000	451,000	463,000	467,000

-- Zero.
1/ World totals, U.S. data, and estimated data are rounded to no more than three significant digits; may not add to totals shown.
2/ Table includes data available through May 26, 2000.
3/ In addition to the countries listed, the Republic of Korea also produced significant amounts of synthetic diamond, but output was not officially reported, and available information is inadequate to formulate reliable estimates of output levels.
4/ Reported figure.

FIG. 1.12: Production mondiale de diamant artificiel entre 1995 et 1999 [Regel 2001]

1993 [Bovenkerk 1993]. Le diamant trouvé dans le four a été clairement identifié aujourd'hui comme étant du diamant naturel. Toutefois, d'autres essais réalisés par une autre équipe, menée par Tracy Hall [Hall 1961] ont été faits à la même période et reportés dans un mémo interne classifié de la compagnie General Electric [Hall memo], puis dans le journal Nature [Bundy 1955]. Finalement, en 1959, les détails sur l'appareillage de production et les méthodes sont publiés (après que le département de la défense américain ait décidé de lever le secret) [Hall 1961, Bovenkerk 1993]. Tracy Hall obtint le brevet américain [Hall patent] en 1960. C'est en 1985 que la première entreprise commerciale de diamant artificiel a été créée par Carter Clark, sous le nom de Gemenesis. Par ce procédé, des cristaux de diamant artificiel peuvent être produits à des coûts relativement faibles. De plus avec ce procédé, des diamants de couleurs variées peuvent être synthétisés pour des applications de bijouterie.

– Le procédé de dépôt chimique sous phase vapeur (CVD pour "Chemical Vapor Deposition") [Anderson 2004]. Les techniques HP HT ont des temps de dépôt très lent, restent coûteuses, et posent des problèmes de graphitisation. Une équipe de recherche d'URSS a développé une nouvelle méthode de dépôt par filaments chauds à basse pression. Ce type de technique été répété et amélioré par Matsumoto et al [Matsumoto 1982] en 1982. La seconde compagnie à produire du diamant artificiel, appelée "Apollo Diamond", utilise cette technique pour produire des diamants de couleur noir à rose pour la bijouterie avec bien moins d'impuretés que les techniques de dépôt HP-HT.

Puisque ce travail de thèse se focalise sur le diamant CVD, une description de ces procédés ainsi que les différentes technologies de dépôt sont présentées dans la suite. Cependant et dans un souci d'exhaustivité, nous commencerons tout d'abord par une brève introduction sur le procédé HP-HT.

1.3.2 Procédés Haute-Pression Haute-Température (HP-HT)

La synthèse diamant par la méthode HP-HT est réalisée en présence d'un métal fondu utilisé comme catalyseur (principalement le fer, le nickel ou le cobalt) [Anderson 2004]. Ce procédé imite les conditions géologiques qui créent le diamant naturel [Hall 1961, MAY 2000, Dischler]. Le carbone est converti du graphite au diamant à haute tempé-

rature (1700 à 2800°C) et à haute pression (6-8GPa). Puisque le graphite est la forme thermodynamiquement stable du carbone, ce procédé a pour but de recréer les conditions où le diamant est la forme stable du carbone, et où la vitesse de réaction est suffisante pour être économiquement viable [Hall 1961]. La figure 1.13 montre la zone de stabilité du diamant : au-dessus de la courbe, le diamant est la forme thermodynamiquement stable du carbone. On peut voir que pour obtenir du diamant, l'augmentation de température provoque l'augmentation de la pression. A faibles températures, il a été observé que les réactions chimiques ont une cinétique très faible. Pour accélérer la vitesse de la réaction, la température doit être augmentée, ce qui a pour conséquence de nécessiter une pression bien plus importante [Hall 1961]. Ces conditions thermodynamiques et cinétiques entraînent des difficultés technologiques, et les machines de production HP-HT sont chères à l'achat et à l'exploitation. Les technologies utilisées doivent supporter des conditions extrêmes de pression et de température, doivent être reproductibles et sûres à l'usage [Anderson 2004].

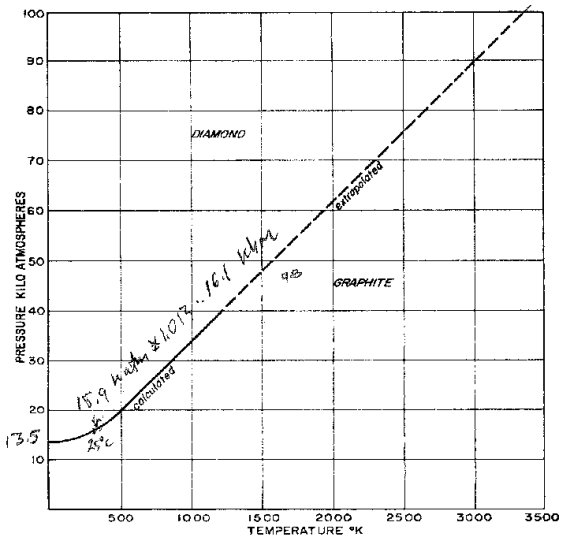


FIG. 1.13: Domaine de stabilité du diamant à haute pression et haute température[MAY 2000]

Seules des pierres et des cristaux peuvent être synthétisés par ces méthodes : il est impossible de déposer un revêtement ou de réaliser une géométrie complexe par ce biais. De plus, la taille des cristaux synthétisés est limitée par la technologie utilisée, de quelques nanomètres à quelques millimètres [MAY 2000]. Cette technologie est utilisée principalement en bijouterie, ainsi que pour la production de petits cristaux de diamant pour les outils de coupe diamant polycristallin (PCD).

1.3.3 Procédés par évaporation sous phase gazeuse (CVD)

Le procédé de dépôt en phase vapeur repose sur des réactions complexes de gaz à basses pressions et à hautes températures. Le dépôt diamant par procédé CVD nécessite l'utilisation d'une source de carbone, qui est généralement du méthane, et de l'hydrogène utilisé pour améliorer la nucléation. Durant les réactions chimiques, le méthane est dissocié en

hydrogène atomique ainsi qu'en radicaux méthyles [Regel 2001], comme montré sur la figure 1.14.

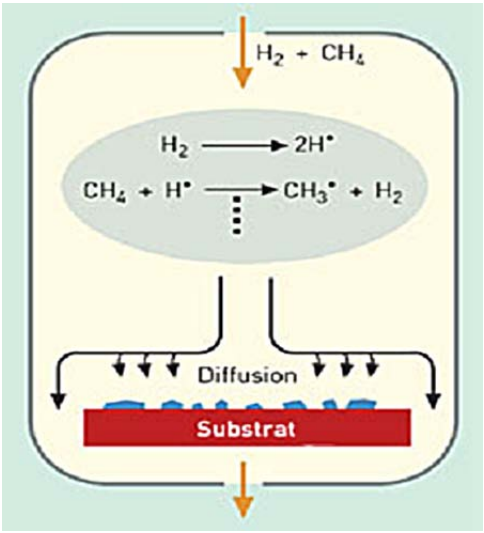


FIG. 1.14: Principe de dépôt du diamant CVD

Les espèces carbonées diffusent à la surface et se condensent sous forme diamant. L'hydrogène sous forme atomique décape préférentiellement le graphite, stabilise le diamant, et joue un rôle important dans les mécanismes de croissance. Cet effet est connu comme l'effet de gravure sélectif du diamant [Moulin 2005, Regel 2001]. Une haute densité d'hydrogène atomique est nécessaire pour atteindre une bonne qualité de film et pour éviter la formation de graphite [Prengel 1998]. La fenêtre de conditions de dépôt diamant est en effet très étroite : pendant la réaction, les conditions thermodynamiques et stoechiométriques sont très strictes pour permettre la synthèse du diamant, et peuvent être visualisées sous la forme du diagramme de Bachmann, illustré à la figure 1.15 [Shibuki 1994]. Les caractéristiques finales du film de diamant, telles que la taille des grains, l'épaisseur, la dureté sont directement dépendantes des paramètres de dépôt. Le contrôle de la température du substrat peut aussi être réalisé en chauffant ou refroidissement le porte-échantillon [Haubner 1996]. Comme nous l'avons déjà montré plus tôt, la température de surface du substrat joue un rôle important dans les contraintes thermiques résiduelles emprisonnées à l'interface, mais aussi sur la morphologie des grains de diamant. On observe expérimentalement que plus la température de dépôt est basse, plus la taille des grains de diamant diminue. Toutefois, les grains perdent leur cristallinité sous une température critique qu'il convient de ne pas dépasser [Reineck 1996].

Les mécanismes de nucléation ne sont à ce jour pas très clairement reconnus dans la littérature, et seuls les mécanismes de croissance seront développés ici. La surface est supposée contenir des germes de diamant, induits par les prétraitements (comme le seeding) , ou découlant d'une croissance aux défauts de la surface (à cause de l'énergie de la surface).

L'ajout de différents gaz pendant le dépôt afin d'améliorer la nucléation [Weihnacht 1996] ou la saturation de la surface en carbone avant la synthèse du diamant [Nesladek 1995] sont autant de moyens d'améliorer le procédé.

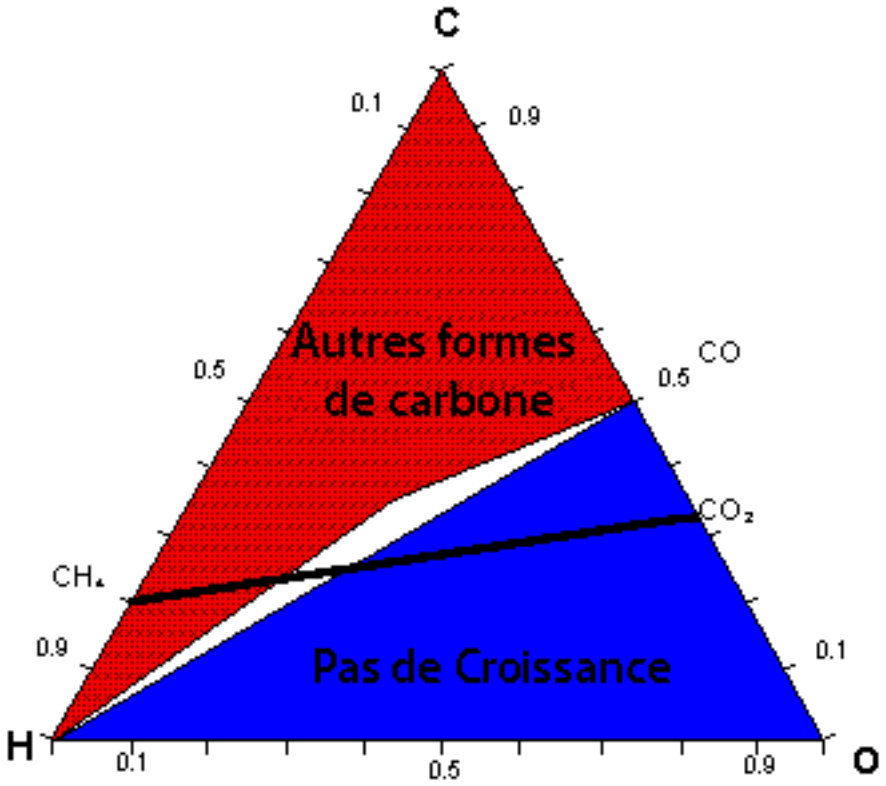


FIG. 1.15: Diagramme de Bachmann représentant les conditions croissance du diamant. La ligne continue représente les mélanges de $CH_4/C0_2$ possible.

Dans la littérature, de nombreuses classifications des procédés de dépôt existent [Kamo 1990]. Nous avons choisi de présenter les méthodes de dépôt les plus communes. Technologiquement, les procédés de dépôt diamant peuvent être divisés en 2 catégories principales : thermiquement activés ou activés à l'aide de plasma [Prengel 1998]. Cette classification repose sur le choix technologique fait afin de céder l'énergie à la source de carbone pour la dissocier en radicaux méthyles.

1.3.3.1 Procédé plasma

Le procédé CVD assisté par plasma est la technologie utilisée par Oerlikon Balzers pour déposer leur revêtement CVD. Un plasma, qui est un gaz de particules ionisées à haute énergie, est créé pour initier les réactions chimiques, qui mènent à la formation de la couche. La figure 1.16 montre le principe de ce procédé : un gaz, source de carbone, réagi à très basse pression (environ 1000 Pa) pour former des radicaux carbonés qui vont constituer la couche de diamant. Cette technologie a été utilisée pour déposer les films de diamant CVD utilisés dans cette étude. L'unité de production utilisée au sein de Oerlikon Balzers Luxembourg (BAI730D) opère avec un mélange d'hydrogène et de méthane (source de carbone), de l'argon, utilisé dans une chambre d'ionisation séparée à haute température et en tant que support du plasma dans la chambre de réaction. Dans ce type de procédé, un courant est souvent appliqué sur le substrat. Il a pour effet de réduire la formation d'oxydes sur la surface, et de dépasser la barrière énergétique de formation de

nucléïs de diamant stables. Dans certaines applications, un courant de biais est appliqué uniquement lors de la nucléation pendant 20 minutes afin de l'accélérer [Regel 2001].

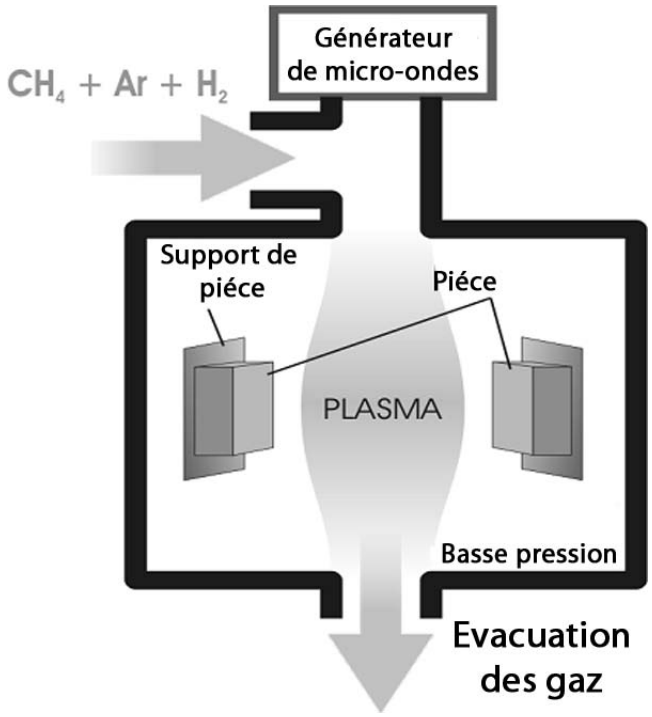


FIG. 1.16: Principe de dépôt assisté par plasma (PACVD)

L'avantage principal de cette technologie réside dans la grande capacité du four : environ 350 plaquettes de 20 x 20 mm de coté peuvent être revêtues dans un seul four, en un temps relativement court de 10h pour un revêtement de 6µm d'épaisseur. Le principal désavantage de ce type de procédé, lié à sa taille, est la relative inhomogénéité du film ainsi créé à cause de la répartition de la température dans le four. Cette mauvaise répartition mène à des différences dans l'épaisseur du revêtement, et affecte la répétitivité du procédé.

1.3.3.2 Procédé par filament chaud (HF)

La méthode de revêtement par filament chaud, est historiquement la première technologie de revêtement diamant CVD. Ce procédé est qualifié de thermiquement activé. Son principe est plus ou moins le même que le PACVD. Cependant, dans cette technologie, l'énergie nécessaire aux réactions chimiques est fournie par un filament chaud fait d'un métal réfractaire (principalement de tungstène, mais parfois de molybdène, tantale ou rhénium) [Anderson 2004, Prengel 1998, Regel 2001] chauffée à 2000-2500°C. Le filament chaud est placé à une distance d'environ 1cm du substrat et peut être utilisé pour chauffer ce dernier [Regel 2001]. L'agitation thermique des molécules est responsable de l'initiation des réactions chimiques. L'ensemble du procédé est résumé sur la figure 1.17. Les gaz utilisés sont principalement de l'hydrogène et du méthane (pour la source de carbone).

Avec cette technique, quand les conditions sont réunies, l'homogénéité de la température dans le four est excellente [Zimmer 2005], ce qui mène à une très bonne homogénéité des propriétés du film sur de grandes surfaces, ainsi qu'une très bonne répétitivité du procédé.

Une variation de $\pm 5C$ est souvent atteinte, ce qui est faible en comparaison avec d'autres procédés [Herlinger 2004]. Cette technique est utilisée industriellement par les sociétés Cemecon et ρ-best par exemple. Elle est aussi largement utilisée en laboratoire, car les réacteurs de ce type sont relativement simples et bon marché à coté d'autres technologies.

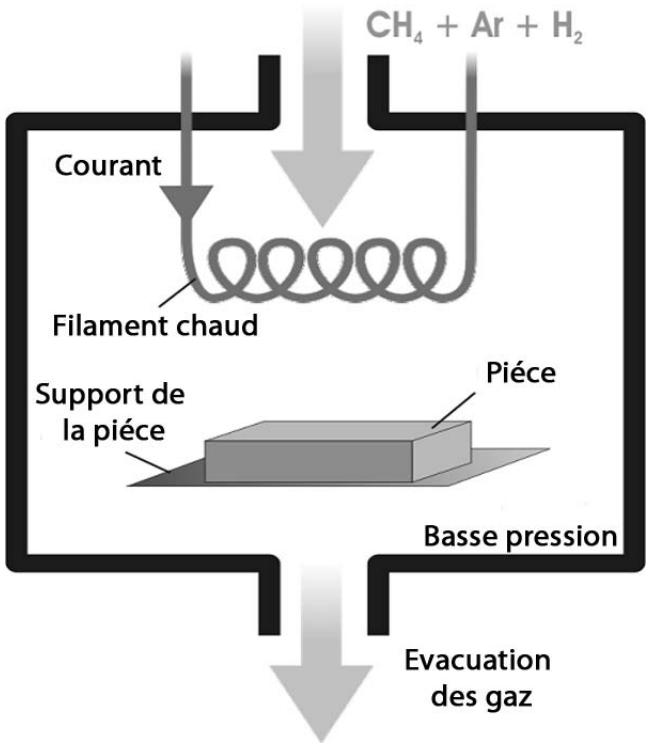


FIG. 1.17: Principe de dépôt par filament chaud

Le principal désavantage de cette technique est la faible capacité du four, ainsi que la faible vitesse de dépôt atteinte : ce taux de dépôt est habituellement plus faible qu'avec les autres méthodes de l'ordre de 0.5 à 1.5 µm.h^{-1} [Zimmer 2005, Herlinger 2004, Haubner 1996, Prengel 1998]. Industriellement ce procédé peut prendre 20 heures pour obtenir une couche de 6-8 µm de diamant, et la quantité de pièces dans le four est réduite.

Un autre point à vérifier pendant le dépôt est la distance entre le filament et l'échantillon, qui peut varier à cause du fluage du filament sous son propre point à haute température [Chen 2002]. La variation de distance est une source d'inhomogénéités du film, qui doit être évitée.

Avec l'utilisation de filaments chauds, on retrouve parfois des traces du matériau du filament dans le film. Le filament tend à s'évaporer légèrement et à contaminer le film déposé [Anderson 2004]. Ces filaments ont aussi une tendance à se carburer rapidement, ce qui les rend fragiles et peut poser un problème lors de la conception du système de préhension de ces filaments ainsi que pour la maintenance du four.

1.3.3.3 Procédé par projection plasma

Le procédé par projection plasma est une version différente du PA-CVD. Il a été développé par la société Westinghouse Electric Corporation et par SGS Toll entre les années 1992

et 1995, puis par la compagnie Américaine General Electric Company [Dacic]. Le procédé est schématisé sur la figure 1.18.

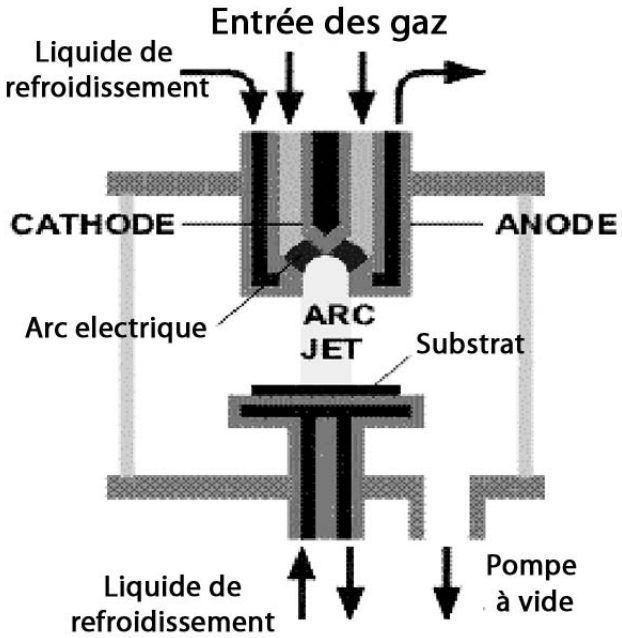


FIG. 1.18: Principe de la projection plasma

Tout comme dans les autres procédés de dépôt, les gaz utilisés sont l'argon, le méthane et l'hydrogène [Matsumoto 1992]. La différence réside dans le fait que le gaz est pulsé à haute vitesse, à une pression d'environ 50 mbar et avec un courant de forte intensité (ici 14A) [Associado de Plasma]. En augmentant la puissance de la cathode chaude, un taux de dépôt élevé est obtenu, qui peut atteindre 400 $\mu m.h^{-1}$[Prengel 1998, Dacic] à 600 $\mu m.h^{-1}$ [Matsumoto 1992]. Ce chiffre est fortement dépendant de la pression de dépôt, et tombe à $1\mu m.h^{-1}$ à la pression atmosphérique, ce qui est toutefois mieux que les autres procédés, qui nécessitent tous une pression relativement basse [Matsumoto 1992]. Dans le monde de l'usinage, il semble qu'aucune compagnie n'utilise cette technique. Avec un taux de dépôt si élevé, la qualité du film est bien plus faible qu'avec les autres techniques, induisant une plus forte proportion de porosités dans le film déposé. De plus, quelques traces de l'électrode ont pu être trouvées dans le film [Matsumoto 1992]. Ce procédé nécessite un flux élevé de gaz dont le méthane est le seul réactif, les autres gaz sont perdus. Certains procédés sont conçus pour recycler les gaz non utilisés afin de réduire les coûts d'exploitation d'un tel procédé.

1.3.3.4 Diamant polycristallin (PCD)

Les outils en diamant polycristallin ne font pas réellement partie des procédés de synthèse diamant, mais plutôt d'une technique de fabrication d'outils diamant. Puisque ce type d'outil donne d'excellentes performances, et qu'il s'agit du principal concurrent du dépôt CVD, il est tout de même présenté ici.

Des grains de diamant sont synthétisés en utilisant le procédé HP-HT, décrit dans la section 1.3.2. Les inserts diamant sont produits par frittage de la poudre de diamant

avec une matrice métallique à haute pression et haute température. Les inserts obtenus sont ensuite coupés et brasés sur l'arête de coupe d'un outil carbure. La température de brasure utilisée est entre 800 et 980°C, pendant des temps compris entre 4 et 30 minutes [Dos Santosa 2004]. Par ce biais, seules les parties utilisées sont réalisées en diamant.

Les outils PCD ont une excellente durée de vie. Au contraire des outils revêtus par diamant CVD, les outils PCD ont une adhésion extrêmement bonne, et aucun problème de décohésion n'est observé durant l'usinage. Toutefois, cet avantage est contrebalancé par un coût de production élevé, ainsi qu'une géométrie restreinte : les géométries complexes, conçues pour améliorer les performances des outils de coupe, ne peuvent pas être réalisées par cette technique.

Bien sûre, de nombreuses techniques de déposition CVD dérivées existent, telle que le transport chimique sous phase vapeur [Regel 2001] ou les dépôt par torche plasma, seules les techniques les plus communes sont détaillées ici. Il est utopique de vouloir présenter toutes les technologies de déposition de façon exhaustive. Aujourd'hui, ce sont les outils PCD qui sont les outils diamant les plus utilisés. Toutefois, avec l'amélioration des revêtements CVD, et tout particulièrement de leur adhésion, cette technologie coûteuse est appelée à disparaître. Ce transfère de technologie passe par une étape essentielle : la préparation de la surface avant la déposition. En effet, toutes les technologies de dépôts présentées, aussi différentes soient elles, rencontrent un problème majeur, évoqué dans le paragraphe 1.2.2 : la présence du cobalt graphitisant dans le carbure, ainsi que la forte incompatibilité des coefficients de dilatation des 2 matériaux substrat-revêtement. L'obtention d'un film aux caractéristiques mécaniques importantes ne peut être réalisée qu'à l'aide d'un substrat adapté, préparé à recevoir la couche de diamant par une série de prétraitements. Ces prétraitements sont complexes et multiples. Leurs différentes étapes sont couplées, et suscitent l'intérêt des chercheurs. Nous avons vue que les propriétés mécaniques des 2 matériaux utilisés ici sont à la fois les forces et les faiblesses de la déposition CVD diamant. Nous avons aussi montré les technologies utilisées pour réaliser les dépôts. Il existe, avant le processus de déposition, un grand nombre de moyens développés afin de réduire les difficultés rencontrées par le processus de déposition d'une part, puis par l'usinage d'autre part, que nous allons aborder ici.

1.4 Prétraitements

La surface doit donc être prétraitée avant l'étape de dépôt afin de maximiser l'adhérence du dépôt diamant. Il existe une large bibliographie sur ce sujet, que nous allons essayer de résumer ici. De nombreuses séquences de prétraitements, consistant en divers traitements chimiques et mécaniques ont été étudiées, débouchant sur des résultats très hétérogènes tant sur les vitesses de croissance que sur l'adhésion des couches de diamant obtenues. Le choix des prétraitements est fait d'après leur efficacité, mais aussi d'après leur reproductibilité et leur coût.

La séquence de prétraitements commence généralement par une étape de préparation mécanique, comme le sablage qui semble être la technologie la plus utilisée, mais aussi

le water peening. Nous allons détailler un peu les différents procédés mécaniques utilisés avant les décapages chimiques.

Le sablage de la surface repose sur l'envoi de particules abrasives calibrées, à grandes vitesses sur la surface de l'échantillon, à l'aide d'un dispositif illustré sur la figure 1.19 [Rech 2002].

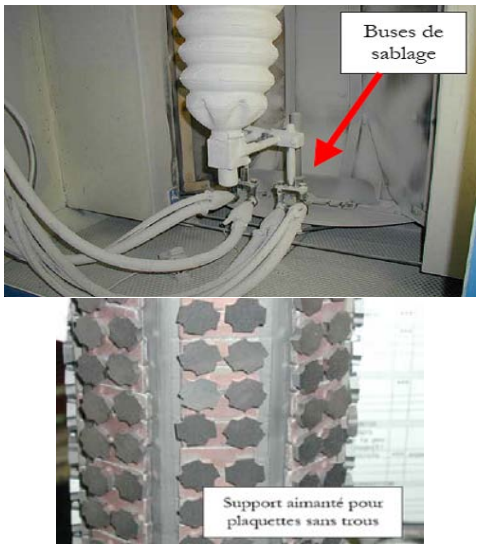


FIG. 1.19: Sableuse automatique[Rech 2002]

L'objectif de ce traitement mécanique est multiple **[Rech 2002]** :

- **Induire un état de contraintes en compression :** afin de fermer les fissures de surface et de limiter leur propagation.
- **Supprimer les traces de rectification :** pour éviter les chemins préférentiels de fissuration.
- **Arrondir les arêtes :** Pour réduire les contraintes thermiques et augmenter l'adhésion de la couche. Cet effet est présenté dans la section 3.3.
- **Augmenter la rugosité de surface :** Comme expliqué dans la section 1.4, la rugosité de surface est un paramètre important : elle permet d'ancrer mécaniquement la couche sur la surface. Les traitements chimiques continueront ensuite d'augmenter la rugosité.
- **Réduire la quantité de liant cobalt en surface :** Le liant cobalt est un obstacle à la synthèse diamant qu'il convient de supprimer.

La préparation mécanique de la surface est indispensable à la préparation de la surface. Toutefois, une simple étape de sablage est insuffisante à la déposition diamant : le liant cobalt reste encore trop présent en surface et continue de graphitiser le carbone. De plus, suivant les particules utilisées, le film de diamant obtenu après dépôt peut être pollué par le sablage.

Une technique alternative au sablage, basée sur le remplacement des particules de sablage par un fluide [Tönshoff 1999] est baptisée "water peening". Elle modifie la surface du substrat de la même façon que le sablage, tout en restreignant la pollution de celle-ci. Un schéma du procédé est représenté sur la figure 1.20 [Tönshoff 1999].

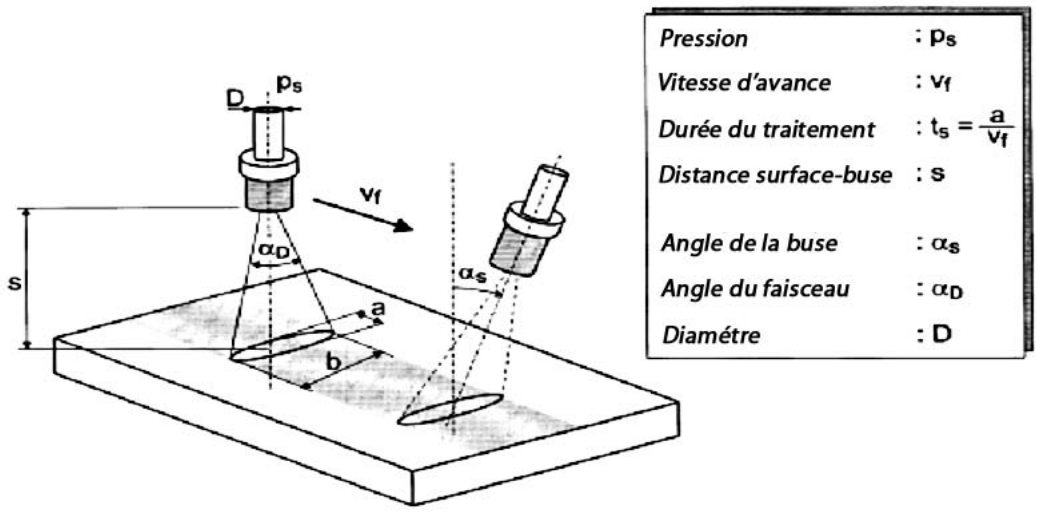


FIG. 1.20: Schéma du processus de "water peening"[Tönshoff 1999]

A la suite des prétraitements mécaniques, les étapes de décapage chimique interviennent. Ces étapes ont 2 objectifs :

- **Augmenter la rugosité de surface**.
- **Minimiser les effets du liant cobalt :** en supprimant le cobalt des couches superficielles du carbure.

Avant le décapage chimique, les outils sont généralement nettoyés dans des bains à ultrasons, qui assurent le dégraissage, le dépoussiérage et l'absence de particules de sablage sur la surface à déposer.

Le décapage chimique le plus utilisé est un traitement en 2 étapes, basé sur une attaque des grains de carbure, suivie du décapage du cobalt par une attaque acide [Ali 2004, Deuerler 1996, Köpf 2001, Miao 2004, Silva 1999].

- **Première étape : attaque des grains de carbure**. Cette étape implique l'utilisation d'une solution basique dans le but d'améliorer l'état de surface (principalement le réactif de Murakami, composé de hexaferrocyanate de potassium et d'hydroxyde de potassium dans de l'eau, dans les proportions 1.1.10) [Haubner 1996, Mallika 1999, Miao 2004]. Cette solution dissout les grains de carbure suivant des directions cristallographiques préférentielles, tout en conservant le cobalt intact. Le résultat de ce traitement est montré sur la figure 1.21.
- **Deuxième étape : attaque du liant cobalt.** Puisque le cobalt tend à favoriser la formation de graphite durant la phase de dépôt, on décide de le supprimer dans un petit volume en surface par une série d'attaques acides. Le principal acide utilisé est l'acide nitrique, pendant un temps variant de 20 secondes à 15 minutes [Barré 2000], en fonction du contenu en cobalt de la nuance de carbure et de la concentration de l'acide. Toutefois, il faut savoir qu'un temps d'attaque prolongé induit des porosités et augmente la fragilité du carbure. Affaiblir ainsi l'interface ne peut qu'être défavorable à l'adhésion de la couche : une rupture du substrat à l'interface peut se produire. Silva et al [Silva 1999] ont cependant montré que cette attaque acide était nécessaire afin

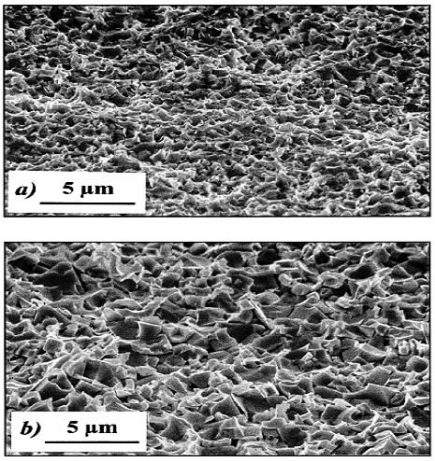


FIG. 1.21: Surfaces de carbure après attaque chimique par la solution de Murakami [Polini 2003]

d'obtenir un film suffisamment adhérent sur le carbure de tungstène grâce à son effet sur la rugosité de surface.

Suite aux traitements mécaniques et chimiques, une dernière étape de prétraitement dit de "seeding" est appliquée. Ce traitement consiste à plonger les échantillons prétraités dans un bain contenant de fines particules de diamant, agitées par ultrasons. Ces particules ont pour double objectif de rayer la surface traitée [Avigal 1999, Marinkovic 1999], et de la contaminer par des germes de diamant [Anger 1995, Avigal 1999]. Ce traitement apporte des résultats significatifs pendant la première phase de dépôt (la nucléation) et améliore l'adhésion de la couche. Ses mécanismes ne sont encore pas bien compris et font l'objet d'intenses recherches encore aujourd'hui. L'effet du seeding peut être provoqué par un changement de topographie (nucléation hétérogène due à une variation de l'énergie de surface autour des défauts), à la contamination par des germes de diamants [Liu 1995, Polini 1995], ou à la combinaison de ces deux phénomènes. Ces mécanismes supposés sont détaillées sur la figure 1.22. De par les excellents résultats obtenus par ce prétraitement, le seeding est largement utilisé dans les laboratoires ainsi que dans l'industrie. Il s'agit de la piste de recherche la plus exploré en ce moment. Nous allons ici essayer de détaillé plus en détail les avancés faites dans ce domaine.

Il existe différents débats ouvert sur le sujet. Le premier sujet à controverse concerne le principal mode d'action du seeding. Certains chercheurs [Karve 1998] supposent que les effets des modifications de surface peuvent être négligés, alors que d'autres affirment que c'est un mécanisme prépondérant. Ainsi, Karve et al [Karve 1998] affirment que même si la formation de défauts augmente l'énergie de surface, cet effet est faible devant l'effet de contamination de la surface. Pour eux, la rugosité de la surface ne contribue qu'à emprisonner les débris de diamant. L'optimisation de la rugosité de la surface serait donc utile pour augmenter l'effet du traitement. Cette hypothèse est aussi défendue par Khan et al [Khan 1998] (sur des substrats silicium), qui affirment que la rugosité de surface doit être calibrée afin d'améliorer la nucléation par emprisonnement de particules de diamant dans la surface. Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement par Eliyahu et

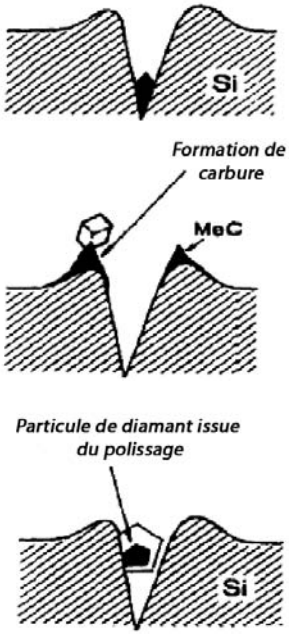


FIG. 1.22: Mécanismes constatés lors de l'étape de seeding [Liu 1995] : (a) nucléation aux défaut, (b) formations de carbure, (c) contamination par le seeding.

al [Eliyahu 1999]. Dans leur travail, des mesures XPS ont montré que les particules de diamants sur la surface (que nous appellerons les nucléïs) recouvrent la surface de l'échantillon lorsque l'on utilise des particules de diamant de taille nanométriques. Le nombre de germes mesurés, lié à la densité de nucléation, est ici 1000 fois supérieur à ce qui est conventionnellement admis dans la littérature. L'existence d'une étape de coalescence des sites de nucléation est donc fortement supposée au tout début de la nucléation.

Le second débat qui a lieu autour du seeding concerne les paramètres pilotant le procédé. Il s'agit d'un procédé complexe, dont l'efficacité semble pilotée par de nombreux paramètres tels que la taille et la densité des particules [Shaik 1999], la nature des particules utilisées [Avigal 1999, Baranauskas 2000], le temps du prétraitement, les fluides utilisés [Mendes 1996] :

- **Taille des particules de diamant utilisées :** Les particules de diamant utilisées dans l'industrie sont de l'ordre du micromètre (de 0.1 à 2 μm). Cependant, la littérature rapporte une amélioration du traitement grâce à l'utilisation de particules de plus petite taille [Avigal 1999, Deuerler 1996, Makita 1996]. En utilisant des particules de 5 nanomètres, Makita et al [Makita 1996] ont pu obtenir un taux de nucléation élevé ($4.6 \times 10^{11}.cm^{-2}$ au lieu de $8 \times 10^{10}.cm^{-2}$ avec une poudre de diamant de 40 μm). Ces essais ont été réalisés sur des substrats de silicium, mais montrent le rôle de la taille des particules de diamant sur le taux de nucléation. La difficulté pour obtenir de si petits grains réside dans la filtration des particules de diamant, ce qui en

augmente fortement le coût. De nombreux articles préconisent des particules de cette taille [Eliyahu 1999, Hiraki 2000, Khan 1998, Liu 2001, Marinkovic 1999, Malshe 1997, Shaik 1999, Stankovic 1999] et relatent ces effets. Cependant, des observations de Marinkovic et al [Marinkovic 1999] sont en contradiction avec ces observations. Lors de leurs tests, l'utilisation des particules de $30\mu m$ permettent d'obtenir de meilleurs résultats par rapport aux particules de 0.1 μm . Cependant l'utilisation de particules de diamètres si différents permet de supposer que les mécanismes en jeux ne sont plus les mêmes. Ces mécanismes dépendent aussi de la taille des grains du substrat. La question est encore ouverte au moment où ces lignes sont écrites.

- **Liquide utilisé :** Le liquide idéal pour réaliser le bain de seeding a une densité, une viscosité et une tension de surface faible, une forte pression de vapeur, et un moment dipolaire nul [Mendes 1996]. Il faut noter qu'une étape de nettoyage dans un bain ultrasonique est réalisée afin de supprimer les excédents de diamant de la surface après le traitement. Ces excédents peuvent mener à des couches non homogènes.
- **Ajout chimique dans le bain :** L'ajout d'acide fluorhydrique dans le bain de seeding [Eliyahu 1999] augmente le taux de dépôt sur des surfaces de silicium. L'addition d'hydroxyde dans le bain a tendance à diminuer les effets du bain. Le pH de la solution semble avoir une influence sur la nucléation. L'explication doit encore être trouvée.
- **Densité :** Le taux de nucléation est fortement lié à la densité de particules. Dans notre cas, la solution doit être purifiée et les agglomérats de diamant séparés [Shaik 1999]. Le modèle théorique admis représente les particules réparties de façon homogène dans le bain. Idéalement, le volume par particule est de $d \times d \times d$ avec d le diamètre de la particule de diamant. La densité théorique de nucléation obtenue par le mécanisme de seeding est donnée par la formule suivante [Shaik 1999] :

$$n_d = \frac{1}{d^2} \tag{1.4.1}$$

où n_d est la densité de nucléation et d l'espace dédié à chaque particule de diamant. Des observations empiriques [Shaik 1999] montrent que la densité optimale de particules de diamant est donnée par la formule :

$$d_{opt} = 2.diametre \tag{1.4.2}$$

où *diametre* représente la taille des particules de diamant.

L'équation 1.4.2 montre que la taille des particules de diamant doit être réduite afin d'augmenter le taux de nucléation du diamant sur la surface.

Ce travail tend à montrer l'importance de la contamination de la surface par des nucléïs de diamant. Toutefois, le seeding est un traitement complexe, dans lequel différent mécanismes interagissent afin d'améliorer la nucléation et l'adhésion de la couche. Le troisième axe de recherche autour de ce sujet concerne la technologie utilisée pour réaliser ce traitement. Dans la plupart des cas, le seeding est réalisé avant la déposition par un bain de particules excitées par ultrasons. Les ultrasons sont utilisés pour donner de l'énergie cinétique aux particules de diamant, qui affectent ensuite la surface. Il s'agit de la technique la plus utilisée industriellement car elle est simple à mettre en place, peu coûteuse et débouche sur de bons résultats. Toutefois la littérature relate d'autres façons de réaliser l'étape de seeding :

- **Seeding à sec :** Shaik et al [Shaik 1999]ont réalisé un seeding à sec, par polissage de leur échantillon (Silicium) en utilisant de la poudre de diamant ayant une taille de grains de 4 nm. Cette technique est adaptée aux géométries simples et ne peut pas s'adapter aux outils de coupe de par leur forme complexe.
- **Mélange de particules :** Avigal et al [Avigal 1999] utilisent un mélange de particules d'aluminium et de diamant et observent un effet positif de cette combinaison sur le taux de nucléation. Grâce aux chocs entre les petites particules de diamant avec les grosses particules d'aluminium, qui jouent ici le rôle de marteau sur les grains de diamant, le nombre de germes de diamant incorporés dans la surface augmente. L'effet des particules d'aluminium ou de diamant isolé donne des résultats plus médiocres, montrant que les résultats positifs sont issus du mélange des deux types de particules et de l'effet mécanique de ce mélange. Mélanger deux types de particules augmente cependant la complexité du traitement et le nombre de paramètres (taille de chacune des particules, proportion de chacune des particules). Stankovic et Al [Stankovic 1999] ont obtenu de mauvais résultats en utilisant un mélange de particule de diamant (14-20 µm) mélangées avec des particules de fer (<45µm) sur du carbure de tungstène à 6% de cobalt. Ces mauvais résultats sont obtenus sur la rugosité et l'adhésion, mais doivent être relativisés par le pouvoir fortement graphitisant du fer. Au contraire, le seeding utilisant de petites particules (3 à 5 nm) semble très efficace pour augmenter l'adhésion et la vitesse de nucléation (qui semblent liés).

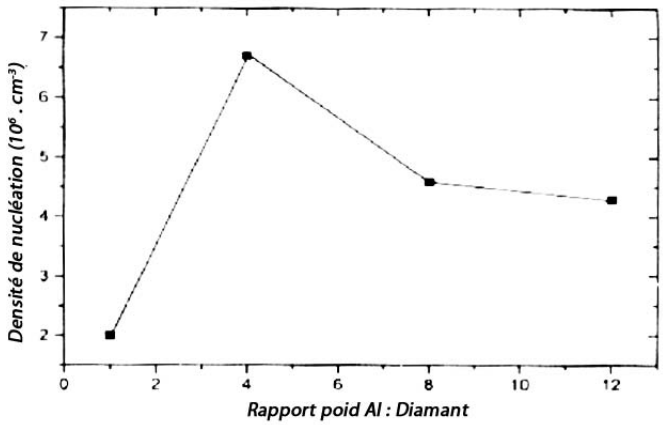


FIG. 1.23: Densité de nucléation en fonction du rapport Al_2O_3/diamant dans un bain de seeding [Avigal 1999]

- **Seeding en 2 étapes :** Marinkovic et al [Marinkovic 1999] utilisent la combinaison de l'effet de scratch avec de grosses particules de diamant et de métal (des particules de fer de 30µm de diamètre) dans un premier temps, avec l'effet d'un second traitement utilisant des particules plus petites de 0.1 µm. La première étape est utilisée pour modifier la topologie de la surface, la seconde pour contaminer la surface.
- **Métaux à point de fusion bas :** Cette technique, développée par Borges et al [Borges 1998] (voir la figure 1.24), utilise de la poudre de diamant mélangée à un métal tel que le nickel (Ni) ou le cuprotitane (TiCu) pour braser les particules de diamant sur la surface. L'adhésion de la couche est fortement augmentée par la phase métallique. Une phase de chauffage est nécessaire après l'étape de seeding au-dessus du point de fusion du composant métallique pendant quelques minutes (3 dans ce travail), puis un recuit à

haute température pour former des composés métal-carbone à leur interface. Le dépôt est réalisé après ces opérations. Les tests d'adhésion donnent de très bons résultats sur des substrats molybdène, et les auteurs extrapolent ces résultats sur d'autres substrats. La phase métallique permet aussi d'augmenter la résilience de l'interface lors d'impacts.

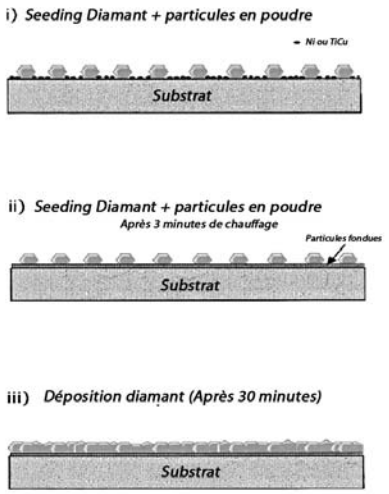


FIG. 1.24: Seeding combiné à un métal à bas point de fusion [Borges 1998]

– **Projection magnétique :** afin de supprimer les ultrasons dans le procédé, qui peuvent être susceptible de dégrader les effets des prétraitements, la projection magnétique peut être utilisée [Malshe 1997]. L'équipement, illustré sur la figure 1.25, est composé d'un réservoir et d'un pistolet électrostatique, développé pour inclure des germes de diamants sur la surface. Les débris de diamant utilisés ont un calibre entre 0.004 et 5 μm. Ces particules sont projetées sur la surface de la pièce pendant quelques secondes. Les nucléïs de diamant sont déposés sur la pièce et y restent par effet magnétique. Ce traitement permet d'obtenir des films de diamant denses, comportant moins de porosités grâce à la densité de nucléation plus élevée. Cette méthode est peu chère et facile à mettre en place sur n'importe quelle géométrie à la place du bain ultrasonique.

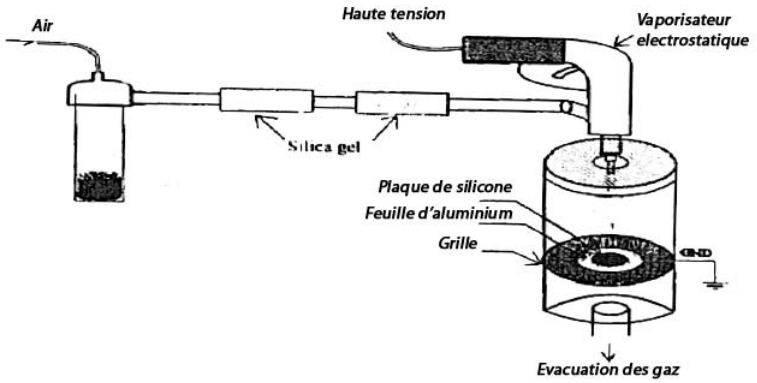


FIG. 1.25: Montage de seeding par projection magnétique[Malshe 1997]

– **Seeding papier :** dans cette solution, l'échantillon est emballé dans un papier sans fibres contenant des particules de 4nm de diamant [Naseem 1997].

– **Seeding sélectif :** Pour certaines applications (principalement électroniques), le seeding est appliqué sur des parties ciblées de la pièce afin de sélectionner les parties à revêtir [Liu 2001], par exemple pour réaliser des ponts dans le domaine de l'électronique. Cela peut avoir un intérêt pour adapter le revêtement à la géométrie, mais cette application est exotique en ce qui concerne les outils de coupes. Les auteurs utilisent des masques pendant l'étape de seeding. Les zones traitées ont ainsi une plus grande nucléation.

La séquence de traitements présentés dans les paragraphes précédents est couramment utilisée dans l'industrie, notamment chez Oerlikon Balzers Luxembourg. Le sablage, nettoyage, décapage chimique du cobalt et du carbure donnent de bons résultats en production. Bien que les efforts de recherches mettent beaucoup d'espoir dans le seeding diamant, d'autres prétraitements font actuellement l'objet de recherches dans les laboratoires. Par exemple, Stankovic et al [Stankovic 1999] préconisent un prétraitement consistant premièrement en la suppression du cobalt par un bain acide, suivie d'une oxydation par une flamme, puis d'une étape de seeding à l'aide de particules de diamant de très petits diamètres. Mais d'autres traitements sont plus originaux :

– **Formation de composées cobalt :** Puisque le cobalt est un des obstacles majeurs au dépôt diamant, la formation de composées stable de ce métal, dans le but de supprimer son effet négatif, a été largement étudiée dans la littérature. Comme expliqué précédemment, le cobalt possède une grande mobilité dans le substrat à haute température, et peut migrer dans le revêtement. Ces migrations provoquent des défauts dans le film [Haubner 2002]. Les traitements à base de silicates et de bore mènent à la formation de composés sur la surface de l'échantillon [Haubner 1996]. L'utilisation d'acide borique est une façon de réaliser ce traitement à faible coût [Haubner 2002]. Une couche de $CoO - B_2O_5$ est formée. La migration du cobalt dans le film de diamant est ainsi stoppée, la diffusion du carbone dans le substrat ralentie et le film de diamant bien cristallin. Le taux de nucléation est augmenté et l'adhésion améliorée. Toutefois, il est reporté que la quantité de Silicium ou de Bore utilisée doit être ajustée avec précision pour optimiser l'efficacité du traitement. Un excés de ces composés fragilise le film de diamant [Kubelka 1994, Haubner 1996]. De plus, le temps de traitement pour obtenir un taux de croissance significativement meilleur que des échantillons non traités est très long [Haubner 2002]. La figure 1.26 montre les résultats obtenus avec ce procédé, illustrant le fait que le taux de nucléation est ralenti par ce type de prétraitements. Cela augmente considérablement les coûts industriels, ainsi que les délais. C'est pourquoi ce type de solution n'est pas utilisé aujourd'hui dans l'industrie du diamant CVD.
– **Décarburation du substrat :** ce procédé a pour but de changer la morphologie du carbure en décarburant les grains. Les grains sont détruits en grains plus fins, puis recarburés [Inspektor 1997, Nesladek 1995]. La décarburation est réalisée à l'aide d'un plasma H_2 ou O_2[Shibuki 1994]. La recristallisation du tungstène pendant les premières minutes du dépôt diamant mène à la formation d'une structure fine de grains de 10-100nm [Shibuki 1994]. Cela améliore la résistance de l'interface, et a l'avantage d'être réalisée in-situ avant le début de la germination. Cette étape permet de régler les problèmes de porosité du substrat (dues à l'attaque chimique) et de vaporiser les excès de cobalt.

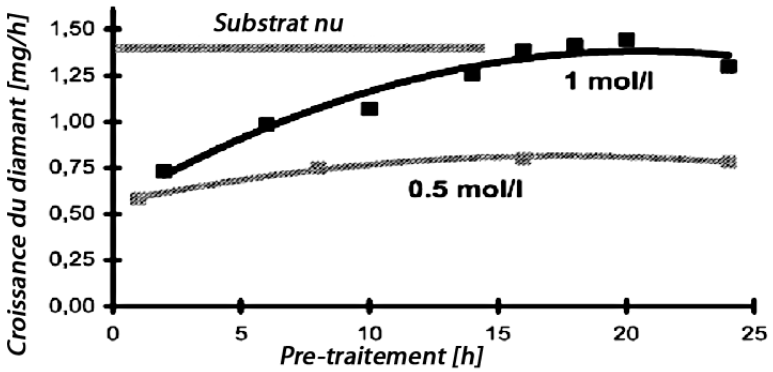


FIG. 1.26: Taux de nucléation en fonction du temps de prétraitement à l'acide borique [Haubner 2002]

Le dépôt de couches intermédiaires peut être considéré comme un traitement alternatif. Il possède de nombreux avantages : c'est une barrière contre la diffusion du cobalt dans le film qui supprime les effets négatifs de celui-ci sur la couche. De plus, en choisissant une couche ayant un coefficient d'expansion intermédiaire entre le carbure et le diamant, les contraintes thermiques peuvent être relaxées à l'interface.

- **Couche intermédiaires de TiN ou TiC :** Ces couches donnent d'excellents résultats [Faure 1999, Konyashin 1996]. Comme cela a été dit, ils permettent l'augmentation de l'adhésion en stoppant la diffusion du cobalt dans le diamant. Des essais de perçage montrent que ces couches permettent d'améliorer les performances de l'outil.
- **Couche d'aluminium projeté :** des tests à l'aide de couches fines (10 - 100 nm) ont montré que même si la nucléation du diamant sur l'aluminium est nettement meilleure que sur le carbure, l'adhésion sur ce matériau est faible [Köpf 2001]. La couche d'aluminium est bien adaptée pour stopper la diffusion du carbone, permettant un dépôt plus rapide mais inadapté aux applications mécaniques telles que la coupe.
- **Couche de Ni/Cu :** la déposition de diamant sur l'acier est rendue possible grâce à ce type de couches intermédiaires [Köpf 2001]. Le nickel est utilisé grâce à sa forte adhésion sur l'acier, alors que les couches de cuivre ont une bonne compatibilité avec le diamant en termes de nucléation.

Ces prétraitements jouent tous leur rôle. Mais il faut garder à l'esprit que le procédé complet doit être étudié. Lorsqu'une séquence de prétraitement est utilisée, des interactions peuvent avoir lieu entre les différentes étapes. Une étude sur les interactions d'une séquence de prétraitements industriels est présentée dans le paragraphe 4.1. Tous ces prétraitements servent à faciliter le dépôt, afin d'obtenir une couche de meilleure qualité utilisable lors de l'usinage. Ils sont indispensables au bon déroulement du procédé de dépôt.

Avec la technologie CVD, les limitations de la technologie HP-HT sont supprimées : les basses pressions utilisées diminuent les problèmes d'ordre technologiques ou sécuritaires liés aux hautes pressions, et les formes complexes peuvent être réalisées. Cela permet

de revêtir directement l'outil pour lui transmettre les caractéristiques exceptionnelles du diamant à la pièce. Les prétraitements permettent de repousser à nouveau les limites du procédé CVD.en terme de taux de nucléation, mais aussi et surtout en ce qui concerne l'adhésion de la couche. Cette caractéristique, que ce soit lors de l'usinage ou simplement à la sortie du four, est le point clef qui permettra d'améliorer et de développer la pénétration du film diamant CVD sur le marché industriel. Il s'agit cependant bien souvent d'une notion qualitative, qu'il est très délicat de tester expérimentalement. Il est donc nécessaire de s'intéresser de plus près à cette notion d'adhérence, et c'est finalement le but final de la dernière partie de ce chapitre bibliographique de présenter la notion d'adhérence ainsi que les moyens de mesures qui existent.

1.5 L'adhérence de la couche

La comparaison avec l'outil PCD l'a montré : le revêtement diamant n'est pas la solution miracle, essentiellement à cause de son adhésion qui doit être améliorée pour profiter pleinement de ses propriétés mécaniques exceptionnelles. Des prétraitements chimiques permettent de corriger ce genre de problème (paragraphe 1.4 sur les prétraitements). Toutefois, avant de parler d'amélioration de l'adhésion, il faut pouvoir être en mesure de qualifier et quantifier ce phénomène. Puisque il n'est pas possible de réaliser un test direct d'adhésion sur des couches minces fragiles (tel le peeling test), d'autres techniques indirectes, ont été développées afin d'avoir une idée de la qualité de la liaison entre le carbure et le diamant. De nombreux essais mesurent l'énergie de propagation d'une fissure interfaciale, déterminent un critère en contrainte résultat d'un chargement complexe, ou encore des grandeurs non mécaniques qualitatives [Barradas 2004].

L'adhésion des couches de diamant n'est pas encore complètement maîtrisée. Dans la littérature, les différents auteurs discutent de ces mécanismes dont deux principaux sont mis en avant :

- **Une cohésion moléculaire :** qui dépend de l'énergie de surface [Stokes, Darque 2003].
- **Un ancrage mécanique de la couche sur le substrat :** La rugosité du substrat est optimisée pour lier mécaniquement le revêtement à la surface [Barradas 2004, Miao 2004, Darque 2003].

L'adhésion au niveau moléculaire est caractérisée par des notions d'énergie de surface, qui sont plus simple à décrire dans les liquides que dans les solides. L'exemple type est celui de l'expérience simple impliquant le montage présenté sur la figure 1.27.

Ce montage se compose d'un fil en forme de U, fermé sur le quatrième côté par un fil qui possède un degré de liberté en translation. En plongeant ce montage dans un liquide, un film rectangulaire est formé. En appliquant une force $\overrightarrow{F}$ sur le fil libre, la surface peut être augmentée d'un incrément dA. La longueur totale de ce fil est considérée comme étant égale à $2.l$ (à cause des 2 faces et donc des 2 surfaces de la couche de liquide). La tension de surface peut alors être calculée par [Stokes] :

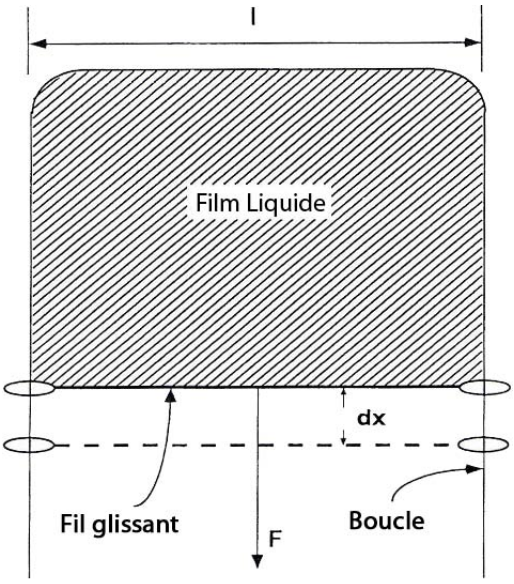


FIG. 1.27: Montage mettant en évidence l'énergie de surface[Stokes]

$$\gamma = \frac{F}{2.l} \tag{1.5.1}$$

Cette quantité s'exprime en $N.m^{-1}$ ou en $J.m^{-2}$. Cette expression peut aussi être obtenue à partir du travail de la force provoquant le déplacement du fil :

$$dW = F.dx = 2.\gamma.l.dx = \gamma dA \tag{1.5.2}$$

Où W est le travail de la force $\overrightarrow{F}$, dx est l'incrément de déplacement du fil et dA la variation de surface du film. La transformation est considérée réversible, donc $dW = dG$ (variation d'énergie à pression et température constante).

Finalement :

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P} \tag{1.5.3}$$

L'énergie de la surface libre est due aux liaisons insatisfaites de ces atomes. Ces liaisons sont une réserve d'énergie qui est accumulée à la surface. Puisque la nature montre une préférence pour l'équilibre, cette énergie doit être dépensée par la formation de nouvelles liaisons. L'énergie de surface dépend donc du nombre d'atomes à la surface libre, c'est-à-dire dans un solide cristallin de son orientation, de la rugosité, du type de liens entre les atomes dans chaque phase et de la proportion de chacune de ces phases dans le matériau.

La fracture cohésive (1 seul matériau se scindant en 2 morceaux) a lieu quand une quantité d'énergie nécessaire à la formation de 2 nouvelles surfaces est accumulée. Le travail de cohésion est écrit dans ce cas $W_{cohesion}$ de la façon suivante :

$$W_{cohesion} = 2.\gamma_{sv} \tag{1.5.4}$$

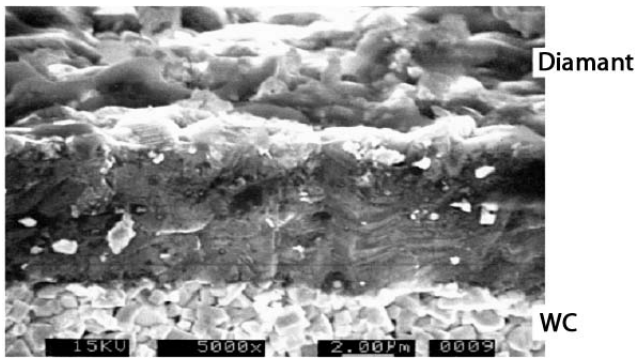


FIG. 1.28: section montrant l'ancrage mécanique entre la couche de diamant et le substrat carbure [Mallika 1999]

Dans le cas de la décohésion d'une interface entre 2 matériaux, par exemple lors d'une décohésion carbure-diamant, l'interface n'est pas parfaite, les deux matériaux ont des réseaux cristallographiques différents. L'énergie de décohésion s'écrit dans ce cas [Stokes] :

$$W_{decohesion} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \tag{1.5.5}$$

où γ_1 représente l'énergie de la surface 1, γ_2 l'énergie de la surface 2, et γ_{12} l'énergie de l'interface. Cette formulation est connue en tant qu'équation de Dupré [Stokes].

Dans les monocristaux, l'énergie cohésive peut être calculée car il est possible d'estimer le nombre de liaisons insatisfaites. Une comparaison à l'énergie de sublimation du matériau (énergie de rupture de toutes les liaisons existantes) permet d'avoir une bonne idée des énergies de liaisons en jeux. Cette technique analytique pour évaluer l'énergie de surface est simple, mais ne s'applique pas dans les cas plus complexes comme les revêtements diamant : les grains sont polycristallins, désorientés les uns par rapport aux autres. Il serait donc difficile d'estimer le nombre de liaisons insatisfaites. De plus, à cause du procédé de dépôt, l'interface n'est pas parfaite et comporte des porosités, qui rendent délicate la détermination précise de son énergie interfaciale. A cela s'ajoute des ré-arrangements de surface qui ont lieu afin de réduire les énergies de surface [Stokes]. Finalement, l'estimation de l'énergie due aux liaisons doit tenir compte de la nature des liaisons, qui peuvent être métalliques (énergie entre 100 et 400 $kJ.mol^{-1}$), covalentes, ioniques ou métal/oxyde [Barradas 2004]. Dans les matériaux en présence, les liaisons ne sont pas toutes de la même nature, ce qui s'ajoute à la complexité du calcul.

L'ancrage mécanique est présenté sur la figure 1.28 : l'augmentation de la rugosité du carbure induit des germes de diamant dans les rugosités de la surface. A la fin de la croissance de la couche, le revêtement est scellé sur le substrat. Mécaniquement parlant, l'énergie de propagation d'une fissure le long de l'interface est augmentée à chaque fois que celle-ci doit changer de direction [Barradas 2004]. L'augmentation de la surface de contact, mais aussi l'énergie nécessaire à la déviation de la fissure interfaciale [Darque 2003], peuvent donc aussi expliquer la meilleure adhésion de la couche.

L'optimisation de la topologie de surface est réalisée lors des prétraitements (décrits dans le paragraphe 1.4).

De nombreux mécanismes différents influençant l'adhésion existent, tel que la formation d'une phase de transition entre le revêtement et le substrat (quand il existe une diffusion importante durant le dépôt) [Barradas 2004]. Quand le processus utilise une phase liquide, les conditions de mouillage sont très importantes, déterminant la surface de contact entre les 2 matériaux.

Toutefois, dans les revêtements diamants, ces phénomènes sont très limités de par la nature du procédé (décrit dans la section 1.3.3).

La mesure directe de l'énergie de surface peut être faite en utilisant des fluides répartis sur la surface qui permettent de déterminer les énergies de surface sur le substrat carbure avant le dépôt. Par quelques manipulations (dissolution du substrat), la mesure est réalisable sur la couche d'ancrage du diamant. Cependant, l'énergie interfaciale est inaccessible directement. De plus, de par la très faible épaisseur du diamant et sa grande fragilité, il est impossible de requérir à un test de pelage afin d'estimer l'énergie totale du système. Aujourd'hui, personne n'est capable de donner une estimation précise de cette énergie.

Il est aussi difficile d'estimer la part de l'adhésion due à la rugosité et à l'ancrage mécanique. Cependant, 2 étapes du prétraitement (exposées en détails dans la section 1.4) basées sur la suppression du cobalt et sur l'augmentation de la rugosité donnent de bons résultats sur l'adhésion [Mallika 1999, Miao 2004].

Un dernier phénomène est observé expérimentalement : certains auteurs [Ali 2004] ont relevé un effet positif des contraintes résiduelles de compression dans le revêtement sur l'adhésion. Cependant, ces auteurs sont en contradiction avec de nombreux autres articles de la littérature [Amiraghi 1999, Gunnars 2000, Khan 1998], qui affirment que ces contraintes résiduelles ont un effet négatif.

Une mesure expérimentale de l'adhésion est toujours le résultat de la superposition de ces effets. De plus, la vitesse de chargement (essais quasi-statiques ou dynamiques) doit être prise en compte, ainsi que le type de chargement (pures contraintes normales, de cisaillement ou un chargement couplé). Pour donner une image de l'état de contrainte, un angle de mixité peut être calculé de la manière suivante :

$$\varphi = Arctan(\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{yy}}) \tag{1.5.6}$$

Où l'indice x désigne la direction de l'interface et y la normal à celle-ci.

L'essai idéal devrait être [Stokes] :

- Rapide à réaliser et à mettre en place
- Sensible aux petites variations d'adhésion
- Capable de mesurer une grande plage d'adhésion différente
- Si possible non destructif
- Reproductible et corrélé avec les essais d'usinage

– Aussi proche que possible des conditions d'usinage [Rech 2002]

Il n'existe aucun test qui satisfasse à tous ces critères à la fois. Quelques essais d'adhésion sont décrits en détails dans la suite. Leur adéquation avec la mesure d'adhésion idéale présentée ici est discutée.

1.5.1 Les méthodes de mesure de l'adhésion existantes

1.5.1.1 Tests d'indentation

Le test d'indentation est l'essai qualitatif le plus utilisé par l'industrie et le plus développé dans la littérature sur le diamant, de par sa simplicité. La littérature sur cet essai est abondante [Liu 2002, Malzbender 2002, Miao 2004, Polini 2000]. Il s'agit de l'indentation d'un revêtement à l'aide d'un pénétrateur diamant (pyramidal, conique ou sphérique), afin d'induire une déformation plastique du système substrat-revêtement. De nombreuses normes existent, comme par exemple le test utilisant un indenteur pyramidale qui est normalisé par la norme VDI3198/1991 [Rech 2002].

Sur la figure 1.29.a, la marque faite avec un indenteur pyramidal avant délamination du revêtement peut être vue [Malzbender 2002]. Le même test est répété sur la figure 1.29.b avec une charge plus élevée provoquant la décohésion du diamant.

Les paramètres de sortie mesurés sont :

– la longueur des fissures
– la taille de la zone délaminée, provoqué par une déformation incompatible entre le revêtement et le substrat

La déformation plastique du substrat induit la décohésion du film de diamant lors du cycle de décharge [Ali 2004, Polini 2000]. Le tracé de la taille de la zone délaminée avec l'évolution de la charge donne une idée de la résistance de l'interface.

Des simulations par la méthode des éléments finis de l'indentation ont été réalisées dans la littérature pour mesurer la ténacité de l'interface (paramètre K_{IC}) [Xia 2004]. Une solution analytique existe aussi pour des géométries d'essais simples (modèles 2D). Basées sur la mécanique de la rupture ainsi que sur des formulations empiriques, des lois peuvent être trouvées dans la littérature [Malzbender 2002] afin d'obtenir de ces essais des mesures quantitatives telles que la dureté, le module d'Young, la contrainte résiduelle. Une façon d'estimer l'adhésion est de comparer le taux de restitution d'énergie lors de la propagation de la fissure, G_i, à l'énergie d'adhésion notée Γ_i [Malzbender 2002]. Le critère de décohésion devient alors :

$$G_i \geq \Gamma_i \tag{1.5.7}$$

Cette quantité peut être calculée par différentes méthodes, qui ne sont pas les sujets de cette discussion. En ce qui concerne l'adhésion, même si des solutions analytiques existent, elles sont difficiles à mettre en place, car réclament une très bonne connaissance de l'interface (géométrie, porosités). La plupart du temps, ces tests sont utilisés de façons purement qualitatives pour tester de nouveaux paramètres dans les procédures de dépôt.

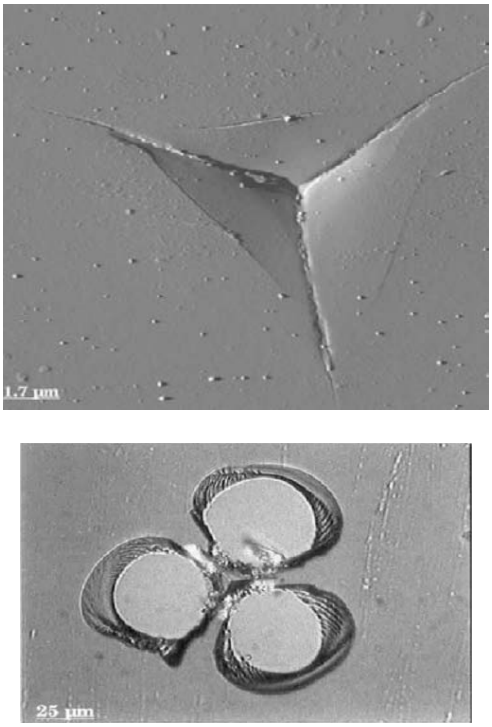


FIG. 1.29: Différentes marques d'indentations : (a) pas de décohésion, (b) décohésion du revêtement

Un des principaux désavantages de ce type d'essais est la forte dépendance des résultats obtenus à sa configuration, la machine et l'opérateur. Les mesures d'indentation ne peuvent pas être comparées entre elles quand elles ne sont pas réalisées dans les mêmes conditions. Il est aussi à noter qu'avec ces tests, il est possible de détecter une mauvaise adhésion, mais impossible de différencier les différents degrés de bonne adhésion [Rech 2002]. De plus, à cause des différentes caractéristiques mécaniques, différents films ne peuvent pas être comparés de cette façon : les chemins de fissuration obtenus sont dépendants du système substrat-revêtement, et une comparaison entre les différents systèmes ne serait pas justifiée.

D'une façon pratique, ce genre de tests se heurte à deux problèmes lorsqu'ils sont appliqués à des revêtements diamant :

- **le matériau de l'indenteur :** Les indentations sont réalisées diamant sur diamant. Dans ce type de test, il est cependant recommandé que l'indenteur utilisé soit plus dur que le matériau à tester. Cela impose un contrôle très régulier de la géométrie de l'indenteur ainsi que son remplacement régulier.
- **La précision des mesures :** Ali et al [Ali 2004] ont montré que pour obtenir des résultats précis, la mesure de la longueur des fissures doit être mesurée à l'aide d'un Microscope Électronique à Balayage (MEB dans la suite). Par ce biais, il semble qu'une corrélation entre les résultats d'indentation et de tournage dans de l'alumine puissent être bien corrélés [Ali 2004].

En comparaison à un essai idéal, l'indentation est rapide et facile à réaliser, et ses résultats peuvent être corrélés à ceux que l'on obtient par l'usinage. Toutefois, c'est un

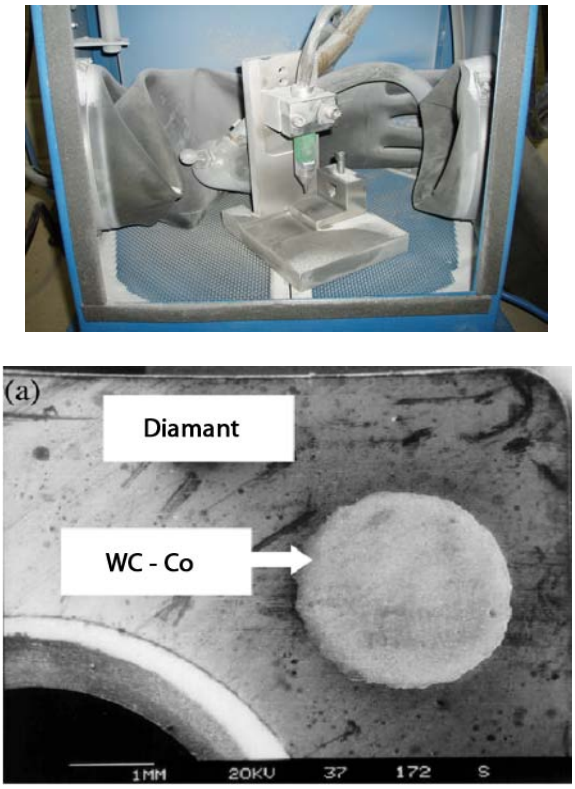


FIG. 1.30: Essai de sablage

essai destructif, insensible à de petits changements d'adhésion, difficilement reproductible, principalement qualitatif et dont les conditions d'essais sont éloignées de l'usinage (température et pression).

1.5.1.2 Test de sablage

L'essai de sablage est une combinaison entre un essai d'impact et d'usure abrasive. Un flux de particules dures et abrasives, de tailles calibrées est envoyé sur la surface du revêtement à une certaine vitesse. Les impacts produisent de l'usure par abrasion de la couche, et après un certain temps, une décohésion de la couche de diamant comme cela peut être observée sur la figure 1.30 où sont présentés le montage utilisé et les résultats obtenus. Les paramètres d'ajustement de cet essai sont :

- la pression (vitesse des particules)
- la densité des particules
- la nature des particules (géométrie, composition chimique et taille)
- la direction du flux

Le paramètre de sortie principal est le temps avant décohésion de la couche. Un revêtement est déclaré adhérent s'il résiste bien à ce type de sollicitation. Toutefois, la réponse à cet essais nous donne une indication de la résistance du film à l'impact et à l'abrasion qu'il est difficile d'interpréter. La décohésion intervient durant un chargement complexe qu'il est difficile de modéliser. Mais ce test est facile et rapide à mettre en place.

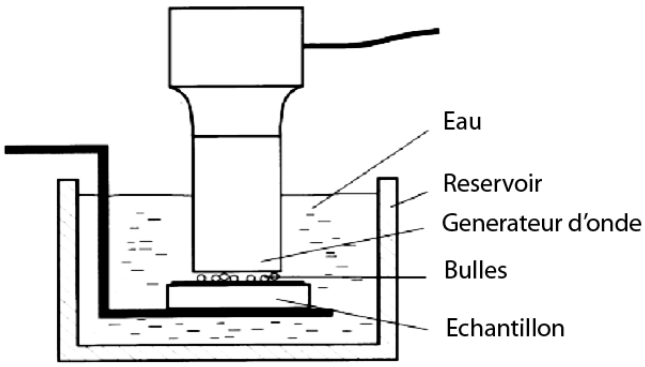


FIG. 1.31: Test par cavitation

Ce test est réalisé par la plupart des laboratoires travaillant avec le diamant CVD (Oerlikon Balzers, Fraunhoffer Institue Braunsch) et peut être trouvé dans quantité d'articles [Amiraghi 1999, Deuerler 2001, Deuerler 2002, Dowling 2000]. Il faut cependant se rappeler que ces résultats doivent être manipulés avec prudence.

Des variations de ce test existent, comme le test par cavitation [Amiraghi 1999, Deuerler 2001, Ollendorf 1999] présenté sur la figure 1.31. L'usure par cavitation résulte de la création de bulles de gaz instables dans les porosités, et de leurs implosions. La surface du substrat est traitée par ces impacts qui détruisent le matériau. L'avantage de la cavitation sur le sablage repose sur la sensibilité de l'essai à la micro-structure de la couche, et particulièrement à ses défauts. De plus, on n'observe aucune pollution de la couche par des particules étrangères comme lors d'un essai de sablage classique [Deuerler 2001]. Toutefois, le matériel est bien plus onéreux que pour les essais de sablage, et les essais beaucoup plus longs (environ 1200s, comparé aux 18s de l'essai de sablage observé par Deuerler et al [Deuerler 2001]).

1.5.1.3 Essais type "scratch test"

L'essai de scratch test consiste à faire glisser sur la surface de la couche un indenteur de géométrie connue, avec une charge normale P connue comme le montre la figure 1.32. Cette charge peut être constante, ou croissante jusqu'à une charge maximum correspondant à la rupture de la couche[Malzbender 2002]. Le principe du scratch test sur les revêtements est d'appliquer une charge linéairement croissante jusqu'à l'écaillage de la couche [Malzbender 2002, Rech 2002]. La valeur de l'effort normal lorsque la décohésion intervient représente la limite d'adhésion du revêtement. D'autres mesures peuvent être réalisées durant cet essai, telle que l'évolution du coefficient de friction avec la charge. Les caractéristiques mécaniques du matériau peuvent être estimées, mais en faisant des simplifications drastique (réponse purement élastique : estimation du module d'Young, réponse purement plastique : estimation de la dureté) [Malzbender 2002]. La modélisation de ce test est complexe et demande de nombreuses constantes.

Au début de l'essai, des fissures cohésives apparaissent, dues à l'état de traction-compression de chaque côté de l'indenteur [Rech 2002]. La déformation augmente avec la charge, et la

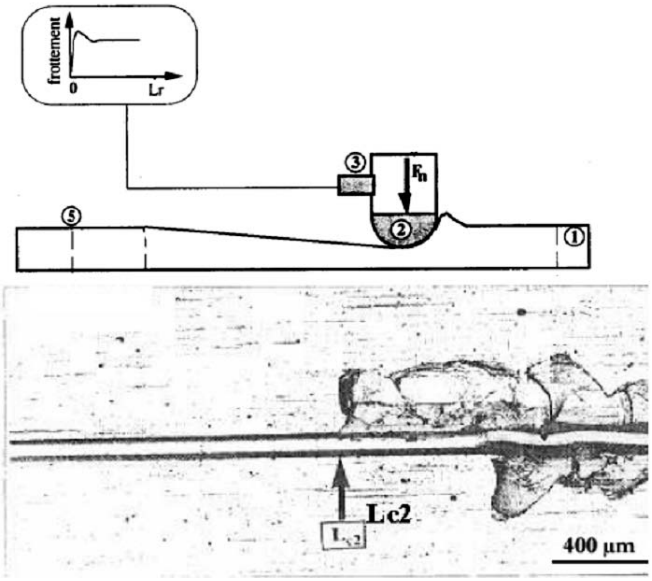


FIG. 1.32: Scratch test

fissuration atteint l'interface. La charge critique est la seule information utile concernant l'adhésion du revêtement que l'on peut extraire de cet essai [Rech 2002].

Certains modèles sont réalisés pour calculer l'énergie d'adhésion en fonction de la charge critique observée, en faisant de nombreuses hypothèses [Malzbender 2002]. Toutefois, le scratch test n'est pas très adapté aux revêtements diamant, pour des raisons pratiques : l'indenteur, tout comme lors des essais d'indentation, est en carbure de tungstène ou en diamant, et est facilement endommagé par la couche de diamant. Les indenteurs doivent donc ensuite être changés, ou au moins contrôlés après chaque essai, ce qui en fait un choix économique discutable, pour des résultats assez approximatifs.

Malgré ces problèmes majeurs, quelques articles rapportent des résultats obtenus avec ce type d'essai sur des revêtements diamant [Faure 1999, Nouveau 2005, Saijo 1990]. La figure 1.33 donne deux exemples de résultats. La figure du 1.33.a a été obtenue après un essai sur un revêtement obtenue directement sur un carbure de tungstène (6% en masse de cobalt) non traité, et la figure 1.33.b sur un revêtement utilisant une couche intermédiaire (TiN/TiC) [Faure 1999]. Une meilleure adhésion peut être montrée par le scratch test. Une fois de plus, le résultat obtenu est uniquement qualitatif, et difficile à quantifier. De plus, il est souligné par les auteurs que le résultat prend aussi en compte la réponse du substrat. Cependant, ces essais ont été corroborés par des essais en perçage, ce qui leur donne un certain crédit.

Il faut souligner que les essais de scratch tests sont destructifs, difficilement reproductibles, insensibles à de faibles changements d'adhésion, nécessitent un équipement spécifique et ne sont pas faciles à modéliser. Ce type de test n'est vraiment pas adapté au cas du revêtement diamant.

Une variante de ce type d'essais a été développée par Kamiya et al [Kamiya 2000]. Dans leur travaux, un test in-situ consiste à réaliser un scratch test sur un seul cristal de diamant isolé sur le substrat carbure. Cette technique utilise des jauges de déformation sur l'indenteur pour déterminer la force appliquée pour obtenir la décohésion de la particule

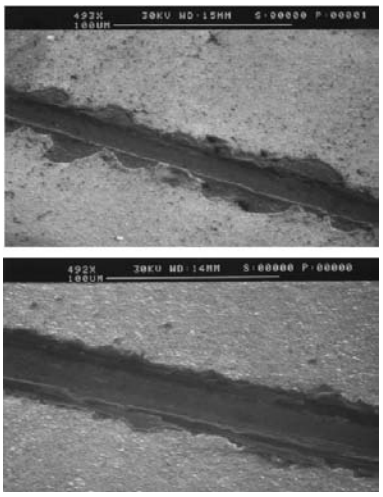


FIG. 1.33: Profile obtenus après scratch tests [Faure 1999]

de sont substrat. Cette manipulation doit avoir lieu dans un MEB. Ce test est décrit sur la figure 1.34.

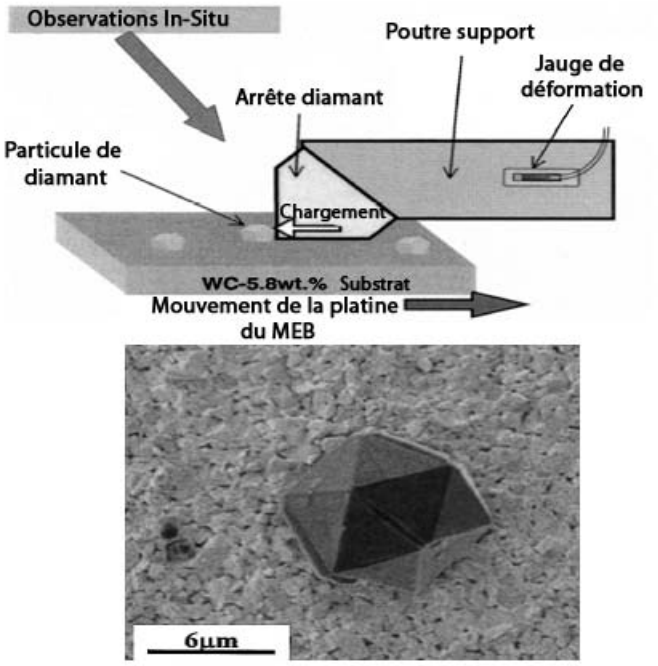


FIG. 1.34: Scratch test in-situ[Kamiya 2000]

Ce test permet de qualifier l'adhésion d'un film en mesurant la force ultime nécessaire afin de décoller la particule. Une séquence de prétraitements de surface a été testée en utilisant cette technique [Kamiya 2000], et ces résultats ont confirmé leur efficacité. Toutefois, les conditions de ce test sont très loin de l'usinage (test quasi-statique). De plus, l'essai ne tient pas compte de la contrainte résiduelle dans le film, absente ici.

Ce test permet de donner des résultats plus précis que le simple scratch test, reproductibles, et permettent l'obtention des résultats caractéristiques. Par ce moyen, Kamiya et

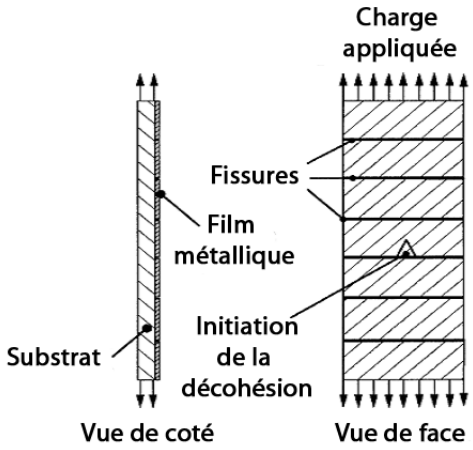


FIG. 1.35: Traction in-situ [Chen 1999]

al [Kamiya 2000] ont mesurés une énergie d'adhésion entre 5 J/m^2 (surface de carbure de tungstène polie miroir) et 14 J/m^2(carbure prétraité). Ces mesures ne sont pas très différentes de l'énergie de clivage du diamant, qui se trouve dans la plage 10-20 J/m^2.

1.5.1.4 Traction In-situ

La traction in-situ est utilisée pour déterminer le comportement en fissuration des films durs soumis à un chargement simple. A cause de la différence de propriétés mécaniques (principalement le module d'Young), un saut de contraintes est observé à l'interface entre les 2 matériaux [Alaca 2002, Chen 1999, Hary 1999, Rochat 2003]. Cet essai est surtout adapté à la caractérisation de films durs sur des substrats ductiles. Les fissures apparaissent dans le revêtement à cause de contraintes normales dans la direction de traction. Puisque le film est plus fragile que le substrat, les fissures apparaissent d'abord dans le revêtement. L'essai est schématisé sur la figure 1.35.

A travers cet essai, il est possible d'observer l'évolution de la fissuration transverse sur la partie superficielle du revêtement. Cette évolution est donnée par la densité de fissure (ou la distance entre fissures). La théorie, tout comme les essais expérimentaux, montre que les fissures sont réparties de façon homogène, et que la distance entre les fissures est plus ou moins constante sur toute la surface de l'échantillon.

Différentes étapes peuvent être observées pendant le chargement [Chen 1999] :

- **Multiplication des fissures :** au début du chargement, la densité de fissures (D) augmente fortement.
- **Stabilisation :** en augmentant la déformation, la densité de fissures tend à se stabiliser vers une valeur extrême.
- **Saturation :** le revêtement se sature en fissures.
- **fissuration croisée :** ce phénomène (montré sur la figure 1.36.b) est expliqué dans la littérature par l'influence du coefficient de Poisson. Ce coefficient induit une contrainte perpendiculaire à la direction de traction.

Certains auteurs [Alaca 2002] ont utilisé ce test pour comprendre la décohésion et obtenir des valeurs quantitatives. Agrawal et Raj [Agrawal 1989] proposent une méthode pour

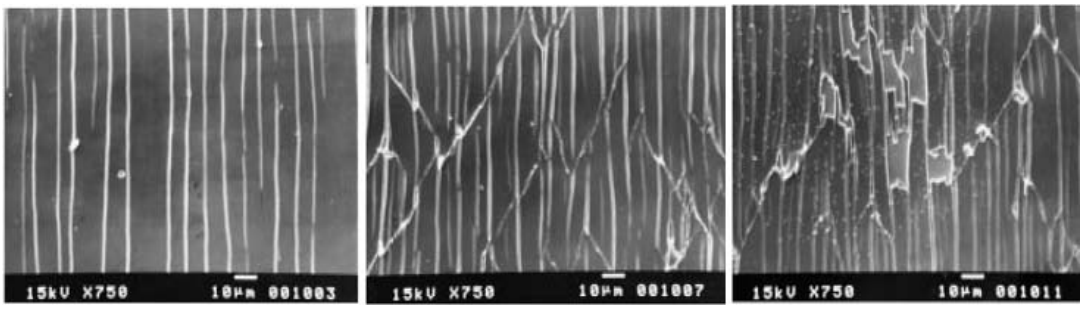


FIG. 1.36: Différente étapes de la fissuration du revêtement pendant l'essai de traction : (a) stabilisation, (b) fissuration croisée, (c) décohésion[Chen 1999]

approximer la sollicitation de l'interface (le saut de contraintes entre substrat et revêtement) au moyen de la méthode de la distance minimum entre fissure, qui est mesuré lorsque le revêtement atteint la densité maximum de fissures. L'ensemble du modèle est basé sur la répartition sinusoïdale des contraintes au bord de l'écaille. On obtient par ce biais la contrainte de cisaillement à l'interface :

$$\hat{\tau} = \frac{\pi.\delta.\sigma}{\widehat{\lambda}} \tag{1.5.8}$$

où $\widehat{\tau}$ est la contrainte de cisaillement à l'interface, δ l'épaisseur du revêtement, $\widehat{\lambda}$ la longueur d'onde de la fonction sinus utilisée, équivalente à la distance maximale entre fissures, et σ la contrainte normale dans la direction du chargement lorsque la décohésion est observée. En pratique, la méthode est limitée aux films sans contraintes résiduelles. De plus, la précision est faible. Par exemple, la limite en cisaillement d'une interface silicium-cuivre est évaluée entre 0.56 et 1.67 GPa, à cause de l'incertitude de mesure de l'espace entre les fissures [Agrawal 1989].

Chen et al [Chen 1999] ont amélioré cette relation en la modifiant. En premier lieu, afin d'appliquer cette méthode à un plus grand nombre de film, les contraintes résiduelles sont prises en compte. Dans ce but, σ est remplacé par σ_e qui désigne la contrainte effective. Cette contrainte effective est calculée de la façon suivante :

$$\sigma_e = \sigma + \sigma_r \tag{1.5.9}$$

où σ_r est la contrainte résiduelle dans le film.

Le second changement consiste en l'utilisation de l'espace minimum entre fissures, noté λ_0 afin d'améliorer la précision des résultats. Expérimentalement, la distance maximale entre fissure $\widehat{\lambda}$ est plus difficile à déterminer que la distance minimum. En théorie, $\widehat{\lambda}$ est exactement $2.\lambda_0$.

Toutefois, des critiques sévères sont formulées par Xie et Tong [Xie 2005], basées sur les hypothèses de calculs de Agrawal et Raj [Agrawal 1989] :

L'hypothèse de base de ces calculs, la distribution sinusoïdale de la contrainte de cisaillement à l'interface, est non-valide : des simulations numériques basées sur une loi cohésive par Xie et Tong [Xie 2005] ont montré que la répartition des contraintes n'est pas sinusoïdale. La répartition simulée par éléments finis est montrée sur la figure 1.37.

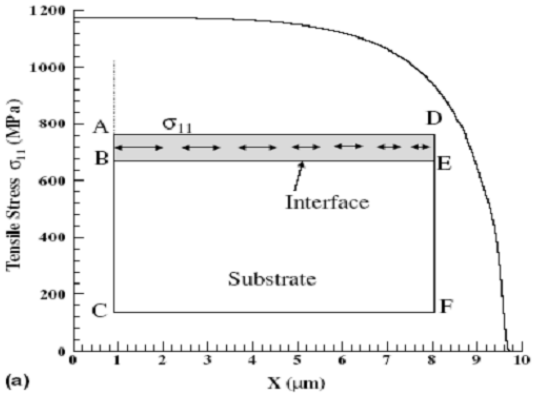


FIG. 1.37: Répartition des contraintes de cisaillement à l'interface en prenant en compte l'effet de bord [Xie 2005]

De plus, le modèle ne prend pas en compte le comportement plastique du substrat. Or le chargement de l'interface est atteint grâce au substrat qui est donc le facteur limitant. De ce fait, les résultats analytiques de l'estimation des contraintes de cisaillement sont invalides dans le cas d'un substrat ductile. Si la contrainte de cisaillement calculée de cette façon dépasse la contrainte élastique du substrat, celui-ci va se déformer plastiquement et la décohésion peut apparaître dans le substrat et non pas à l'interface comme il est montré sur la figure 1.38.b.

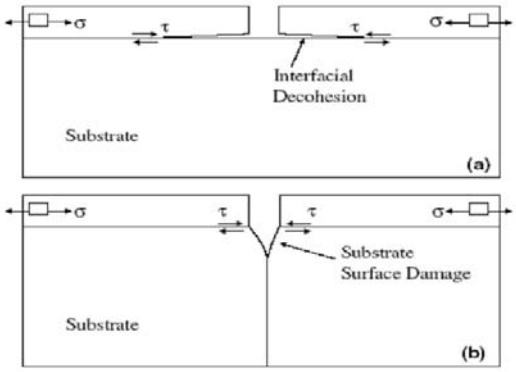


FIG. 1.38: Mécanismes de décohésion supposés par Xie et Tong [Xie 2005] : (a) sans plasticité dans le substrat, (b) en considérant la plasticité du substrat

1.5.1.5 Essais de flexion 4 points

Le procédé de flexion 4 points est comparable à un essai de traction, et crée de la même manière un saut de contrainte à l'interface. Il est représenté sur la figure 1.39.a. Il est facile à mettre en place et à modéliser par la méthode des éléments finis. On montre, grâce à un simple calcul de résistance des matériaux donné par l'équation 4.2.4, qu'entre les points B et C, le moment de flexion est constant, et dépend directement de la distance entre les points A et B, ainsi que de l'effort normal $\overrightarrow{F}$.

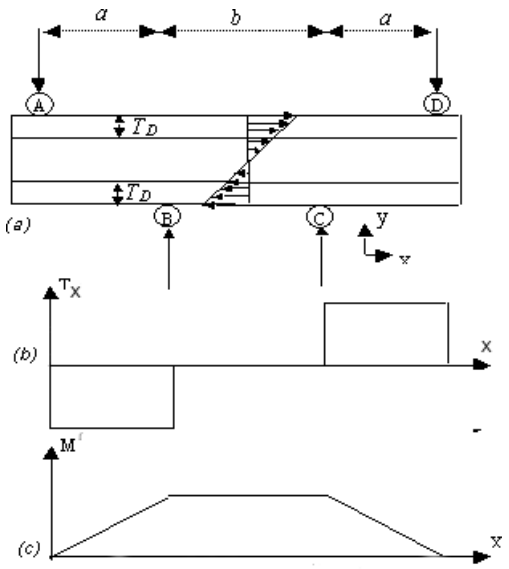


FIG. 1.39: Schéma de la flexion 4 points : (a) géométrie de l'essai, (b) contrainte de cisaillement et (c) moment de flexion le long de l'échantillon [Moulin 2006]

$$AB.F = M_{fz} \quad Entre\, les\, points\, B\, et\, C \tag{1.5.10}$$

Il s'agit d'un des principaux avantages car l'observation peut être réalisée dans toute la zone entre les points B et C.

Mais le chargement est aussi intéressant car cette configuration produit un état de contrainte de pure traction-compression dans la section, comme le montre la figure 1.39.

En utilisant la théorie des poutres d'Euler-Bernouilli, la contrainte peut être dérivée du déplacement du point B. L'ensemble des calculs est présenté dans le chapitre concernant la partie expérimentale de nos essais au paragraphe 4.2.

Dans la littérature, ce test est appliqué à différents revêtements comme un test d'adhésion [Dalmas 2001, Ollendorf 1999, Richard 1996]. Pendant l'essai, un phénomène de fissuration transverse apparaît à la surface comme le montre la figure 1.40.

Ce phénomène induit une relaxation des contraintes dans le revêtement, et les contraintes sont surestimées. Un modèle appelé le modèle de Swanson [Carneiro 2006] peut être utilisé pour calculer le véritable état de contrainte pendant la fissuration et est décrit ailleurs [Carneiro 2006].

De nombreuses mesures peuvent être faites sur ce test : en plus de suivre l'évolution de la force et du déplacement, la mesure de l'émission acoustique peut être utilisée [Dalmas 2001, Ollendorf 1999, Richard 1996] tout comme l'observation in-situ dans un MEB [Carneiro 2006]. L'utilisation de l'émission acoustique permet de localiser l'initiation de la fissuration et l'instant de la décohésion peut être identifié.

Avec ces informations, il est possible de calculer la contrainte critique que peut endurer le revêtement, ainsi que le K_{IC}, qui est le facteur d'intensité de contrainte en mode I.

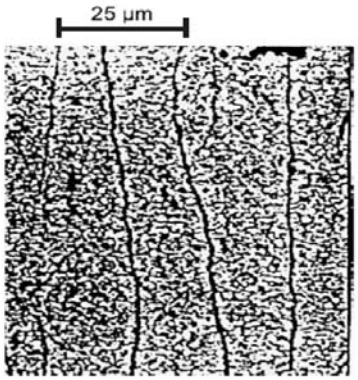


FIG. 1.40: Fissuration transverse apparaissant à la surface de l'échantillon pendant un essai de flexion 4 points [Carneiro 2006]

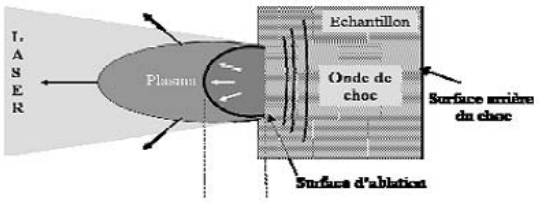


FIG. 1.41: Principe des chocs laser [Barradas 2004]

1.5.1.6 Tests par chocs laser

Les chocs laser sont utilisés pour tester les revêtements en chargement dynamique. Comme le montre la figure 1.41, le laser impacte la surface de l'échantillon avec une haute densité d'énergie (typiquement 5 à 10 $GW.cm^{-2}$) pendant un temps court (10 à 25ns) [Barradas 2004, Bolis 2004]. L'interaction du laser avec le solide se fait en 3 étapes : l'absorption, l'échauffement, la conduction dans le solide. Quant un laser à haute énergie est utilisé, l'énergie n'a pas le temps de se propager dans le solide, et une augmentation brutale de la température de surface a lieu [Barradas 2004]. Ceci mène à une sublimation locale du matériau dans un bref laps de temps. Un plasma chaud et dense est formé, générant une onde de chocs dans l'échantillon. De multiples réflexions apparaissent aux différentes surfaces et interfaces, créant d'intenses contraintes de traction aux points de croisement de deux ondes réfléchies.

En changeant les paramètres du laser (durée, longueur d'onde et puissance), les conditions du choc peuvent être changés. En réalisant des tests à différentes puissances, une limite d'adhésion peut être estimée. En utilisant les simulations, il est possible de déterminer la contrainte maximum qui peut être supportée par l'interface [Barradas 2004, Bolis 2004].

1.5.2 Synthèse

Finalement, il faut garder en mémoire que l'adhésion de la couche de diamant sur le carbure de tungstène est difficile à évaluer. Ces méthodes expérimentales permettent d'ob-

server les phénomènes qui se mettent en place à l'interface, et fournissent des données précieuses. A l'aide de ces données, il est possible de créer différents modèles afin de prévoir le comportement de la couche considérée. De la même façon, les modèles permettent de valider ou d'infirmer les hypothèses formulées grâce aux observations expérimentales. Dans la suite de notre travail, nous allons combiner essais expérimentaux et modèle analytique afin de qualifier l'adhérence de la couche de diamant.

Chapitre 2

Étude du revêtement en conditions d'usinage

Comme cela a été évoqué dans le chapitre précédent, le revêtement joue un rôle crucial sur les résultats observés lors de la coupe, en termes d'efforts ainsi que de durée de vie. Afin de bien connaître les spécificités des revêtements étudiés, nous avons mis en place 3 campagnes d'essais qui marquent le point de départ de nos investigations sur les modes de rupture du film diamant. Dans un premier temps et après une brève présentation du dispositif expérimental, nous introduirons notre étude par 2 campagnes d'essais en coupe orthogonale continue. Nous montrons par ces essais l'intérêt du revêtement diamant face à un outil de coupe non revêtu lors d'une opération de tournage d'un alliage d'aluminium silicium. Dans la suite, nous réalisons une série d'essais en fraisage sur un matériau à faible usinabilité, le titane, afin d'investiguer les différents problèmes que peuvent rencontrer les revêtements diamant en coupe discontinue. La confrontation de ces 2 types d'usinages que sont le tournage et le fraisage nous permet de mettre en évidence la sensibilité aux chocs du revêtement.

Pour clore ce chapitre, des essais de durée de vie sont réalisés sur différents types de revêtements diamant afin d'évaluer leur tenue dans le temps. Les résultats observés et leur dispersion montrent à quel point les nombreux paramètres de réalisation (substrat, géométrie, prétraitements, dépôt, conditions d'usinage) de ces revêtements ont une importance.

2.1 Dispositif expérimental

Afin d'étudier le comportement du revêtement diamant en usinage, nous avons réalisé nos essais à l'aide de machines outils et de moyens de mesure associés. Deux catégories de machines outils ont été utilisées, l'une pour la coupe continue, l'autre pour la coupe discontinue :

- Le tour UGV ERNAULT SOMUA HES 400 : il permet d'atteindre des fréquences de rotation de 5000 tours par minute.
- La fraiseuse UGV GAMBIN 120CRéquipée une electrobroche Fisher, de puissance 14 kW et pouvant atteindre une fréquence de rotation de 30 000 tours par minute.

Il est clairement établi que les efforts de coupe sont directement reliés à la qualité de l'usinage, et donc à l'état d'usure du revêtement. Pour cette raison, nous avons fait le choix de réaliser une campagne d'essais en mesurant les efforts de coupe instantanés. A l'issue de chacun des essais, une mesure classique de VB est réalisée sur l'outil. De plus, en fonction du matériau usiné et des conditions de coupe choisies, l'outil peut rencontrer un phénomène de collage, d'arête rapportée, d'abrasion en régime stabilisé, ou même d'écaillage de la couche. Nous avons donc réalisé une série d'observations de l'arête de coupe afin d'identifier les phénomènes thermomécaniques à l'origine de la dégradation du revêtement.

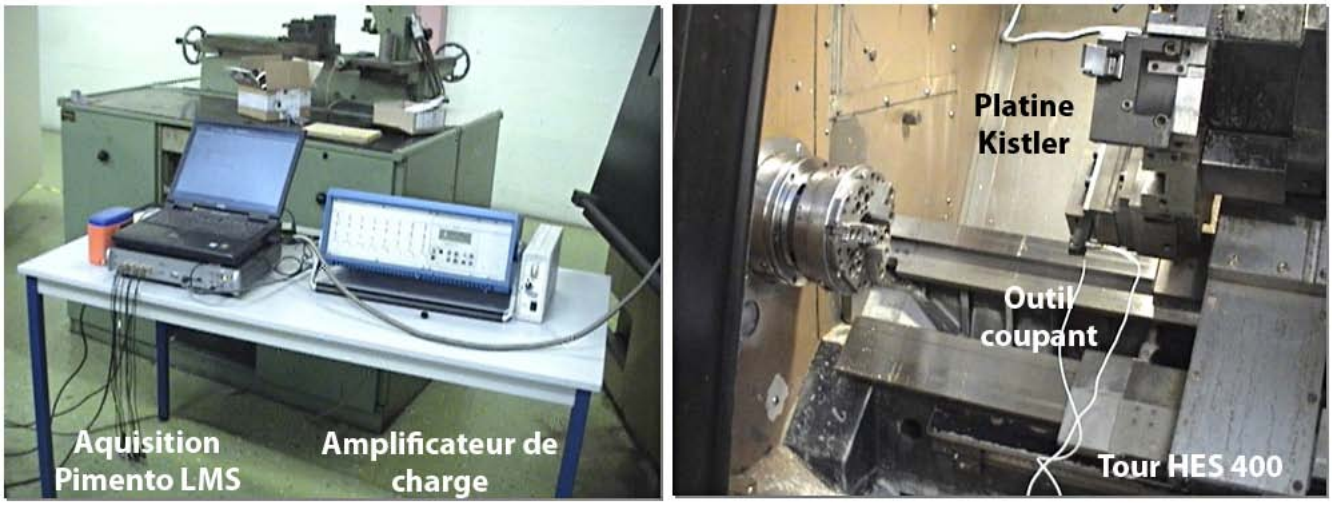


FIG. 2.1: vue du dispositif d'essais en tournage

La mesure des efforts de coupe est réalisée à l'aide de platines dynamométriques Kistler :

- un dynamomètre 3 composantes de type 9257B adapté aux essais de tournage,
- un dynamomètre 6 composantes de type 9255B adapté aux essais de fraisage.

Ces platines dynamométriques sont basées sur l'utilisation de capteurs piézoélectriques fortement précontraints à 3 composantes comme illustré sur la figure 2.2. Ces capteurs piézoélectriques sont composés de 3 anneaux en cristal de quartz qui génèrent un signal électrique proportionnel à la déformation qu'ils subissent, et donc à l'effort qui est appliqué.

Un amplificateur de charge Kistler de type 5017B1807 a pour rôle de convertir la charge électrique (en picocoulombs) délivrée par les capteurs piézoélectrique en tension (Volt) mesurable par le système d'acquisition de marque LMS. A partir de la calibration de la platine, cette tension est directement proportionnelle aux efforts générés par l'outil sur la pièce.

Les platines Kistler possèdent une bande passante limitée. Castro et Al [Castro 2006] montrent qu'au delà de 400 Hz des erreurs de mesure non négligeables apparaissent. Nous sommes surtout sensibles à ce paramètre en fraisage car au-dessus de cette plage de fréquence, le système entre en résonance, des fréquences parasites apparaissent dans le signal et l'effort mesuré n'est plus représentatif de la seule composante liée à l'interaction outil-pièce. Par exemple, pour une opération de fraisage avec un outil 2 dents, la fréquence

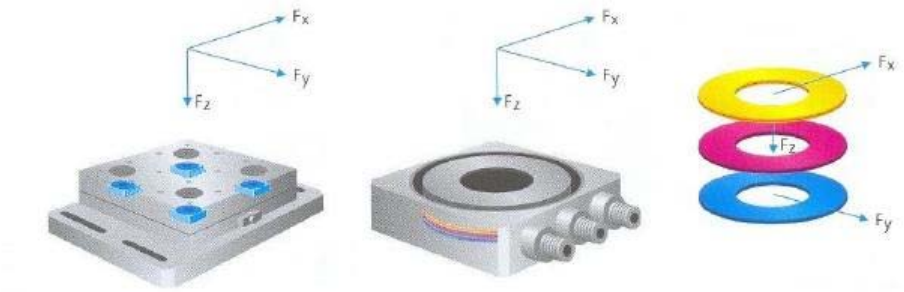


FIG. 2.2: Platine Kistler 9255B : (a) platine, (b) capteur piézoélectrique, (c) disques piézoélectriques de quartz

de 400 Hz est atteinte pour une vitesse de rotation de 12 000 tour/minute classiquement utilisée en usinage à grande vitesse. Il s'agit d'une forte limitation du système, d'autant que des opérations complexes comme le contournage font apparaître des harmoniques qui tendent à diminuer cette fréquence de rotation critique. Afin d'augmenter cette plage de fréquence, les signaux mesurés sont corrigés via la méthode mise en place par Castro et al [Castro 2006], et spécialement appliquée à nos dynamomètres. Elle utilise le principe de l'analyse modale et corrige le signal à l'aide de fonctions de transferts obtenues expérimentalement. Cette méthode permet d'élargir la bande passante de la mesure de nos platines jusqu'à une fréquence de 2000 Hz, qui est alors suffisante pour l'usinage grande vitesse.

L'usure de l'outil peut être qualifiée par l'observation de différents paramètres tels que l'évolution de la géométrie de l'outil, la répartition du collage sur l'arête ou encore la formation d'écailles sur le revêtement. Ces observations nous permettent de tirer des conclusions sur les performances de la couche testée. Deux moyens d'imagerie principaux ont été utilisés :

- Un microscope interférométrique en lumière blanche Veecoillustré sur la figure 2.3. Ce microscope confocal utilise un mouvement de translation vertical de l'objectif afin de faire varier la position sur $\overrightarrow{z}$ du plan de netteté. La combinaison de 2 signaux lumineux décalés dans le temps permet par analyse des interférences constructives / destructives de calculer la topographie de la surface et de la reconstituer virtuellement en 3 dimensions [Devillez 2004]. Le schéma de principe de l'interféromètre utilisé est donné sur la figure 2.4. La reconstitution de la surface en 3D permet d'obtenir une information quantitative sur les zones écaillées contrairement à l'imagerie MEB qui ne donne qu'une information qualitative du phénomène.
- Un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL permet de faire les photographies de la surface de l'outil après essais afin d'observer les modes d'usures de la couche et de différencier les différents matériaux en présence.

Ces deux moyens d'observation sont complémentaires car ils permettent d'observer la surface sous 2 aspects différents et de compléter les informations sur la couche.

En parallèle de ces 2 moyens d'imagerie, un banc de mesure de géométrie d'outil Zoller Smartcheck V400S représenté sur la figure 2.5 permet de mesurer l'évolution du paramètre



FIG. 2.3: Microscope Interférométrique Veeco

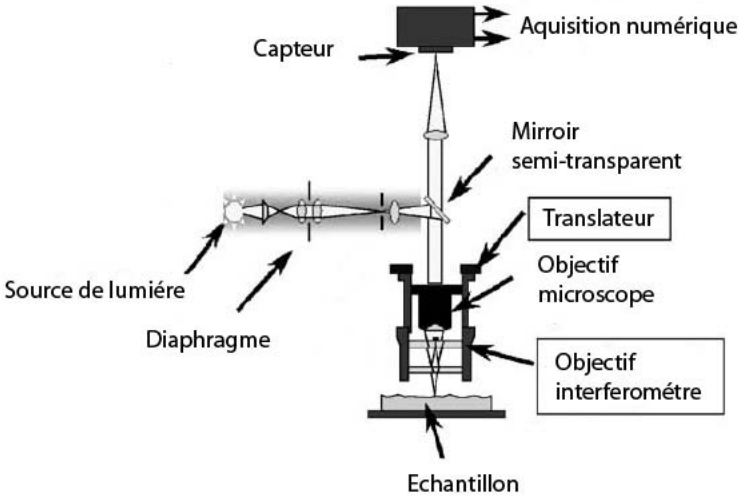


FIG. 2.4: Schéma de principe de l'interféromètre en lumière blanche utilisé [Devillez 2004]

d'usure VB des outils. Équipé de 2 caméras à grossissement limité (X50), il permet de photographier l'outil entre les différentes passes d'usinage afin de suivre l'usure de l'arrête de coupe au cours du temps.

La combinaison des données sur l'usure de l'outil (imagerie) ainsi que sur les efforts de coupe (dynamomètre) nous permet de reconstituer l'histoire du revêtement pendant la coupe et de comprendre les phénomènes qui ont provoqué la dégradation du revêtement. Ces deux aspects que sont les efforts de coupe et l'usure sont en effet fortement liés, et doivent être étudiés en parallèle. Ces moyens de mesures sont mis à profits dans le cadre des campagnes d'essais présenté ici.

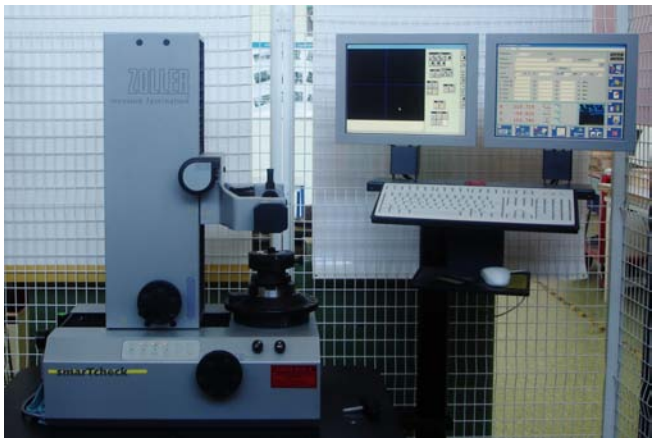


FIG. 2.5: Banc de mesure de géométrie d'outil Zoller

2.2 Comparaison d'un outil revêtu diamant à un outil non-revêtu en coupe orthogonale

Le but principal de cette première campagne d'essais est de qualifier l'apport du revêtement diamant lors d'une opération d'usinage simple. L'étude bibliographique réalisée dans le chapitre précédent dégage clairement 3 apports principaux.

- Réduction du collage,
- Réduction des efforts de coupe,
- Augmentation de la qualité de la surface usinée.

Pour vérifier ces points au niveau de la couche diamant testée, nous avons choisi d'usiner un alliage d'aluminium chargé en silicium (17% en masse), présenté sous la forme d'une barre circulaire de diamètre 60mm, en coupe orthogonale. Ce matériau s'avère difficile à usiner car sa base aluminium génère un fort collage et la présence de silicium en forte quantité est source d'usure par abrasion. Il s'agit d'un matériau utilisé dans l'industrie aéronautique et automobile, usiné principalement aujourd'hui à l'aide d'outils coupants PCD, qui ont le principal avantage de ne pas poser de problème d'adhésion. Les efforts de coupe rencontrés lors de l'usinage de ce type de matériaux sont généralement peu élevés en comparaison avec des matériaux plus durs tels que l'acier.

Nous avons utilisé la géométrie de plaquette référencée TCMW T16 03 08 par Sandvik illustrée sur la figure 2.7, dans une nuance de carbure H13A. Cette géométrie très simple, sans profil brise copeau et avec un angle de coupe nul, nous permet de nous placer dans les conditions de la coupe orthogonale. Une série d'échantillons a été revêtue d'une couche de diamant cristallin d'épaisseur 6 µm pour ces essais.

L'usinage choisi ici est un chariotage d'une longueur de 30 mm, à une vitesse d'avance de 0.3 mm/tr, une vitesse de coupe de 750 m/min, et une profondeur de passe de 2.5mm (5mm au diamètre). Le choix des conditions de coupe à été imposé par les capacités maximales du tour utilisé et du diamètre de matière disponible. Les conditions de coupe résultantes de ce choix ne sont pas des conditions de coupe réellement industrielles (les vitesses de coupe industrielles dans l'aluminium atteignent les 2000m/min en tournage), d'où une amplification excessive du collage comme nous allons l'observer dans la suite. Ces

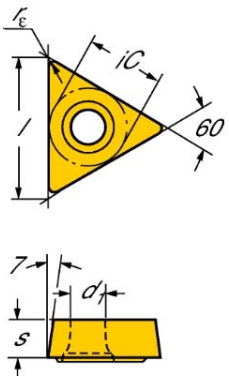


FIG. 2.6: Plaquette Sandvik TCMW T16 03 08 utilisée pour les essais de tournage de l'aluminium avec : l=16mm, d_1=4.4mm, r_ϵ=0.8

essais ont été réalisés afin de faire un comparatif qualitatif entre ces deux types d'outils (revêtu / Non revêtu).

Après l'usinage, le collage sur les 2 arêtes peut être comparé sur les photos de la figure 2.7. On peut constater très clairement l'apport du revêtement diamant en ce qui concerne la réduction de ce phénomène de collage. La couche déposée modifie la tribologie au niveau du contact, donc le coefficient de frottement à l'interface, et par voie de conséquence réduit la température en bout d'outil. Nous n'avons pas pu quantifier cette baisse de température par manque de moyen de mesure.



FIG. 2.7: comparaison des plaquettes H13A (a) nue et (b) revêtue diamant après l'usinage d'un alliage aluminium-silicium dans les mêmes conditions

Lors de cette campagne, nous avons mesuré les efforts de coupe, afin d'observer leur évolution avec la dégradation de l'outil, et observer le collage de l'aluminium sur la surface de l'outil.

La norme de l'effort de coupe mesuré lors de l'un des essais réalisés est donnée sur la figure 2.8. Cette figure est représentative de l'ensemble des différents essais qui ont été menés lors de cette campagne, qui a donné des résultats très reproductibles. Sur cette figure, on peut constater que :

– Les efforts de coupe peuvent être qualifiés de faibles, de l'ordre de 500 N, comme on pouvait s'y attendre.

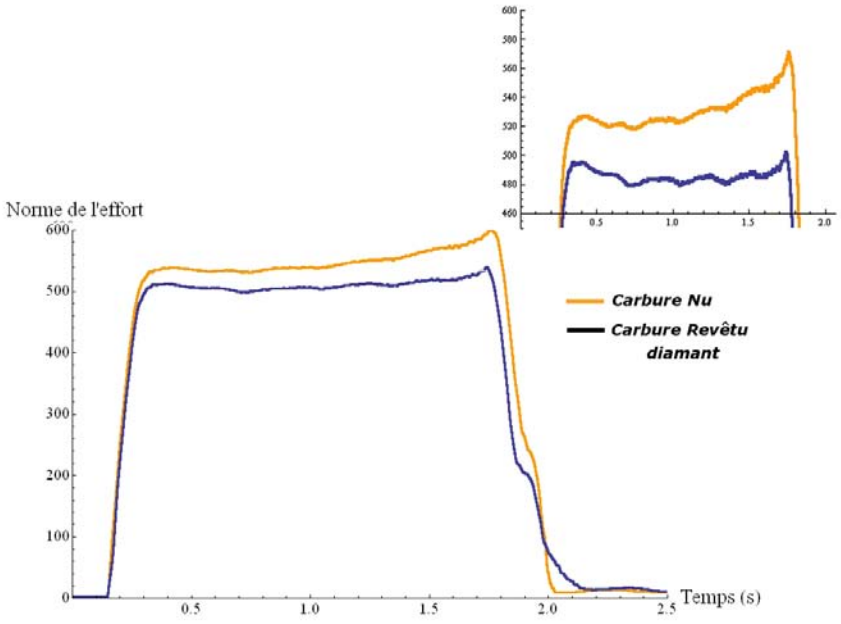


FIG. 2.8: Norme de l'effort de coupe en fonction du temps

- L'effort de coupe moyen est plus faible dans le cadre de l'outil revêtu diamant. La baisse de l'effort de coupe (entre 10 et 15% de gain avec le revêtement) est due à la limitation du collage sur l'outil. Une observation des signaux permet de montrer que l'effort le plus important se trouve dans la direction de coupe, tangentielle à la surface de la pièce usinée. Les autres composantes sont négligeables (moins de 100 N). Toutes choses étant égales, on pourrait penser que la température à l'interface est réduite par les bonnes propriétés de conduction thermique du revêtement diamant. Or il a été montré dans la littérature [Rech 2004] que dans le cadre de la coupe continue et en régime stabilisé, la présence d'une couche diamant ne modifie en rien les propriétés de conduction de l'outil. Cela démontre bien que le phénomène de collage est ici directement relié à une nette amélioration du coefficient de frottement entre l'outil et la pièce grâce à la présence de la couche.
- L'arrête rapportée, bien que présente sur les deux types d'outil (revêtu / non-revêtu), est moindre sur les outils revêtus diamant. Ceci explique l'évolution plus brutale des efforts de coupe générés par la plaquette non-revêtue.

On peut constater très nettement que le revêtement diamant apporte une amélioration en matière d'effort de coupe (en termes de valeur mais aussi de stabilité dans le temps), d'usure et de collage. C'est un net progrès en termes de durée de vie, comme nous pouvions nous y attendre via la bibliographie. Ici, l'usure par collage est prépondérante, et aucun écaillage n'est observé. L'absence de l'écaillage tant décrié dans la littérature peut s'expliquer par les raisons suivantes :

- La longueur usinée très réduite, mais aussi les conditions de coupe mal adaptées qui réduisent considérablement les efforts. En effet, les efforts de coupe sont ici de faible amplitude (500N). Le revêtement diamant supporte bien ce type de chargement et répond par une usure par abrasion très réduite.
- Il s'agit ici de tournage et donc de coupe continue, sans chocs. Le type de sollicitation

est évidement très différent en fraisage, avec de très nombreux chocs à chaque entrée de la dent dans la matière.
– Le fort collage de l'aluminium sur l'arête agit comme une protection de la couche et en limite son usure. Cependant, il dégrade la qualité de la coupe, augmente les efforts et réduit la qualité de l'état de surface final de la pièce.

A travers ces essais simples, il a été mis en évidence les avantages du revêtement diamant, tant sur les efforts de coupe, que sur la température en bout d'outil ainsi que sur la durée de vie de celui-ci. Ces essais ne mettent pas en évidence les différents stades d'usures habituellement observés au travers de la littérature, dont principalement l'écaillage de la couche. Nous avons alors défini une autre série d'essais afin de montrer les différents stades d'endommagement de l'outil revêtu en fonction de la vitesse de coupe utilisée. Cette série d'essais, réalisée dans un alliage de titane est décrite dans la suite de ce chapitre.

2.3 Usinage continu du Titane

L'objectif de cette série d'essais est de déterminer le comportement du film de diamant lors de l'usinage de matériaux à faible usinabilité tels que les alliages de titane. Le titane possède un coefficient de conduction de la chaleur, de l'ordre de 20 $\frac{w}{K.m}$, très faible en comparaison du cuivre (400 $\frac{w}{K.m}$). Sa mauvaise conductivité thermique rend son usinage problématique en raison de la forte augmentation de la température à la pointe de l'outil pendant la coupe. Il s'agit d'un matériau mou (module d'Young de 116 000 MPa en comparaison à l'acier, 220 000 MPa ou au Tungstène, 450 000 MPa), posant des problèmes de collage. Ces propriétés tendent à accélérer l'usure de l'outil et la dégradation du revêtement. Certaines études bibliographiques montrent que le diamant est très peu adapté à l'usinage des alliages de titane [Müller 1995] : Le carbone et le titane ayant une grande affinité chimique, le revêtement se dégrade rapidement lors de l'usinage de ce matériau. Cette dégradation est amplifiée par la température importante qui est générée lors de la coupe. Nous allons profiter de ces incompatibilités pour observer plusieurs types d'usures différentes sur une plage de vitesse et de temps de coupe réduite. Les mécanismes de dégradation d'arêtes sont investigués au travers de l'évolution des efforts au cours de l'usinage, mais aussi de la topographie de la surface usinée ainsi que de la morphologie du copeau.

Le matériau usiné est un TA6V, un alliage base titane contenant entre 5.5 et 6.75% d'aluminium et entre 3.5 et 4.5% de vanadium. La pièce se présente sous la forme d'un tube de diamètre 78mm et d'épaisseur 5mm. Les plaquettes utilisées dans ce cadre des ces essais sont des plaquettes de géométrie simple TCMW T16 03 08 de Sandvik, identiques aux plaquettes utilisées dans la campagne d'essais précédente, revêtue par un revêtement diamant PACVD 6 μm déposé par la société Oerlikon Balzers Luxembourg. L'utilisation d'un tube et de plaquette de géométrie simple permet de se retrouver dans les conditions de la coupe orthogonale tout comme l'essai précédent.

Le comportement du revêtement a été étudié pour une large plage de vitesse de coupe comprise entre 20 et 660 m/min, à une vitesse d'avance constante de 0.12 mm/tr. Chacun des essais a été réalisé sur 5 révolutions complètes, pour une longueur usinée totale de 1.15m. Cette longueur a été choisie afin de stabiliser les mesures réalisées.

Lors de ces essais, seule la vitesse de coupe a été modifiée, afin de déterminer son influence sur l'usure de l'outil. La liste des paramètres de cette campagne est donnée dans la table 2.1.

TAB. 2.1: paramètres de coupe de la campagne d'essais dans le TA-6V

Essais	Vitesse de coupe (m/min)	Avance (mm/tr)	Temps d'usinage (s)
1	20	0.12	3.44
2	40	0.12	1.72
3	60	0.12	1.15
4	100	0.12	0.69
5	140	0.12	0.49
6	180	0.12	0.38
7	220	0.12	0.31
8	260	0.12	0.26
9	300	0.12	0.23
10	420	0.12	0.16
11	540	0.12	0.13
12	660	0.12	0.10

Le montage dans le tour est assuré par un ensemble de mors doux usinés au diamètre du tube dans le but d'assurer la coaxialité entre la broche et le tube usiné. Le détail de ce montage est présenté sur la figure 2.9. Les accéléromètres collés sur l'outil et visibles sur cette figure sont utilisés dans le cadre de deux autres projets de thèse s'attachant à l'analyse de la dynamique de la coupe *[Castro 2006]* ainsi que sur la coupe du titane à grande vitesse [Puerta 2006] qui ont été mené en parallèle afin d'obtenir une vision globale de la campagne d'essais. Ces aspects ne seront pas abordés ici mais sont complémentaires du travail présenté ici.

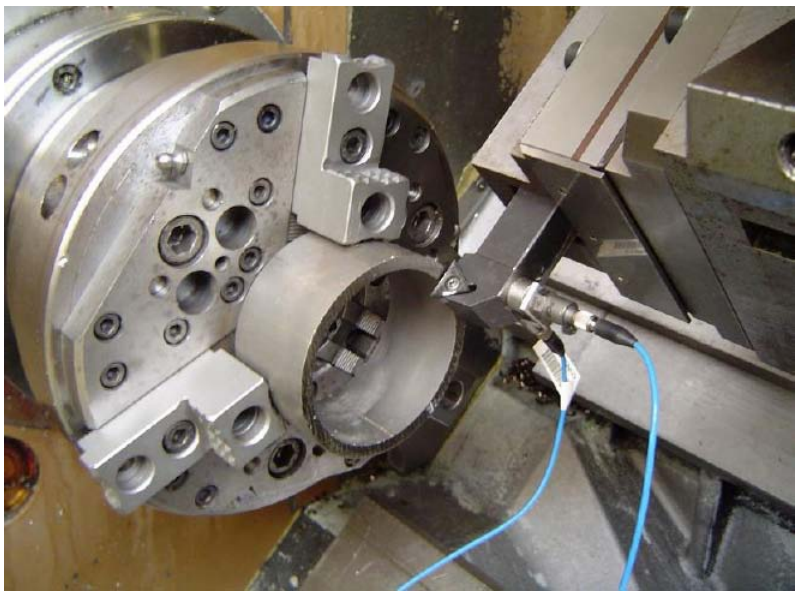


FIG. 2.9: Dispositif d'usinage du titane en coupe orthogonale

Les efforts de coupe normaux et tangentiels mesurés après chaque tour de la pièce sont tracés sur la figure 2.10.

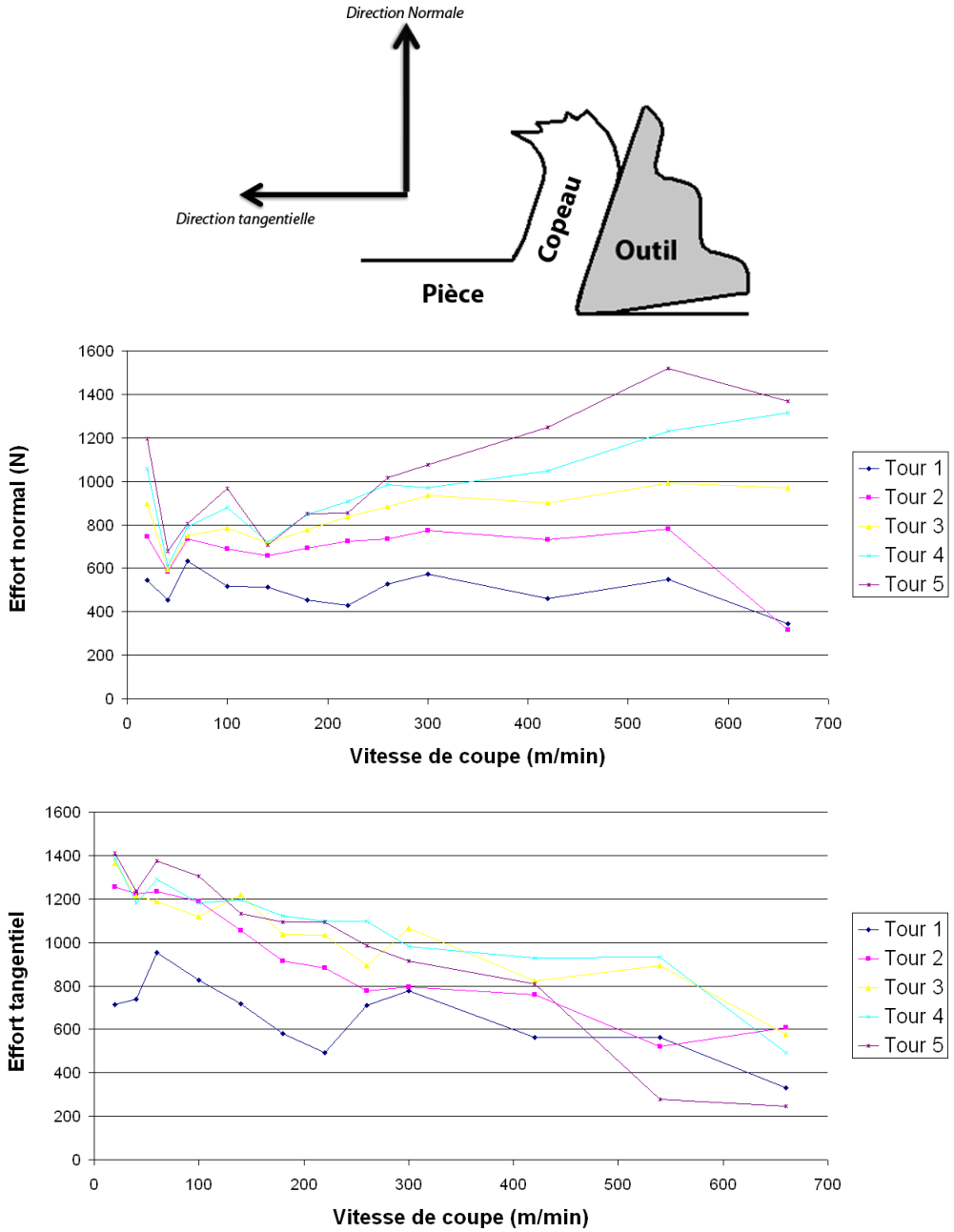


FIG. 2.10: efforts de coupe durant l'usinage du TA6V

Quelques observations peuvent être faites sur ces courbes d'efforts :

– Les efforts normaux dépendent peu de la vitesse, mais uniquement de l'usure de la plaquette et de son revêtement. On observe en effet une augmentation de ces efforts après chaque tour. Il s'agit principalement de l'effort de plongée dans la matière et de frottement du copeau sur la face de coupe. Ils sont fortement liés à la tribologie des surfaces au contact outil-matière. L'usure du revêtement, de même que la présence d'une arête rapportée tendent à modifier ces conditions.

– Les efforts tangentiels liés principalement à la déformation du matériau à la pointe de l'outil, chutent avec l'augmentation de la vitesse. Il s'agit de l'effet escompté par l'utilisation de l'UGV, le titane étant un matériau très sensible à la vitesse de déformation.
– L'influence de l'usure de la plaquette est évidente sur les efforts de coupe : à chaque tour, les efforts tendent à augmenter, et ce pour presque toutes les vitesses de coupe testées. Les efforts normaux, qui résultent de la somme des efforts de plongées et du frottement du copeau sur la face de coupe, et les efforts tangentiels, qui résultent du frottement de la face de dépouille sur la surface usinée et de l'effort de coupe, sont principalement affectés par le changement de tribologie au contact outil-matière. Ceci est particulièrement vérifié lorsque l'on regarde l'usure sur la face de dépouille (figures 2.11 et 2.14). L'usure de cette face, caractéristique de l'usure de l'outil, est fortement sensible à la vitesse de coupe.

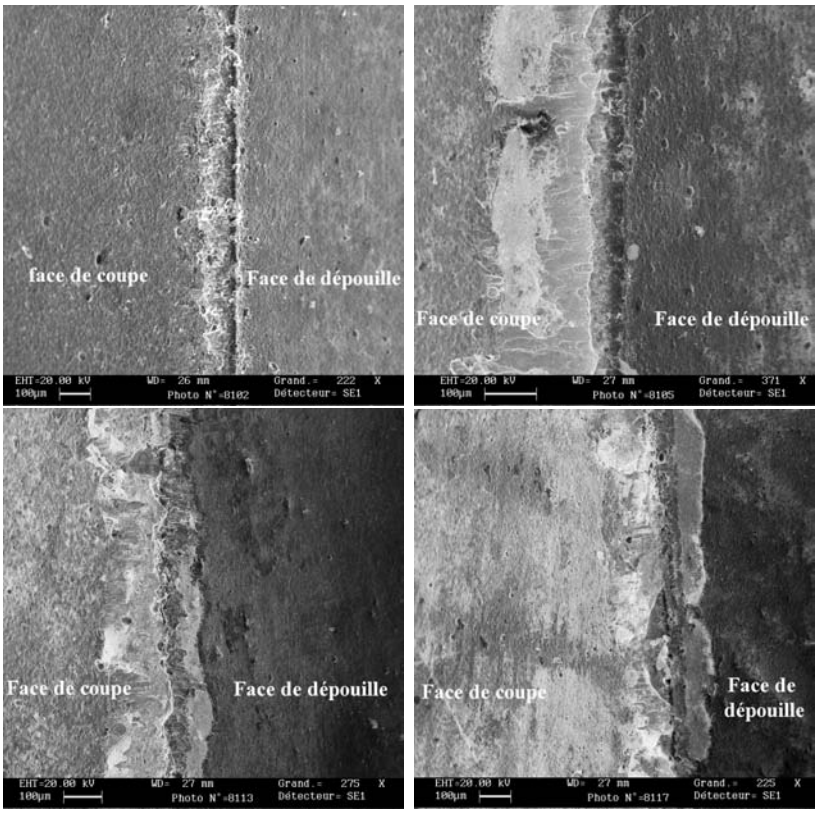


FIG. 2.11: Évolution de l'usure de l'outil avec la vitesse après 1.15m d'usinage à (a) 20m/min, (b) 60m/min, (c) 180m/min, (d) 260m/min

Une étude des outils après usinage montre différentes phases d'usures de l'outil observées grâce aux figures 2.11, 2.19 et 2.14 :

– Aux basses vitesses (<60 m/min), on observe un fort collage sur la face de coupe. En plus du phénomène de collage, on peut constater une forte usure par abrasion localisée, visible sur les photos de la figure 2.12 prises au microscope électronique par balayage.
– Dès 60 m/min, la couche de diamant commence à s'écailler sur la face de coupe, puis sur la face de dépouille, laissant le carbure à nu. Il s'agit d'une forte limitation pour l'application de ce revêtement. Ce problème d'adhésion est identifié dans la littérature. C'est le point qui doit être amélioré.

– A partir de 300m/min, l'usure est catastrophique et s'intensifie au fur et à mesure de la longueur usinée, comme le montrent les efforts normaux. Une casse de l'outil intervient aux vitesses extrêmes (540 m/ min et 660 m/min).

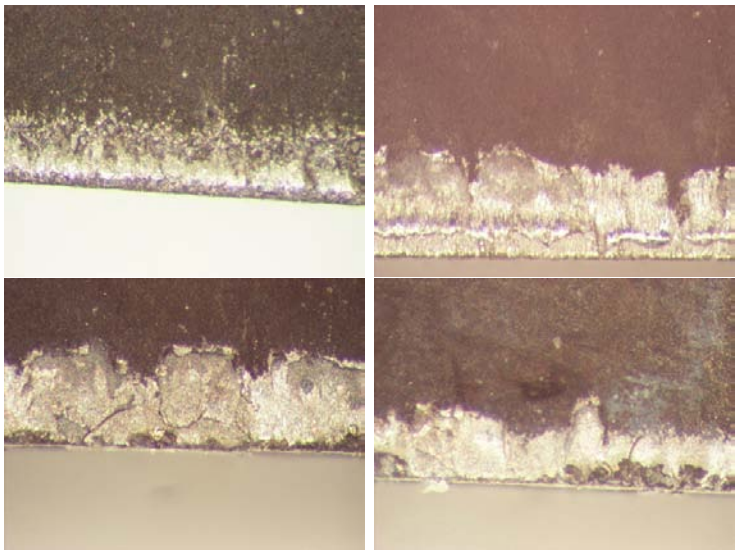


FIG. 2.12: Arête de coupe (face de coupe) au microscope optique à (a) 20m/min, (b) 60m/min, (c) 180m/min, (d) 260m/min

Contrairement à la série d'essais précédente dans l'aluminium - silicium, la couche de diamant a tendance à s'écailler pour la majorité des essais réalisés ici et ce, en dépit du caractère continu de l'usinage. Nous voyons ici apparaître le problème majeur du revêtement diamant, l'adhésion, face à son concurrent direct, l'outil PCD. A ce phénomène s'ajoute lors de tous ces essais un collage important visible sur l'arête de coupe, comme le montrent les images réalisées au microscope optique sur la figure 2.12. La création d'une arête rapportée augmente les efforts de coupe ainsi que les sollicitations mécaniques de l'outil, ce qui contribue à l'écaillage du revêtement. De plus, le collage est intensifié dans les zones où le carbure a été écaillé. Comme cela a été montré dans le paragraphe 2.2, l'absence de revêtement intensifie les phénomènes de collage et augmente fortement les efforts de coupe. L'écaillage du revêtement doit être évité afin d'améliorer les performances de l'outil.

Mais si ce problème apparaît déjà lors d'opérations de coupe continue, il est intéressant de vérifier ce qu'il en est lors de la coupe discontinue. Pour se faire, des essais de fraisage ont été menés dans le même matériau que la première campagne d'essais. Cela nous permet ainsi de comparer les effets de la coupe continue avec la coupe discontinue. Nous allons aussi montrer qu'il existe une pléthore de revêtements diamant différents qui n'aboutissent pas tous aux mêmes résultats en termes de performances.

2.4 Fraisage d'un alliage d'aluminium-silicium

Les essais précédents ont montré l'intérêt d'utiliser un outil revêtu diamant. La campagne d'essais de tournage dans le TA6V met en évidence le problème d'adhésion entre la couche et le substrat aux vitesses de coupe importantes. Bien entendu, il existe divers types de

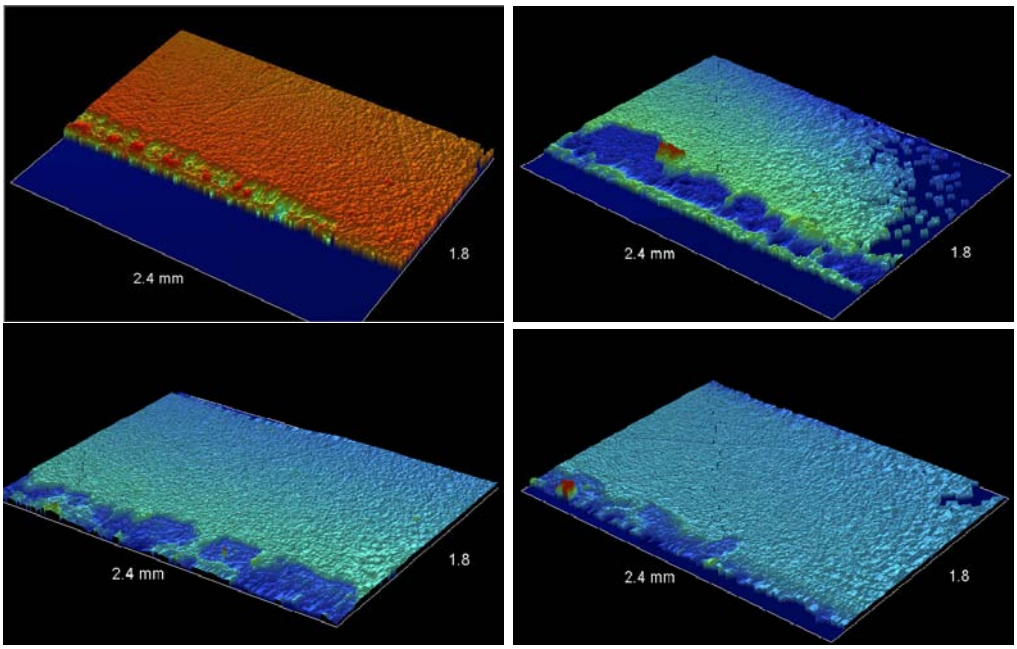


FIG. 2.13: Face de coupe mesurées au microscope interférométrique à (a) 20m/min, (b) 60m/min, (c) 180m/min, (d) 260m/min

revêtements diamant qui différent principalement par leur cristallinité, leur procédé de dépôt et leur épaisseurs. Nous avons ainsi comparé l'usure de différents revêtements lors d'opérations de contournage en fraisage.

Les outils utilisés sont des fraises de géométrie identique (4 dents, diamètre 12mm), dans de l'aluminium contenant 11% de silicium (AS11). Sur ces outils, nous avons testé l'influence de 4 types de revêtements diamant différents :

- 2 revêtements Oerlikon Balzers (respectivement de 6 et 12µm)
- 2 revêtements diamant concurrents

La vitesse de coupe choisie est de 700m/min, à sec, à une vitesse d'avance de 0.063mm/dent, une profondeur d'engagement de 1mm et une profondeur de passe de 6mm. Ces paramètres nous permettent d'utiliser les outils dans des conditions industrielles données pour l'aluminium. De plus, la vitesse de coupe est sensiblement la même que celle utilisée dans la campagne d'essais réalisée en tournage dans le même matériau. Ceci va nous permettre de faire des comparaisons entre la coupe continue et discontinue en termes de mécanismes d'usure.

Après usinage, les outils sont observés au microscope électronique à balayage et comparés. Il est important de noter que les outils cristallins et smooth type 1 ont réalisés 16,8m d'usinage, alors que les fraises smooth de type 2 et 3 ont du être arrêtées après 7m et 12m respectivement, en raison des vibrations qui étaient engendrées lors de la coupe par l'usure importante de l'outil.

Les observations réalisées sur ces outils, présentées sur la figure 2.15 montre principalement un fort collage de l'aluminium. Cependant, chaque type de revêtement présente un type d'usure différent. Il est clair que la nature du contact outil-pièce dépend à la fois de la nature du revêtement mais aussi de sa réalisation (process / prétraitements). On retrouve

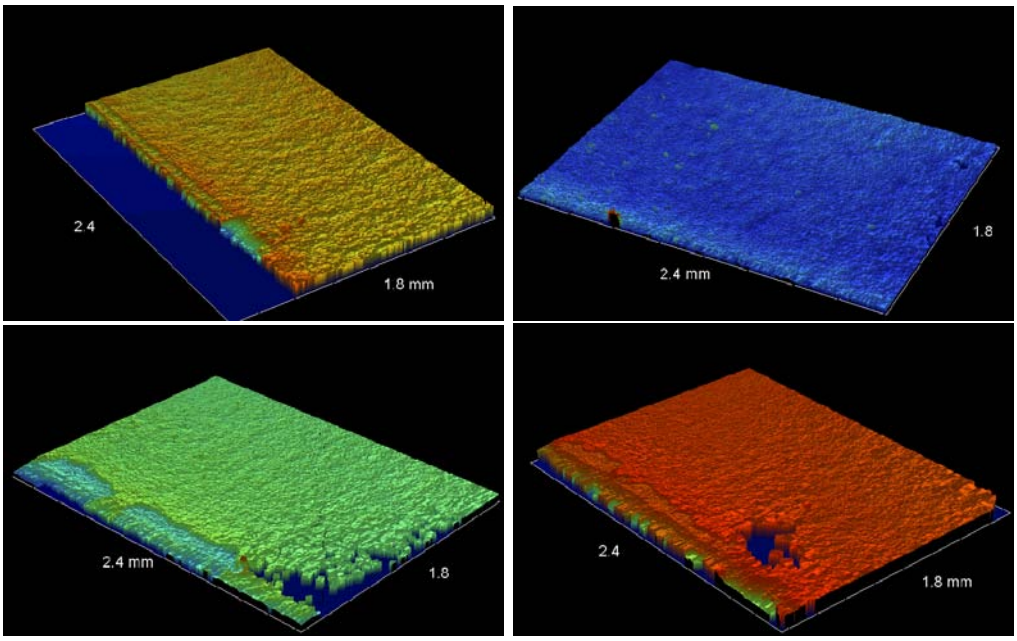


FIG. 2.14: Face de dépouilles mesurées au microscope interférométrique à (a) 20m/min, (b) 60m/min, (c) 180m/min, (d) 260m/min

un fort collage sur l'outil revêtu en smooth type 1, beaucoup moins sur l'outil revêtu de diamant cristallin 6µm. Les autres outils montrent plutôt des problèmes d'usures par abrasion et par l'écaillage de l'arête de coupe comme le montre la figure 2.16, représentant l'outil type smooth 2 à la fin des essais. Les essais d'usinage ont été arrêtés dès le premier signe d'écaillage du revêtement. Les faibles longueurs usinées montrent qu'il reste encore beaucoup de progrès à faire en termes d'adhésion de la couche de diamant.

Cet essai montre bien l'influence de la couche de diamant utilisée et l'hétérogénéité des résultats obtenus. Mais ce n'est encore pas le seul paramètre influant les résultats. Une seconde campagne d'essais a été réalisée dans un aluminium silicium contenant 17% de silicium en masse, afin de montrer l'influence de la nuance de carbure sur les résultats. Lors de cet essai, nous avons testé 2 carbures différents :

- un outil en carbure EMT100 (du carburier Extramet) et revêtu d'un revêtement diamant smooth de type et d'épaisseur 12µm
- un outil en carbure MG12 (du carburier Ceratizit) et revêtu d'un revêtement diamant de type et d'épaisseur 12µm

Le choix de ces nuances a été fait d'après les observations d'Oerlikon Balzers dans l'industrie. En effet, ce sont 2 nuances très proches (6% de cobalt, grains fins inférieurs à 1µm), mais les résultats obtenues après dépôt sont très différents. Habituellement les résultats obtenus à l'aide de la nuance EMT100 par le procédé Oerlikon Balzers sont moins bons en termes de durée de vie que les résultats obtenus avec un carbure MG12. .

Les outils utilisés sont des fraises deux dents de diamètre 8mm, à bout hémisphérique. Les prétraitements physico-chimiques réalisés avant l'étape de dépôt sont identiques pour les deux nuances de carbure. Les conditions de coupe sont données dans le tableau 2.2.

On peut observer l'évolution de l'usure en dépouille (VB) sur la figure 2.17. Sur ce graphique, il est possible d'observer une nette différence de performance entre les deux

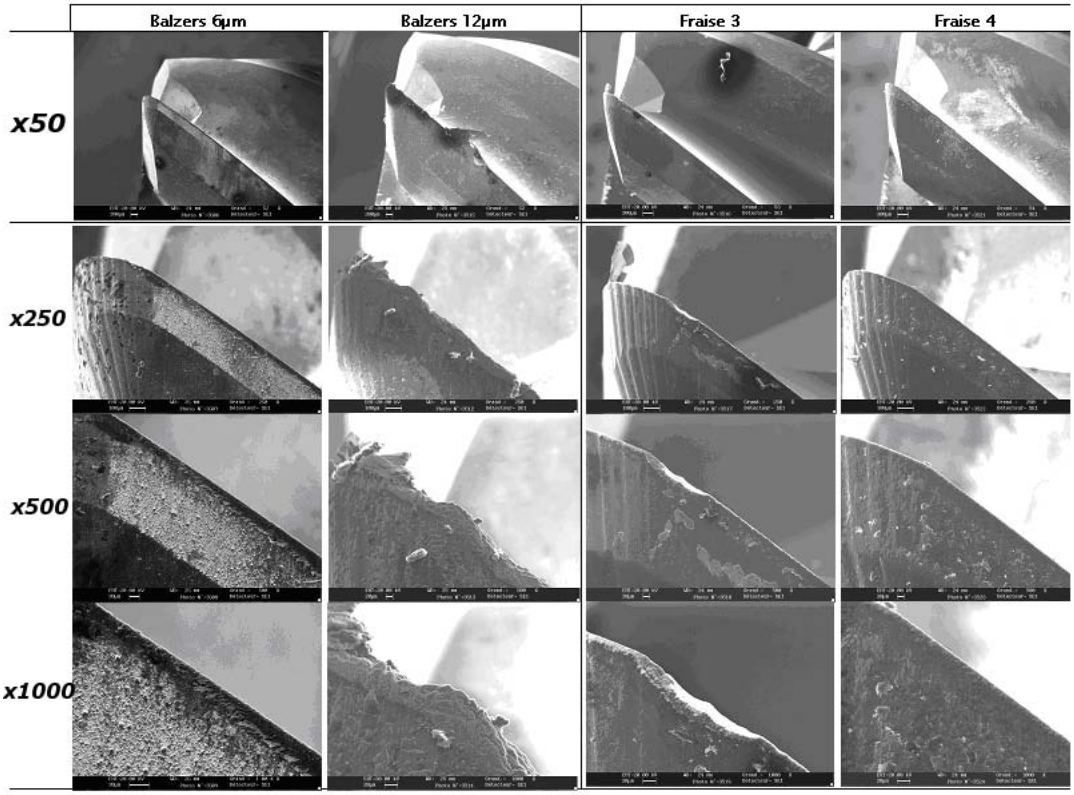


FIG. 2.15: Comparaison de l'usure de 4 fraises revêtues par 4 types de films diamant différents dans un alliage d'aluminium silicium

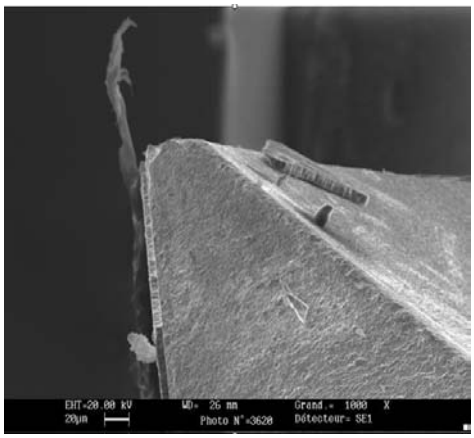


FIG. 2.16: casse de la fraise 3 après 7m d'usinage

nuances. Sur les trois outils testés fabriqués dans la nuance EMT100, 100% ont systématiquement vu leur revêtement s'écailler entre 12 et 27m, alors que les outils en carbure MG12 ont montré une bien meilleure adhérence de la couche jusqu'à plus de 25m usiné. Il faut aussi noter que les outils MG12 ne montrent aucun signe d'écaillage de la couche diamant après ces essais, comme le montrent les images de la figure 2.18 qui mettent en évidence la différence entre ces 2 types d'outils.

Les images de la figure 2.18 montrentla différence d'usure des couches diamant sur la

TAB. 2.2: Conditions de coupe dans l'aluminium silicium pour le test des nuances de carbure

Vc (m/min)	700
Ap (mm)	8
Ae (mm)	0,5
fz (mm/dent)	0.1

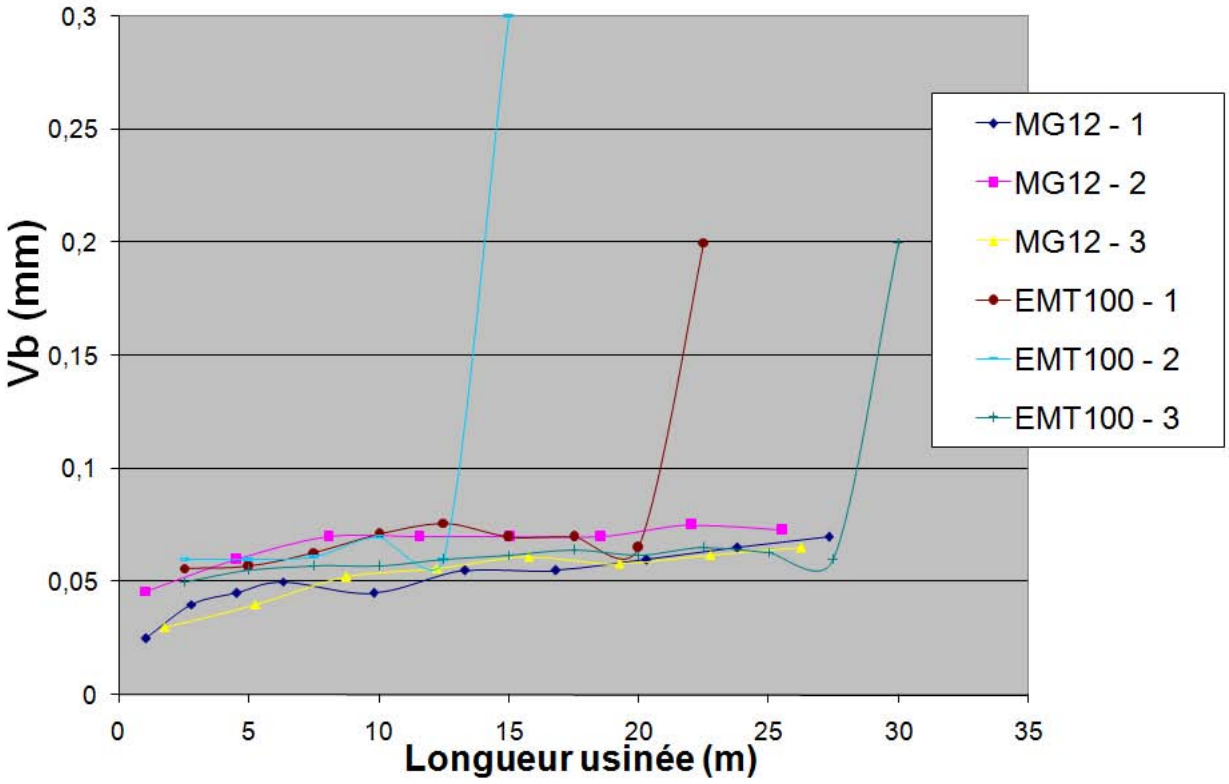


FIG. 2.17: Mesure de l'usure en dépouille d'outils revêtus lors du fraisage d'un alliage d'aluminium à 17% en masse de silicium.

dépouille de l'outil après l'usinage. On remarque bien les écailles du revêtement sur le substrat EMT100, alors que la couche déposée sur le carbure MG12 n'a subit qu'une faible usure par abrasion. La différence de performances de ces deux carbures peut s'expliquer par :

- Une composition chimique différente en termes d'éléments d'addition qui privilégierait la nuance MG12 face aux prétraitements.
- Une différence de comportement du substrat face au procédé de dépôt en lui même.

De plus, d'autres essais réalisés non présentés ici sur des revêtements réalisés sur des revêtements concurrent montrent une tendance inverse, preuve qu'il ne s'agit pas uniquement du carbure. Lors de ces essais, les meilleurs résultats sont obtenus à l'aide de la nuance EMT100. Cependant, dans le cas des revêtements Oerlikon Balzers, l'écaillage de la couche est le paramètre limitant de ces outils en carbure EMT100, contrairement à ceux en carbure MG12.

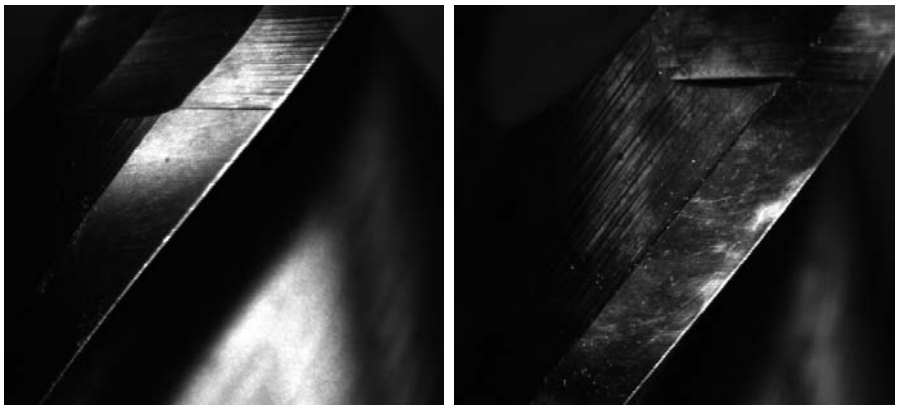


FIG. 2.18: Comparaison de l'usure en dépouille d'un carbure MG12 et d'un carbure EMT100 après fraisage d'un alliage d'aluminium silicium

Toutes ces campagnes d'essais, nous ont permis de mettre en évidence le rôle important du revêtement diamant sur la coupe. Alors que notre première série d'essais montre la supériorité de l'outil revêtu sur l'outil nu, comme cela était prévisible, la seconde campagne d'essais souligne les problèmes d'adhésion rencontrés en coupe continue passé une vitesse critique (ici de l'ordre de 60m/min). Plus encore, les essais de fraisage, coupe discontinue introduisant des chocs sur le film à chaque entrée de la dent dans la matière, nous montrent que le phénomène d'écaillage est très présent même lors de l'usinage de matériaux collants. De plus, l'écaillage semble piloté par de nombreux paramètres tels que les prétraitements, la nature du carbure ou encore la technologie de dépôt de la couche. Nous considérons ainsi grâce à ces différents essais l'écaillage comme le paramètre limitant la durée de vie de l'outil. L'étude de l'adhérence du revêtement est donc un point clef pour l'amélioration des performances des outils revêtus en diamant CVD. L'étude de cette caractéristique physique implique une bonne maîtrise des paramètres liés au dépôt, notamment une bonne connaissance mécanique de l'état de contrainte de la couche déposée. Cet état de contrainte est fortement lié à la géométrie du couple outil / couche, mais aussi à la technologie de dépôt utilisée comme nous allons le montrer dans le chapitre suivant. En effet, la maîtrise du procédé de dépôt et la bonne compréhension des phénomènes physiques mis en jeux nous permettent de calculer ces contraintes thermiques. La mesure expérimentale de ces contraintes grâce aux moyens à notre disposition nous permet ensuite de valider les hypothèses formulées lors des calculs. C'est sur ce point que va se focaliser le travail de recherche présenté dans le chapitre suivant, avant d'exploiter ces résultats afin de se pencher plus en détail sur les problèmes d'adhérence développés dans les chapitres suivant.

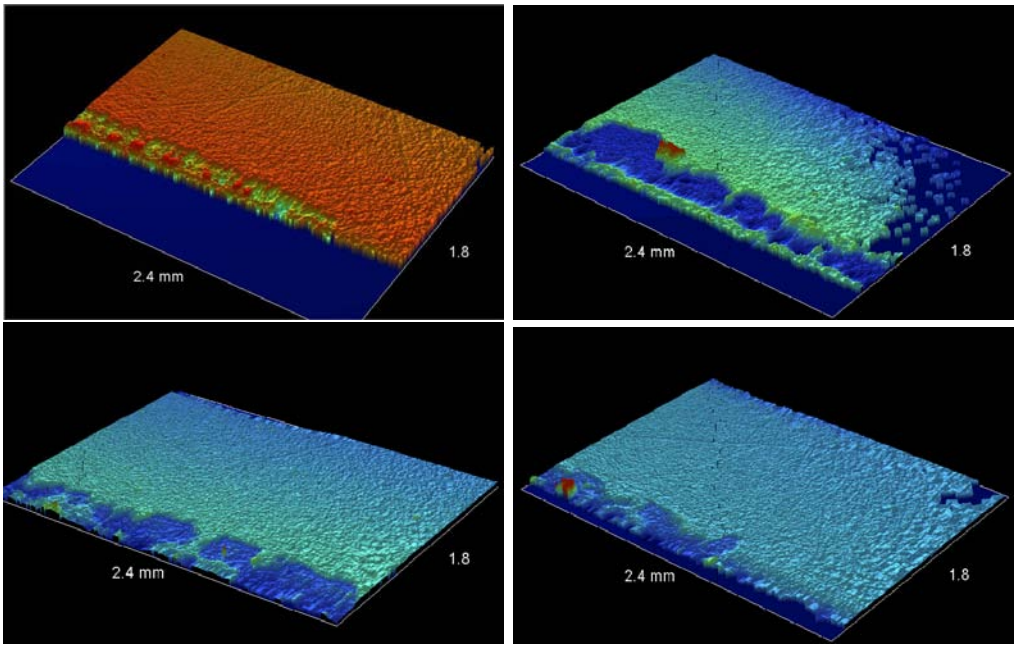


FIG. 2.19: Face de coupe mesurées au microscope interférométrique à (a) 20m/min, (b) 60m/min, (c) 180m/min, (d) 260m/min

Chapitre 3

Étude de l'état de contraintes

Comme nous l'avons déjà évoqué, le saut de propriétés thermomécaniques à l'interface carbure- diamant, associé à la chute de température dans le four pendant la phase de refroidissement induit un état de contrainte important entre les deux matériaux. Durant cette phase, la température dans le four passe de 800°C à la température ambiante de 20°C. Cet état de contraintes résiduelles initial se superpose au chargement mécanique provoqué par l'usinage et n'est pas négligeable lorsque l'on s'intéresse aux phénomènes pilotant l'endommagement du revêtement. Il est donc nécessaire de bien comprendre cet état de contraintes afin d'étudier de façon réaliste le comportement de la couche. Ce chapitre est donc dédié à l'étude de l'état de contraintes à l'interface carbure-diamant.

Pour estimer de façon précise ces contraintes thermiques, il faut dans un premier temps connaître précisément les propriétés des matériaux utilisés. En ce qui concerne le carbure de tungstène, ses propriétés dépendent fortement de la composition de la nuance. C'est pourquoi la première partie de ce travail se focalise sur l'étude de ces propriétés grâce à une méthode d'homogénéisation. Les résultats obtenus sont comparés aux données expérimentales fournies par le centre de recherche de Ceratizit[1], un des principaux carburiers sur le marché de l'outil coupant. Les contraintes résiduelles à l'interface sont alors calculées et discutées, tout d'abord pour un revêtement plan et infini grâce à une modélisation analytique, puis au travers de simulations par la méthode des éléments finis au sein de l'arête de coupe. La validation de ces différents résultats s'effectue par comparaison entre les différents procédés de calculs mais aussi par comparaison à des mesures expérimentales, réalisées grâce à la diffraction des rayons X d'une part, et par une mesure en spectroscopie micro Raman d'autre part.

3.1 Propriétés thermomécaniques du substrat

3.1.1 Approche analytique

Les propriétés mécaniques du carbure de tungstène sont influencées par de nombreux paramètres : taille de grains, éléments dopants... Cependant, les principales caractéristiques

[1] www.Ceratizit.com

Route de Holzem, 8232 Mamer, Luxembourg

de la nuance sont données par les proportions relatives de carbure et de cobalt. En ce qui concerne les outils coupants susceptibles d'être revêtus, la proportion de cobalt est située dans la plage 3 à 10% en masse (pour les raisons évoquées dans le chapitre bibliographique). En utilisant des méthodes d'homogénéisation [Barhdadi 2006], il est possible de déterminer les propriétés thermomécaniques de la nuance en fonction des propriétés de chaque constituant et de leur proportion.

Résultant d'un procédé de frittage, les nuances de carbure sont supposées isotropes à l'échelle macroscopique. De cette manière, le substrat est modélisé par une matrice carbure de tungstène (élément majoritaire) dans laquelle des inclusions sphériques de cobalt sont noyées. Un volume représentatif est schématisé sur la figure 3.1.

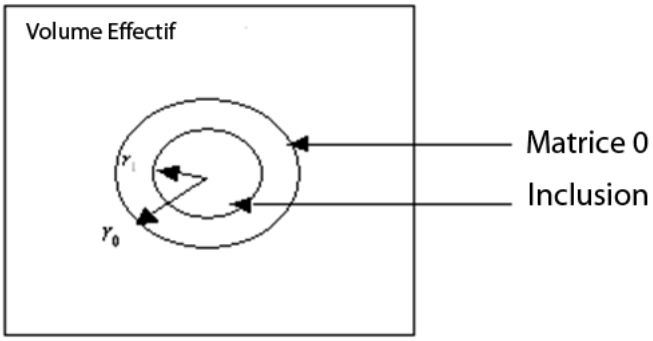


FIG. 3.1: Modèle utilisé pour calculer les propriétés effectives de la nuance de carbure par homogénéisation [Barhdadi 2006]

Chacun de ces constituants possède ses propres caractéristiques élastiques, caractérisées par sa matrice de rigidité C :

$$C^i = 3.k_i J + 2\mu_i.K \tag{3.1.1}$$

où J et K sont respectivement les décompositions du tenseur unité I tel que :

$$I_{ijkl} = \frac{1}{2}.(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) \tag{3.1.2}$$

$$J_{ijkl} = \frac{1}{3}.\delta_{ij}\delta_{kl} \tag{3.1.3}$$

$$K_{ijkl} = \frac{1}{2}.(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \frac{2}{3}.\delta_{ij}\delta_{kl}) \tag{3.1.4}$$

Les propriétés effectives sont données par la formule [Barhdadi 2006] :

$$C^{eff} = C^{wc} + \phi_{co}(C^{co} - C^{wc}) : A^{(1)} \tag{3.1.5}$$

où les notations eff, Co et WC se rapportent respectivement aux propriétés effectives, à celles du cobalt et du carbure. ϕ_{co} représente la fraction volumique du cobalt dans le carbure et $A^{(1)}$ le tenseur de localisation.

Ce problème général a déjà été traité par Barhdadi et al [Barhdadi 2006], qui ont montré que les constantes mécaniques effectives s'écrivent sous la forme :

$$k^{eff} = k_{wc} + \phi_{co}(k_{co} - k_{wc}) : M^{(1)} \tag{3.1.6}$$

$$\mu_{eff} = \mu_2 + \phi_{co}(\mu_1 - \mu_2) : D^{(1)} \tag{3.1.7}$$

où $M^{(1)}$et $D^{(1)}$sont respectivement les parties sphériques et déviatoriques du tenseur de localisation, exprimés par :

$$M^{(1)} = \frac{(4.\mu_{eff} + 3.k_{eff})(4.\mu_{wc} + 3.k_{co})}{12.\phi_{co}.(k_{wc} - k_{co}).(\mu_{eff} - \mu_{wc}) + (4.\mu_{wc} + 3.k_{co})(4.\mu_{eff} + 3.k_{wc})} \tag{3.1.8}$$

$$D^{(1)} = \frac{25\mu_{eff}.\mu_{wc}(4.\mu_{eff} + 3.k_{eff})(4.\mu_{wc} + 3.k_{co})}{30\phi_{co}\mu_{eff}\mu_{wc}(k_{eff} + 2\mu_{eff})(\mu_{co} - \mu_{eff})(3k_{wc} + 4\mu_{wc}) + X + Y} \tag{3.1.9}$$

avec :

$$X = [3k_{wc}(2\mu_{co}+3\mu_{wc})+4\mu_{co}(3.\mu_{co}+2\mu_{wc})].[6\mu_{eff}(k_{eff}+2.\mu_{ef})(\mu_{wc}-\mu_{eff})(1-\phi_{co})+5\mu_{eff}(4\mu_{eff}+3k_{eff})] \tag{3.1.10}$$

$$Y = 30\phi_{co}\mu_{eff}(4\mu_{eff} + 3k_{eff})(\mu_{wc} - \mu_{co})(k_{wc} - 2\mu_{wc}) \tag{3.1.11}$$

Il est ensuite possible de résoudre le système (3.1.6 et 3.1.7) pour obtenir k_{eff}et μ_{eff}. En utilisant ces valeurs, on obtient le module d'Young et le coefficient de Poisson par les relations classiques :

$$E_{eff} = \frac{9k_{eff}\mu_{eff}}{3k_{eff} + \mu_{eff}} \tag{3.1.12}$$

$$\nu_{eff} = \frac{3k_{eff} - 2\mu_{eff}}{6k_{eff} + 2\mu_{eff}} \tag{3.1.13}$$

L'approche pour calculer le coefficient de dilatation thermique est similaire et est basée sur une approche auto-cohérente [Ahouari 1990].

En considérant une inclusion de cobalt dans sa matrice de carbure, telles que schématisée sur la figure 3.2, la relation 3.1.14 doit être vérifiée à l'interface entre les deux matériaux :

$$\phi_I.A^I + (1 - \phi_I).A^M = I \tag{3.1.14}$$

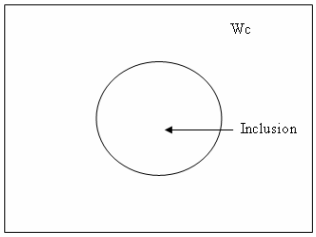


FIG. 3.2: Modèle à simple inclusion utilisé pour calculer le coefficient de dilatation thermique

où I est le tenseur identité, A^M le tenseur de localisation dans la matrice et A^I le tenseur de localisation dans l'inclusion.

Le tenseur de localisation de l'inclusion est écrit :

$$A^I = M.J + D.K \tag{3.1.15}$$

et donc :

$$A^M = \frac{I + \phi_I(MJ + DK)}{1 - \varphi_1} \tag{3.1.16}$$

Le coefficient de dilatation thermique est écrit de la façon suivante [Ahouari 1990] :

$$\alpha_{eff} = \frac{\alpha_{wc}.B_{wc} + \alpha_{co}.B_{co}}{2} \tag{3.1.17}$$

où B_i est lié au tenseur A par la relation [Ahouari 1990] :

$$B^i = (C^i)^{-1}.A^i.C^{eff} \tag{3.1.18}$$

On en déduit l'écriture de B_{co} :

$$B_{co} = \frac{k_{co}.M}{k_{eff}}.J + \frac{\mu_{co}.D}{\mu_{eff}}.K \tag{3.1.19}$$

ainsi que B_{wc} :

$$B_{wc} = \frac{k_{wc}}{k_{eff}}.\frac{I + \phi_I(M.J + D.K)}{1 - \phi_I} \tag{3.1.20}$$

Finalement, en considérant que α_{eff} est isotrope :

$$\alpha_{eff} = \frac{1}{2}(\alpha_{wc}.\frac{k_{wc}}{k_{eff}}.\frac{1 + \phi_I.M}{1 - \phi_I} + \alpha_{co}.\frac{k_{co}.M}{k_{eff}}) \tag{3.1.21}$$

où :

$$M = \frac{M^{(1)}[3\phi_{co}(k_{wc} - k_{co}) + (4.\mu_{wc} + 3.k_{co})]}{(3.k_{wc} + 4.\mu_{co})} \tag{3.1.22}$$

3.1.2 Influence de la proportion de cobalt

Les propriétés du carbure et du cobalt peuvent être trouvées dans des bases de données matériaux. La table 3.1 donne les propriétés de ces matériaux extraites de la base de données Fuzzymat.

TAB. 3.1: Propriétés mécaniques des composés carbure de tungstène et cobalt purs

	E (GPa)	ν	$\alpha(\times 10^{-6})$
WC	600 - 700	0.20 - 0.22	4.5 - 7.1
Co	200 - 235	0.31 - 0.32	12 - 13.6

En utilisant ces données, il est possible de tracer l'évolution des constantes thermomécaniques en fonction de la proportion de cobalt contenue dans la nuance. Les tracés sont donnés sur la figure 3.3 pour une proportion de cobalt entre 0 et 20%. La résolution du système d'équations précédent a été réalisée à l'aide du logiciel Mathematica de Wolfram.

On peut constater que dans cette plage, les propriétés évoluent de façon linéaire avec la proportion de cobalt. En effet, celle-ci influence principalement le module d'Young et le coefficient de dilatation linéaire. Le coefficient de Poisson évolue dans la plage 0.2 à 0.22, on pourra le considérer comme constant.

On peut voir que la corrélation avec les données expérimentales (diverses nuances placées sur la figure 3.3) sont en bonne adéquation avec les résultats calculés, validant ainsi la méthode analytique. Ces propriétés seront donc utilisées dans la suite au travers des différents calculs thermomécaniques.

3.1.3 Influence des porosités de surface

La même démarche est utilisée pour analyser l'influence des porosités induites par les prétraitements chimiques réalisés avant la phase de dépôt dans la couche superficielle (voir le chapitre 1.4). Ces porosités dites de surface sont induites par la dissolution du cobalt par l'acide lors des prétraitements chimiques. La dissolution du cobalt affecte les propriétés thermomécaniques de la couche de matériau au voisinage de la surface. Celles-ci doivent donc être à nouveaux calculées et prises en compte. Pour ce faire, le cobalt est remplacé par du vide, dont les propriétés thermomécaniques sont égales à 0 (module d'Young, coefficient de Poisson et coefficient de dilatation thermique).

Il est donc possible de tracer les propriétés équivalentes de la couche poreuse en surface en fonction de la proportion initiale en cobalt de la nuance. L'hypothèse est faite ici que le cobalt est complètement supprimé de la couche considérée.

La figure 3.4 montre l'évolution des propriétés mécaniques de cette couche en fonction de la nuance de carbure. Ces données seront ensuite utilisées dans une simulation par éléments finis afin de déterminer l'influence de la profondeur de la zone affectée par la porosité sur les contraintes résiduelles interfaciales. Ce travail est présenté dans la section 3.3.3.

La modélisation des propriétés mécaniques du substrat nous permet de prendre en compte l'influence de la nuance de carbure dans les calculs, mais aussi les changements apportés

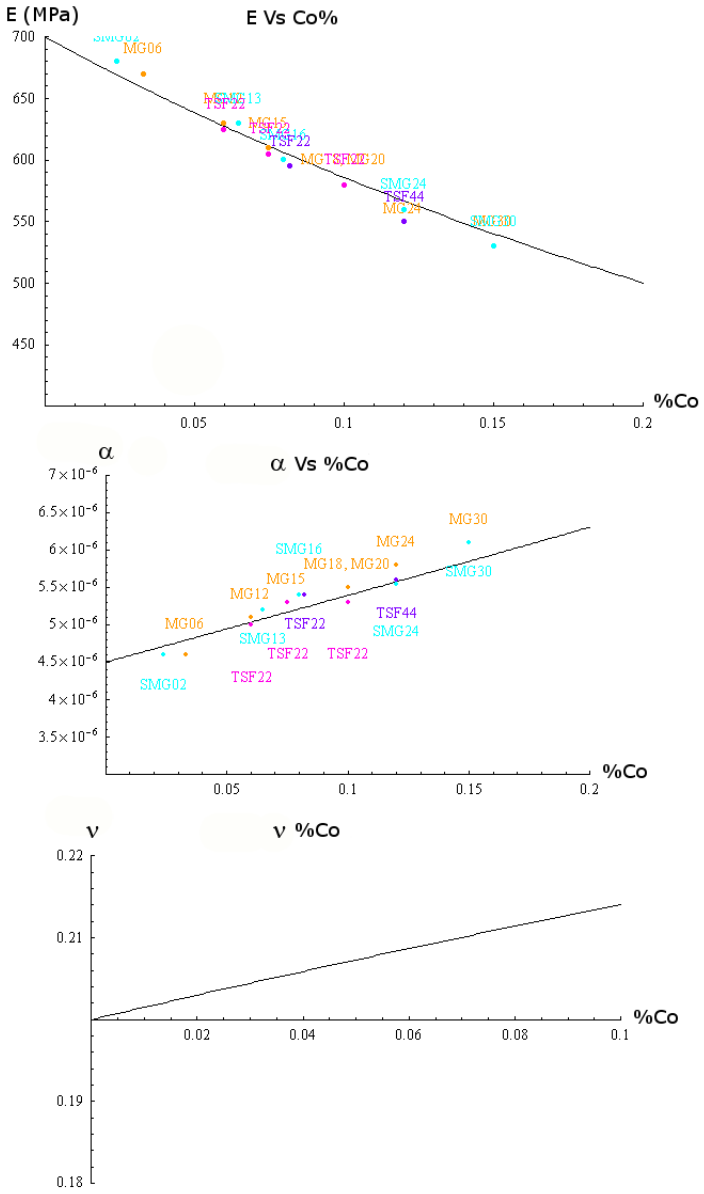


FIG. 3.3: Propriétés mécaniques du carbure en fonction de la proportion de liant cobalt (pourcentage massique)expérimentales et obtenues par le calcul

par les prétraitements chimiques en surface. Cependant, un point important, l'influence de la température n'a pas pu être abordée ici. Ce modèle est tout à fait en mesure de traiter ce problème, mais l'absence de données concernant l'évolution des propriétés des matériaux de base (Carbure de tungstène et Cobalt) en fonction de la température, ne permet pas de réaliser l'application numérique. Ces données n'ont en effet pas été trouvées dans la littérature. Dans la continuité de ce travail, il serait intéressant de mesurer expérimentalement ces propriétés afin de pouvoir disposer de données fiables sur le substrat, en fonction de la température.

La suite de ce chapitre se concentre sur la détermination des contraintes résiduelles à l'interface. Les calculs effectués jusqu'alors permettent de valider les données concernant le substrat et de s'assurer que les calculs suivants s'appuient sur des bases solides et fiables.

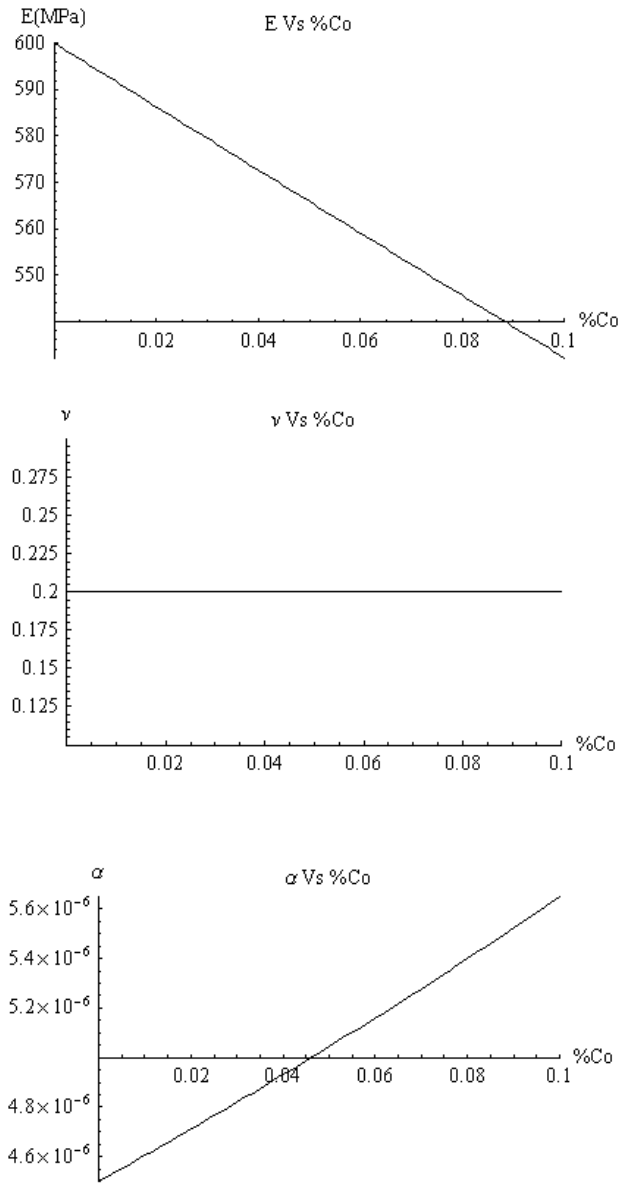


FIG. 3.4: Évolution des propriétés mécaniques de la couche poreuse en fonction du contenu initial en cobalt de la nuance de carbure

3.2 Approche analytique des contraintes résiduelles à l'interface

Il est possible de calculer les contraintes résiduelles par une méthode analytique dans une zone plane, loin des bords et des effets d'arêtes. Cette étape est importante pour différentes raisons :

- Montrer l'influence des paramètres du revêtement (épaisseur, propriétés) dans un cas simple.
- Obtenir les contraintes résiduelles dans le cas des échantillons plans, qui seront utilisées dans le chapitre 4 sur l'adhésion. Obtenir ces contraintes de façon approchée sans passer

par une modélisation par la méthode des éléments finis est plus pratique dans un cadre industriel.

Dans la suite, la méthode de calcul est développée et détaillée dans le cas des revêtements isotropes, mais aussi orthotropes.

La configuration est schématisée sur la figure 3.5.

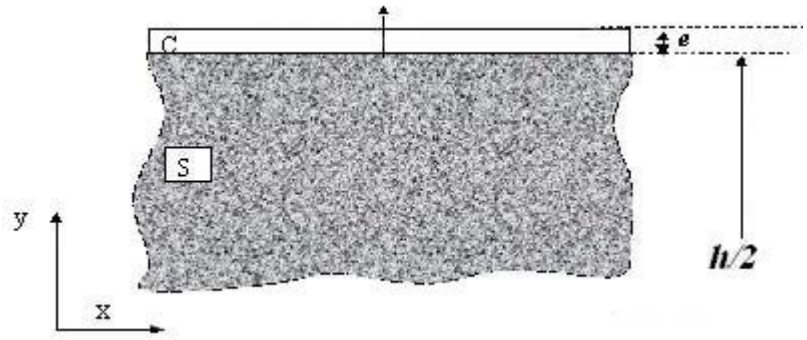


FIG. 3.5: Schématisation de l'interface modélisée

On fait l'hypothèse d'une couche mince d'épaisseur e déposée sur un substrat d'épaisseur h, infini dans les directions $\overrightarrow{y}$ et $\overrightarrow{z}$.

Dans un problème thermomécanique, la déformation totale, compatible, s'écrit :

$$\epsilon^T = \epsilon^{th} + \epsilon^e \tag{3.2.1}$$

où ϵ^T est la déformation totale, ϵ^{th} la déformation thermique et ϵ^e la déformation élastique.

La déformation thermique est déduite de la relation suivante :

$$\epsilon^{th} = \alpha.\Delta T \tag{3.2.2}$$

où α est la matrice de coefficient de dilatation du matériau, qui se présente sous la forme la plus générale possible :

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \tag{3.2.3}$$

La déformation s'écrit en utilisant la loi de Hooke :

$$\epsilon^e = S.\sigma \tag{3.2.4}$$

où S est la matrice de souplesse, et σ le tenseur des contraintes élastiques. Il est alors possible d'écrire la déformation totale :

$$\epsilon^T = S.\sigma + \alpha.\Delta T \tag{3.2.5}$$

L'application directe de cette formule donne la déformation totale dans le substrat :

$$\epsilon^{T(s)} = S^s.\sigma^s + \alpha^s.\Delta T \tag{3.2.6}$$

et dans le revêtement :

$$\epsilon^{T(c)} = S^c.\sigma^c + \alpha^c.\Delta T \tag{3.2.7}$$

où s désigne le substrat et c le revêtement.

Le vecteur normal à l'interface est écrit :

$$V_n = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{3.2.8}$$

Afin d'obtenir l'équilibre à l'interface, le vecteur traction doit être identique de chaque côté de l'interface. Ainsi :

$$T_c = \sigma_c.V_n \tag{3.2.9}$$

$$T_s = \sigma_s.V_n \tag{3.2.10}$$

La continuité des conditions exposées précédemment débouche alors sur l'équation :

$$\overrightarrow{T_c} = \overrightarrow{T_s} \tag{3.2.11}$$

Cette équation est alors développée en utilisant la notation indicielle :

$$\sigma^s_{ij}.n_j = \sigma^c_{ij}.n_j \tag{3.2.12}$$

ce qui débouche sur :

$$\sigma^{Th(c)}_{xy} = \sigma^{Th(s)}_{xy} = \sigma^{Th(c)}_{yy} = \sigma^{Th(s)}_{yy} = \sigma^{Th(c)}_{yz} = \sigma^{Th(c)}_{yz} = 0 \tag{3.2.13}$$

De plus, les termes de cisaillement sont considérés nuls :

$$\sigma^{Th(c)}_{xz} = \sigma^{Th(s)}_{zx} = 0 \tag{3.2.14}$$

Le tenseur de contraintes s'écrit donc de la façon suivante dans le substrat :

$$\sigma^{Th(s)} = \begin{pmatrix} \sigma^s_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma^s_{zz} \end{pmatrix} \tag{3.2.15}$$

et dans le revêtement :

$$\sigma^{Th(c)} = \begin{pmatrix} \sigma^c_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma^c_{zz} \end{pmatrix} \tag{3.2.16}$$

Les équations d'équilibres s'écrivent :

$$2.\sigma^{Th(c)}_{xx}.e = \sigma^{Th(s)}_{xx}.h \tag{3.2.17}$$

$$2.\sigma^{Th(c)}_{zz}.e = \sigma^{Th(s)}_{zz}.h \tag{3.2.18}$$

où e est l'épaisseur du revêtement et h l'épaisseur du substrat. En utilisant la continuité du déplacement à l'interface, on peut écrire :

$$\epsilon^{T(s)}_{xx} = \epsilon^{T(c)}_{xx}; \epsilon^{T(s)}_{zz} = \epsilon^{T(c)}_{zz} \tag{3.2.19}$$

En combinant ces équations avec les équations 3.2.6 et 3.2.7, le système peut être résolu et les contraintes de chaque coté de l'interface calculées.

Dans le cas d'un substrat et d'un revêtement isotrope, et en utilisant la contraction des indices, on peut écrire :

La matrice de souplesse du substrat :

$$S^s = \begin{pmatrix} \frac{1}{E_s} & \frac{-\nu_s}{E_s} & \frac{-\nu_s}{E_s} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{-\nu_s}{E_s} & \frac{1}{E_s} & \frac{-\nu_s}{E_s} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{-\nu_s}{E_s} & \frac{-\nu_s}{E_s} & \frac{1}{E_s} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1+\nu_s}{E_s} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1+\nu_s}{E_s} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1+\nu_s}{E_s} \end{pmatrix} \tag{3.2.20}$$

Celle du substrat étant la même aux indices près.

La matrice des coefficients de dilatation dans le substrat et le revêtement s'écrit :

$$\alpha^{Th(s)} = \begin{pmatrix} \alpha^s & 0 & 0 \\ 0 & \alpha^s & 0 \\ 0 & 0 & \alpha^s \end{pmatrix}; \alpha^{Th(c)} = \begin{pmatrix} \alpha^c & 0 & 0 \\ 0 & \alpha^c & 0 \\ 0 & 0 & \alpha^c \end{pmatrix} \tag{3.2.21}$$

On obtient les contraintes dans le revêtement grâce aux équations 3.2.16, 3.2.17, 3.2.18 :

$$\sigma^{Th(c)} = \begin{pmatrix} : \frac{E_s.E_c.h.(\alpha_s-\alpha_c).\Delta T}{-E_s.h.(\nu_c-1)+2.e.E_c.(\nu_s-1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & : \frac{E_s.E_c.h.(\alpha_s-\alpha_c).\Delta T}{-E_s.h.(\nu_c-1)+2.e.E_c.(\nu_s-1)} \end{pmatrix} \tag{3.2.22}$$

ainsi que dans le substrat :

$$\sigma^{Th(s)} = \begin{pmatrix} \frac{E_s.E_c.h.(\alpha_s-\alpha_c).\Delta T.2.e}{(-E_s.h.(\nu_c-1)+2.e.E_c.(\nu_s-1)).h} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{E_s.E_c.h.(\alpha_s-\alpha_c).\Delta T.2.e}{(-E_s.h.(\nu_c-1)+2.e.E_c.(\nu_s-1)).h} \end{pmatrix} \quad (3.2.23)$$

Quelques remarques peuvent être faites sur ces résultats :

- Puisque le revêtement est isotrope, les composantes σ_{xx} et σ_{zz} sont équivalentes que ce soit pour les contraintes ou les déformations. L'échantillon est considéré ici comme infini dans les directions $\overrightarrow{x}$ et $\overrightarrow{z}$. De plus, nous avons supposé une plaque de dimensions infinies dans les directions x et z. afin de simplifier les calculs.
- Dans la littérature, la contrainte thermique est approchée par la formule $\frac{E_c.h(\alpha_s-\alpha_c).\Delta T}{(\nu_c-1)}$. Cette formule est une approximation de ce qui a été développé ici, en supposant que $2.e.E_c \lll h.E_s$.

Cas du diamant : Dans notre cas, en utilisant les données de la table 3.2, qui correspondent au couple carbure-diamant, on trouve une contrainte résiduelle importante de -3.28 GPa.

TAB. 3.2: Paramètres matériaux utilisés dans le calcul de contraintes résiduelles

E_s(GPa)	E_c(GPa)	ν_s	ν_c	α_s	α_c	h (m)	e (m)	ΔT (°C)
550	1100	0.3	0.07	10^{-6}	4.5×10^{-6}	10^{-6}	2.25×10^{-3}	-780

Il est possible de valider ce calcul de plusieurs façons :

- en l'appliquant sur un système dont la mesure expérimentale a déjà été réalisée dans la littérature. C'est le cas d'un alliage de TA6V revêtu d'une couche de $5\mu m$ de diamant, déposée à 600°C, qui a été étudié par P. Goudeau et al [Goudeau 2005]. Sur ce type de configuration, le calcul réalisé par P. Goudeau et al donne une contrainte thermique de 5.4 GPa. Les données mécaniques que nous utilisons pour répéter ce calcul sont listées dans le tableau 3.3. L'utilisation de ces caractéristiques matériaux dans notre modèle analytique nous donne une contrainte thermique de 5.1 GPa, ce qui est bien en accord avec le résultat donné par la littérature.
- En comparant ces données avec une simulation éléments finis, comme c'est le cas dans le paragraphe 3.3.
- En réalisant des mesures expérimentales, qui sont présentées dans les paragraphes 3.4.1 et 3.4.2.

TAB. 3.3: Données mécaniques pour la comparaison à la publication de P. Goudeau et al[Goudeau 2005]

	Diamant	Ta6V
Module d'Young (GPa)	1100	114
Coefficient de Poisson	0.07	0.31
Coefficient de dilatation thermique ($\mu m/(m.C)$)	2	9.2

Bien que nous considérions notre revêtement comme isotrope, nous pouvons donner la solution du cas orthotrope. Dans ce cas, le tenseur de souplesse du revêtement est différent et est donné par :

$$S_c = \begin{pmatrix} \frac{1}{E^c_{xx}} & -\frac{\nu^c_{xy}}{E^c_{xx}} & -\frac{\nu^c_{xz}}{E^c_{xx}} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu^c_{yx}}{E^c_{yy}} & \frac{1}{E^c_{yy}} & -\frac{\nu^c_{yz}}{E^c_{yy}} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu^c_{zx}}{E^c_{zz}} & -\frac{\nu^c_{yz}}{E^c_{zz}} & \frac{1}{E^c_{zz}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G^c_{yz}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G^c_{xz}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G^c_y} \end{pmatrix} \tag{3.2.24}$$

Le tenseur des coefficients de dilatation devient :

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \tag{3.2.25}$$

Grâce à ces données, le tenseur de contraintes à l'interface dans le revêtement est :

$$\sigma^{Th(c)} = \begin{pmatrix} \sigma^{Th(c)}_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma^{Th(c)}_{zz} \end{pmatrix} \tag{3.2.26}$$

Avec :

$$\sigma^{Th(c)}_{xx} = \frac{E_s.h.\Delta T.(E^c_s(\alpha^s - \alpha^c_x) + E^c_z(\alpha^s - \alpha^c_z).\nu^c_z)}{E_s.h(1 - \nu^c_{xz}.\nu^c_{zx}) + 2.e.(E^c_x + E^c_z.\nu^c_{xz}).(\nu_s - 1)} \tag{3.2.27}$$

et :

$$\sigma^{Th(c)}_{zz} = \frac{\Delta T(E_s.h.(E^c_z(\alpha^s - \alpha^c_z) + E^c_x.(\alpha^s - \alpha^c_x).\nu^c_{zx}) + 2.e.E^c_z.(\alpha^c_x - \alpha^c_z).(\nu^s - 1))}{E_s.h.(1 - \nu^c_{xz}.\nu^c_{zx}) + 2.e.(E^c_x + E^c_z.\nu^c_{xz}).(\nu^s - 1)} \tag{3.2.28}$$

et dans le substrat :

$$\sigma^{Th(s)} = \begin{pmatrix} \sigma^{Th(s)}_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma^{Th(s)}_{zz} \end{pmatrix} \tag{3.2.29}$$

avec :

$$\sigma^{Th(s)}_{xx} = 2.\frac{e}{h}\left(\frac{E_s.h.\Delta T.(E^c_s.(\alpha^s - \alpha^c_s) + E^c_z(\alpha^s - \alpha^c_z).\nu^c_{xz})}{E_s.h.(1 - \nu^c_{xz}.\nu^c_{zx}) + 2.e.(E^c_x + E^c_z.\nu^c_{xz})(\nu_s - 1)}\right) \tag{3.2.30}$$

et :

$$\sigma^{Th(s)}_{zz} = 2.\frac{e}{h}\frac{\Delta T.(E_s.h.(E^c_z(\alpha^s - \alpha^c_z) + E^c_x.(\alpha^s - \alpha^c_x).\nu^c_{zx}) + 2.e.E^c_z.(\alpha^c_x - \alpha^c_z).(\nu^s - 1))}{(E_s.h.(1 - \nu^c_{xz}.\nu^c_{zx}) + 2.e.(E^c_x + E^c_z.\nu^c_{xz}).(\nu^s - 1)} \tag{3.2.31}$$

Tout comme pour le cas isotrope, plusieurs remarques peuvent être faites :

- Le revêtement n'est plus isotrope, les directions $\overrightarrow{x}$ et $\overrightarrow{y}$ ne sont plus équivalentes et les composantes $\sigma_{xx}^{Th(c)}$ et $\sigma_{zz}^{Th(c)}$ ne sont plus égales.
- Le cas orthotrope est une généralisation du cas isotrope. En écrivant $E_{xx}^c = E_{yy}^c = E_{zz}^c$ et $G_{yz}^c = G_{xy}^c = G_{xz}^c$ dans les tenseurs 3.2.26 et 3.2.29, on retrouve bien la solution isotrope donnée par les équations 3.2.22 et 3.2.23.

On peut noter dans les deux cas, qu'une augmentation de la température de déposition, tout comme de l'épaisseur du revêtement, débouche sur une augmentation de la valeur des contraintes résiduelles. De même, on peut remarquer que les contraintes finales dans le système ne dépendent pas du chemin de refroidissement. On peut alors se poser la question de l'influence de la vitesse de refroidissement sur l'état de contrainte final.

La vitesse de refroidissement dans les fours PACVD n'est pas contrôlée directement, mais chute naturellement lors de l'arrêt du procédé. Dans les fours à filament chaud, le système est refroidi par convection forcée de façon rapide. On cherche ici à déterminer si cette phase de refroidissement a une importance sur les contraintes résiduelles et plus particulièrement sur le chemin de contraintes internes. En effet, si les contraintes résiduelles finales ne dépendent que des températures de dépôt ainsi que de la température ambiante, le chemin des contraintes peut dépendre de la façon dont varie la température, ce qui peut avoir une influence sur la qualité du film.

Une mesure expérimentale de la température du four a été mise en place afin de déterminer l'allure de cette courbe. Les thermocouples du process ont étés utilisés et raccordés à un périphérique d'acquisition LMS. La courbe présentée sur la figure 3.6 est caractéristique d'un procédé de déposition classique PACVD. On peut voir que la chute de température est très rapide après la coupure du four.

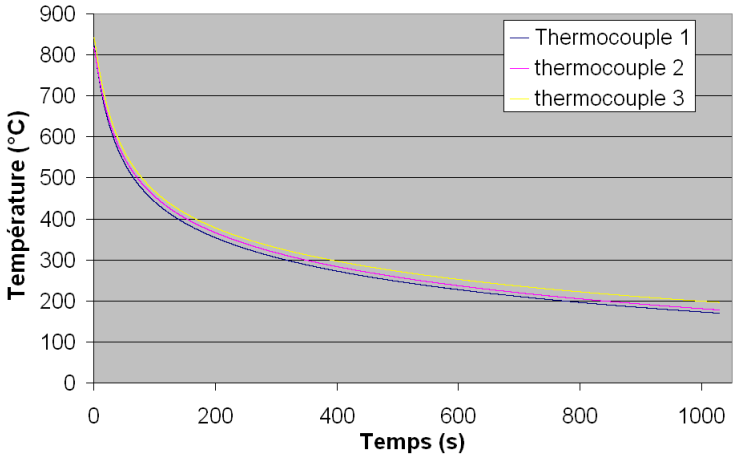


FIG. 3.6: Évolution de la température du four lors d'un process classique

Un modèle basé sur la conduction de la chaleur dans le système est réalisé afin de tracer l'évolution de la température dans l'épaisseur de l'échantillon en fonction du temps et de la température du four. Ce modèle est présenté sur la figure 3.7.

Il s'agit d'un modèle plan infini dans les directions de l'interface. Dans ce modèle, la température du revêtement est calculée à l'aide de l'équation différentielle déterminant la diffusion de la chaleur :

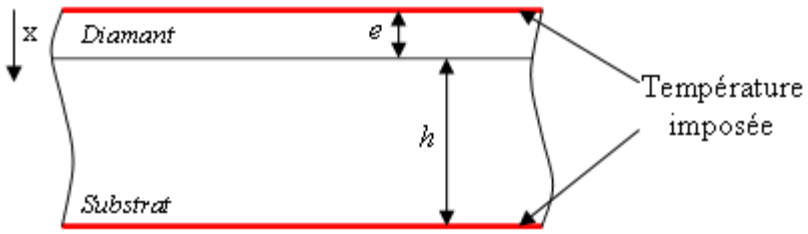


FIG. 3.7: Modèle utilisé pour le calcul des températures dans l'échantillon durant le refroidissement

$$a(x,t).\frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} \tag{3.2.32}$$

Où $a(x,T)$ représente la diffusivité thermique du matériau en fonction de sa position dans l'échantillon et de la température locale, T la température, t le temps et x la position dans l'épaisseur.

Sur les deux surfaces extérieures, on impose la température de refroidissement, $T(0,t)$ et $T(x_{maxi},t)$. La température initiale est supposée homogène dans tout l'échantillon.

Les conductivités thermiques utilisées sont données sur la figure 3.8, et permettent de calculer les diffusivités thermiques de chacun des matériaux en fonction de la température via la formule :

$$a_i = \frac{\lambda_i}{\rho_i.c_i} \tag{3.2.33}$$

Avec λ_i la conduction thermique, ρ_i la masse volumique du matériau et c_i la chaleur spécifique du matériau i.

Le système d'équations est résolu en utilisant le logiciel Mathematica.

La contrainte résiduelle est calculée à l'aide de la température moyenne dans le revêtement diamant et dans le substrat à chaque incrément de calcul, suivant les formules données au paragraphe 3.2. L'évolution des contraintes pendant le refroidissement est donnée sur la figure 3.9. On peut voir sur cette courbe que la contrainte dans le carbure est négligeable par rapport à la contrainte dans le diamant. Au tout début du refroidissement, les contraintes dans le diamant deviennent positives, ce qui sera étudié dans la suite.

Afin d'étudier l'influence de la vitesse de refroidissement, différentes courbes de refroidissement linéaires sont testées. Le temps total de refroidissement varie de façon linéaire entre 800 et 20°C. La figure 3.10 nous montre l'évolution de la contrainte résiduelle pour les deux cas extrêmes testés (refroidissement en $1s$ et refroidissement en 1000 s).

On peut observer que la différence entre les deux courbes est négligeable et que la vitesse de refroidissement n'a que très peu d'influence sur l'état de contrainte (d'autant que les vitesses testées sont situées à 2 extrêmes). Il est toutefois intéressant à observer, c'est le début de la courbe, qui passe par une zone de contraintes de traction dans le film de

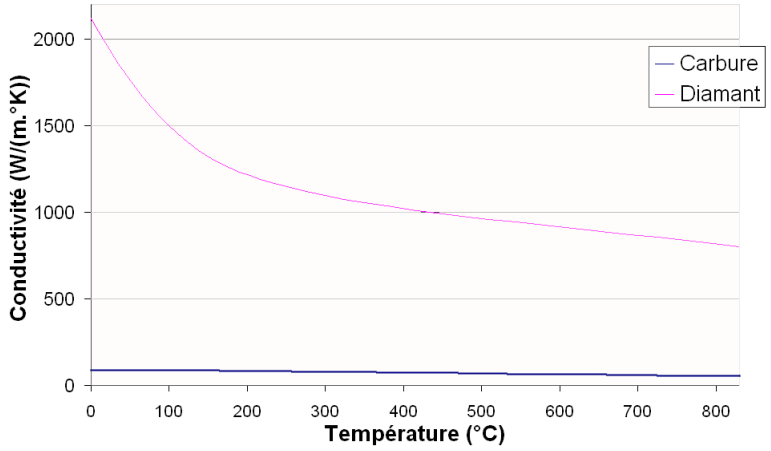


FIG. 3.8: Conductivités thermiques utilisées pour le calcul en fonction de la température

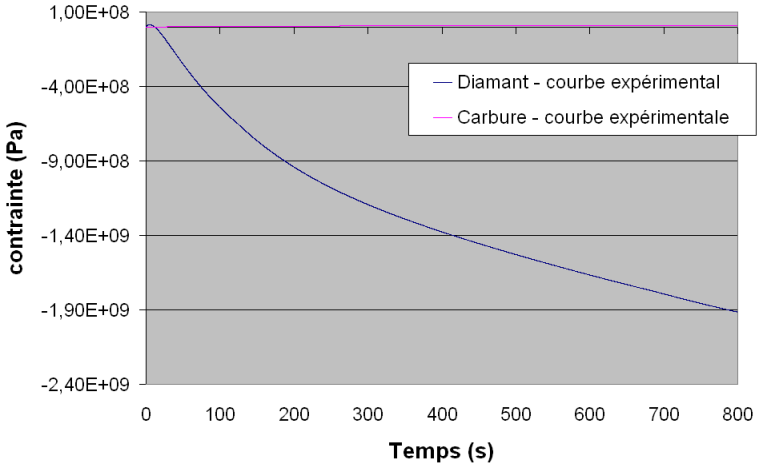


FIG. 3.9: évolution des contraintes calculées à partir de la température mesurée dans le four

diamant. Ces contraintes de traction, de faibles intensités, découlent de la différence de coefficient de dilatation qui change de signe à haute température comme on peut le voir sur la figure 3.11. Lors de la formation du film, ce type de contrainte peut être préjudiciable à l'adhérence du dépôt.

Ce phénomène dépend fortement de la température de dépôt dans le four. La figure 3.12 présente les contraintes en début de refroidissement d'un dépôt formé à 800, 900 et 1000°C. Il était déjà entendu qu'un dépôt à plus haute température augmente les contraintes résiduelles dans la couche. A ce phénomène s'ajoute un passage par une contrainte de traction plus élevée. En pratique, la température de déposition dans un four PACVD varie entre 800 et 900°C. Son contrôle se montre délicat. Pourtant on montre ici que c'est un paramètre très important pour l'intégrité de la couche déposée.

La vitesse de refroidissement n'a donc pas, d'après nos calculs, d'influence significative sur les contraintes après déposition ni sur le chemin d'évolution des contraintes. Cela peut s'expliquer par la conduction élevée des deux matériaux en présence, ainsi que des

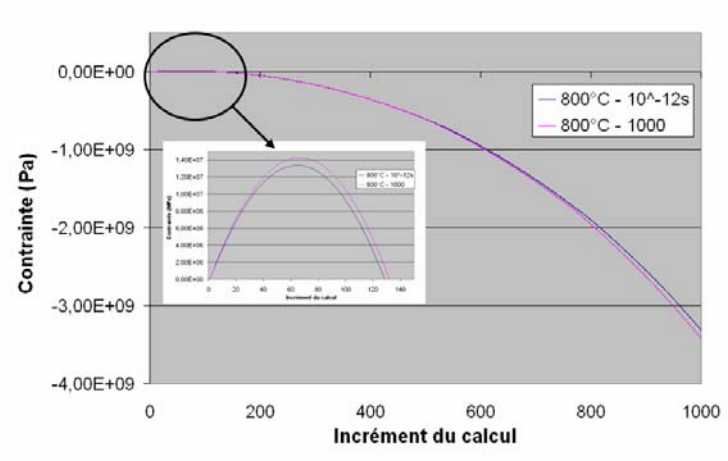


FIG. 3.10: Contraintes en fonction de la vitesse de refroidissement imposée aux différents incréments de calcul

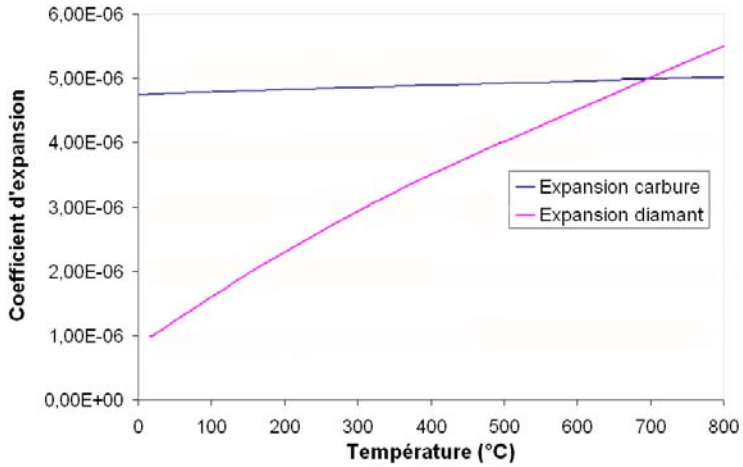


FIG. 3.11: Variation des coefficients de dilatation

faibles épaisseurs considérées qui garantissent la quasi-homogénéité de la température dans l'épaisseur. Ces températures suivent presque parfaitement la température imposée à la surface. De plus, l'hypothèse faite selon laquelle la surface suit la température de l'enceinte reste une hypothèse forte. La convection n'est pas prise en compte, et l'on peut affirmer que la vitesse de refroidissement dans la pièce est en fait plus faible que celle utilisée dans le calcul (rendement des échanges autour de la pièce inférieure à 1), réduisant d'autant plus l'influence de la vitesse de refroidissement.

La température de dépôt a une importance beaucoup plus significative, et doit être minimisée, tout en tenant compte que la cristallinité du dépôt ainsi que la taille de grain et la cinétique du dépôt dépendent aussi fortement de cette température.

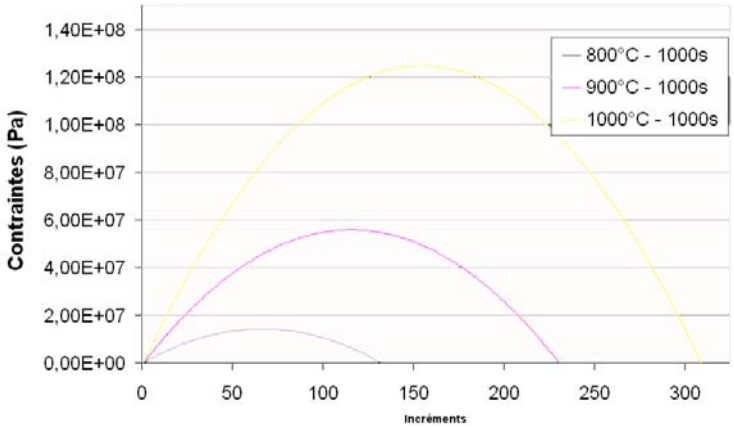


FIG. 3.12: Évolution des contraintes au début du refroidissement en fonction de la température de départ. Refroidissement total en 1000s, 1 incrément par seconde

3.3 Simulation numérique des contraintes résiduelles à l'interface dans l'arête de coupe

L'approche analytique, très simple et rapide à effectuer, possède ses limites. Le calcul précédent ne peut être réalisé que dans une zone plane de l'échantillon, loin de l'influence des bords et de l'arête de coupe. Afin de comprendre ce qui se passe dans l'arête de coupe, une simulation éléments finis doit être utilisée. Par ce biais, il est possible non seulement de valider le calcul analytique, mais aussi d'identifier l'influence de paramètres géométriques comme le rayon d'arête ou encore l'angle de dépouille d'une plaquette de coupe.

3.3.1 Le modèle éléments finis

Le maillage éléments finis est présenté sur la figure 3.13. Ce modèle est maillé en 2 dimensions, en utilisant l'hypothèse de déformations planes. Nous nous intéressons uniquement à la contrainte dans le plan, ce qui nous permet d'utiliser cette hypothèse. La géométrie testée représente une plaquette de tournage en carbure de tungstène, revêtue d'une couche de diamant CVD. La nuance de carbure choisie est un carbure à 10% de cobalt, cas le plus défavorable en ce qui concerne l'adhésion de la couche dans la pratique.

L'adhésion entre le substrat et le revêtement est supposée parfaite, et l'endommagement de l'interface pendant le chargement n'est pas pris en compte, tout comme la rugosité de surface ($Ra \ll 1\mu m$).

Les propriétés des matériaux utilisés sont listées dans la table 3.4. La dépendance du coefficient de dilatation thermique à la température est prise en compte.

On peut remarquer que si le coefficient de dilatation thermique reste quasiment constant entre 0 et 900°C en ce qui concerne le carbure, il varie fortement dans le cas du diamant CVD.

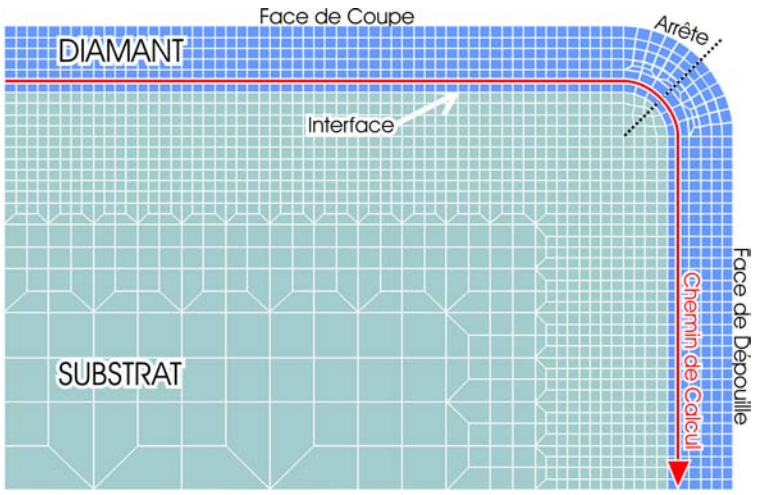


FIG. 3.13: Maillage type des différents modèles

TAB. 3.4: Propriétés des matériaux utilisées dans la simulation éléments finis

	WC-Co	Diamant CVD
E (GPa)	550	1100
ν	0.3	0.07
$\alpha(\times 10^{-6})$	4.5 - 5.15	1 - 5.5

Durant le refroidissement, une chute de température de 800°C (température de déposition) à 20°C (température ambiante) est prise en compte comme chargement thermomécanique.

Les calculs ont été menés sur différents modèles afin de déterminer l'influence de l'épaisseur, de la géométrie de la face de coupe, de l'angle de coupe et du rayon d'arête. La figure 3.14 présente de façon schématique les différents modèles étudiés.

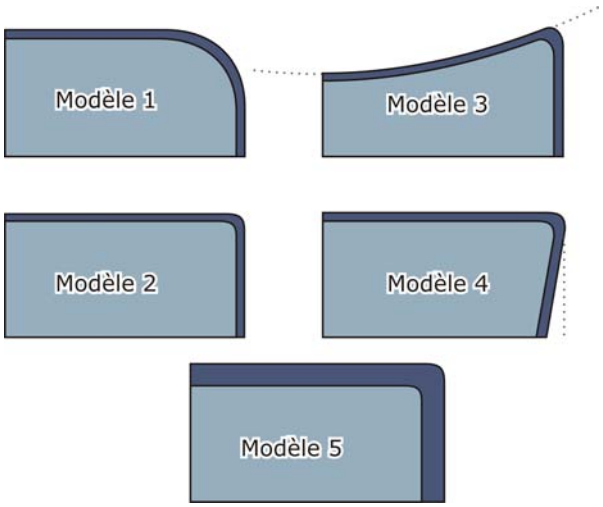


FIG. 3.14: Les différents modèles étudiés

3.3.2 L'état de contraintes résiduelles

Les contraintes normales et tangentielles sont extraites en suivant le chemin de noeuds illustré sur la figure 3.13 et tracé sur la figure 3.15.

Les paramètres de ces essais sont tels que présentés dans la table 3.5 :

TAB. 3.5: Paramètres testés et leurs niveaux

	1	2
Géométrie face de coupe	Plane	Courbée (Rayon 20mm)
Épaisseur de revêtement	9µm	19.5µm
rayon d'arête	6µm	200µm
angle de dépouille	0°	12°

Il est possible de faire les observations suivantes sur les contraintes obtenues à la figure 3.15 :

- La contrainte normale maximale est atteinte au centre de l'arête, alors que la contrainte tangentielle maximale est atteinte aux extrémités de l'arête. Augmenter le rayon d'arête a pour conséquence de séparer les maximas et de réduire leurs interaction. Au contraire, un rayon d'arête plus petit a tendance à superposer les effets négatifs de ces contraintes. Un rayon d'arête plus important est donc recommandé pour un revêtement diamant.
- L'augmentation du rayon d'arête a pour conséquence une diminution des contraintes normales et tangentielles.
- L'augmentation de l'épaisseur de revêtement a pour conséquence directe une augmentation des contraintes thermiques résiduelles.
- L'angle de dépouille n'a qu'une influence négligeable sur l'état de contrainte.
- La courbure de la face de coupe n'a pas d'influence sur les contraintes.

Cette étude montre que les contraintes à l'interface dans le rayon d'arête sont principalement contrôlées par l'épaisseur de revêtement et le rayon d'arête (la rugosité de l'interface étant négligée). Elle permet aussi de donner une ligne de conduite générale concernant la géométrie la plus adaptée aux outils destinés aux revêtements diamants. Certaines solutions proposées (courbure de la face de coupe, utilisation d'un angle de dépouille) peuvent être abandonnées en ce qui concerne les contraintes résiduelles.

3.3.3 Influence des porosités de surface

Comme cela a déjà été souligné, les prétraitements réalisés sur l'outil avant le dépôt modifie la surface, supprimant le cobalt dans une certaine épaisseur sous la surface de la pièce. Nous utilisons ici les calculs effectués au paragraphe 3.1.3 afin d'introduire entre le substrat et le film de diamant, une couche modifiée dite "poreuse", dans laquelle on considère que le liant cobalt a été supprimé.

Afin de ne pas multiplier les essais numériques, nous nous sommes intéressés à un carbure contenant 10% en masse de Cobalt, majorant ainsi l'effet de la porosité (10% en masse de cobalt étant le maximum conseillé pour la déposition diamant). Différents essais ont été réalisés en faisant varier la profondeur de l'attaque (représentée par l'épaisseur de la couche intermédiaire), mais aussi l'épaisseur de la couche de diamant, ainsi que le rayon

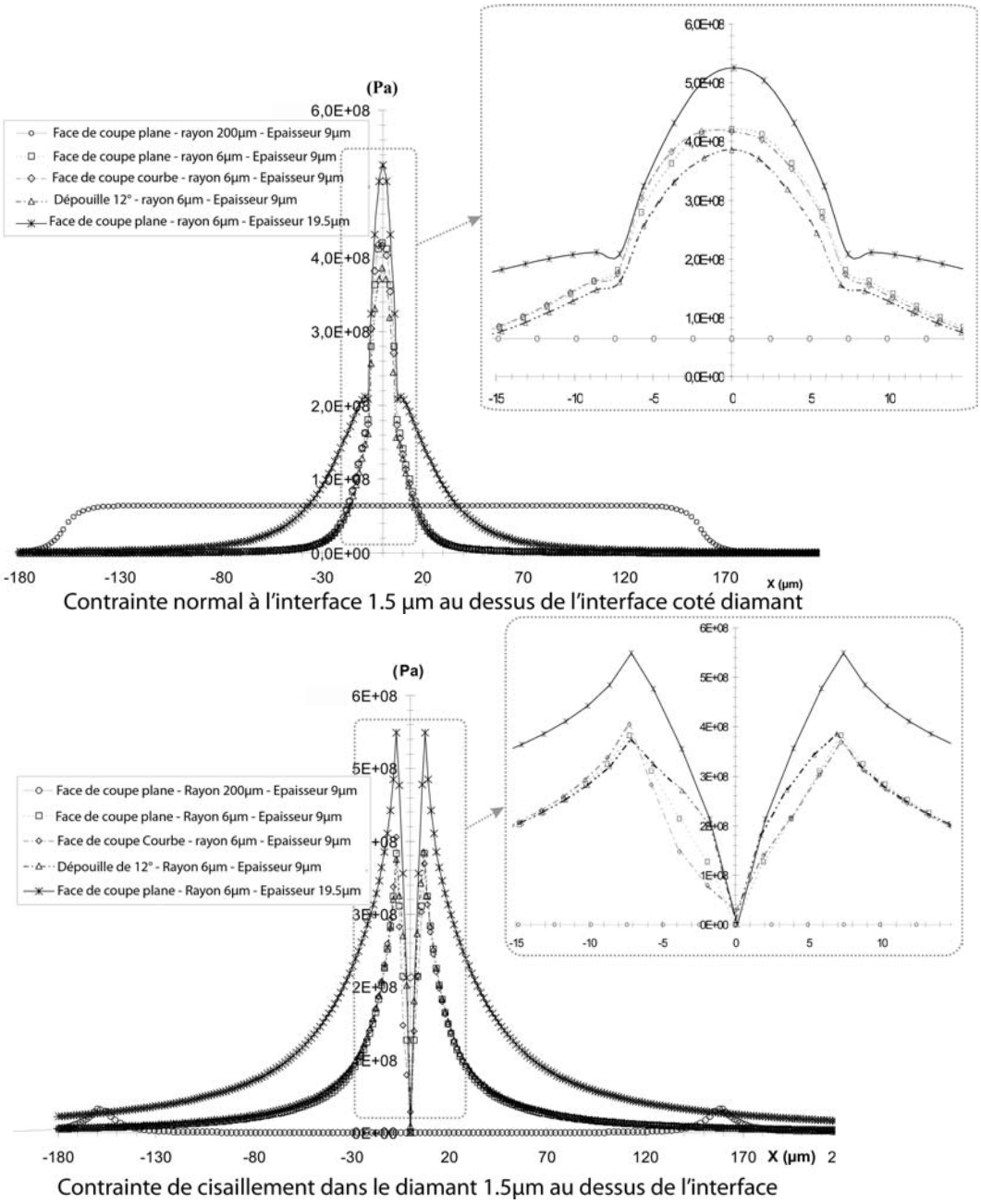


FIG. 3.15: Répartition des contraintes le long de l'interface dans le diamant : (a) contraintes normales, (b) contraintes tangentielles

de l'arête de coupe, qui a une influence importante sur les contraintes comme nous l'avons montré au paragraphe 3.3.2. La figure 3.16 montre un détail tiré d'un des modèles 2D utilisés.

Les contraintes obtenues sont données sur la figure 3.17. On peut voir sur cette figure l'évolution des contraintes internes à l'interface en fonction de l'épaisseur de la couche poreuse.

Les observations que l'ont peut faire sont :

– Les contraintes normales sont systématiquement diminuées par la couche poreuse qui

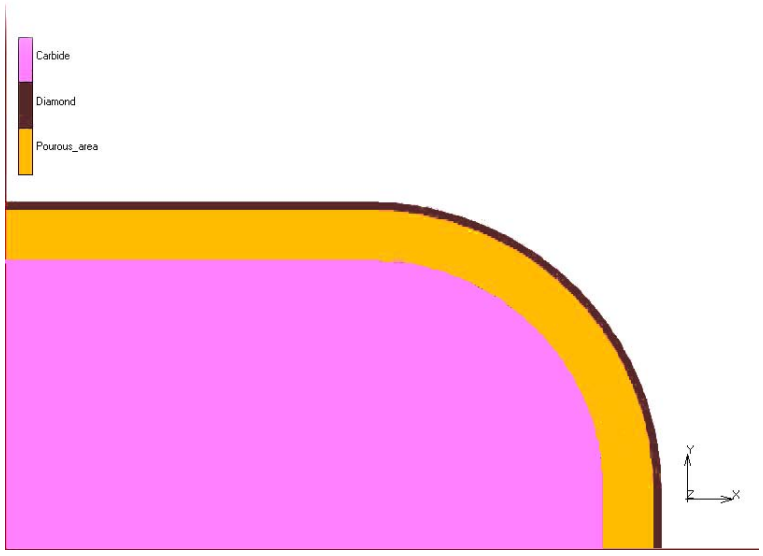


FIG. 3.16: Modèle incluant la porosité générée par les prétraitements chimiques

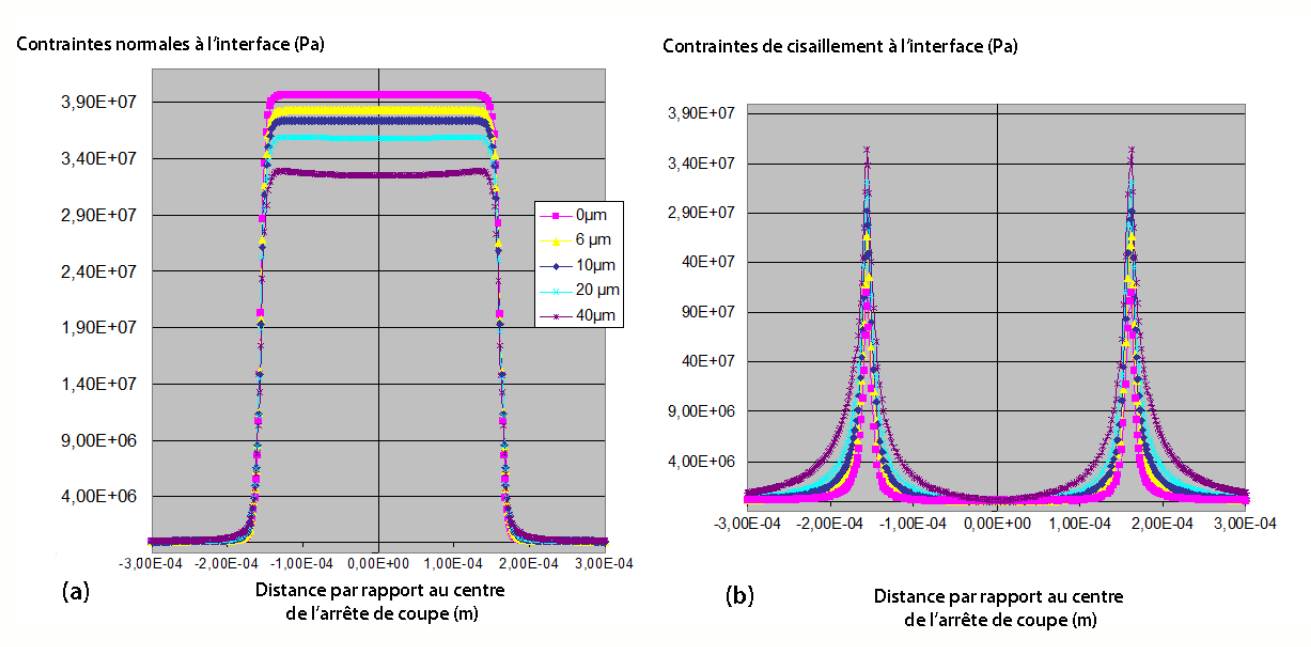


FIG. 3.17: Influence de l'épaisseur de porosités sur les contraintes interfaciales dans l'arête de coupe

joue le rôle de couche "amortissante", réduisant les contraintes interfaciales.
- En ce qui concerne les contraintes tangentielles, cela dépend fortement du rayon de l'arête utilisée, et du rapport épaisseur de la couche poreuse / rayon d'arête.

Industriellement, la zone poreuse est classiquement de quelques microns. L'influence pratique de cette zone est donc tout de même relativement peu importante sur les contraintes normales. Cependant, en ce qui concerne les contraintes tangentielles, cette configuration est relativement mauvaise car elle amplifie légèrement le niveau de contraintes.

Dans la suite, par soucis de simplicité, nous négligerons l'influence de cette couche modifiée par les prétraitements. Les mesures de contraintes expérimentales montreront que son influence est négligeable. Cependant, cette analyse a permis de mettre en évidence le fait que l'état de contrainte à l'interface carbure diamant est complexe à définir et à maîtriser, et qu'il existe un ensemble important de paramètres à maîtriser.

3.4 Mesure expérimentale des contraintes résiduelles

3.4.1 Mesure de texture et de contraintes par diffraction des rayons X

Afin de valider les calculs et simulations réalisés dans les paragraphes précédents sur les contraintes thermiques résiduelles, nous avons procédé à des mesures par diffraction des rayons X. Ces mesures reposent sur la loi de Bragg, présentée en Annexe 1. Un schéma de principe de la loi de Bragg est illustré sur la figure 3.18.

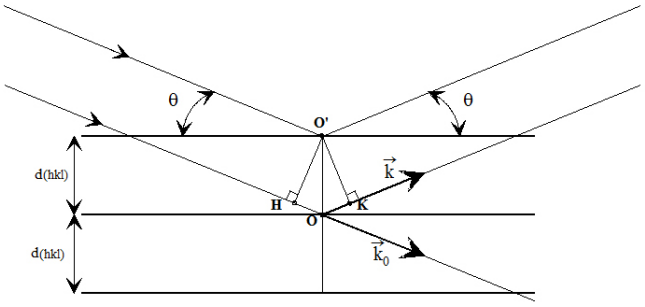


FIG. 3.18: Condition de Bragg

On obtient, par différenciation de la loi de Bragg :

$$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = -(\theta_{\phi\psi} - \theta_0).cotan() = \epsilon_{\phi\psi}$$

$\epsilon_{\phi\psi}$ est la déformation du milieu selon la direction L3 (ou de mesure), repérée par les angles ϕ et ψ, d_0 la distance interréticulaire du matériau non contraint, et θ_0 est l'angle de diffraction d'un plan réticulaire du matériau non déformé.

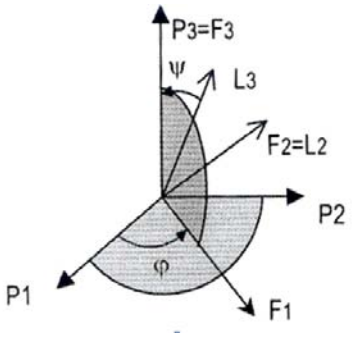


FIG. 3.19: angles utilisés pour le calcul de la déformation

La variation de la distance interréticulaire est donc mesurée par la variation angulaire de la position du pic de diffraction. Cette variation sera d'autant plus grande que θ sera grand. La mesure sera donc plus précise pour des grands angles de diffraction. Quand

on connaît la distance interréticulaire d_0 des plans diffractant du matériau non déformé, il est possible de calculer la déformation dans chaque direction de mesure ($\phi\psi$), puis de calculer le tenseur des déformations élastiques :

$$\begin{aligned} \langle\epsilon_{\phi\psi}\rangle &= \epsilon_{11}.cos^2(\psi).sin^2(\psi) + \epsilon_{12}.sin(2\phi).sin^2(\psi) + \epsilon_{22}.sin^2(\phi).sin^2(\psi) \quad (3.4.1) \\ &+\epsilon_{13}.cos(\phi).sin(2\psi) + \epsilon_{23}.sin(\phi).sin(2.\psi) + \epsilon_{33}.cos^2(\psi) \quad (3.4.2) \end{aligned}$$

On obtient ensuite le tenseur des contraintes à l'aide de la relation suivante :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{\frac{1}{2}S_2}[\epsilon_{ij} - \delta_{ij}.\frac{S_1}{\frac{1}{2}S_2 + 3.S_1}.(\epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33})] \quad (3.4.3)$$

avec :

$$S_1 = \frac{-\nu}{E} \quad (3.4.4)$$

et

$$\frac{1}{2}.S_2 = \frac{1+\nu}{E} \quad (3.4.5)$$

Il faut donc effectuer au moins 6 mesures de déformation pour avoir le tenseur des contraintes complet. Si on considère que la composante du tenseur des contraintes normale à la surface de l'échantillon est nulle et que les contraintes de cisaillement en surface sont faibles, on retrouve alors la loi :

$$\epsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E}.sin^2(\psi).\sigma_\phi - \frac{\nu}{E}.(\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (3.4.6)$$

avec :

$$\sigma_\phi = \sigma_{11}.cos^2(\phi) + \sigma_{22}.sin^2(\psi) \quad (3.4.7)$$

où ψ la direction du vecteur diffraction (bissectrice de l'angle de diffraction), θ l'angle de Bragg, et $\Delta\theta$ le décalage de la raie expérimentale par rapport à la valeur théorique. Cette relation est habituellement représentée dans un diagramme ayant $\sin^2(\psi)$ pour abscisse et $\epsilon_{\phi\psi}$ pour ordonnée, cette relation donne une droite, dont le signe de la pente donne le type de contrainte (pente positive : traction ; pente négative : compression) et la valeur de cette pente, l'intensité de la contrainte.

Nous avons mesuré les contraintes résiduelles sur tous nos échantillons à l'aide d'un goniomètre Bruker D5000 équipé d'un détecteur linéaire avec un rayonnement au chrome (λ_{cr} = 2,29 A, travail sur la raie à 2θ=135,72°C,voir la figure 3.20) pour ce qui est de la mesure de contraintes, et d'un rayonnement au cuivre pour la mesure de la texture (travail sur la plage 3.69 - 132.32°, voir la figure 3.21). En effet, nous avons vu que la mesure de ces contraintes serait plus précise si nous choisissons de travailler sur une raie

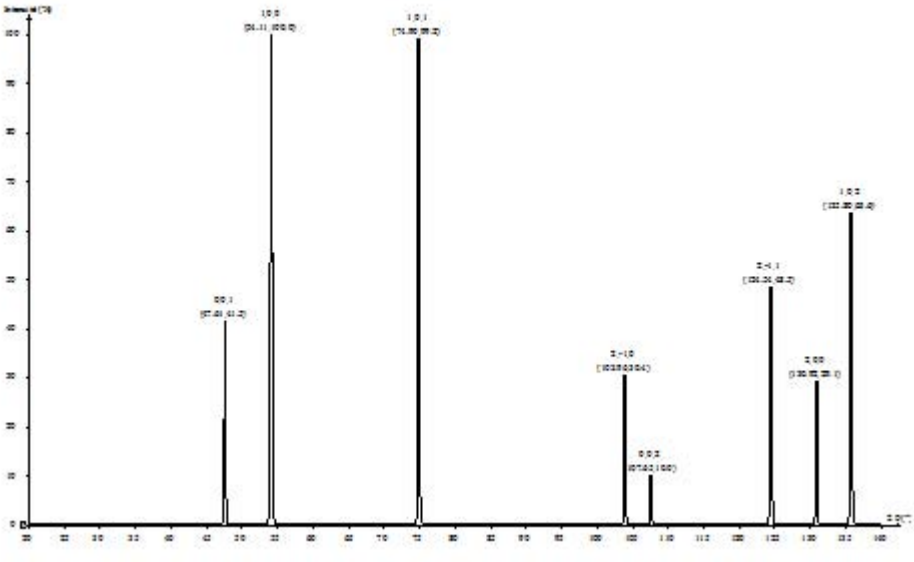


FIG. 3.20: Diffractogramme théorique du système carbure obtenu en utilisant une anticathode au chrome

située à de grands angles de diffraction. Pour chaque point de mesure, nous avons choisi un nombre de directions de mesure jugé suffisant pour obtenir une détermination précise du tenseur des contraintes. Chaque mesure comprend 32 positions : $0 \leq \psi \leq 55$ (par pas de 15) $0 \leq \phi \leq 360$ (par pas de 45).

Le diamant étant très transparent aux rayons X, il a été décidé de mesurer la déformation induite à l'interface dans le substrat plutôt que dans la couche de diamant et de la corréler avec les calculs effectués précédemment. La raie utilisée correspond au plan $<102>$ du substrat. Cette raie est suffisamment intense et isolée pour pouvoir être déterminée avec précision et sans ambiguïté.

Afin d'estimer uniquement la contrainte due à la présence du dépôt, nous devons prendre en compte les contraintes résiduelles initiales induites par le procédé de fabrication. L'échantillon est en effet élaboré par un procédé de frittage à chaud, certainement générateur de fortes contraintes résiduelles. Si l'on veut se prononcer sur les contraintes générées par le dépôt de la couche de diamant, il faut déduire cette contrainte résiduelle initiale. C'est pourquoi nous avons réalisé trois mesures de contrainte par diffraction X sur :

- un échantillon brut (sans dépôt)
- un échantillon non déposé ayant subit les traitements physico-chimiques de préparation à la déposition.
- un échantillon revêtu d'une couche de diamant

L'état de contraintes dans l'échantillon brut nous montre une légère anisotropie :

$$\sigma_{carb\,brut} = \begin{pmatrix} -1703\,MPa & -124\,MPa & -436\,MPa \\ -124\,MPa & 0 & -141\,MPa \\ -436MPa & -141\,MPa & -2173\,MPa \end{pmatrix} \tag{3.4.8}$$

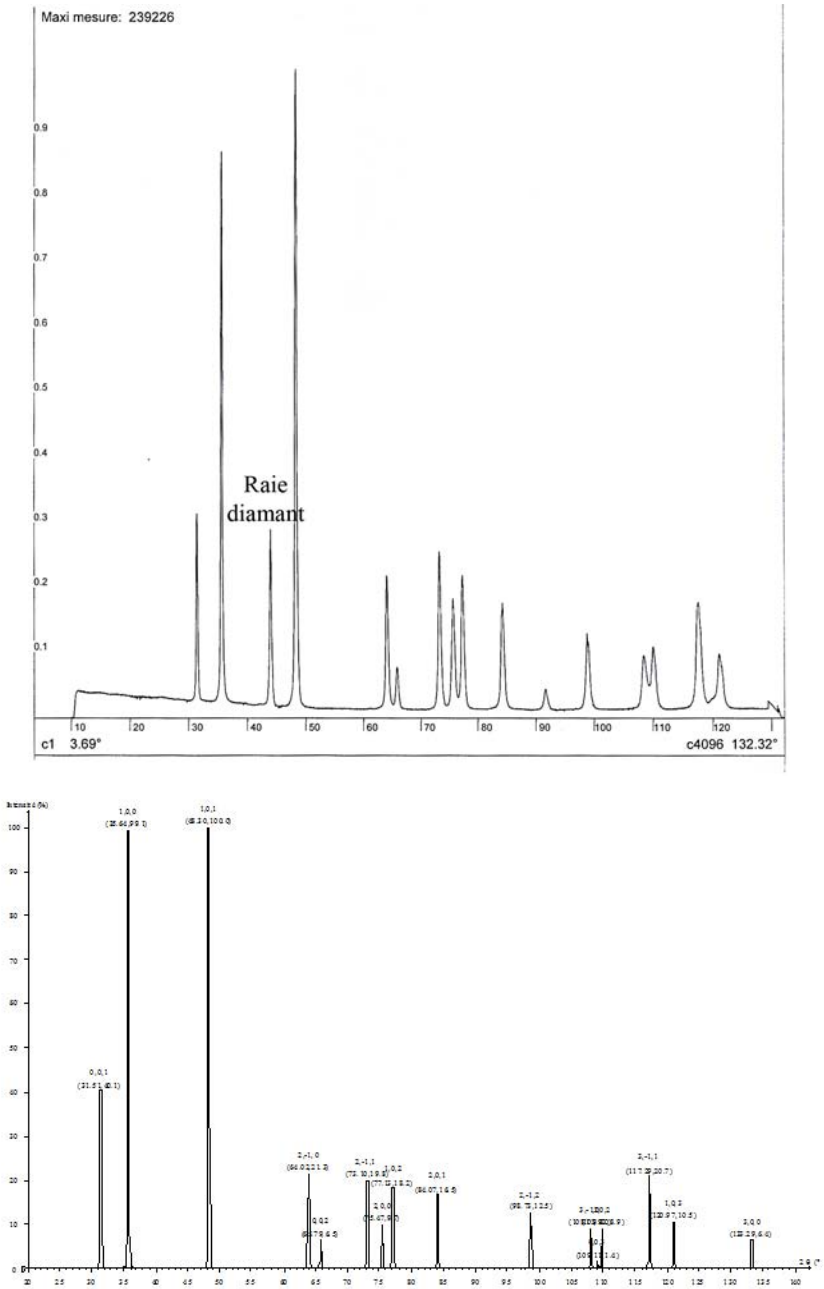


FIG. 3.21: Diffractogramme mesuré et théorique du système carbure obtenu en utilisant une anticathode au cuivre

L'étape mécanique des traitements physico-chimiques remplit bien son rôle, car l'état de contrainte après ces différentes étapes se retrouve isotrope :

$$\sigma_{carb\,trait} = \begin{pmatrix} -1378\,MPa & -45\,MPa & -166\,MPa \\ -45\,MPa & 0 & -16\,MPa \\ -166MPa & -16\,MPa & -1428\,MPa \end{pmatrix} \tag{3.4.9}$$

La mesure dans l'échantillon revêtu nous donne :

$$\sigma_{carb\,dpos\,totale} = \begin{pmatrix} -488\,MPa & -36\,MPa & -14\,MPa \\ -36\,MPa & 0 & -49\,MPa \\ -14\,MPa & -49\,MPa & -587\,MPa \end{pmatrix} \tag{3.4.10}$$

On en conclue que la contrainte imposée par la couche de revêtement est définie par le tenseur suivant :

$$\sigma_{carb\,dpos\,diamant} = \begin{pmatrix} 890\,MPa & 9\,MPa & -180\,MPa \\ 9\,MPa & 0 & 108\,MPa \\ -180MPa & 108\,MPa & 745\,MPa \end{pmatrix} \tag{3.4.11}$$

Il y a cependant un phénomène qui a été négligé et qui n'a pas pu être vérifié dans ce travail. Le passage dans le four du carbure à revêtir pendant de 8 heures provoque certainement une relaxation de la contrainte initiale dans le matériau. Cette relaxation doit faire baisser la part de la contrainte résiduelle provoquée par la couche de diamant. Faute de four adapté pour la réalisation de la manipulation (four sous vide), nous devons considérer cette piste de travail comme une perspective pour la suite des travaux.

La figure 3.22 montre un diagramme dit de $sin^2(\psi)$.

La linéarité des mesures montre que celles-ci sont de très bonnes qualités.

Une texture du film de diamant réalisée au LETAM sur le même goniomètre de texture que précédemment est donnée sur la figure 3.23 sous la forme d'une figure de pôle.

Elle montre clairement la légère texture de fibre du revêtement : On peut y voir une orientation préférentielle des plans <111> à 45°, c'est à dire parallèle à l'interface revêtement-substrat. Cette texture de fibre résulte du procédé de déposition plasma et est caractéristique du diamant colonnaire ainsi obtenu.

Cependant il est intéressant de constater que cette texture est très légère et qu'il est raisonnable de considérer le film comme isotrope comme cela a été fait jusqu'à présent.

3.4.2 Mesure de contraintes par spectroscopie Raman

Afin de valider la mesure par diffraction des rayons X, ainsi que la simulation par éléments finis, des mesures en spectroscopie RAMAN ont été réalisées à l'université du Mans. Ce procédé de mesure est basé sur l'effet Raman, phénomène de diffusion inélastique de la lumière : lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence ν_0 une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée avec :

- la même fréquence : c'est la diffusion élastique ou Rayleigh
- une fréquence différente : c'est la diffusion Raman.

La spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergies vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés (nature des atomes, distances interatomiques, symétrie, constantes de force, structures cristallines). Un spectre

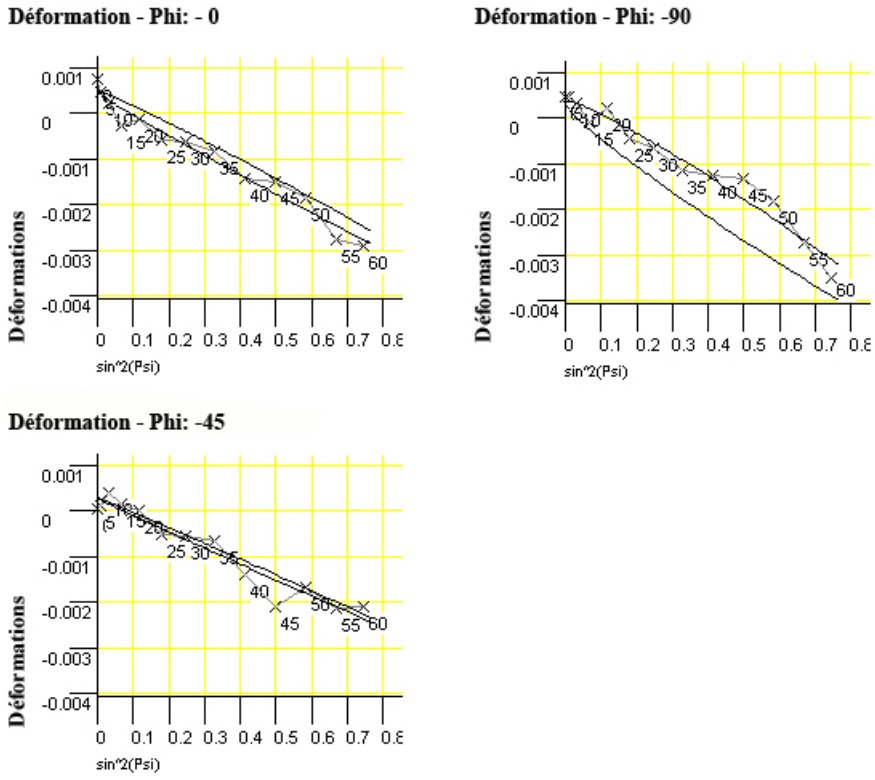


FIG. 3.22: Mesure de déformation en fonction de l'angle ψ dans l'échantillon de carbure brut

Raman est donc une empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de raies d'intensités variables dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans le cristal analysé.

Le spectromètre utilisé pour les essais présentés dans la suite de ce texte est un spectromètre Raman multicanal T64000 Jobin Yvon dans la configuration simple monochromateur. Le rayonnement incident est de longueur d'onde égale à 514,5 nm généré par un laser à Argon Krypton, réglé à une puissance de 50 mW. Un filtre Notch et un réseau de 600 traits/mm ont été utilisés. Les mesures ont été réalisées avec un microscope confocal, équipé d'un objectif x50. Un des spectres réalisés est donné sur la figure 3.24.

Sur ce spectre, on identifie très clairement le pic caractéristique du diamant autour de 1333 cm^{-1} [Yoshikawa 1989]. Tout comme pour la diffraction des rayons X, la contrainte résiduelle crée un décalage de ce pic. On mesure ici le pic à un nombre d'onde de 1336.16 cm^{-1}. En considérant l'interaction rayonnement-matière, on peut calculer la contrainte résiduelle [Vook 1965, Yoshikawa 1989]. Nous utiliserons la méthodologie développée dans l'article de Yoshikawa et al [Yoshikawa 1989].

Dans le plan $\langle 100 \rangle$, la contrainte résiduelle s'écrit (pour le diamant) :

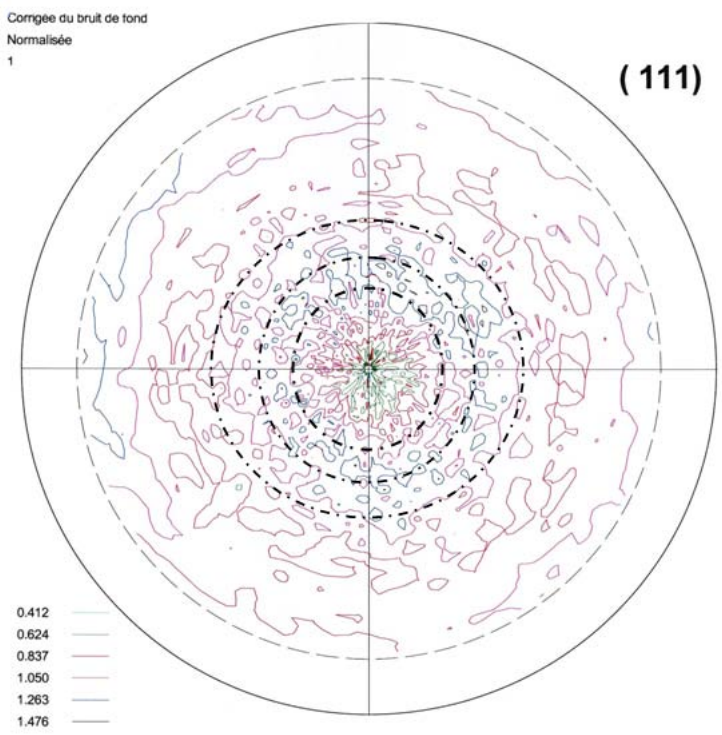


FIG. 3.23: Figure de pôle obtenue par diffraction des rayons X pour la couche de diamant

$$\sigma_{res100} = -1.08 \times 10^3 \times \Delta\nu_s \tag{3.4.12}$$

Et dans le plan $\langle 111 \rangle$:

$$\sigma_{res111} = -2.63 \times 10^3 \times \Delta\nu_s \tag{3.4.13}$$

où $\Delta\nu_s$ est la variation du pic par rapport à sa position en configuration non contrainte.

Les mesures de texture du film de diamant, réalisées dans la section 3.4.1, ont montré que les plans parallèles à l'interface sont les plans $\langle 100 \rangle$(texture de fibre). En utilisant la formule adéquate, on en déduit que la contrainte résiduelle dans le film, σ_{xx} est de -3,41 GPa, ce qui est en parfait accord avec le calcul analytique réalisé dans la partie 3.2, qui nous donne une valeur de -3.28 GPa.

3.4.3 Conclusions sur les contraintes internes à la couche

Les résultats des différentes méthodes d'évaluation des contraintes thermiques sont résumés dans les tableaux 3.6 et 3.7 :

La convergence de ces différents résultats, issus de méthodologies diverses, nous permettent de confirmer l'existence d'un fort état de contraintes à l'interface carbure-diamant au sein de la couche de diamant.

Si les contraintes dans le diamant obtenues par les différentes méthodes convergent, il n'en est pas de même des valeurs de la contrainte dans le substrat. On remarque ici des

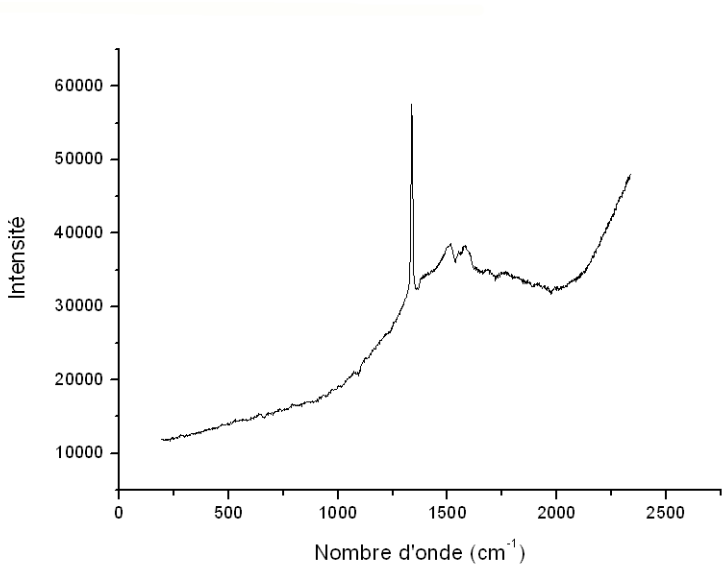


FIG. 3.24: Spectre Raman obtenu sur un revêtement diamant déposé sur un carbure MG18 (10% de cobalt en masse)

TAB. 3.6: Synthèse des contraintes résiduelles obtenues dans le diamant par les différentes méthodes

	Calcul analytique	Élément finis 2D	Éléments finis 3D	Diffraction RX	Mesure Raman
σ_{11}	-3.28 GPa	-3.63 GPa	-3.1 GPa	-	-3.41 GPa
σ_{22}	0	0	0	-	0
σ_{33}	-3.28 GPa	Modèle 2D	-3.2 GPa	-	-3.41 GPa

TAB. 3.7: Synthèse des contraintes résiduelles obtenues dans le carbure par les différentes méthodes

	Calcul analytique	Élément finis 2D	Éléments finis 3D	Diffraction RX	Mesure Raman
σ_{11}	16 MPa	402 MPa	62 MPa	890 MPa	-
σ_{22}	0	13 MPa	0	-74 MPa	-
σ_{33}	16 MPa	Modèle 2D	25 MPa	745 MPa	-

écarts très important entre les modèles analytiques, les simulations numériques 2D et 3D, et les valeurs mesurées. Il convient de faire une remarque importante : si le gradient de contrainte est quasiment nul dans la couche de diamant, celui dans le carbure est très important. La contrainte se concentre principalement à l'interface (ce qui sera montré au chapitre 5). Un maillage fin comme celui réalisé en 2D permet d'approcher la valeur réelle. Cependant, un maillage grossier comme il a été réalisé en 3D (pour limiter le temps de calcul) lisse fortement le gradient de contrainte. La valeur exprimée par ce modèle dans le substrat n'a pas de véritable sens physique. De la même façon, le modèle analytique développé, s'il permet de calculer simplement la contrainte dans la couche de diamant grâce à l'absence de gradient dans la couche, ne donne qu'une contrainte moyenne dans le substrat. Du fait de la forte variation de contraintes dans le substrat, cette valeur n'a pas non plus de sens physique. Dans le tableau 3.7, nous retiendrons la valeur obtenue par la simulation par éléments finis 2D, dont le maillage fin permet de s'approcher de la mesure

expérimentale. En ce qui concerne le modèle analytique, suffisant pour obtenir une bonne approximation de la contrainte dans la couche, un nouveau modèle sera développé dans le chapitre 5 afin de calculer de façon plus précise l'énergie élastique stockée dans la structure.

Ces contraintes, difficilement contournables, sont souvent désignées par la littérature comme les responsables de la mauvaise adhérence du film. Comme il a été montré dans la littérature au chapitre 1, il est difficile d'évaluer l'influence de ces contraintes thermiques sur l'adhésion de la couche. Si la question reste ouverte, c'est principalement parce que réaliser une mesure d'adhésion précise est une mission délicate, surtout lorsqu'il s'agit de couche minces fragiles. Nous allons dans le chapitre suivant développer un moyen de mesure de l'adhésion, qui nous permettra de répondre à cette question au chapitre 5.

Chapitre 4

Étude expérimentale de l'adhésion

La mesure de l'adhésion des couches minces est une mesure délicate à réaliser, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1, mais pourtant indispensable à l'amélioration des résultats. Obtenir une mesure quantitative et précise est aujourd'hui un challenge. Dans l'industrie, l'essai le plus utilisé est l'essai de sablage direct de la couche. Nous avons donc utilisé cet outil sur un cas concret dans le but d'optimiser une séquence de prétraitements chimiques. Mais cette technique est purement comparative et peu fiable, comme nous allons le montrer, et elle a rapidement atteint ses limites. Nous avons donc cherché à mettre en place un essai quantitatif plus systématique et mieux adapté à nos besoins. Nous nous sommes penché sur 2 types d'essais : la flexion 4 points et l'impact laser, qui nous ont semblé deux approches intéressantes. Ce chapitre a donc pour but de présenter les différentes applications de ces techniques, ainsi que les résultats obtenus sur les revêtements diamant Oerlikon Balzers.

4.1 Essais de sablage

L'essai de sablage est l'essai d'adhésion le plus répandu dans l'industrie. C'est un essai rapide et économique, que nous avons utilisé ici dans le cadre d'un plan d'expérience par la méthode Taguchi [Pillet 1992] sur l'influence des prétraitements chimiques qui précédent le dépôt sur la tenue du revêtement. Ce type d'essais consiste à envoyer à grande vitesse des particules dures (dans notre cas du carbure de silicium) sur la surface à tester. L'essai est arrêté dès que le substrat est mis à nu. Le temps de sablage est alors le paramètre de sortie de cet essai. Plus de détails sont donnés sur cet essai dans le chapitre 1. Cet essai est principalement un outil comparatif. En effet, les résultats dépendent fortement de l'opérateur (détermination de l'instant ou le substrat apparaît) mais aussi de la machine (relation pression / vitesse des particules).

Lors de cette série d'essais, nous avons poursuivi deux objectifs principaux : mettre en avant les avantages et les faiblesses de cette méthode de qualification de l'adhésion, mais aussi évaluer l'influence de chaque étape de prétraitement précédent la déposition afin d'optimiser la configuration industrielle. Il s'agit d'un enjeu important, car comme il a été montré dans le paragraphe 1.4, les prétraitements font partie intégrante du processus de déposition CVD et sont aussi cruciaux que le procédé de dépôt en lui même. Ils doivent donc faire l'objet d'un effort d'optimisation et ne pas être négligés. L'adhésion dépend

aussi indirectement d'autres paramètres tels que la proportion de cobalt dans la couche superficielle du substrat après traitement ainsi que l'épaisseur de revêtement déposée. Ces paramètres ont donc étés étudiés par le même plan d'expérience.

4.1.1 Protocole expérimental

Tous les essais présentés ici ont été réalisés sur un carbure H10F contenant une forte proportion en cobalt (10% de cobalt en masse, à grain fins, de Sandvik Coromant). En production, ce type de carbure à forte teneur en cobalt se révèle particulièrement sensible aux effets des différents prétraitements. La séquence que nous avons choisie d'étudier est une séquence en 6 étapes, représentative d'une production industrielle classique, décrite en détails dans le chapitre 1.4. Chacune de ces étapes comporte plusieurs paramètres :

- **Sablage des échantillons :** Ce premier traitement a pour but la préparation de la surface avant les différents traitements chimiques. Les paramètres testés ici sont le temps de traitement et la pression de sablage (qui détermine de façon indirecte la vitesse des particules).
- **Nettoyage ultrasonique des pièces :** Son but essentiel est la suppression des particules de sablage. Afin de mesurer l'influence de cette étape, ce nettoyage sera introduit sur la moitié des échantillons.
- **Attaque à la solution de Murakami :** Cette attaque est réalisée dans le but d'augmenter la rugosité de la surface en dissolvant les grains de carbure. Ici c'est le vieillissement de la solution et le temps d'immersion qui sont les paramètres analysés.
- **Attaque acide du cobalt :** Cette seconde attaque chimique a pour but de supprimer le cobalt de la surface afin de minorer son effet négatif sur la croissance du diamant. Les paramètres sont les mêmes que pour le bain de Murakami.
- **nettoyage à la soude :** Cette étape a pour objectif de stopper les effets de l'acide par l'emploi d'une base (soude). Comme le nettoyage ultrasonique, ce nettoyage basique a été réalisé sur la moitié des échantillons.
- **Bain de seeding :** Ce bain est réalisé afin d'améliorer la phase de nucléation du film par contamination de la surface. Le temps de traitement ainsi que la taille des particules sont testés.

Un plan d'expérience basé sur la méthode Taguchi, aussi appelé ANOVA a été défini. Pour chacun de ces paramètres, 2 niveaux extrêmes ont été testés, que nous nommerons niveaux 1 et 2, pour des raisons de confidentialités. L'ensemble des essais se résume à un plan possédant 10 paramètres. Le plan complet est donc un plan comportant $2^{10} = 1024$ essais. La technique des plans d'expérience de Taguchi permet de nous limiter à 32 essais en choisissant les interactions supposées importantes. Ce type de plan réduit impose de faire l'impasse sur certaines interactions entre paramètres, et donc de réfléchir à priori aux interactions entre paramètres qui semblent pouvoir être négligées. Après Brainstorming sur les interactions effectivement attendus, le plan schéma retenu pour les interactions est présenté sur la figure 4.1 :

Sur cette figure, les interactions prises en compte sont symbolisées par une liaison (trait noir). Certaines interactions sont négligées à priori, comme par exemple l'interaction entre le vieillissement du bain de Murakami avec le nettoyage ultrasonique (étape 2), car à priori

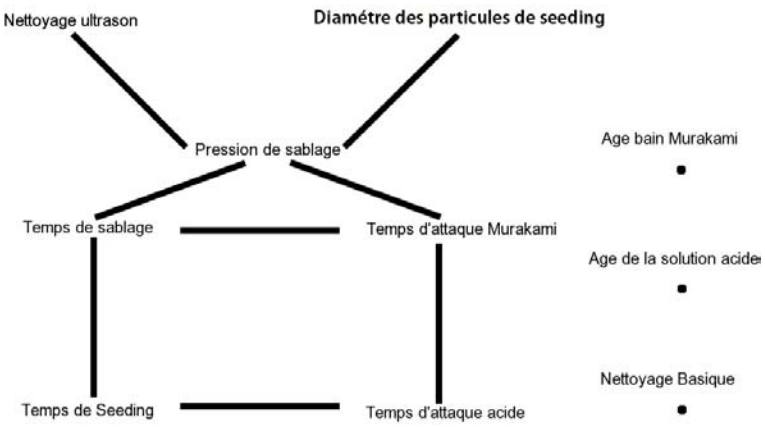


FIG. 4.1: Interactions prises en compte par le plan d'expérience de Taguchi sur les prétraitements

ces interactions n'ont pas de raisons physico-chimiques d'exister. Le choix du nombre d'interactions a été réalisé afin d'utiliser une table de Taguchi prédéfinie.

4.1.2 Résultats concernant le contenu en cobalt de la surface

L'un des buts premiers de la séquence étant de faire varier le contenu en cobalt de la surface, la variation de celui-ci a été mesurée après prétraitements mais avant dépôt. Le taux de cobalt en surface a été mesurée à l'aide d'un appareil CMI 900 situé au sein de Oerlikon Balzers. Cet appareil utilise le principe de la fluorescence X afin de déterminer la composition chimique du matériau. Grâce à un étalonnage précis, il permet de mesurer la proportion des composants dans un petit volume en surface de la pièce.

Les résultats en termes de contenu en cobalt, effets directs (de niveaux 1) sont résumés sur la figure 4.2. L'analyse de la variance donne des indices de confiance élevés, entre 70 et 99%, ce qui permet d'affirmer la justesse des résultats exposés.

Tout naturellement, les paramètres les plus significatifs concernant le contenu en cobalt sont les paramètres liés à l'attaque acide. Avec un effet moindre, on constate que le temps de sablage joue aussi un rôle dans la baisse du pourcentage superficiel de cobalt, comme cela a été observé par Tönshoff et al [Tönshoff 1999]. Dans une proportion similaire au sablage, le temps d'attaque par la solution de Murakami tend à augmenter le pourcentage du cobalt en surface. Cet effet peut certainement s'expliquer simplement par la dissolution du carbure en surface, augmentant alors la proportion de cobalt.

La détermination des effets directs (niveau 1) n'est pas suffisante pour optimiser le procédé. Il est aussi nécessaire de s'intéresser aux interactions entre les différentes étapes. En ce qui concerne le cobalt en surface, il existe d'après notre série d'essais trois paramètres qui interagissent de façon significative :

– Interaction entre la pression de sablage et le temps de l'attaque par la solution de Murakami : dans le cas d'un sablage à forte pression, la durée du l'attaque de Murakami n'a aucune influence sur le contenu en cobalt mesuré. La forte pression a tendance à

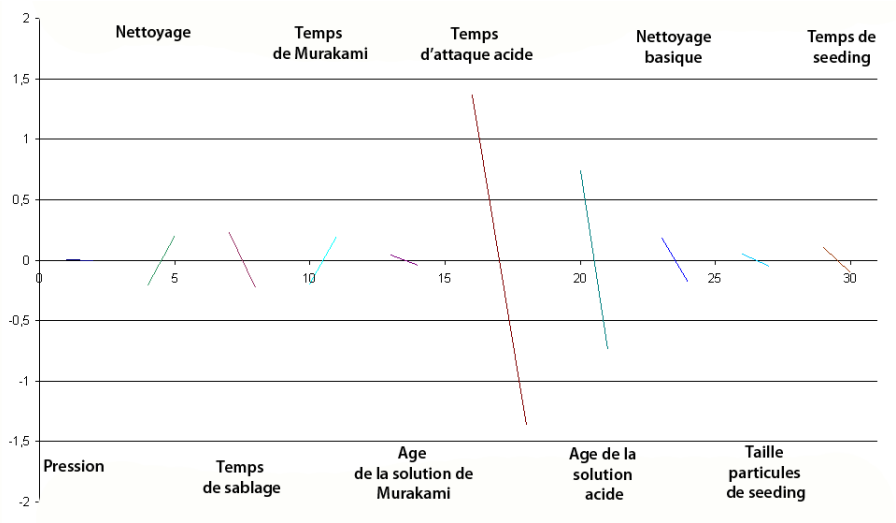


FIG. 4.2: Effet de niveau 1 sur la proportion de cobalt en surface

décaper plus fortement la surface et les grains de carbure sur lesquels influent l'attaque de Murakami et donc à limiter son influence.

- Interaction entre pression de sablage et temps de seeding : La combinaison idéale se trouve ici être une forte pression et un temps de seeding plutôt long, qui ont tendance à supprimer le cobalt en surface. La combinaison de ces deux traitements maximise la baisse du taux de cobalt en surface. Ce sont des paramètres qui ont un effet direct moindre mais qui doivent être pris en considération. Cela montre tout l'intérêt de se préoccuper des interactions de second niveau.
- Interaction entre temps de sablage et durée de l'attaque de Murakami : ici, un sablage et une attaque de Murakami longue permettent aussi de minimiser la proportion de cobalt en surface. Comme nous l'avons mis en évidence au travers de la littérature, le sablage a tendance à participer à la suppression du cobalt de la surface. Ces résultats ne sont pas mis en valeur si l'on observe uniquement les effets directs.

Les autres interactions de second niveau sont assez peu significatives pour qu'on les suppose négligeables.

4.1.3 Résultats concernant l'adhérence du film

Nous utilisons ici le test de sablage pour déterminer la résistance de l'interface du dépôt réalisé après ces différents prétraitements. La première observation que nous avons pu faire, c'est le bruit important dans lequel sont noyés les résultats, symbole de la relative imprécision de la méthode de mesure. Le plus fort indice de confiance atteint lors des essais est de 68%, ce qui est relativement faible mais suffisant pour avoir une confiance relative sur la tendance [1]. Les effets de niveau 1 obtenus sur l'adhérence sont résumés sur la figure 4.3.

[1]Le bruit observé sur les résultats est du aux problèmes de stabilisation du procédé diamant (homogénéisation de la température du four, variation de distance des échantillons avec le plasma...), mais aussi à la méthode de mesure d'adhérence, très peu répétable. Ce bruit montre une fois de plus la nécessite d'un essai d'adhésion plus précis est surtout plus systématique, tel que développé dans la suite.

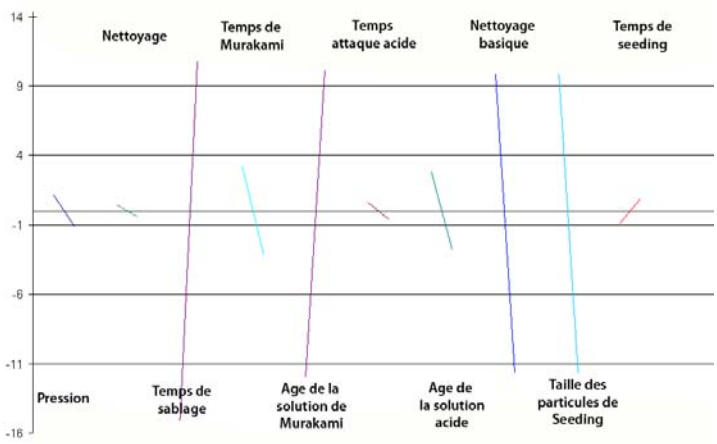


FIG. 4.3: Résultat effets de niveau 1

Sur cette figure, on constate que les principaux paramètres régissant l'adhésion sont :

- **Le temps de sablage :** un sablage plus long est nécessaire afin de bien homogénéiser la surface avant dépôt afin de s'affranchir de défaut de surface pouvant générer des chemins préférentiels de fissuration à l'interface.
- **Le vieillissement de la solution de Murakami** : Une attaque de Murakami moins violente permet de préserver l'intégrité de la surface avant le dépôt, et de conserver une certaine cohésion des grains en surface.
- **Le diamètre des particules de seeding** : Des particules de plus faibles diamètres semblent privilégier l'adhésion sur ce carbure.
- **Le nettoyage basique :** Son effet est définitivement néfaste à l'adhésion. Cet effet néfaste est du à une attaque du cobalt trop légère, limitant l'influence du prétraitement en termes de profondeur. C'est une étape à supprimer de la séquence de prétraitements.

L'analyse de la variance montre que la pression de sablage, le nettoyage ultrason après sablage, ainsi que le temps d'immersion dans la solution de Murakami n'ont que très peu d'influence sur l'adhésion de la couche de diamant.

Ici aussi on se penche sur les interactions de niveaux 2. Les principales interactions sont au nombre de trois :

- Interaction entre pression de sablage et nettoyage après sablage : La configuration optimale concernant l'adhésion est ici clairement une pression de sablage faible associée à un nettoyage aux ultra- sons. Cette configuration permet d'obtenir une surface n'ayant pas subit d'endommagement important. Le nettoyage après sablage, si on s'en tient aux effets de niveau 1, a un effet négligeable, ce qui n'est en fait pas le cas, car il montre une interaction forte avec la pression de sablage.
- Interaction entre pression de sablage et durée de l'attaque de Murakami : ces 2 étapes interagissant sur les grains de carbure, il est aussi naturel que ces étapes interagissent ensembles. L'étude de cette interaction montre qu'il est plus favorable de sabler la surface à basse pression, tout en utilisant un temps d'attaque de Murakami élevé. Cela se justifie par le fait que l'attaque basique par la solution de Murakami est certainement moins nocive pour l'intégrité mécanique de la pièce que l'attaque mécanique du sablage.
- Interaction entre temps de seeding et temps d'attaque acide : Il est préférable de sabler la surface pendant longtemps afin d'optimiser l'étape de seeding.

4.1.4 Résultats concernant l'épaisseur

L'épaisseur déposée après un procédé standard dépend de plusieurs paramètres :

- Le temps pour saturer la surface en carbone au début du dépôt : la formation de diamant ne début que lorsque le carbone ne peut plus diffuser dans le substrat.
- La densité de nucléation : Le nombre de germes sur la surface par unité de surface influence la vitesse de croissance de la couche

Mais une fois la couche formée, il semble admis dans la littérature ainsi qu'industriellement que la vitesse de croissance n'est pas fonction de la séquence de prétraitements utilisée.

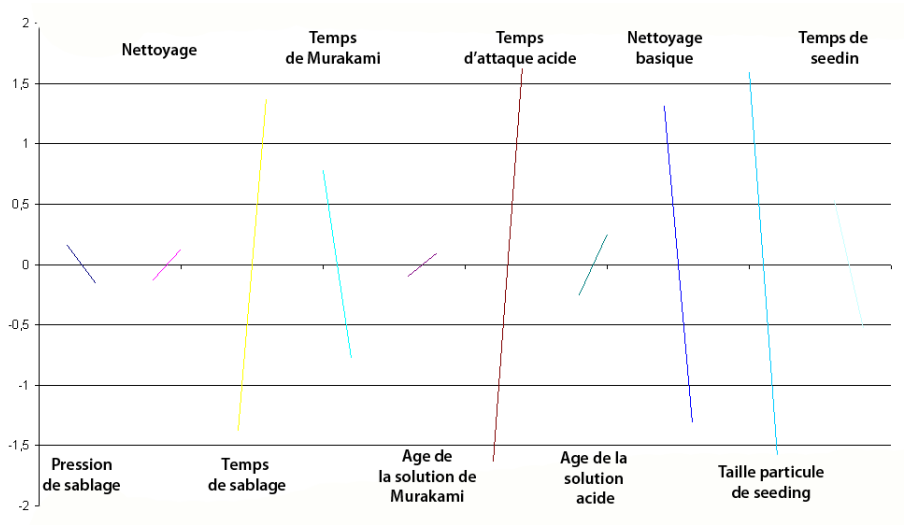


FIG. 4.4: Effets de niveau 1 sur l'épaisseur déposée

Les résultats concernant l'épaisseur déposée sont résumés sur la figure 4.4. La mesure d'épaisseur est réalisée par une mesure du diamètre après dépôt à l'aide d'un laser (mesure moyenne en plusieurs points). On peut voir que les paramètres principaux influençant l'épaisseur déposée sont :

- La durée de l'attaque acide : ce paramètre détermine la proportion de cobalt dans la couche superficielle du substrat. Le cobalt ayant tendance à dissoudre le carbone, une plus forte proportion de cobalt en surface allonge le délai avant la formation de la couche causée par la carburation de la surface. Une attaque plus courte tend à diminuer l'épaisseur finale de la couche.
- La taille des particules de seeding : comme le montre la bibliographie, des particules de seeding plus fines permettent d'augmenter la densité de nucléation et permettent donc d'obtenir une couche complète plus rapidement.
- Le nettoyage basique : testé afin d'arrêter la réaction de l'acide, celui-ci semble jouer trop bien son rôle, augmentant de ce fait la proportion de cobalt en surface. Il est aussi possible qu'une couche d'oxydes se forme. Cette étape est néfaste à la formation de la couche de diamant.
- Le temps de sablage : comme l'a montré la mesure de la proportion de cobalt, un sablage plus long est bénéfique à une plus forte épaisseur de diamant.

Le bruit est ici important, tout comme pour l'adhésion, la mesure est entachée d'erreur (indice de confiance donné par l'analyse de la variance entre 74 et 65%)[2]. Compte tenu de cela, on ne s'intéresse pas ici aux interactions de second ordre.

4.1.5 Conclusion de l'étude

Ces essais nous ont permis d'étudier les prétraitements, mais aussi de montrer les faiblesses de l'essai de sablage en tant que test d'adhérence. Ces prétraitements, complexes à étudier et mettre en place d'un point de vue industriel, nécessitent un outil plus précis afin d'obtenir des résultats auxquels on puisse accorder plus de confiance. Le bruit dans les mesures et la dépendance des résultats à l'opérateur ainsi qu'à la machine d'essais n'en font pas un candidat idéal pour cette application. Il a cependant été capable de révéler les étapes primordiales du traitement. Nous pouvons aussi attirer l'attention du lecteur sur le fait que certains résultats de premiers et de second niveau sont en conflits, et qu'il faut alors regarder dans le détail les résultats numériques afin de comparer ces configurations. Le traitement optimal résulte d'un ensemble de compromis favorisant en premier lieu l'adhérence, puis l'épaisseur de film déposée ainsi que le taux de cobalt en surface du substrat.

L'observation des différents effets relatifs à chaque traitement nous a permis ici de discuter les différents mécanismes mis en jeux lors de la préparation du substrat. La connaissance de ces mécanismes a également fait place à une optimisation de la séquence de traitements utilisée en production.

Bien entendue, la séquence testée n'est qu'une des possibilités de traitement possible parmi les combinaisons existantes dont une liste d'exemples non exhaustive est fournie dans le chapitre 1. Il faut conserver à l'esprit que cette étude expérimentale ne reste valable que pour cette combinaison carbure - prétraitements dépôt, et que les résultats pourraient être sensiblement différents avec une autre nuance. Nous avons aussi répété cette campagne d'essais sur un substrat MG12 (6% de cobalt en masse), et nous avons obtenu des résultats légèrement différents que nous ne détaillerons pas ici.

D'un point de vue plus général, cette campagne d'essais montre bien qu'il est complexe de déterminer l'influence de chaque paramètre d'une manière expérimentale, par essais successifs. Ces essais ont un coût et consomment beaucoup de temps. De plus, afin de travailler sur des données fiables, il est nécessaire d'utiliser une méthode de mesure de l'adhésion plus précise, moins entachée de bruit que celle présentée ici. L'adhésion étant clairement identifiée comme le paramètre critique par les essais d'usinages, nous proposons de développer dans la suite, une méthode de mesure de l'adhésion par flexion 4 points instrumentée. La méthode que nous avons développé a pour objectif de qualifier rapidement les progrès fait dans le domaine de l'adhésion de la couche, en laboratoire comme en production, en limitant les essais d'usinages et donc les coûts engendrés, tout en ayant une sensibilité accru et une parfaite impartialité sur les résultats.

[2] encore une fois, le bruit est certainement du ici à la précision de la mesure ainsi qu'aux homogénéités de dépôt.

4.2 Essais de flexion 4 points

4.2.1 Quelques considérations théoriques

Comme cela est évoqué dans le chapitre 1, l'essai de flexion 4 point génère un état de contraintes particuliers, qui peut être utilisé pour solliciter l'interface et étudier l'adhésion des couches minces sur un substrat.

Lors d'un tel essai, il est possible de déterminer les contraintes et déformations analytiquement. Le calcul des ces grandeurs tensorielles est réalisé en différentes étapes :

1. Détermination des contraintes et déformation dans le substrat en négligeant l'influence du revêtement sur la déformation du substrat,
2. Utilisation de la continuité du vecteur traction à l'interface,
3. Prise en compte des propriétés des matériaux et de la continuité du déplacement à l'interface.

Remarque : dans les calculs suivant, le substrat et le film sont supposées isotropes.

La figure 4.5 montre les caractéristiques de l'essai. La théorie des poutres affirme que le moment dans la section de l'échantillon dépend uniquement de la force appliquée sur les appuis, ainsi que de la géométrie de l'échantillon (plus particulièrement de la distance entre les points d'appuis). Entre les points A et B, le moment de flexion s'écrit :

$$M_{fz} = F.x \tag{4.2.1}$$

Avec :

$$0 \leq x \leq a \tag{4.2.2}$$

Où M_{fz} est le moment de flexion sur l'axe z de la section, F la force appliquée par un des points d'appuis, et x la distance entre le point A et la section. Entre le point B et C, le moment de flexion est constant et s'écrit :

$$M_{fz} = F.a \tag{4.2.3}$$

Il est possible de relier le déplacement de la fibre neutre de l'échantillon au chargement par l'équation 4.2.4 :

$$\frac{\partial^2 \nu}{\partial x^2} = -\frac{M_{fz}}{E_s.I_{gz}} \tag{4.2.4}$$

Où I_{gz} est le moment d'inertie de la section, E_s le module d'Young du substrat, ν le déplacement dans la direction $\overrightarrow{y}$ (normal à la surface de l'échantillon) et x la position de la section dans l'échantillon, considérant A comme le point d'origine. Dans la suite, toutes les quantités correspondantes au substrat seront notées s, les quantités relatives au revêtement seront notées c.

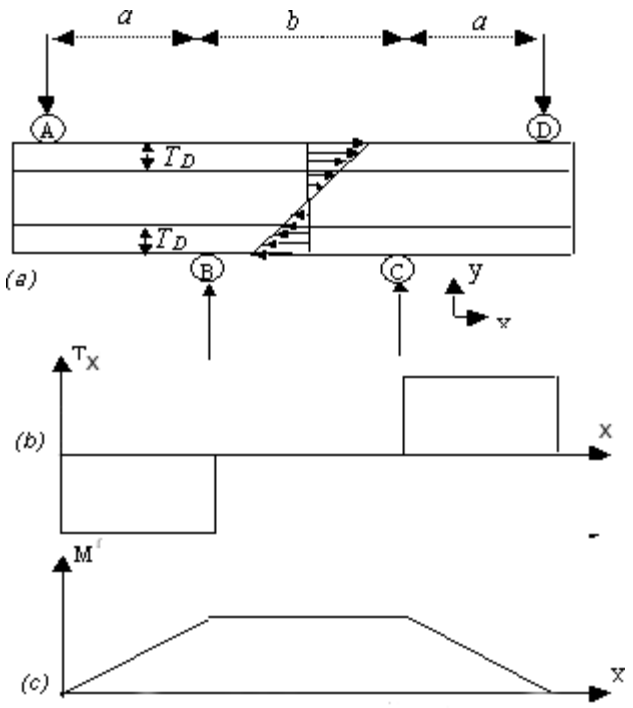


FIG. 4.5: Schéma de principe de l'essai de flexion 4 points et répartition des contraintes

En intégrant l'équation 4.2.4 deux fois par rapport à x, et en utilisant les bonnes conditions aux limites (déplacement nul au point A, continuité de la courbure et du déplacement au point b, pas de rotation de la section au plan de symétrie de l'échantillon), la relation liant le déplacement de l'axe neutre à la force appliquée est écrite :

$$d = \frac{F.a^2}{6.E_s.I_{gz}}(2.a + 3.b) \tag{4.2.5}$$

Où d est le déplacement du point B dans la direction $\overrightarrow{y}$.

La théorie de Bernouilly donne :

$$\epsilon_{max} = \frac{h}{2}.\frac{1}{R} \tag{4.2.6}$$

Où R est le rayon de courbure de la poutre, et ϵ_{max} la déformation maximale dans le substrat, localisée à l'interface substrat revêtement. R peut être calculé de la façon suivante :

$$R = \frac{-E_s.I_{gz}}{M_{fz}} = \frac{-E_s.I_{gz}}{F.a} \tag{4.2.7}$$

De cette manière, ϵ_{max} peut s'écrire :

$$\epsilon_{max} = -\frac{h.F_{max}.a}{2.E_s.I_{gz}} \tag{4.2.8}$$

Avec F_{max} la force appliquée correspondant à ϵ_{max}. Il est possible d'écrire l'expression précédente sous la forme :

$$F_{max} = -\frac{2.E_s.I_{gz}.\epsilon_{max}}{a.h} \tag{4.2.9}$$

Finalement, en combinant les équation 4.2.5 et 4.2.9, la déformation à l'interface est donnée par :

$$\epsilon_{max} = \frac{3.d.h}{a.(2.a + 3.b)} \tag{4.2.10}$$

Pour déterminer les autres composantes du tenseur de déformations, on utilise la loi de comportement isotrope du matériau, ainsi que la condition de continuité des composantes ϵ_{xx} et ϵ_{yy} à l'interface :

$$\sigma^c = C^c : \epsilon^c \tag{4.2.11}$$

$$\sigma^s = C^s : \epsilon \tag{4.2.12}$$

$$\epsilon^c_{xx} = \epsilon^s_{xx} \tag{4.2.13}$$

$$\epsilon^c_{zz} = \epsilon^s_{zz} \tag{4.2.14}$$

On obtient le tenseur suivant, dans le revêtement :

$$\sigma^c = \left\{ \begin{array}{ccc} -\frac{E_c.\epsilon_{smax}(1-\nu_s.\nu_c)}{{\nu_c}^2-1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{E_c.\epsilon_{smax}(\nu_c-\nu_s)}{{\nu_c}^2-1} \end{array} \right\} \tag{4.2.15}$$

Que l'on peut écrire en fonction de la force F ou bien du déplacement du système au choix, grâce aux formules 4.2.8 et 4.2.10.

Remarques :

- A cette contrainte mécanique, il faut bien sûre ajouter la contrainte thermique résiduelle calculée dans le paragraphe 3.2 afin de prendre en compte l'ensemble de l'état de contrainte à l'interface pendant l'essai.
- L'hypothèse se départ, supposant la contrainte dans le substrat indépendante de la couche de diamant est une approximation. Ces résultats seront validés par la méthode des éléments finis dans la suite de ces travaux.

Cette méthode d'essais possède l'avantage d'être simple à mettre en place, de posséder une solution analytique et de s'appliquer à un grand nombre de revêtements différents. Cependant, tout n'est pas en pratique si simple comme nous allons le voir dans la suite.

4.2.2 Essais expérimentaux

Protocole expérimental

Les essais expérimentaux ont été réalisés à l'aide d'un montage de flexion 4 points conçu pour ce projet. Ce montage de flexion peut être utilisé sur une machine de micro-traction

in-situ au LPMM comme montré sur la figure 4.6, ainsi que sur une machine de traction-compression Instron 5866 localisée au laboratoire de plasturgie du Laboratoire de Fiabilité Mécanique (LFM) comme le montre la figure 4.7.

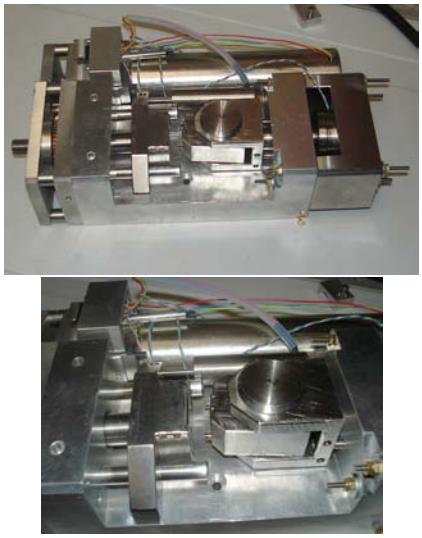


FIG. 4.6: Montage de flexion 4 points monté dans la machine de micro-traction du LPMM

Ces essais permettent d'identifier l'état de contrainte ultime que peut supporter l'interface avant décohésion de la couche. Suite aux premiers résultats obtenus, 2 géométries d'essais ont été testées : une série réalisée sur une couche continue de diamant, puis une seconde série réalisée sur une couche de diamant entaillée. Nous montrons dans la suite l'intérêt de la géométrie entaillée par rapport à la couche continue.

Les échantillons testés ont été réalisés sur un substrat carbure MG18, à 10% de cobalt et une taille de grains de l'ordre du micron, provenant de Ceratizit. Les barreaux parallépipédiques utilisés pour ces essais ont pour dimensions 28 x 2.25 x 6.025 mm. Le revêtement testé est un revêtement CVD diamant polycristallin d'épaisseur $10\mu m$ réalisé par la so-

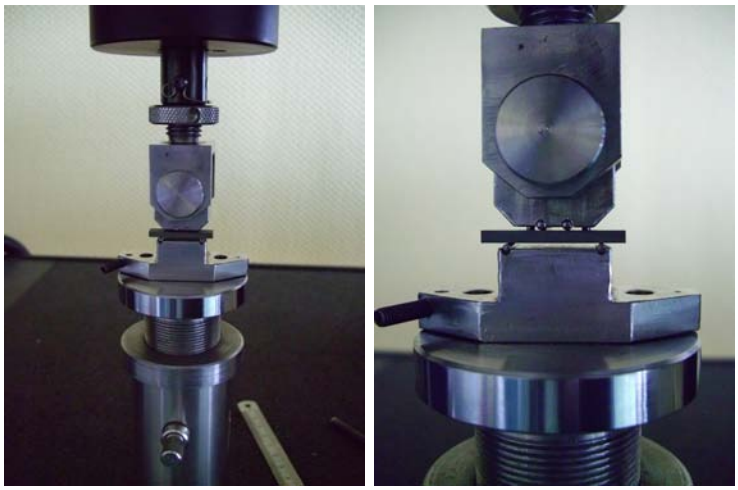


FIG. 4.7: Vue du montage de flexion en situation sur la machine Instron de Faulquemont

ciété Oerlikon Balzers. Les barreaux ont été prétraités avec le prétraitement classique en production. 2 types d'échantillons ont été présentés :

- Dépôt continue : ces échantillons présentent un état de contrainte très simple (biaxial), qui a le principal avantage d'être mobilisable analytiquement comme cela a été fait dans la partie 4.2.1.
- Dépôt entaillé : L'entaille a pour but de générer des contraintes normales à l'interface afin de faciliter la décohésion. Pour réaliser cette entaille, les échantillons sont bridés à plat et le film est tangenté avec l'arrête d'une fraise PCD en rotation. L'entaille réalisée fait une largeur moyenne de 0.5 mm. Une étude menée par un ensemble de simulations numériques a montré qu'au delà de cette largeur, l'état de contrainte se stabilise. Il n'y a donc pas d'intérêt à réaliser une entaille plus large. Deux entailles sont illustrées sur la figure 4.8. Les profils de l'entaille sont ici assez différents et certainement dépendant des conditions de l'opération de préparation, mais aussi de l'adhésion et de la nature de la couche. On montre ainsi que nos échantillons présentent une certaine hétérogénéité au niveau de la couche diamant. Deux profils de rugosité 2D et 3D sont présentés sur la figure 4.9. On distingue bien le film de diamant, dont l'épaisseur mesure 10 μm, qui réalise une première marche avec le carbure. Puis, au centre de la marque, on peut voir que la trace laissée par la fraise dans le substrat. Il est en effet difficile de n'enlever que les 10μm du film lors de l'opération.

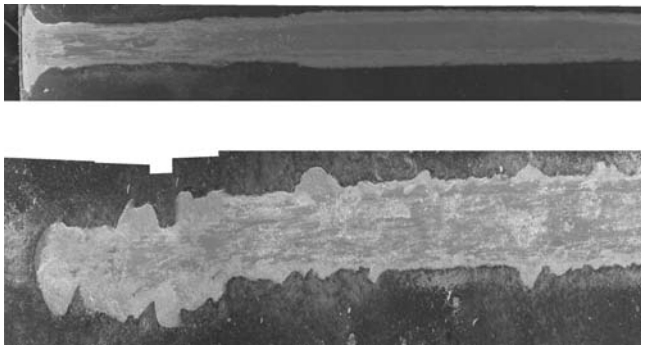


FIG. 4.8: rayures réalisées avant l'essai de flexion sur le revêtement diamant (grossissement x 500)

Résultats expérimentaux

Les courbes de chargement force- déplacement expérimentales, corrigées par la rigidité de l'ensemble machine-montage déterminée à vide (15 450 Nm), sont comparées au chargement calculé par éléments finis (présenté dans la suite) ainsi que par le calcul analytique (cas de la couche continu) sur la figure 4.10. Pour ce faire, le pied de la courbe est supprimé afin de ne pas prendre en compte les non-linéarités dues à la machine (principalement le jeu et les déformations du palier en matériau polymère de la rotule du montage). Seule la partie linéaire est conservée. On constate sur cette figure que les résultats expérimentaux obtenus ici sont très proches des résultats théoriques. Cela nous permet de valider ces différentes approches de même que les valeurs des propriétés mécaniques utilisées dans l'ensemble des calculs.

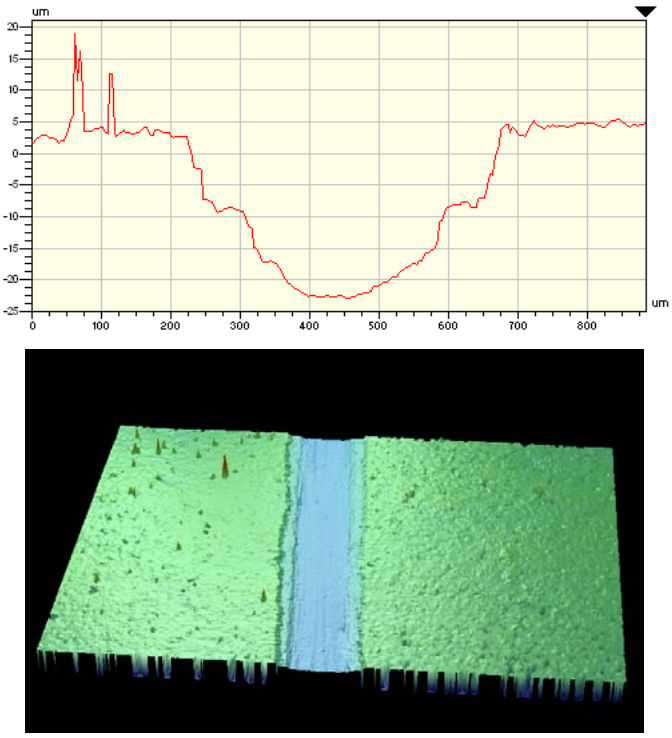


FIG. 4.9: Profil d'une rayure réalisée sur le revêtement

Les essais de flexions ont été réalisés jusqu'à écaillage du revêtement ou rupture totale de l'échantillon. Voici les observations qui ont été réalisées :

- Échantillons ayant une couche continue : différents essais réalisés ont tous débouchés sur une rupture du substrat avant écaillage du revêtement. La limite à rupture du substrat (TRS) est de 4 GPa pour ce substrat non traité (chimiquement, mécaniquement et thermiquement). En pratique, la destruction du substrat lors de nos essais intervient pour une charge fournie par la machine de 3200 N (1600 N sur chaque appui). En pratique et d'après les calculs, cela représente une contrainte de traction pure maximum de 2 GPa dans le substrat. Des études menées précédentes menées par Oerlikon Balzers avaient déjà montré que les traitements thermomécaniques que subis le substrat lui font perdre une grande part de sa résistance mécanique. Cela montre que le carbure est ici l'élément limitant du chargement dans cette configuration. La figure 4.11 présente une image réalisée au MEB de la zone de rupture, qui montre clairement que le revêtement est resté adhérent autour de la fracture du substrat. L'absence de contrainte normale à la surface du substrat, comme le montre l'étude analytique développé dans la partie 4.2.1, est certainement responsable de l'absence de décohésion.
- Échantillons entaillés : L'entaille ne modifie pas la courbe de chargement globale, mais simplement les contraintes à l'interface au front de la fissure. Cette configuration entaillée semble plus propice à une décohésion de la couche mince de par l'apparition de contraintes normales à l'interface comme le montre les simulations numériques détaillée dans la suite au paragraphe 4.2.3. Afin de tester l'influence du sens de chargement, il est possible durant l'essai de placer la couche de diamant fissurée en traction ou en compression en tournant simplement l'échantillon dans le montage. Lors des essais, nous avons constaté l'écaillage du revêtement uniquement dans le cas de la couche en compression.

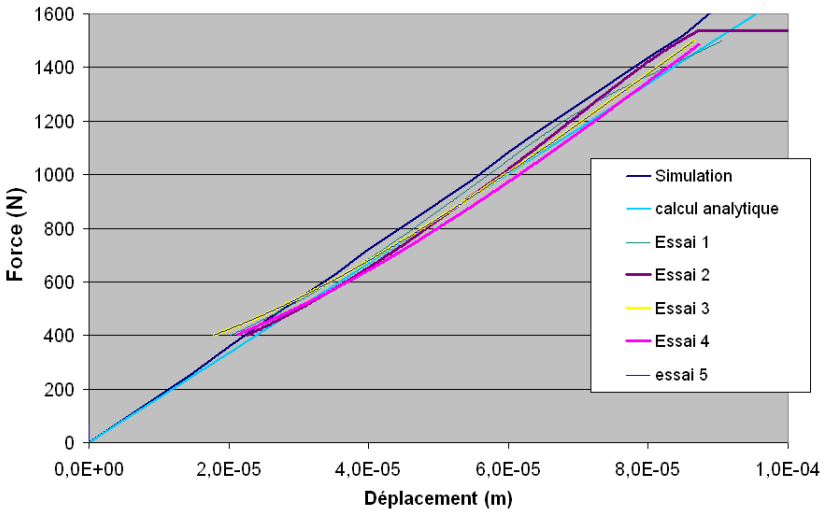


FIG. 4.10: Comparaison essais de flexion 4 points numérique et expérimental - courbe force -déplacement

(force par rouleau)

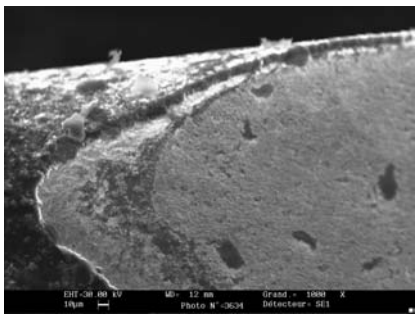


FIG. 4.11: Zone de rupture de l'échantillon après un essai de flexion sur une couche continue de diamant

L'état de contrainte résultant du refroidissement s'ajoute au chargement mécanique de la machine. Lorsque la couche est placée en traction, les 2 états de contraintes (thermique et chargement mécanique) ont tendance à se compenser. Aucun écaillage n'est alors observé dans ce cas.

La campagne d'essais suivante a été réalisée sur une quinzaine d'échantillons de carbure MG18, revêtu d'un revêtement standard de Oerlikon Balzers, d'épaisseur 10µm, microcristallin, entaillés comme le montre la figure 4.8 sur toute leur largeur. Nous avons observé l'écaillage de la couche de façon quasi-systématique pour une charge totale de 1400N, soit 700N par appuis, soit bien avant la rupture du substrat observée dans la configuration non-entaillé. La figure 4.12 montre un échantillon après essais. On y voit clairement la zone entaillé, ainsi que la zone écaillée autour. Nous avons identifié ici une limite d'adhésion reproductible sur toute la série d'échantillons. Le premier objectif de ces essais, à savoir l'identification d'une valeur limite d'adhésion pour une configuration échantillon-dépôt est alors atteint.



FIG. 4.12: Photo d'un échantillon entaillé après essais de flexion 4 points

4.2.3 Simulations par la méthode des éléments finis

Le calcul analytique permet de montrer l'évolution de la contrainte pendant le chargement, ainsi que d'évaluer rapidement la contrainte induite dans la couche. Cependant, ce calcul est limité à la géométrie très simple de la couche continue plane idéale et infinie. Comme l'ont montré les essais expérimentaux, cette configuration ne permet pas d'atteindre l'écaillage du film de diamant, contrairement à la géométrie entaillée. Afin d'utiliser une géométrie d'essais plus complexe, le calcul par éléments finis devient nécessaire et fait l'objet des paragraphes suivants. La suite permet de montrer l'apport de l'entaille sur l'état de contraintes. Nous en profiterons dans un premier temps pour valider le modèle analytique développé au chapitre 3. Puis, nous simulerons l'essai sur une éprouvette entaillée afin de nous placer dans les conditions expérimentales d'écaillage de la couche.

Le modèle éléments finis de l'échantillon revêtu par une couche continue est un modèle plan (2D) réalisé en hypothèses de déformations planes. Le maillage du modèle utilisé est présenté sur la figure 4.13. L'hypothèse de déformations planes est justifiable au centre de l'éprouvette de par la symétrie de la géométrie suivant le plan $(\overrightarrow{x}, \overrightarrow{y})$. Cependant cette hypothèse nous limitera à l'observation des contraintes dans ce même plan.

Le montage étant parfaitement symétrique suivant le plan $(\overrightarrow{y}, \overrightarrow{z})$, seule une moitié de l'éprouvette est modélisée. Les paramètres matériaux de la simulations utilisée sont les mêmes que ceux donnés dans la table 3.2. Le modèle est purement élastique et ne prend pas en compte l'endommagement de l'interface. Nous faisons ici l'hypothèse que la rupture de l'interface est de type fragile. Nous souhaitons identifier les conditions d'initiation de la décohésion. Les points de contacts sont modélisés par des surfaces de diamètres 2 mm, considérées infiniment rigides.

Le premier incrément de calcul est consacré au calcul de la contrainte thermique, et représente un refroidissement de 780°C (de 800°C à 20°C, le paramètre temps n'intervenant pas dans le calcul). Le résultat obtenu est de -3.6 GPa dans la direction longitudinale, en bon accord avec les calculs analytiques ainsi qu'avec les mesures expérimentales. La

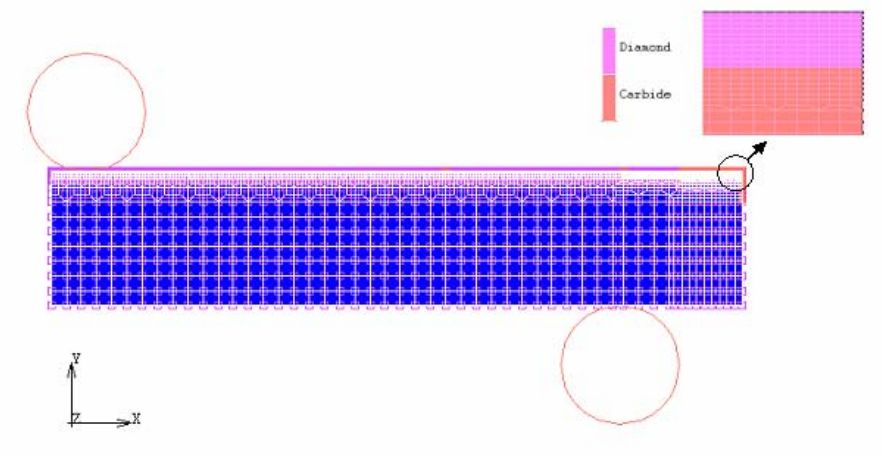


FIG. 4.13: Modèle éléments finis de l'éprouvette en flexion 4 points

différence avec le calcul analytique provient de la modélisation en deux dimensions et de l'hypothèse de déformation plane. Afin de contourner cette limitation, on se propose de réaliser cet incrément dans un calcul en trois dimensions. Ce type de calcul permet de s'affranchir de la condition de déformation plane, et s'approche au plus près de la solution réelle. Il permet aussi de déterminer les contraintes dans la troisième direction.

Le modèle en trois dimensions utilise les mêmes paramètres que dans le modèle en deux dimensions. Afin de limiter le temps de calcul, toutes les symétries du modèle sont exploitées (plan de symétrie sur les axes $\overrightarrow{x}$ et $\overrightarrow{z}$). La contrainte thermique qui est calculée par ce modèle est alors de -3.1 GPa dans la direction longitudinale, ce qui est très proche des résultats analytique, et confirme qu'il est raisonnable d'utiliser la modélisation en deux dimensions pour le calcul de la contrainte thermique. Le calcul plan surestime légèrement la contrainte thermique.

Il est aussi important pour la suite de vérifier que contraintes et déformations ne montrent aucun gradient dans la couche, et que les hypothèses réalisées dans le calcul analytique sont cohérentes. Une fois encore, cette hypothèse est vérifiée par le calcul, aussi bien 2D que 3D. En effet, la courbe 4.14 montre l'évolution de la contrainte dans l'épaisseur de l'échantillon. La variation de contrainte dans la couche de diamant suivant la direction $\overrightarrow{y}$ est négligeable. Cependant, l'approximation de contrainte constante dans le substrat, introduite en temps qu'équation d'équilibre dans le modèle analytique est un peu forte comme le montre la figure 4.14.a. Les résultats dans la couche de diamant étant toutefois bon en termes de contraintes, on se contentera de cette approximation pour réaliser ce calcul de façon analytique.

Étant donné que ce type de calcul 3D est très lourd en termes en temps de calcul la suite des calculs numériques sera réalisée à l'aide du modèle 2D précédemment cité, car les résultats sont suffisants pour notre application.
Concernant la partie dévolue à la flexion, le même maillage en deux dimensions est utilisé. On peut voir les rouleaux modélisés par deux surfaces rigides sur la figure 4.13. Le déplacement du rouleau supérieur est imposé. La courbe 4.15 montre l'évolution de la contrainte σ_{xx} en fonction du déplacement de la traverse obtenue par le modèle numérique. Comme prévue par le modèle analytique, l'évolution de la contrainte varie de façon linéaire avec

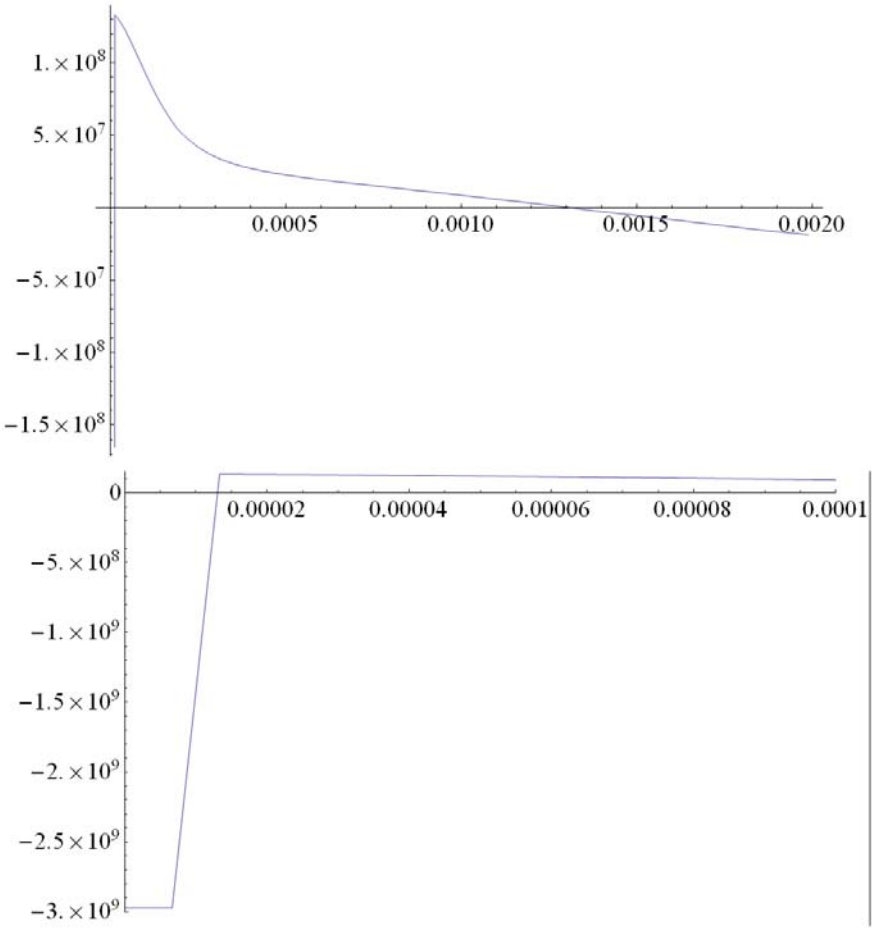


FIG. 4.14: Évolution de la contrainte σ_{xx}en fonction de la position dans l'échantillon (a) courbe globale, (b) zoom sur l'interface

ce déplacement. Les résultats de cette simulation ont déjà été comparés aux résultats analytiques et expérimentaux sur la figure 4.10. On a pu constater que les différents essais se recoupent, validant ainsi les différentes approches.

Dans les deux modèles présentés (2D et 3D) ici, la contrainte normale à l'interface suivant la direction $\overrightarrow{y}$ est nulle. Cette contrainte favoriserait le décollement de la couche par une sollicitation en mode I. Afin d'introduire une contrainte non-nulle suivant cette direction, une discontinuité dans la couche est créée dans le diamant sous forme d'une entaille. Le maillage utilisé pour réaliser ces calculs est illustré sur la figure 4.16 au voisinage de la discontinuité dans la couche de diamant. Il s'agit du même modèle que précédemment, auquel on a supprimé des éléments dans le diamant correspondant à l'entaille. Une illustration des résultats sur la figure 4.16 nous permet de remarquer l'apparition d'une contrainte normale en bout de fissure lors de la phase de refroidissement. Le même phénomène peut être observé lors de la sollicitation en flexion quatre-points. Nous ne nous intéressons pas à l'intensité de cette contrainte, mais seulement à son apparition. En effet, l'intensité de cette contrainte dépend fortement de la géométrie à la pointe du défaut, qui est ici maillé de façon très simple (absence de rayon de raccordement). La géométrie provoque l'apparition d'une forte concentration de contrainte, qui surestime certainement la contrainte

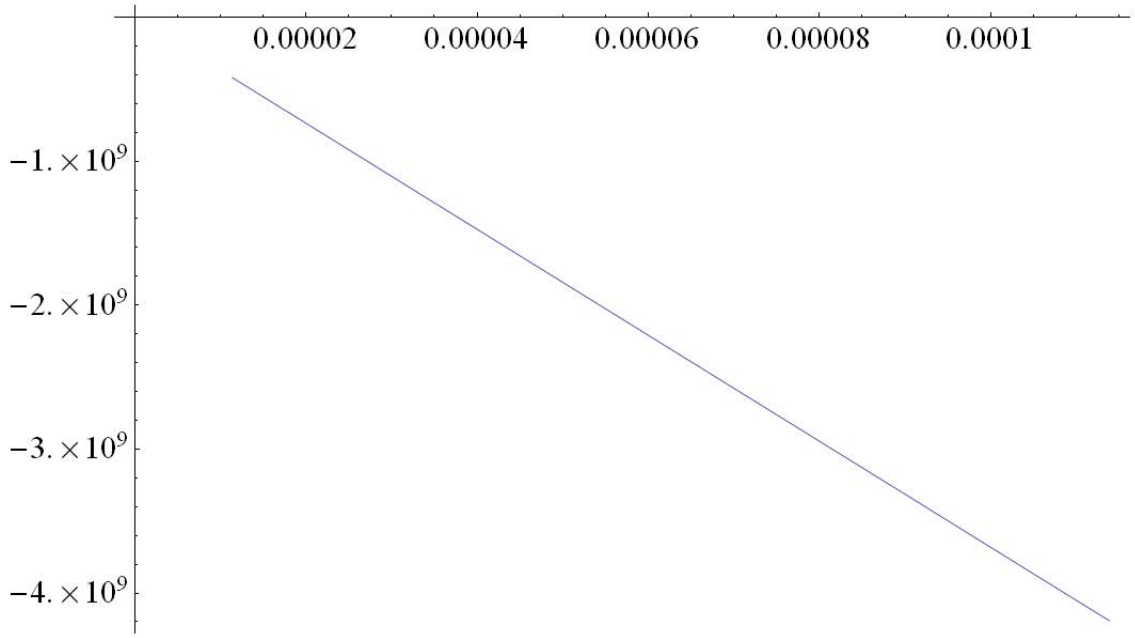


FIG. 4.15: Contrainte dans le revêtement diamant en fonction du déplacement du point d'appui

obtenue. Cependant, on peut de cette manière mettre en évidence que la discontinuité crée débouche sur l'apparition de cette composante, responsable de la décohésion du film durant l'essai expérimental de flexion 4 points.

Finalement, on retiendra que le chargement de l'interface est limité par le substrat. Si l'échantillon à couche continue ne nous permet pas d'obtenir l'écaillage de la couche, c'est à cause de l'absence de contrainte normale à l'interface. On montre grâce aux simulations numériques que cette contrainte peut être introduite par une entaille dans la couche de diamant. Les essais expérimentaux sont en accord avec ces résultats. Cet essai est donc facilement modélisable et caractérisable. Ces résultats seront exploités lors de la mise en place d'un critère d'adhésion dans le dernier chapitre de ce travail.

4.3 Essais de tir Laser

Les essais d'impact laser ont été réalisés au laboratoire de Laser et Traitement des Matériaux (LTM) de l'IUT du Creusot. Contrairement aux essais qui ont été présenté dans le chapitre bibliographique, il s'agit ici d'impacts directs sur la couche de revêtement diamant. L'idée est de créer un chargement thermique suffisamment rapide pour qu'il reste localisé dans la zone de l'impact. Le laser utilisé est un laser de forte puissance, focalisé par une lentille de focale 1m. La distance normale de tir est donc de 1m. Afin de diminuer encore l'énergie du laser, nous avons également effectué des essais à une distance de tir de 80cm. La réduction de la distance de tir permet d'élargir le spot laser et donc de diminuer la densité d'énergie appliquée sur la surface.

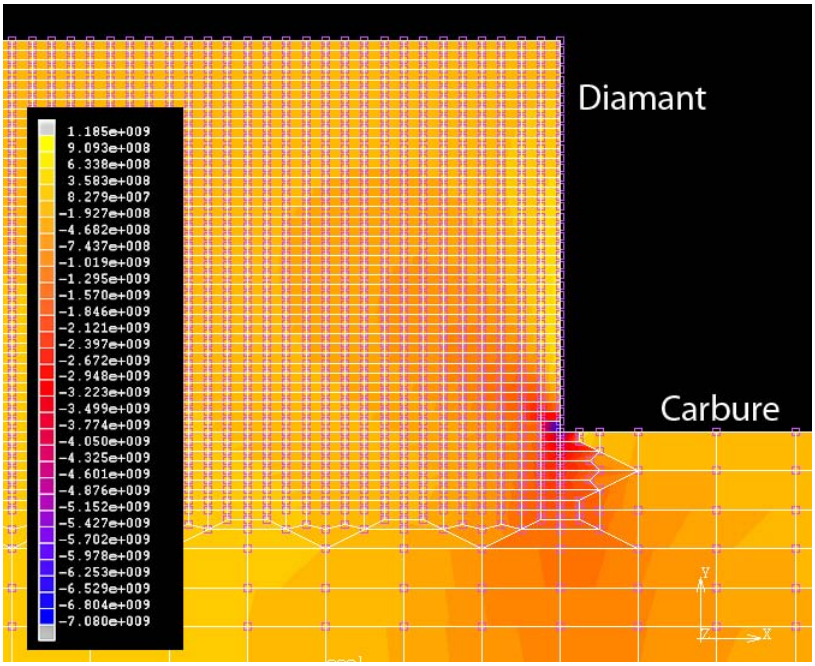


FIG. 4.16: Illustration du maillage discontinu en bout de revêtement diamant et apparition d'une contrainte normale en tête de fissure

Les échantillons utilisés sont les mêmes que pour les essais de flexions 4 points, c'est à dire des échantillons parallépipédiques de dimensions 28 x 6.025 x 2.25 mm, en carbure MG18 (Ceratizit). Le revêtement diamant testé est un revêtement diamant microcristallin de 2 épaisseurs différentes : 6 et 10 µm.

Les paramètres sur lequel il est possible d'influer concernant le laser sont la tension d'alimentation (en V) et la durée de l'impulsion (en ms). Ces 2 paramètres permettent de faire varier la puissance du laser : augmenter la tension ou diminuer la durée de l'impulsion font augmenter la puissance du laser suivant une courbe d'étalonnage établie pour le laser utilisé.

Lors des impacts, il est possible d'observer différents stades :

- A faible puissance, nous n'observons aucune trace de l'impact sur l'échantillon. Celui-ci reste intact. Il n'est pas possible d'observer le moindre signe d'endommagement par observations microscopique ou interférométrique
- Au dessus d'un seuil de puissance, nous observons un spot sans diamant. Une observation microscopique permet d'affirmer que le substrat est intact et qu'il y a bien eu écaillage mécanique de la couche, comme le montre les photos réalisées au MEB sur la figure 4.17.
- Si la puissance de l'impact augmente, on observe toujours un spot sur la surface de l'échantillon. La couche de diamant a disparu sur ce spot, laissant apparaître le substrat, qui a un aspect fondu. De même, les bords du spot diamant ont une forme beaucoup plus douce et moins nette, comme si la couche avait fondu sous l'effet du laser comme le montre la figure 4.18. On peut y voir clairement quelques grains de carbure encore intacts, cachés sous une couche redéposée après être passée par une phase liquide.

Des calculs réalisés au moyen de la méthode des éléments finis, par M. Jean-Marie Jouvard, maître de conférences au Laboratoire Laser et Traitements des matériaux (LTM)

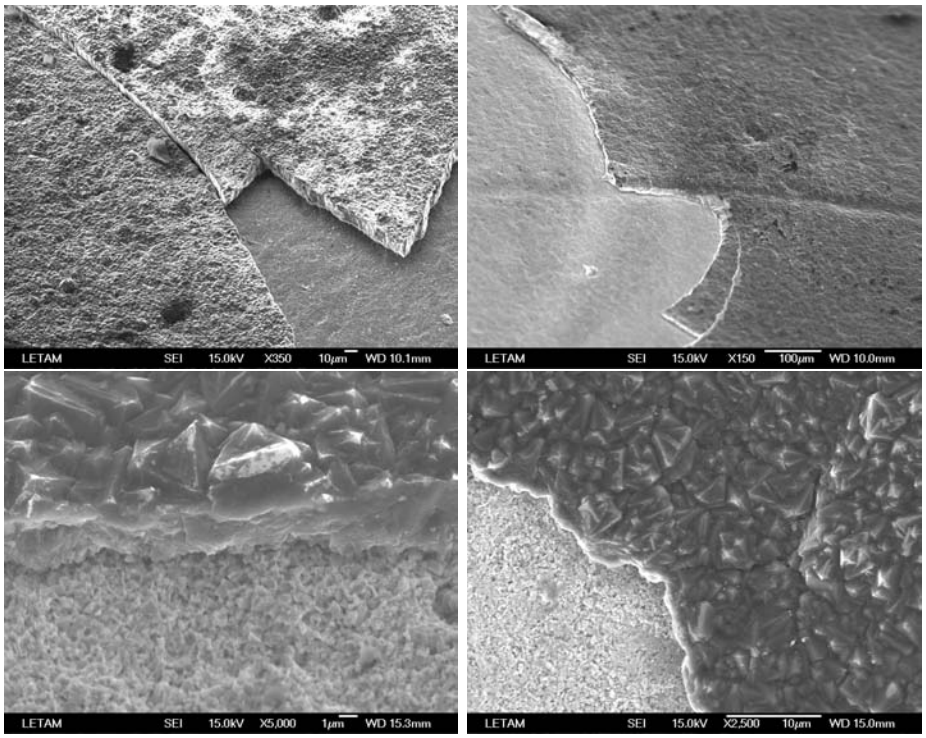


FIG. 4.17: Détails d'impacts laser au microscope électronique à Balayage

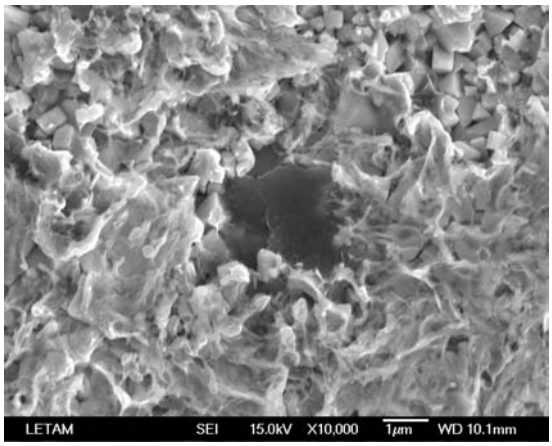


FIG. 4.18: Zone centrale d'un impact réalisé au stade 3 (diamant et substrat "fondu")

de l'université de bourgogne, mettent en évidence ces différentes étapes. Nous avons donc cherché à trouver le seuil entre l'étape 1 et l'étape 2, qui semble être le moyen de caractériser l'adhérence que nous cherchons, de manière mécanique.

les résultats sont donnés dans le tableau 4.1.

On peut mettre en évidence que les 2 épaisseurs différentes de revêtements donnent des résultats différents : Le film de $6\mu m$ d'épaisseur est plus sensible à l'impact laser, sa limite d'adhésion se situe à un niveau d'énergie plus bas que la couche de $10\mu m$. Cette méthode d'essais est donc sensible aux variations de configurations et d'adhérence de la couche. C'est un moyen destructif de comparer l'adhérence de différentes couches entre elles. Cependant, on se heurte ici à plusieurs problèmes majeurs :

TAB. 4.1: Conditions expérimentales d'essais laser

	Tension	Délais	Conditions	Observations
1	1425	450	Épaisseur 6 μm - tir à 1m	impact visible
2	1525	450	Épaisseur 6 μm - tir à 1m	impact visible
3	1525	475	Épaisseur 6 μm - tir à 1m	impact visible
4	1525	450	Épaisseur 10 μm - tir à 1m	impact visible
5	1525	460	Épaisseur 10 μm - tir à 1m	impact visible
6	1525	470	Épaisseur 10 μm - tir à 1m	impact visible
7	1525	475	Épaisseur 10 μm - tir à 1m	Aucune marque visible
8	1525	460	Épaisseur 6 μm - tir à 1m	impact visible
9	1525	475	Épaisseur 6 μm - tir à 1m	impact visible
10	1525	475	Épaisseur 6 μm - tir à 80cm	Aucune marque visible
11	1525	460	Épaisseur 6 μm - tir à 80cm	Aucune marque visible
12	1525	430	Épaisseur 6 μm - tir à 80cm	impact visible
13	1525	445	Épaisseur 6 μm - tir à 80cm	Aucune marque visible

- Bien qu'il n'y ait pas de moyen technique de la mesurer au laboratoire, les simulations montrent que la température atteinte lors des essais à l'interface est très importante, de l'ordre de plusieurs milliers de kelvin. Les propriétés thermomécaniques des matériaux testés ne sont pas connues, et il est difficile de les déterminer expérimentalement de façon précise.
- La température atteinte est très différente de la température de fonctionnement d'un outil, ce qui peut poser un problème quand à la cohérence des résultats.
- La mise en place de ces essais nécessite un matériel très spécifique, peu utilisable dans l'industrie. Il ne faut pas perdre à l'esprit que le but de se travail est de trouver un moyen de réaliser facilement la mesure de l'adhésion directement en industrie avec le moins de moyen possibles, sans nécessiter de compétences particulières.
- Les conditions de tir permettant l'identification de la limite d'adhésion sont en dehors de la zone d'étalonnage du laser, car nécessitant une énergie trop faible.

En l'état actuel des choses, toutes ces observations ne permettent pas d'utiliser cet essai comme un essai quantitatif. Les différentes limitations évoquées permettent de l'utiliser en tant qu'essai comparatif entre divers revêtement. Pour pouvoir aller plus loin, il faudrait être capable de caractériser les matériaux utilisés aux températures extrêmes atteintes. Nous ne nous sommes pas attardés sur ce point qui ne faisait pas partie des objectifs du projet. Nous n'avons donc pas retenu cette solution en comparaison à l'essai de flexion 4 points, plus facile à mettre en place et procurant des résultats immédiats.
Nous avons donc vue dans ce chapitre différentes approches qui permettent de mesurer l'adhésion de façon qualitative. Elles ont toutes leurs propres lots d'avantages et d'inconvénients. Nous nous sommes intéressé à une méthode déjà largement utilisée par l'industrie, le sablage, et avons montré ses limites en termes de précisions et de répétabilité. Puis nous avons examiné deux méthodes plus originales, l'essai de flexion 4 points et l'essai d'impact laser direct. Nous somme parvenu à la conclusion que de ces deux essais, le plus adapté à une quantification de l'énergie d'adhésion se trouve être l'essai de flexion 4 points. Nous allons maintenant chercher à aller plus loin en exploitant les résultats de ces campagnes d'essais afin de quantifier l'adhésion du film diamant, en prenant en compte la géométrie

de l'éprouvette et les résultats expérimentaux. Nous allons utiliser pour cela un modèle analytique, qui est présenté dans le chapitre suivant.

Chapitre 5

Détermination quantitative de l'adhésion

Le chapitre précédent nous a permis de faire un pas en avant vers une mesure d'adhésion expérimentale. Il nous fournit des données fiables que nous pouvons utiliser afin de mieux comprendre les progrès réalisés sur la couche. Cependant, le but que nous nous sommes fixé est de parvenir à une mesure quantitative de l'adhésion. C'est ce que nous proposons dans ce chapitre, grâce à la mise en place d'un modèle simple de calcul du taux de restitution d'énergie. Nous utilisons ensuite ce modèle sur les mesures expérimentales faites précédemment. Tout ceci nous permet de quantifier la résistance de l'interface substrat-film et de déboucher sur un critère énergétique quantitatif applicable facilement dans l'industrie et de procéder à l'optimisation de la couche déposée.

5.1 Calcul du taux de restitution d'énergie

Le critère énergétique global le plus utilisé en mécanique de la rupture repose sur le taux de restitution d'énergie. Noté G, d'unité le $J.m^{-2}$, cette quantité représente l'énergie nécessaire pour faire progresser la fissure d'une longueur unité. Cette quantité va nous permettre de caractériser la résistance de l'interface testée. Il s'agit de la décroissance de l'énergie potentielle totale W_p entre une configuration initiale (fissure d'aire A) et une configuration où la fissure s'est propagée (fissure d'aire A+dA) :

$$G = -\frac{\partial W_p}{\partial A} \tag{5.1.1}$$

G représente donc l'énergie rendue par la structure lors de la fissuration et consommée pendant la propagation de la fissure. Dans ce travail, nous allons utiliser ce concept pour caractériser quantitativement l'interface carbure de tungstène - diamant. L'approche que nous allons détailler dans la suite est basée sur 2 hypothèses fortes :

– L'hypothèse d'élasticité parfaite : cette hypothèse est faite d'un point de vue macroscopique, considérant que les deux matériaux sont fragiles et ne sont pas sensibles à des phénomènes de plasticités ou de viscosités. Cependant, au voisinage de la fissure, cette hypothèse peut être remise en question à cause de la forte concentration de contrainte.

Mais les propriétés mécaniques du carbure et du film de diamant étant difficilement mesurables dans le domaine plastique, nous considérons cette hypothèse comme la seule envisageable en pratique ici.

– La rugosité de l'interface n'est pas modélisée. Nous considérons ici une fissure parfaitement plane, sans épaisseur. La prise en compte de la rugosité complexifierais fortement les calculs analytiques, et nécessiterais de passer systématiquement par un calcul numérique (méthode des éléments finis). Nous affirmons donc que l'influence de la rugosité sera reflétée par les valeurs critiques du taux de restitution d'énergie, mesuré expérimentalement.

Afin de calculer le taux de restitution d'énergie, il est nécessaire de définir l'énergie potentielle de la structure considérée. Celle-ci s'écrit :

$$W_p = W_e - 2.\tau \tag{5.1.2}$$

avec W_e l'énergie élastique stockée et τ le travail des forces extérieures.

Lors d'un chargement purement élastique piloté par la force, on écrit :

$$\tau = W_e \tag{5.1.3}$$

Ce qui débouche sur l'égalité suivante :

$$G = -\frac{\partial W_e}{\partial A} \tag{5.1.4}$$

Remarque : dans le cas d'un calcul à déplacement imposé, seul le signe de G est inversé.

Pour déterminer le taux de restitution, il est nécessaire de calculer l'énergie élastique emmagasinée dans le système, qui s'écrit :

$$W_e = \int_{V_c} \frac{1}{2}.\epsilon_c^e.C_c.\epsilon_c^e.dV_c + \int_{V_s} \frac{1}{2}.\epsilon_s^e.C_s.\epsilon_s^e.dV_s \tag{5.1.5}$$

avec V_c et V_s les volumes du revêtement et du substrat considéré, C_c et C_s les matrices de rigidité des matériaux, ϵ_s et ϵ_c les tenseurs de déformation du revêtement et du substrat. Cette somme correspond à la somme des énergies élastiques stockées dans la couche de diamant ainsi que dans le substrat. Grâce au principe de superposition, il est possible de décomposer le problème en deux chargements simples :

– le chargement thermique, qui induit les contraintes résiduelles,
– le chargement mécanique de la flexion 4 points.

Il est nécessaire de calculer les déformations élastiques de la structure dans chacun de ces deux cas de chargement afin d'accéder à l'énergie élastique. Pour cela, nous utilisons le modèle analytique développé dans le chapitre 3 (pour la contrainte résiduelle), et 4 (pour le chargement de flexion 4 points). Ces 2 modèles nous permettent d'accéder de façon simple aux déformations élastiques sans passer par un calcul numérique par la méthode des éléments finis.

En ce qui concerne le chargement thermique, il est nécessaire de résoudre le problème élastique dans la couche. Si l'on fait l'hypothèse que les déformations sont homogènes dans l'ensemble de la couche (on néglige alors les contraintes à la pointe de la fissure ainsi que les effets de bords), il est possible de réduire l'intégrale de volume 5.1.5 à l'équation suivante :

$$W_e = (t_c.\frac{1}{2}\epsilon_c C_c \epsilon_C + t_s.\frac{1}{2}\epsilon_s C_s \epsilon_s).b.(L-l) \tag{5.1.6}$$

avec L la longueur totale de l'échantillon et l la longueur de la fissure.

En utilisant les mêmes équations que celles développées dans le chapitre 3 pour résoudre le problème élastique (lois de comportement et continuité des composantes xx et zz des déformations), il est possible d'obtenir les tenseurs de déformations dans le substrat et le diamant, et donc de calculer l'énergie élastique induite par le chargement thermique en fonction de la longueur de la fissure. Par soucis de clarté, nous avons décidé de ne pas mettre l'expression de l'énergie et du taux de restitution d'énergie qui ne sont pas indispensables à la compréhension et sont relativement complexes.

Puisque le terme $(e_c.\frac{1}{2}\epsilon_c C_c \epsilon_C + e_s.\frac{1}{2}\epsilon_s C_s \epsilon_s)$ est indépendant de l, on obtient, une fois dérivé :

$$G = -\frac{\partial W_e}{\partial A} = -\frac{\partial W_e}{b\partial l} = (e_c.\frac{1}{2}\epsilon_c C_c \epsilon_C + e_s.\frac{1}{2}\epsilon_s C_s \epsilon_s) \tag{5.1.7}$$

Dans un premier temps, nous utilisons les déformations calculées au chapitre 3 pour procéder à l'application numérique. Celle-ci nous donne un taux de restitution d'énergie de 90 $J.m^{-2}$. Il s'agit ici d'une valeur très importante, qui, comme nous le montrera la simulation numérique développée au paragraphe 5.2, est fortement surestimée. Nous détaillerons dans la suite pourquoi cette approximation a besoin d'être corrigée.

Avant toute chose, il est possible de faire plusieurs remarques sur ce résultat :

- La participation de la contrainte résiduelle à G est une constante indépendante de la longueur de la fissure, qui ne dépend donc que des températures appliquées, des propriétés mécaniques des deux matériaux et de l'épaisseur de la couche. Cette indépendance à la longueur de la fissure est le résultat de l'hypothèse de déformations homogènes. Cette caractéristique est très utile dans la pratique, puisque la détermination de cette grandeur est délicate expérimentalement. Elle sera donc inutile dans notre cas.
- Puisque ce calcul repose sur l'hypothèse de déformations homogènes dans la couche et le substrat, il faut souligner que cela impose de négliger la variation des contraintes / déformations en pointes de la fissure (concentration de contraintes). Cette hypothèse n'est donc valable uniquement dans le cas où la fissure initiale est suffisamment longue. Nous postulerons qu'il existe à l'interface une fissure d'une longueur supérieure à l'épaisseur du film. En effet lorsque la fissure est très courte, les contraintes en fond de fissure peuvent varier fortement. Cette variation n'est alors plus négligeable dans le calcul de l'énergie.
- De la même façon, cette approximation néglige les gradients de contraintes près des bords de l'échantillon. Nous admettons que les zones perturbées par les bords sont courtes par rapport à la longueur de l'échantillon.

– Après application numérique, on peut affirmer que la part d'énergie élastique stockée dans le substrat est ici négligeable en comparaison à l'énergie accumulée dans le revêtement. Malgré le volume important du substrat, la part de l'énergie thermique dans le substrat sur G est de l'ordre de 1 $J.m^{-2}$, ce qui, en comparaison du G calculé dans la couche de diamant, est totalement négligeable. Cette différence est due au changement d'ordre de grandeur des contraintes dans les matériaux, notamment à cause des fortes différences de propriétés mécaniques. Dans la suite des calculs, nous négligerons cette quantité.

En ce qui concerne la partie dévolue à la flexion, il faut là aussi résoudre le problème élastique. Tout comme pour la partie sur les contraintes résiduelles, le calcul se base sur les résultats obtenus dans le chapitre 3.

De la même façon, on obtient :

$$\frac{\partial W_{e_{flex}}}{\partial A} = \frac{\partial W_{e_{flex}}}{b\partial l} = \frac{1}{2}.e_c.\epsilon_{cc}C_c\epsilon_C \tag{5.1.8}$$

Les remarques suivantes s'imposent alors :

– L'énergie de flexion dans le carbure n'est pas relaxée avec la propagation de la fissure. Nous nous intéressons donc uniquement à la restitution d'énergie dans le diamant.
– Cette quantité est indépendante de la longueur de la fissure l. Puisque les deux composantes (celle due à la contrainte résiduelle et celle due à la flexion) sont indépendantes de la taille de la fissure, il ne sera pas nécessaire de déterminer la taille de la fissure initiale, ce qui simplifie le travail d'identification expérimental.
– Cette quantité, bien qu'indépendante de la longueur l, n'est pas une constante. Les déformations dépendent ici du chargement mécanique en flexion, c'est à dire du déplacement d de la traverse. Il est alors possible de tracer l'évolution de G_{flex} en fonction de l'effort appliqué, comme le montre la figure 5.1, ou du déplacement de la traverse.

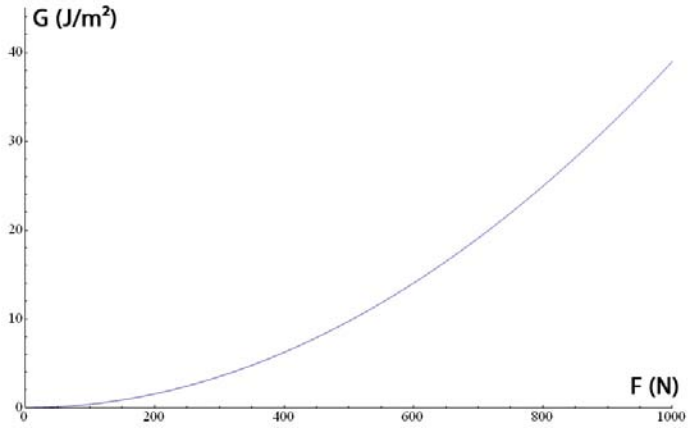


FIG. 5.1: Taux de restitution d'énergie dû à la flexion 4 points

La combinaison de ces résultats nous permet d'approximer le taux de restitution d'énergie critique en utilisant les données de l'expérience. Cependant, l'absence de références bibliographiques sur le sujet nous oblige à nous poser la question de la validité de ces calculs. Il est impossible de comparer ces valeurs à d'autres cas étudiés et rapportés par

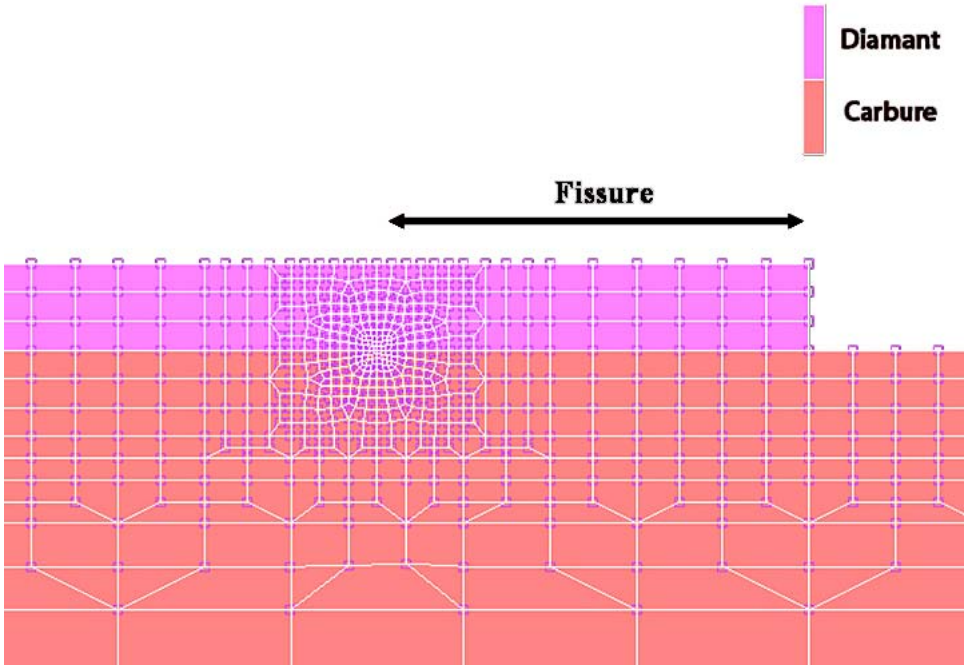


FIG. 5.2: Modèle éléments finis fissuré utilisé pour le calcul du taux de restitution d'énergie

d'autres auteurs. Nous avons donc procédé à la mise en place d'une simulation numérique afin de vérifier les hypothèses formulées. Le paragraphe suivant présente les résultats de cette simulation numérique.

5.2 Calcul de G via une simulation numérique

Afin de valider ce modèle simple, il est possible de calculer l'énergie élastique accumulée dans différentes configurations au moyen d'une simulation éléments finis en 3 dimensions. Il est nécessaire de réaliser les calculs en trois dimensions afin de ne pas devoir choisir entre l'hypothèse de contraintes planes et l'hypothèse de déformations planes. Ces hypothèses sont trop strictes et ne sont pas adaptées à ce que nous souhaitons calculer ici, car si elles permettent d'approcher correctement les contraintes dans le plan, il est nécessaire de passer à un modèle en trois dimensions pour obtenir de façon correcte l'ensemble des composantes de déformation. Ces composantes sont nécessaires pour réaliser une évaluation de l'énergie élastique totale stockée dans la structure. Le calcul doit être mené à différentes longueurs de fissures données afin de déterminer le taux de restitution d'énergie. L'un des modèles 3D utilisé dans les deux cas de chargement est illustré sur la figure 5.2 : la pointe de la fissure est maillée plus finement que le reste de la structure afin de refléter correctement la concentration de contraintes à son voisinage. Le modèle comporte alors environ 62 000 éléments hexaédriques à 8 noeuds. On remarquera toutefois que le maillage de l'interface carbure-diamant est assez grossier, afin de limiter le temps de calcul.

Les propriétés des matériaux utilisés précédemment sont conservées et rappelées dans le tableau 5.1.

Dans un premier temps, nous nous intéressons au calcul de l'énergie élastique dans le cas

TAB. 5.1: Caractéristiques des matériaux utilisées dans la simulation 3D

	Diamant	Carbure
Module d'Young (Pa)	1100.10^9	550.10^9
coefficient de Poisson	0.07	0.21
Coefficient de dilatation thermique ($\frac{m}{m.C}$)	1.10^{-6}	$4,5.10^{-6}$
Épaisseur (m)	10.10^{-6}	2.10^{-3}
Largeur (m)	$6,025.10^{-3}$	$6,025.10^{-3}$

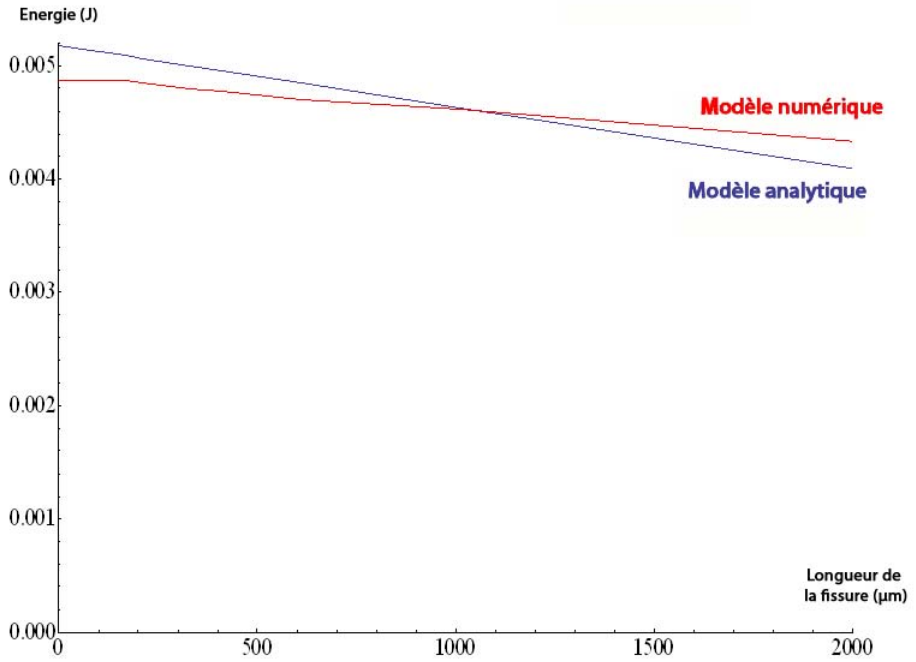


FIG. 5.3: Comparaison de l'énergie obtenue au travers du modèle analytique et du calcul numérique par la méthode des éléments finis.

unique du chargement thermique. La structure est refroidie de 800 à 20°C en 1 incrément tout comme dans le chapitre 3.

Après calcul, on obtient l'énergie élastique stockée dans la structure correspondant à la contrainte résiduelle et est représentée sur la figure 5.3 en fonction de la longueur de la fissure utilisée. On peut constater sur cette figure que les modèles analytiques et numériques nous permettent d'obtenir des énergies très proches. En effet, le modèle analytique nous permet d'approcher l'énergie calculée par la méthode des éléments finis avec une erreur allant jusqu'à 6% sur les différents modèles testés ici. Cette différence s'explique par la non-prise en compte de la concentration de contraintes au bout de la couche de diamant, ainsi que par les hypothèses fortes réalisées pour le calcul des contraintes-déformations.

Cependant, la non prise en compte de la concentration de contraintes en fond de fissure n'est pas gênante dans la mesure où ce que l'on cherche à calculer est la variation d'énergie élastique. En supposant une fissure de longueur suffisamment importante (supérieure à l'épaisseur de la couche de diamant), on peut affirmer que le champ de contraintes au

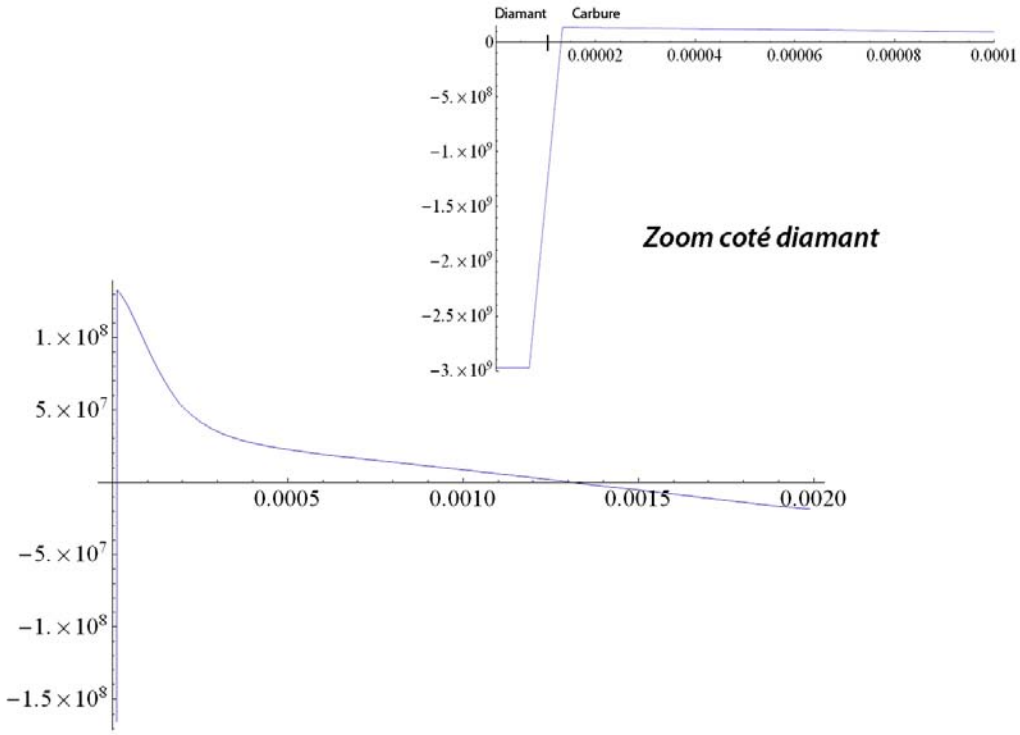


FIG. 5.4: Répartition de la contrainte résiduelle σ_{xx} dans l'épaisseur de l'échantillon

voisinage de la pointe de la fissure est indépendant de sa longueur et ne participe donc pas à la variation d'énergie.

Cependant, on constate que les pentes des deux courbes obtenues sont très différentes. Or la pente de ces courbes est directement liée au taux de restitution d'énergie qui est calculé. On obtient alors un taux de restitution d'énergie variant du simple au double entre les 2 modèles (88J/m^2 pour le modèle analytique, 44J/m^2 pour le modèle élément finis).

La cause de l'erreur ne peut que provenir d'une hypothèse trop forte faite lors du calcul analytique. L'hypothèse la plus discutable dans ce calcul repose sur les conditions d'équilibres 3.2.17 et 3.2.18 qui supposent une contrainte homogène dans le substrat. Ce n'est évidement pas le cas, comme le montre la figure 5.4 qui illustre l'évolution de la contrainte thermique σ_{xx} dans l'épaisseur de l'échantillon. Cette condition doit avoir pour conséquence directe une surestimation des contraintes résiduelles dans le diamant, et donc de la même façon de la densité d'énergie dans le diamant.

La solution passe alors par un calcul plus fin des déformations qui est présenté dans la suite au paragraphe 5.3.

En ce qui concerne la part de la flexion sur le taux de restitution d'énergie, la validation éléments finis est réalisée sur les mêmes maillages 3D que précédemment, sur lesquels on a appliqué les conditions aux limites de la flexion 4 points. Puisqu'on ne calcule pas dans le modèle analytique l'énergie de la structure complète, il n'est pas possible de comparer les résultats analytiques et numériques en termes d'énergie. On compare alors directement les

taux de restitutions d'énergie obtenus, tracés sur la figure 5.5 en fonction du chargement. On constate sur cette figure que contrairement au cas thermique, le calcul de contraintes dans le diamant fournit une très bonne approximation du taux de restitution de l'énergie.

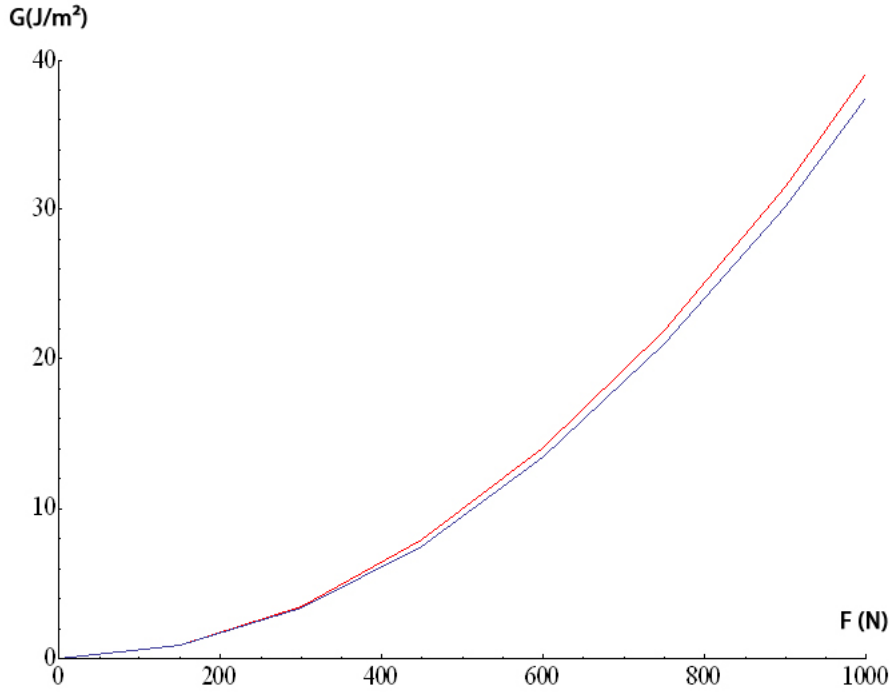


FIG. 5.5: Comparaison des taux de restitution d'énergie obtenus par le modèle numérique et le modèle analytique en flexion

Lorsque l'on s'intéresse au taux de restitution de l'énergie globale (en superposant G_{flex} et G_{res}), on s'aperçoit que la contrainte thermique est responsable d'une part importante de l'énergie restituée pendant la fissuration. Plus la contrainte thermique est élevée en sortie de four, plus le taux de restitution initial est élevé. L'interface doit lutter contre cette contrainte, en plus de la sollicitation mécanique appliquée. Si l'on s'en tient à cette observation, la contrainte thermique est clairement néfaste à l'adhésion de la couche. A $G_{critique}$ constant, la réduction de cette contrainte thermique permettrait de supporter un chargement plus important. Cependant il faut faire attention avec cette affirmation car il est impossible de vérifier que $G_{critique}$ est indépendant de cette contrainte interne. Il est toujours difficile en l'état d'évaluer l'apport de cet état de contraintes à la résistance à la fissuration.

D'un point de vue numérique, on constate que la part du taux de restitution d'énergie dévolue à la contrainte thermique et celle découlant du chargement en flexion sont du même ordre de grandeurs. Dès lors, il est indispensable d'obtenir une meilleure approximation des contraintes thermiques dans la couche afin de réduire l'erreur globale faite sur G. Le paragraphe suivant s'emploie à améliorer la modélisation thermique de la couche.

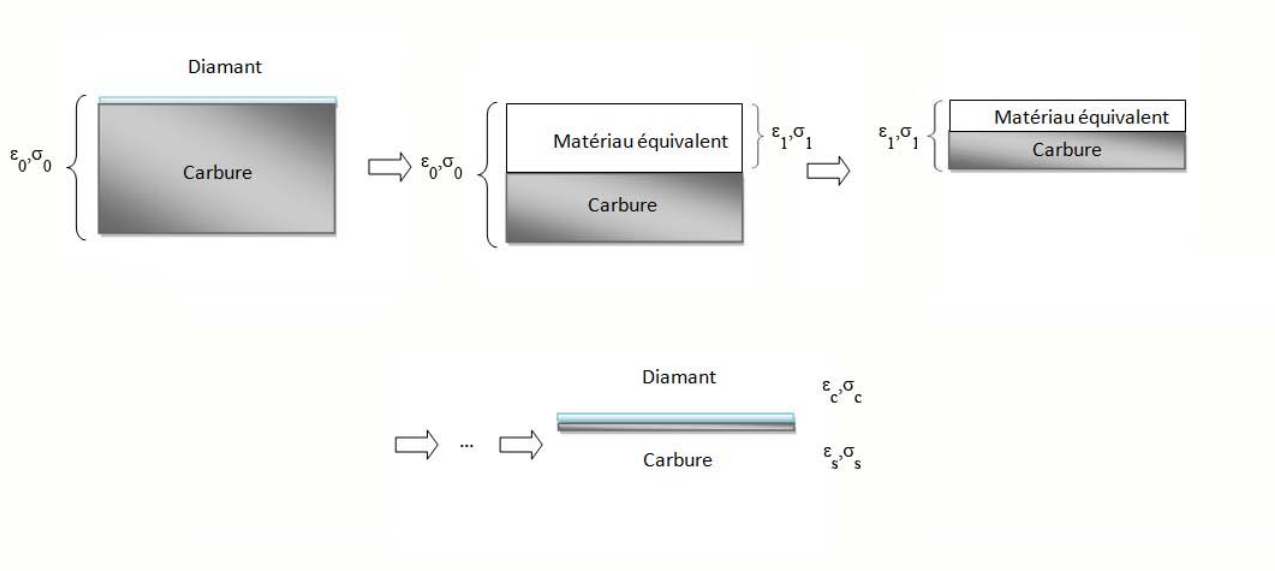


FIG. 5.6: Principe du calcul itératif

5.3 Amélioration du modèle thermique

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, le modèle analytique traitant de la contrainte thermique a besoin d'être amélioré afin de donner des résultats plus satisfaisants concernant le taux de restitution d'énergie. Comme cela a déjà été évoqué, le problème est dû à une surestimation des contraintes dans le substrat et le film à cause de l'équation d'équilibre. Afin de passer outre cette hypothèse, il est nécessaire d'introduire la notion d'évolution de la contrainte dans l'épaisseur de l'échantillon.

Pour ce faire nous proposons un calcul itératif intégrant une méthode d'homogénéisation. L'ensemble de l'échantillon est divisé en 2 parties, comme le montre la figure 5.6 :

- Une partie composée du substrat
- Une partie composée d'un matériau équivalent, dont les propriétés effectives sont calculées à chaque incrément en fonction de celles de la couche et du substrat, selon la méthode de Voigt (assemblage en parallèle).

Les contraintes et déformations moyennes sont calculées dans chaque couche en utilisant au pas i le système d'équations suivant :

Les équations de comportement du matériau

$$\sigma_{substrat_i} = C_{subtrat_i}.\epsilon^e_{substrat_i} \tag{5.3.1}$$

$$\sigma_{eff_i} = C_{eff_i}.\epsilon^e_{eff_i} \tag{5.3.2}$$

La condition d'équilibre sur la contrainte :

$$\frac{e.\sigma_{effxxi} + h.\sigma_{substratxx_i}}{e+h} = \sigma_{effxx_{i-1}} \tag{5.3.3}$$

La conservation de la déformation moyenne dans l'échantillon :

$$\frac{e.\epsilon^t_{effxx_i} + h.\epsilon^t_{substratxx_i}}{e+h} = \epsilon_{effxx_{i-1}} \tag{5.3.4}$$

avec e l'épaisseur de la couche de matériaux effective, h l'épaisseur de la couche de substrat.

Les conditions initiales sont données par :

$$\sigma_{eff_0} = 0 \tag{5.3.5}$$

$$\epsilon_{eff_0} = \alpha_{eff_0} \tag{5.3.6}$$

avec α_{eff_0} le coefficient de dilatation thermique de l'ensemble.

Ce modèle s'appuie sur une méthode d'homogénéisation des propriétés mécaniques. Il faut donc déterminer les propriétés mécaniques du matériau équivalent, c'est à dire son module d'Young, son coefficient de Poisson et son coefficient de dilatation thermique. Pour les modules d'Young et le coefficient de Poisson, on utilise une loi de mélange classique :

$$E_{eff_i} = \frac{e_{s_i}.E_s + e_c.E_c}{e_{s_i} + e_c} \tag{5.3.7}$$

$$\nu_{eff} = \frac{e_{s_i}.\nu_s + e_c.E_c}{e_{s_i} + e_c} \tag{5.3.8}$$

avec e_{s_i} l'épaisseur de carbure dans le matériau équivalent au pas i, et e_c l'épaisseur de la couche de diamant.

En ce qui concerne le coefficient de dilatation thermique, on utilise une loi d'homogénéisation présentée dans la littérature (cas d'une interface bi-matériaux plane) [Corvasce 1988] :

$$\alpha_{eff} = f.\frac{\alpha_c.\kappa_c}{\kappa_{eff}} + (1-f).\frac{\alpha_s.\kappa_s}{\kappa_{eff}} \tag{5.3.9}$$

où κ_i est calculé à partir de la relation :

$$\kappa_i = \frac{E_i}{3.(1-2.\nu_i)} \tag{5.3.10}$$

On obtient alors la répartition de contraintes illustrée sur la figure 5.7. On peut constater que la contrainte évolue fortement autour de l'interface, contrairement à la répartition obtenue par notre modèle numérique. L'imprécision des résultats de la simulation numérique est provoquée par le maillage très grossier au voisinage de l'interface. Pourtant, avec un tel maillage, la résolution du problème thermique nécessite 2h de temps de calcul sur une machine actuelle (processeur bi-coeur Intel centrino duo 1.8GHz, 2Go de mémoire RAM). La simulation numérique montre ici ces limites, et il n'est pas possible d'utiliser cette solution industriellement pour exploiter les mesures sur le terrain. C'est la raison pour laquelle un modèle simple a été développé. De plus, si l'on compare l'évolution de la contrainte dans l'échantillon obtenu par le calcul analytique à celle obtenue par la méthode des éléments finis, on remarque que non seulement les deux profils de contraintes sont du même ordre de grandeur, mais surtout que l'allure de la courbe calculée analytiquement est plus physique :

- La répartition des contraintes est beaucoup moins linéaire dans le cas du calcul analytique que dans le cas de la simulation numérique. Cela s'explique simplement par la finesse du pas de calcul utilisé analytiquement, impossible à atteindre de façon numérique sur les stations de calculs actuelles dans un temps raisonnable.
- Le pic de contrainte que l'on peut constater sur le modèle analytique près de l'interface ne se trouve pas sur le modèle numérique obtenu par la méthode des éléments finis. Ce pic de contrainte est pourtant attendu, car il existe une forte concentration de la contrainte due à la discontinuité des coefficients de dilatations thermiques. Le maillage éléments finis, relativement grossier autour de l'interface pour des raisons de temps de calculs, a tendance à lisser ce très fort gradient de contrainte près de l'interface.

La contrainte finale définie par ce calcul analytique est alors de -1.6 GPa dans la couche de diamant. Cette contrainte contraste avec les valeurs obtenues par les précédents calculs analytiques et numériques, car elle semble bien en dessous de la réalité par rapport aux calculs précédents, ainsi que par rapport aux mesures de contrainte expérimentales. Ce calcul débouche logiquement sur une valeur plus faible de G, 22 J/m^2. Ce résultat est à comparer aux résultats précédents :

- En comparaison au calcul de contraintes du chapitre 3, ce résultat est beaucoup plus faible, dû à la forte chute de la contrainte.
- De la même façon que pour le modèle analytique précédent, la part de l'énergie stockée dans le substrat est négligeable. Après application numérique, cela représente une augmentation de moins de 1 $J.m^{-2}$, ce qui est faible en comparaison des 22 $J.m^{-2}$ obtenus en relaxant l'énergie dans la couche de diamant.
- Par comparaison au calcul par la méthode des éléments finis, ce résultat sous-estime le taux de restitution d'énergie. Cependant, l'erreur réalisée ici est plus raisonnable que celle du calcul précédent.

Cette sous-estimation provient d'une autre hypothèse simplificatrice forte imposée par le calcul. En effet, si dans ce cas l'on suppose la contrainte variable dans l'épaisseur du substrat, on travail alors avec des déformations moyennes par couche. L'utilisation de ces déformations moyennes ne permet plus d'assurer la continuité de la déformation entre chaque couche, et donc à l'interface carbure-diamant. La perte de l'équation de continuité à tendance à minimiser la contrainte thermique à l'interface par accommodation des déformations de chaque coté de l'interface.

Afin de contourner ce problème, il est possible d'affiner encore la méthode de calcul en combinant les deux calculs analytiques précédents. Le calcul itératif par sous-couche est utilisé afin d'isoler une couche équivalente contenant une faible épaisseur de substrat (au maximum égale à l'épaisseur de la couche de diamant). On obtient par ce calcul un ensemble contraintes / déformations moyennes dans ce matériau équivalent. Il est alors possible de traiter le problème comme la superposition de 2 sous problèmes :

- La contrainte moyenne est la contrainte calculée par la méthode itérative. Dans le cas d'un revêtement de 10 μm sur un substrat de 2mm d'épaisseur, nous obtenons une contrainte moyenne de -0.68 GPa dans la couche supérieure de 20 μm d'épaisseur (10 μm de diamant + 10μm de carbure).
- La contrainte due à la continuité de la déformation est celle obtenue par la résolution du problème bi-matériau tel que calculé au chapitre 3, pour la configuration diamant carbure rencontrée à la dernière étape du calcul itératif. Dans le même cas que précé-

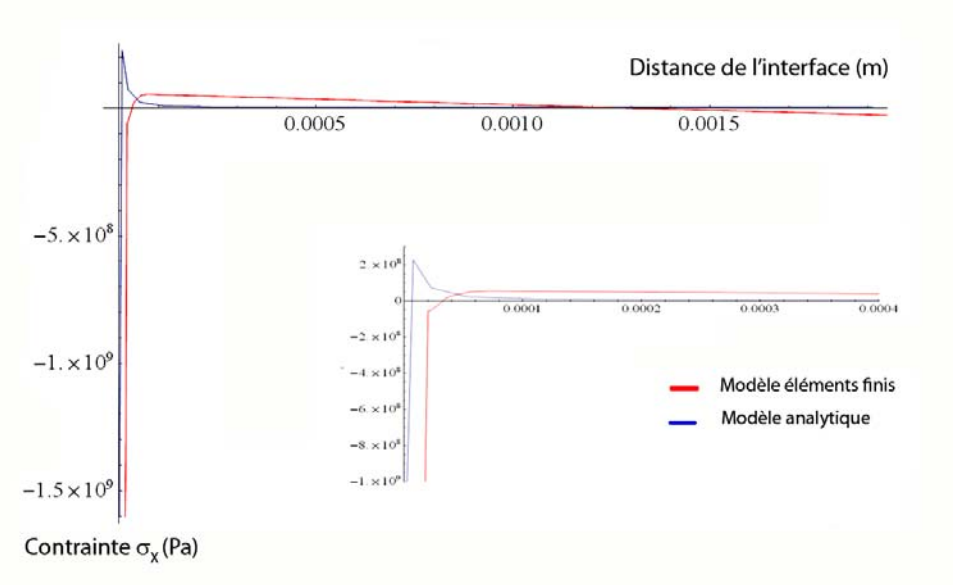


FIG. 5.7: Comparaison modèle analytique et éléments finis sur la composante σ_x

	Simulation numérique	Calcul analytique 1	Calcul analytique 2	Calcul analytique 3
G_{total}	70 $J.m^{-2}$	110 $J.m^{-1}$	47 $J.m^{-2}$	55 $J.m^{-2}$

TAB. 5.2: Comparaison du taux de restitution d'énergie totale calculée pour un effort de 800N

demment (10 μmde diamant + 10μm de carbure), nous obtenons une contrainte dans le diamant de -1.20 GPa dans le diamant dans les directions X et Z.

Ce qui nous donne finalement une contrainte de -1.88 GPa dans la couche de diamant, et 510 MPa dans la couche de carbure. Ces contraintes nous permettent de calculer un taux de restitution thermique G de 30 $J.m^{-2}$. Cette valeur du taux de restitution thermique approxime un peu mieux le résultat donné par la méthode des éléments finis.

Cette méthode, même si elle permet de s'approcher de la solution numérique, a cependant des limites. A chaque pas du calcul itératif, la continuité des déformations, condition pourtant physiquement indispensable, n'est pas assurée. Si l'erreur est négligeable loin de l'interface, celle-ci s'intensifie au fur et à mesure que l'on s'approche de l'interface. Le modèle analytique a tendance à sous-estimer, de par sa conception, la contrainte à l'interface. Ceci nous explique la différence entre modèle numérique et modèle analytique.

Ce dernier modèle combinant les 2 premières approches est cependant le plus performant, puisqu'il nous permet de nous rapprocher fortement des résultats obtenus par la méthode numérique, tout en gagnant en précision en matière de répartition de contraintes et surtout en économisant du temps de calcul. C'est un calcul rapide qui nous donne à la fois la contrainte dans la couche de diamant, dans la couche de carbure, mais aussi le taux de restitution d'énergie approchée. Le tableau 5.2 regroupe les résultats obtenus par les différents modèles pour une charge critique de 800 N comme celle qui peut être observée expérimentalement sur nos échantillons.

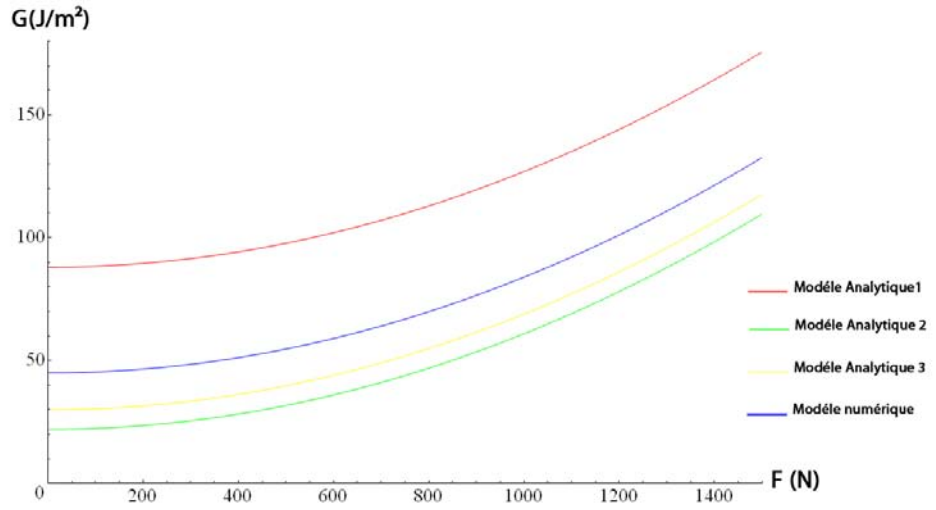


FIG. 5.8: Bilan des différents modèles utilisés pour le calcul de G

5.4 Bilan de la méthode et exploitation des données expérimentales

La figure 5.8 nous permet de dresser le bilan des différents modèles de calcul de G. A partir de ces courbes et des essais expérimentaux présentés au chapitre 4, il est possible d'estimer le taux de restitution d'énergie critique de l'interface du revêtement microcristallin de $10\mu m$ sur un substrat MG18 à 70 $J.m^{-2}$ par lecture directe sur la courbe **??** tirée du modèle numérique. Le modèle analytique permet d'encadrer cette solution de façon rapide. Les résultats sont illustrés sur la figure 5.8.

Les différentes approches utilisées étant radicalement différentes, on retrouve des solutions différentes :

- Dans le premier calcul développé au chapitre 3, on réalise le calcul élastique sur l'hypothèse de la continuité de la déformation à l'interface. Cette hypothèse faite, et compte tenu de la forte différence de propriétés mécaniques des deux matériaux, on obtient une contrainte plus réaliste à l'interface (comparable au modèle numérique 3D). Cependant, le calcul des contraintes dans le substrat est faussé par l'hypothèse de la contrainte homogène dans l'ensemble du substrat.
- Dans la seconde méthode analytique, on utilise un calcul itératif afin de calculer la répartition de la contrainte dans l'épaisseur de l'échantillon. Ce calcul itératif permet de conserver l'équilibre en terme de contraintes et de déformations dans l'ensemble de l'échantillon. Mais la continuité des déformations à l'interface n'est plus assurée, ce qui débouche sur une contrainte à l'interface fortement réduite.
- La méthode de calcul numérique permet de s'affranchir de ces hypothèses, et fournit une solution intermédiaire plus réaliste : dans ce calcul, la continuité des contraintes à l'interface est préservée. Cette méthode permet d'obtenir un résultat intermédiaire entre les 2 approches analytiques. Néanmoins, elle nécessite un travail de préparation (mise en place du maillage) et un temps de calcul important peu compatible avec une utilisation industrielle. De même, la répartition des contraintes à l'interface est

fortement influencée par le maillage comme nous l'avons montré précédemment. Un maillage fin de l'interface doit être réalisé afin d'obtenir des résultats plus précis mais coûteux en terme de temps, de préparation et de savoir faire.
- La combinaison des méthodes analytiques 1 et 2 permet de déboucher sur une troisième méthode de calcul qui approxime de façon correcte les résultats obtenus par la méthode des éléments finis, tout en ne nécessitant que des moyens réduits, totalement compatibles avec une utilisation sur un banc de mesure industriel.

Si l'on s'intéresse aux résultats obtenus, il est possible de faire quelques remarques sur l'adhésion de la couche de diamant sur le carbure de Tungstène. Une grande partie de l'énergie restituée lors de l'écaillage provient de la forte contrainte thermique (45 $J.m^{-2}$ obtenue par le modèle numérique), en comparaison à la part de l'énergie due à la flexion 4 points (25 $J.m^{-2}$). Ceci confirme le fait que la contrainte thermique joue un rôle très important sur la tenue de l'interface et qu'il ne faut pas négliger lors d'une telle analyse.

Il existe une seule publication qui annonce une énergie critique à l'interface carbure-diamant [Kamiya 2000]. Cette publication annonce avoir mesuré expérimentalement une énergie interfaciale critique entre 5 et 15 $J.m^{-2}$ pour un simple cristal de diamant CVD déposé sur une surface de carbure. Dans la configuration testée dans cet article, le cristal de diamant déposé est supposé libre de contrainte thermique du fait de l'absence de couche continue. Il est simplement décollé de la surface par un chargement mécanique appliqué in-situ dans un microscope électronique. Dans ce cadre, on peut comparer la valeur du taux de restitution d'énergie critique obtenue au 25 $J.m^{-2}$ qui définit la résistance mécanique de notre interface contrainte. On peut faire plusieurs remarques sur ces valeurs :

- Ces valeurs, même si elles ne convergent pas, sont du même ordre de grandeur.
- L'interface testée dans nos travaux semble mieux résister à la sollicitation mécanique que celle de la littérature. Cela peut être dû à la contrainte thermique, mais aussi aux traitements physico-chimiques de la surface avant dépôt.
- Si l'état de contrainte du simple cristal de diamant sur la surface est négligé par les auteurs, il doit tout de même exister une contrainte thermique. Négliger cet état de contrainte rend les résultats dépendants de la géométrie du dépôt (principalement à l'épaisseur du film). On peut ainsi supposer qu'un grain de diamant de taille différente à celle présentée par les auteurs [Kamiya 2000] déboucherait sur une valeur de cohésion à l'interface différente.

Tout ceci montre que la mesure faite par la méthode proposée est tout à fait réaliste quand aux résultats obtenus. Il est donc possible grâce à la combinaison d'une modélisation analytique et de l'expérience, de déterminer le taux de restitution d'énergie critique d'une interface carbure-diamant donnée. Ce modèle est simple à utiliser et instantané. Il est tout à fait compatible avec une utilisation industrielle sur une chaîne de production (contrairement à ce qui est proposé par Kamiya et Al [Kamiya 2000]). L'essai expérimental est simple à mettre en place et rapide à réaliser. Contrairement à l'utilisation d'un modèle par éléments finis, certainement plus précis, la modélisation analytique a le mérite d'être utilisable sans outils onéreux (codes de calculs par la méthode des éléments finis) ni longue préparation (maillage de la structure). Bien entendu, ce modèle peut servir à d'autres combinaisons de substrat-revêtement fragiles et ne se limite pas qu'aux films de diamant. C'est un outil d'étude complet des interfaces fragiles.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions

Les revêtements diamants, mais aussi les revêtements durs en générales, sont difficiles à étudier d'un point de vue mécanique à cause de leurs très faibles épaisseurs et de leurs excellentes propriétés mécaniques. Des donnés qualitatives précises manquent cruellement sur le sujet, rendant complexe les recherches sur ce sujet. Nous avons pu constater que l'optimisation des paramètres de prétraitements et de dépôt étaient difficiles à réaliser, bien que les résultats obtenus lors de l'usinage y soient véritablement très sensibles : La question de l'adhésion de la couche diamant est donc de la plus haute importance afin d'obtenir de bons résultats Nous nous sommes concentrés sur la mise en place d'un out sur le terrain. Il est nécessaire de pouvoir réaliser des mesures fiables, afin ensuite de travailler à l'optimisation de la production.

Dans notre étude, nous avons montré qu'il était possible de caractériser entièrement l'adhérence d'un film fin sur un substrat, tout deux considérés comme fragiles, de façon quantitative et systématique grâce à une approche semi-empirique, combinant théorie et essais. Cette approche prend en compte l'ensemble du processus : le procédé de déposition via les contraintes internes, la géométrie du film via son épaisseur, ses propriétés mécaniques. Cette étude nous a permis de développer un outil efficace et exploitable aussi bien en laboratoire que directement au sein d'une unité de production afin d'améliorer sans cesse la qualité des films produits. Cette méthodologie permet également de réaliser des contrôles qualités en fin de production sur des échantillons dédiés qui auront accompagné la production tout au long du processus de dépôt. La méthode mise en place permet de conclure rapidement sur l'adhésion de la couche, et ceci sans procéder à d'importants calculs complémentaires ni simulations numériques coûteuses en temps et en compétences.

L'essai ne demande que peu de préparations, et apporte un résultat qualitatif et quantitatif fiable et immédiat. C'est dans ce sens que ce travail répond à un besoin clairement exprimé, tant de la part du monde scientifique que du monde de l'industrie.

Perspectives

Les bases ont été posées, mais de nombreux aspects restent encore à approfondir. Les deux modèles analytiques utilisés ici, bien qu'encadrant la solution numériques, nécessitent encore une amélioration afin de s'approcher au plus près de la solution numérique. Toutefois, cet aspect calculatoire ne remet pas en cause le principe général de la mé-

thodologie proposée. Nous sommes en mesure de caractériser l'adhérence de revêtements diamant à température ambiante.

Un aspect important concernant la méthodologie d'essais repose sur la température d'essais. L'usinage dégageant une chaleur importante, il serait important de prendre en compte cette température. On peut se demander de quelle manière les résultats peuvent être influencés par ce paramètre à l'interface. Si cela est réalisable par le calcul, il est plus difficile de réaliser les essais aux températures extrêmes rencontrées lors de l'usinage, qui peuvent atteindre les 800°C. Or les données expérimentales sont cruciales au fonctionnement du modèle. La première étape de cette amélioration réside donc dans la conception d'un montage de flexion capable d'être utilisé en température, ce qui n'est aujourd'hui pas le cas, ne serait-ce que par l'utilisation d'un palier polymère. De plus, la prise en compte de l'effet de la température sur l'adhérence passe aussi par une connaissance approfondie de l'évolution des propriétés thermomécaniques des matériaux utilisés avec la température. Ces données matériaux ne sont pas obtenues dans la littérature et nécessitent une étude dédiée.

Dans ce travail, nous nous sommes penchés uniquement sur la méthode de mesure, illustrée par quelques essais pratiques. La suite logique serait d'utiliser le travail présenté afin d'étudier l'influence réelles de chaque paramètre (prétraitement, procédé de dépôt...) sur la résistance de l'interface carbure - diamant CVD.

Une fois l'adhésion caractérisée, ce paramètre doit être à même d'être utilisé afin de simuler le comportement adhésif du revêtement sur son substrat. Il serait alors intéressant d'utiliser ce modèle afin de prédire le comportement du revêtement pendant une opération de coupe. Ce cas plus complexe demande la maîtrise du chargement pendant l'opération d'usinage, ce qui représente la principale difficulté de ce travail. Mais les résultats de ce travail devraient permettre d'optimiser les conditions de coupe afin de se placer à la limite des performances du revêtement diamant. Éviter l'écaillage de la couche en étant capable de prévoir son apparition en fonction des conditions de coupe permettrai de minimiser les coûts sur les études d'usinabilité, en réduisant le nombre d'essais d'usinage préliminaires.

Annexe 1 : Diffraction des rayons X

Nous allons commencer par inroduire quelques notions sur la diffraction des rayons X afin de présenter les techniques utilisées pour réaliser la mesure expérimentale. Dans le cas d'un objet diffusant périodique (cristallin), on observe une diffusion intense dans des directions discrètes. C'est cette forme particulière de diffusion qui est appelée diffraction. Un cristal parfait est constitué par une répétition périodique de matière diffusante suivant un réseau tridimensionnel. On observe des phénomènes de diffraction lorsque la longueur d'onde du rayonnement est comparable aux paramètres du réseau. Dans les cristaux, ces paramètres sont de l'ordre de quelques Angström, ce qui est compatible avec la diffraction des rayons X. Pour qu'il y ait diffraction d'une onde dans une direction donnée, il faut que toutes les mailles du cristal, c'est à dire tous les nœuds du réseau, diffusent un rayonnement en phase dans cette direction. La condition de BRAGG se trouve en considérant une famille de plans réticulaires (hkl), d'équidistance d(hkl). Soit une onde plane incidente de vecteur d'onde. La différence de marche entre deux points diffusants quelconques d'un même plan est nulle. La différence de marche entre deux points diffusants situés dans deux plans successifs vaut (figure 3.18) :

$$\delta = \bar{HO} + \bar{OK} = 2d_{hkl}.sin(\theta) = n.\lambda \tag{5.4.1}$$

Toute opération de mise en forme provoque dans le matériau déformé l'orientation de ses éléments cristallins selon certaines directions préférentielles. On dit alors que le matériau est texturé. L'étude de la texture est intéressante pour au moins deux raisons :

- sa connaissance est souvent nécessaire à la compréhension des mécanismes qui régissent la déformation
- elle conditionne les propriétés physiques du matériau dans son utilisation ultérieure.

Déterminer la texture d'un matériau, c'est rechercher les orientations prédominantes des éléments cristallins qui le compose. Cette texture, décrite par la fonction de distribution des orientations (F.D.O.), exige des données expérimentales couramment représentées graphiquement sous la forme de figures de pôles (F.D.P.).

A l'état solide, le métal (polycristal) est constitué d'un ensemble de grains. Dans l'hypothèse d'une structure homogène, chaque grain est un monocristal composé d'un empilement d'atomes disposés en réseau. Dans un monocristal, on peut isoler une maille élémentaire qui reproduite indéfiniment reconstituera le réseau. Pour désigner les plans et directions dans le cristal, on utilise le système de notation des indices de Miller. Les rangées [100], [010] et [001] de la maille élémentaire définissent un repère lié au cristal, le repère cristallographique R_c. L'orientation cristalline d'un grain dans un matériau sera

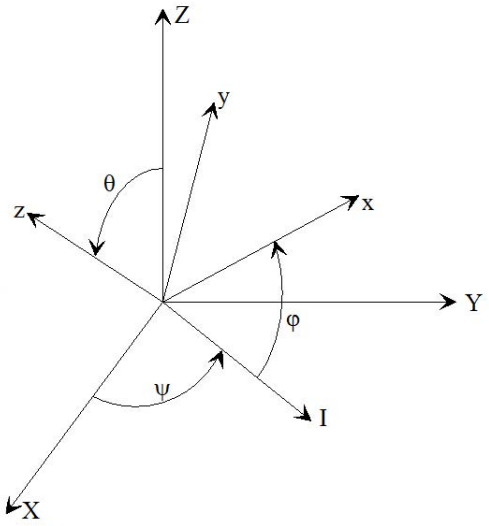


FIG. 5.9: Angles d'Euler

alors définie par la position des plans cristallographiques (hkl) de son réseau cristallin dans un repère lié au matériau lui même : le repère macroscopique R_e. Le repère R_e est choisi de préférence orthonormé direct en tenant compte de la symétrie du procédé d'élaboration. Un grain étant considéré comme un solide rigide immobile, trois paramètres suffisent à définir son orientation par rapport au repère R_e (par exemple les angles d'Euler (ψ,θ,ϕ) figure 5.9).

Dans un polycristal, plusieurs grains peuvent avoir la même orientation ou des orientations voisines. L'orientation préférentielle du polycristal est alors l'orientation g(ψ,θ,ϕ) que l'on retrouve le plus souvent parmi l'ensemble des grains qui le compose. La détermination de ces orientations préférentielles passe par la mesure de figures de pôles expérimentales.

On appelle couramment figures de pôles (F.D.P.) la représentation stéréographique de la densité des normales à une famille donnée de plans réticulaires {hkl} de tous les grains d'un échantillon. Elle est rapportée, lors de la détermination expérimentale, au repère macroscopique R_e de l'échantillon. La projection stéréographique permet de représenter sur un plan des points situés sur un hémisphère. Sa particularité est de conserver les angles après projection. La projection stéréographique de l'ensemble des normales aux plans (hkl) considérés représente la figure de pôles {hkl}. Nous remarquons que la figure de pôles donne la répartition dans l'espace des plans cristallographiques {hkl} mais n'indique pas directement comment sont orientés les cristaux individuels, d'où l'intérêt de la fonction de distribution des orientations. Une orientation cristalline étant parfaitement définie par trois directions non coplanaires, il est nécessaire d'utiliser plusieurs F.D.P. d'un même échantillon pour définir son orientation cristallographique. Cependant, compte tenu de la multiplicité des plans {hkl}, une seule F.D.P. même incomplète peut être suffisante pour déterminer l'orientation d'un matériau. Les figures de pôles {hkl} sont obtenues expérimentalement par diffraction des rayons X ou des neutrons sur les plans réticulaires.

En effet, quand un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ irradie un ensemble de grains, il est diffracté par les familles de plans cristallographiques {hkl} de distance réticulaire d_{hkl} quand la loi de Bragg est satisfaite. Le faisceau diffracté décrit un cône d'angle au

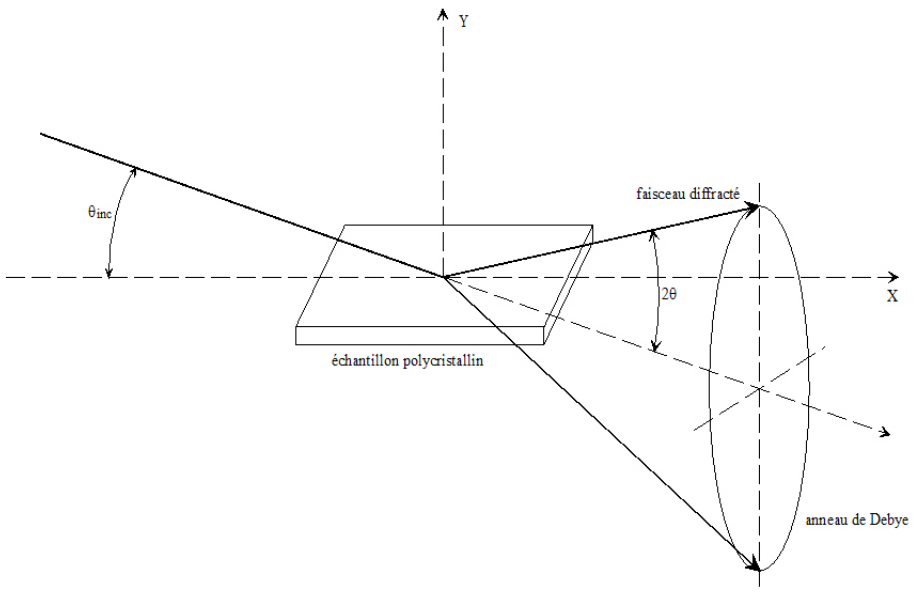


FIG. 5.10: Géométrie de diffraction

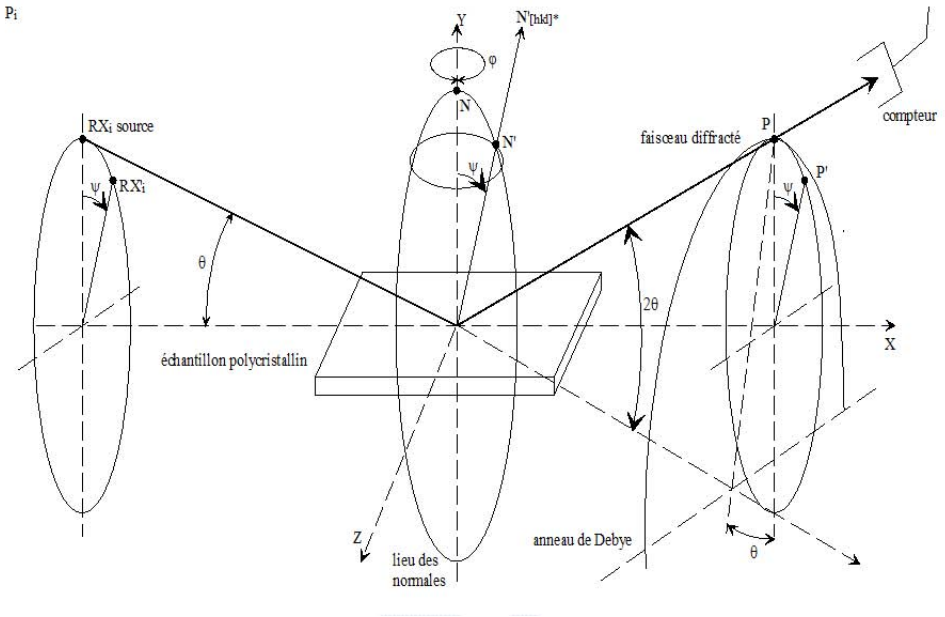


FIG. 5.11: Principe d'obtention d'une figure de pôle

sommet 4 θ appelé cône de Debye (figure 5.10). L'intersection de ce cône avec un plan donne l'anneau de Debye. Quand la répartition des cristallites est isotrope, l'intensité de l'anneau est uniforme. Si la répartition des cristallites est anisotrope, l'intensité varie le long de l'anneau de Debye. En un point P(hkl) (figure 5.11), elle est proportionnelle à la densité des normales aux plans (hkl) diffractant dans la direction de ce point. La normale au plan (hkl) est représentée par le vecteur N[hkl]. bissectrice de l'angle(π-2θ).

Soit Pi le plan d'incidence formé par le faisceau incident (R_{xi}) et le faisceau diffracté (R_{xd}) défini par le compteur (sur la figure R_{xd} =P). O_{xyz} est le repère R_e lié à l'échantillon et O_y est placé perpendiculairement à la surface de l'échantillon. R_e est fixe alors que Pi est

animé de deux rotations :

– la déclinaison ψ autour de O_x,
– la rotation azimutale ϕ autour de O_y.

Pour observer le point P'(hkl) de l'anneau de Debye, le plan Pi est amené en P' par une rotation ϕ . Dans cette position, on observe les plans (hkl) dont les normales sont inclinées d'un angle ψ par rapport à O_y. La rotation ϕ autour de O_y permet d'observer toutes les normales de l'échantillon situées sur un cône d'axe O_y et d'ouverture ψ. Un balayage complet de la F.D.P. est obtenu par les rotations ψ et ϕ (dans notre cas, ψ varie de 0 à 90° et ϕ de 0 à 360°). Dans la pratique, la source de rayons X ou de neutrons et le compteur sont fixes et les rotations orthogonales ψ et ϕ sont appliquées à l'échantillon.

Afin de déterminer les contraintes, la distance interréticulaire d_{hkl} entre deux plans cristallins peut être utilisée comme jauge de déformation. En effet, pour une position angulaire particulière $(\phi - \psi)$ de mesure, on peut déterminer la distance interréticulaire $d_{\phi\psi}$, en utilisant la loi de Bragg :

λ étant la longueur d'onde du faisceau de rayons X, $d_{\phi\psi}$ la distance interréticulaire mesurée et $\theta_{\phi\psi}$ l'angle de diffraction de Bragg dans la direction mesurée .

Bibliographie

[Ahouari 1990] K. Ahaouari, F. Corvasce, P. Lipinski, M. Berveiller - *"détermination des propriétés thermomécaniques des composites à matrice métallique"* - Mémoires et études scientifiques Revue de Métallurgie - 1990

[Ali 2004] N. Ali, G. Cabral, E. Titus, A.A. Ogwu, J.Grachio - *"Characterization of diamond adhesion on micro-grain WC-Co substrates using Brinell indentations and micro-Raman spectroscopy"* - Journal of physic : Condensed matter Vol.16 - p6661-6674 - 2004

[Alaca 2002] B. E. Alaca, M.T.A. Saif, H. Sehitoglu - *"On the interface debond at the edge of a thin film on a thick substrate"* - Acta Materialia Vol.50 - p1197-1209 - 2002

[Agrawal 1989] D. C. Agrawal and R. Raj - *"Measurement of the ultimate Shear strength of a metal-ceramic interface"* - Acta metall. Vol. 37 No 4 - p1265-1279 - 1989

[Amiraghi 1999] S. Amiraghi, H.S. Reehal, E. Plappert, Z.Bajic, R.J.K Wood, D.W. Wheeler - *"Growth and erosive wear performance of diamond coatings on WC substrates"* - Diamond and related materials Vol.8 1999 - p845-849

[Anderson 2004] Joaquim andersson - *"Microengineered diamond surface - Tribology and applications"* - Comprehensive summaries of Uppsala dissertations from the faculty of science and technology 977 - 2004

[Anger 1995] E. Anger, A. Gicquel, Z. Z. Wang, M. F. Ravet - *"Chemical and morphological modifications of silicon wafers"* - Diamond and Related Materials 4 p759-764 - 1995

[Avigal 1999] Y. Avigal, A. Hoffman - *"A new method for nucleation enhancement of diamond"* - Diamond and related materials 8 - p127 131 - 1999

[Associado de Plasma] internet web site of Laboratório Associado de Plasma - http ://www.plasma.inpe.br/

[Baranauskas 2000] V. Baranauskas, A. C. Peterlevitz, H. J. Ceragioli, S. F. Durrant, M. C. Tosin - *"Nucleation enhancement of diamond using natu-*

ral lamellar hematite in the chemical vapor deposition process" - Thin Solid Films 377-378 - p309-314 - 2000

[Barhdadi 2006] E. H. Barhdadi - Thése de doctorat de l'Université Paul Verlaine de Metz - 2006

[Barré 2000] Thierry Barré - *« Modifications des propriétés de surface du carbure de Tungstène fritté cobalt en vue du dépôt de diamant par CVD »* - Thése INPT - 2000

[Barradas 2004] S. Barradas - *"Etude, à l'aide du choc laser, des mécanismes d'adhérence aux interfaces cuivre/aluminium et cuivre / cuivre obtenues par projection thermique"* - Thèse de doctorat de l'Ecole des mines de Paris - 2004

[Bolis 2004] Cyril BOLIS - *"Etude numérique et expérimentale de la séparation pr chocs brefs d'interface de revêtements multicouches. Application au test d'adhérence par chocs laser"* - Thèse de l'ENSMA - 2004

[Bovenkerk 1993] H. P. Bovenkerk, F. P. Bundy, R. M. Chrenko, P. J. Codella, H. M. Strong, R. M. Wentorf Jr - *"Errors in diamond synthesis"* - Nature Vol 365 - 1993

[Borges 1998] C.F.M. Borges, E. Pfender , J. Heberlein, C.V.D.R. Anderson - *"Adhesion improvement of diamond films on molybdenum rod"* - Diamond and Related Materials Vol.7 - p1351-1356 - 1998

[Bundy 1955] F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong and R.H. Wentorf - *"Man-made diamonds"* - Nature Vol. 176. - p51 - 1955

[Carneiro 2006] J.O. Carneiro, J.P. Alpuim, V. Teixeira - *"Experimental bending tests and numerical approach to determine the fracture mechanical properties of thin ceramic coatings deposited by magnetron sputtering"* - Surface & Coatings Technology Vol.200 - p2744-2742 - 2006

[Castro 2006] L. Ricardo Castro, P. Vieville, P. Lipinski - *"Correction of dynamic effects on force measurements made with piezoelectric dynamometers"* - International Journal of Machine Tools & Manufacture Vol. 46 - p1707-1715 - 2006

[Chaboche 1997] J.L. Chaboche, R. Girard, P. Levasseur - "On the interface debounding models" - Internationnal journal of dammage mechanics Vol. 6 - p220-257 (1997)

[Chen 1999] B.F. Chen, J. Hwang, G.P. Yu, J.H. Huang - *"In situ observation of the cracking behaviour of TiN coating"* - Thin Solid Films Vol.352 - p173-178 - 1999

[Chen 2002] M.Chen, X.G. Jian, F.H. Sun, B.Hu, X.S. Liu - *"Development of diamond coated drills and their cutting performance"* - Materials processing technology Vol.129 - p81-85 - 2002

[Chou 2005] Y.R.K. Chou , J. Liu - *"CVD diamond tool performance in metal matrix composite machining"* - Surface & Coatings Technology Vol. 200 (2005) 1872-1878

[Ceratizit 1] Ceratizit - *"Ceratizit documentation on carbide grades"* - documentation Ceratizit

[Ceratizit 2] Ceratizit - "Can tooling" - Documentation Ceratizit

[Collignon] P.Collignon, R. Oriol - *"Les différents dépôts base carbone"* - Documentations Balzers

[Conceicao 2002] C.A. Conceiçao Antonio, J. Paulo Davim - *"Optimal cutting conditions in turning of particulate metal matrix composites based on experiment and a genetic search model"* - Composites : Part A 33 - p213-219 - 2002

[Corvasce 1988] F. Corvasce, P. Lipinski, M. Berveiller - *"Thermomechanical behaviour of metal matrix composites"* - 6em journée Nationales sur les composites - Paris 1988

[Dacic] Borislav Dacic - *"Plasma Jet Technology and CVD Diamond"* - Plasma Jet Technology and CVD Diamond

[Dalmas 2001] D. Dalmas, S. Benmedakhene, C. Richard, A. Laksimi, G. Béranger, T. Grégoire - *"Caractérisation par l'émission acoustique de l'adhérence et de l'endommagement d'un revêtement : cas d'un revêtement WC-Co sur l'acier"* - Chimie / Chemistry Vol.4 - p345-350 - 2001

[Dalmas 2003] D. Dalmas, S. Benmedhakene, H. Kebir, C. Richard, A. Laksimi, J.M. Roleandt - *"Investigation on failure mechanisms in WC-Co coated materials"* - Surface and Coatings Technology 173 -p130-143 - 2001

[Darque 2003] [E. Darque, E. Felder - *"adhésion et adhérence"* - sciences et techniques de l'ingénieur Edition CNRS 2003 - ISBN 2-271-06092-3

[Davim 2000] J. Paulo Davim, A. Monteiro Baptista - *"Relationship between cutting force and PCD cutting tool wear in machining silicon carbide reinforced aluminium"* - Journal of Materials Processing Technology Vol.103 (2000) 417-423

[Davim 2002] J. P. Davim - *"Design of optimisation of cutting parameters for turnong metal matrix composites based on the orthogonal array"* - Journal of Materials Processing Technology Vol. 132 - (2002) 340-344

[Deuerler 1996] F. Deuerler, H. Van den Berg, R. Tabersky, A. Freundlieb, M. Pies, V. Buck - *"Pre-treatment of substrate surface for improvement adhesion of diamond films on hard metal cutting tools"* -Diamond and related materials Vol.5 - p1478-1489 - 1996

[Deuerler 2001] F. Deuerler, Heiko Gruner, Michael Pohl, Ladji Tikana - *"Wear mechanisms of diamond-coated tools"* - Surface and coatings technology Vol.142 - 144 - p674-680 - 2001

[Deuerler 2002] F. Deuerler, O.Lemmer, M.Franck, M.Pohl, C.Heißing - *"Diamond Films for wear protection of hardmetal tools"* - International Journal of refractory Metals & hard materials Vol.20 - No1 - p112-120 - 2002

[Devillez 2004] A. Devillez, S. Lesko, W. Mozer - "*Cutting tool crater wear measurement with white light interferometry*" - Wear Vol. 256 - p56–65 - 2004

[Dischler] Bernhard Dischler, Christophe Wild - *"Low pressure synthetic diamond"* - Material processing - Bernhard Dischler Christophe Wild (Eds) - Springer - ISBN 3-540-63619-6

[Dos Santosa 2004] [P138]Sérgio Ivan dos Santosa, Carlos Alberto Medeiros Casanova Cleiton Rodrigues Teixeira, Naira Maria Balzarettia, João Alziro Herz da Jornadaa - "Evaluation of the Adhesion Strength of Diamond" - Material research Vol. 7, No. 2, 2004

[Dowling 2000] [P82] D.P. Dowling, K. Donnelly, R.V. Flood, M. McConnell, G. Morgan - *"Comparison between acid leaching and siliciding pretreatments"* - Thin Solid Films Vol.377/378 - p239-242 - 2000

[Durante 1997] S.Durante, G.Rutelli, F.Rabezzana - *"Aluminium-based MMC machining with diamond-coated cutting tools"* - Surface and coatings technology Vol. 94 (1997) 632-640

[Eliyahu 1999] A. Eliyahu, J. Buehler, M. Ben-Chorin, H. Cohen, Yehian Prior -*" Nano-particles seeding and its characterization by X-ray"* - Diamond and Related Materials Vol.8 - p146-149 - 1999

[Encarta] Encyclopédie ENCARTA- http ://encarta.msn.com/encyclopedia_761557986_2/Diamond.html#s6

[Faure 1999] C. Faure, W. Hänni, C. Julia Schmutz, M. Gervanoni Diamond - *"Coated tools"* - Diamond and related materials Vol.8 - p830 -833 - 1999

[Ferreira 2001] J.R Ferreira, N.L. Coppini, F. Levy Neto - *"Characteristics of carbon-carbon composite turning"* - Journal of materials processing technology 109 (2001) 65-71

[Girot 2002] F. Girot, d. Géhin - *"Perçage à sec des alliages d'aluminium aéronautique"* - Mécanique et industrie Vol 3 - p301-313 - 2002

[Goudeau 2005] P. Goudeau, L. Vandenbulcke, C. Met, M.I. De Barros, P. AndreAzza, D. Thiaudiere, M. Gailhanou - "*X-ray diffraction analysis of residual stresses in smooth fined-diamond coatings deposited on TA6V alloys*" - Surface & Coatings Technology Vol. 200 p170-173 - 2005

[Gunnars 2000] J. Gunnars, A. Alahelisten - *"Thermal stresses in diamond coatings and their influence on coating wear and failure"* - Surface and coatings technology Vol.80- p302-312 - 1996

[Ghidossi2002] P. Ghidossi, M. El Mansori,F. Pierron - *"The cutting effect of composite coupons on their mechanical strengths"* - Mécanique et industries Vol. 3 - (2002) 361-378

[Hall 1961] H. Tracy Hall - *"Synthesis of diamond"* - Journal of chemical education Vol.38 - Number 10 - 1961

[Hall patent] Tracy Hall - United States Patent Office 2,947,608

[Hall memo] Tracy Hall - *"A Successful diamond synthesis"* - internal Memo Report C-55-3 - Chemistry Research Department - General Electric

[Hary 1999] E. Harry, M. Ignat, A. Rouzaud, P. Juliet - *"Cracking investigation of Wand W(C) films deposited by physical vapor deposition on steel substrates"* - Surface and Coatings Technology Vol.111 - p177-183 - 1999

[Haubner 1996] R.Haubner, B.Lux - *"On the formation of the diamond coatings on Wc/Co hard metal tools"* - Int. J. of Refractory Metals & hard materials Vol.14 - p111-118 - 1996

[Haubner 2002] R.Haubner, A.Köpf, B.Lux - *"Diamond deposition on hardmetal substrates after pre-treatment with boron or sulfur compounds"* - Diamond and related Material Vol.11 - p555-561 - 2002

[Heath 2001] Peter J. Heath - *"devellopments in applications of PCD toolings"* - Journal of materials processing technology Vol.116 - p31-38 - 2001

[Herlinger 2004] James Herlinger - *"sp3s experience using Hot Filament CVD Reactors to grow diamond for an expanding set of application"* - ICNDST 9 - (2004)

[Hiraki 2000] Akio Hiraki - *"Low-temperature (200˚C) growth of diamond on nano-seeded substrates"* - Applied Surface Science Vol.162-163 - p326-331 - 2000

[Inspektor 1997] A.Inspektor, E.J.Oles et C.E Bauer - *"Theory and pratice in Diamond Coated Metal Cutting tools"* - Int. J. of Refractory Metals & hard materials Vol.15 - p49-56 - 1997

[Internet 1] Internet Site Chemical and engineering news http ://pubs.acs.org/cen/coverstory/8205/8205diamonds.html

[Kamo 1990] M. Kamo - *"Synthesis of diamond from gas phase and its properties"* - The Rigaku Journal Vol. 7 / No. 2 / 1990

[Kamiya 2000] S. Kamiya, H. Takahashi, R. Polini, E. Traversa - *"Quantitative determination of the adhesive fracture toughness of CVD diamond to WC/Co cemented carbide"* - Diamond and Related Materials Vol.9 - p191-194 - 2000

[Karve 1998] P. karve, S.R. Sainkar, S.T. Kshirsaga - *"Role of surface features in CVD diamond nucleation on surface pretreated substrates"* - Materials letter Vol.34 - p387-391 - 1998

[Khan 1998] M.A. Khan, M.S. Haque, H.A. Naseem, W.D. Brown, A.P. Malshe - *"Microwave plasma chemical vapor deposition of diamond with low residual stress on large area porous silicon substrates"* - Thin Solid Films Vol.332 - p93-97 - 1998

[Konyashin 1996] [P015]I.Yu.Konyashin, M.B.Guseva - *"Thin films comparable with WC-Co cemented carbides as underlayers for hard and superhard coatings : states of the art"* - Diamond and related materials Vol.5 - p575-579 -1996

[Köpf 2001] A. Köpf, M. Sommer, R.Haubner, B.Lux Diamond - *"deposition on hardmetal substrates after pre-treatment with aluminium or aluminium compound"* - Diamond and related materials Vol.10 2001 - p790 - 796

[Köpf 2002] A. Köpf, R.Haubner, B.Lux - Multilayer coatings containing diamond and other hard materials on hardmetal substrates - International Journal of refractory Metals and hard materials 20 (2002) 107 - 113

[Köpf 2006] Arno Köpf , Stefan Feistritzer, Klaus Udier - *"Diamond coated cutting tools for machining of non-ferrous metals and fibre reinforced polymers"* - International Journal of Refractory Metals & Hard Materials Vol.24 (2006) 354-359

[Kubelka 1994] S.Kubelka, R.haubner, B.Lux, R.Steiner,G.Stingeder, et M.Grasserbauer - *"Influences of WC-Co hard metal substrate pre-treatments with boron and silicon on low pressure diamond deposition"* - Diamond and related materials 3 (1994) 1360-1369

[Lahres 1996] M. Lahres, P.Müller-Hummel, O.Doerfel - *"Applicability of different hard coatings in dry milling aluminium alloys"* - Surface and coatings technology Vol. 91 (1997) - p116-121

[Liu 1995] Huimin Liu, David S. Dandy - *"Studies on nucleation process in diamond CVD : an overview of recentn developpements"*- Diamond and Related Materials 4 (1995) 1173-1188

[Liu 2001] H.W. Liu, C.X. Gao , X. Li, C.X. Wang, Y.H. Han, G.T. Zou - *"Selective deposition of diamond films on insulators by selective seeding with a double-layer mask"* - Diamond and Related Materials Vol.10 - 2001 - p1573 1577

[Liu 2002] S. Liu - D. Yi - Z. Yu - *"Physical properties of diamond coatings on a WC-6%Co substrate"* - Chin. Phy. Lett Vol19 - No 3 (2002) 422

[Lux 1993] B.Lux, R.Haubner - *"Diamond as wear resistant coating"* - Phil. Trans. R . Soc. London A (1993) 342, 297 - 311

[Makita 1996] H. Makita, N. Nishimura, N. Jiang, A.Atta, T. Ito, A. Hiraki - *"Ultra High particle density seeding with nano-crystals diamond particles"* - Thin solid film 281 - 282 (1996) - p279 281

[Malcher 2000] V. Malcher, A. Kromka, J. Janik, V. Dubravcova, P. Vogrincic - *"Raman study of free-standing diamond films and coatings deposited on Tungsten carbide tools prepared by hot-filament CVD method"* - acta physica slovaca vol. 50 No. 6 - 2000 - p673-678

[Mallika 1999] K. Mallika, R. Komanduri - *"Diamond coatings on cemented tungsten carbide tools by low-pressure microwave CVD"* - Wear Vol.224 - 1999 - p245-266

[Malshe 1997] A.P. Malshe, R.A. Beera, A.A. Khanolkar , W.D. Brown, H.A. Naseem - *"Initial results of a novel pre-deposition seeding technique for achieving an ultra-high nucleation density for CVD diamond growth "*- Diamond and Related Materials Vol.6 1997 - p430-434

[Malzbender 2002] J. Malzbender, J.M.J. den Toonder, A.R. Balkenende, G. de With - *"Measuring mechanical properties of coatings : a methodology applied to nano-particle-filled sol-gel coatings on glass"* - Material science and engineering R36 (2002) 47-103

[Marinkovic 1999] S. Marinkovic, S. Stankovic, Z. RakocÏevic - *"Effects of cementedcarbide surface pretreatment in combustion flame chemical vapour deposition of diamond"* - Thin Solid Films 354 - (1999) - p118 128

[Matsumoto 1982] Matsumoto, S., Sato, Y., Tsutisimi, M. & Setaka, N., J. Mater Sci., 17 (1982) 3106-12.

[Matsumoto 1992] S. Matsumoto, I. lIosoya , Y. Manabc and Y. libino - *"Diamond synthesis by thermal-plasma CVD"* - Pure & Appl. Chem., Vol. 64, No. 5, pp. 751-758, 1992

[MAY 2000] Paul W. May - *"Diamond thin films : a 21st-century material"* - Phil. Trans. R. Soc. Lond. A (2000) 358, 473-495

[Miao 2004] J.Miao, J. Song, Y. Xue, Y. Tong, W. Tang, F. Lu - *"Effect of a two step pretreatement method on adhesion of CVD diamond coatings on cemented carbide substrates"* - Surface and coatings technology Vol.187 (2004) P33-36

[Moulin 2005] D. Moulin, O. Raymond, P. Chevrier, P. Lipinski, T. Barre *"CVD Diamond coatings for machining"* - 1st Manufacturing and Engineering society International Conference (MESIC)- Calatayud -2005

[Moulin 2006] D. Moulin, P. Chevrier, P. Lipinski, T. Barre - *"diamond debounding in tool application"* - 16th European congress of Fracture (ECF16) - Alexabdropoulis (Greece) - 2006

[Müller 1995] P.Müller-Hummel, M. Lahres - *"Quantitative measurement of températures on diamond-coated tools during machining"* - Diamond and related materials Vol.4 - p1216-1221 - 1995

[Naseem 1997] H.A. Naseem, M.S. Haque, M.A. Khan, A.P. Malshe, W.D. Brown - *"High pressure high power microwave plasma chemical vapor deposition"* - Thin Solid Films Vol.308-309 1997 - p141-146

[Mendes 1996] R.C.Mendes de Barros, E.J.Corat, N.G. Fereira, T.M. De Souza, V.G.Trava-airoldi, N.F. Leite, K. Iha - *"Dispersion liquid for efficient seeding in CVD diamond nucleation enhancement"* - Diamond and related materials 5 (1996) p1323-1332

[Nesladek 1995] M.Nesladek, K. Vandierendonck, C. Quaeyhaegens, M Kerkhofs, L.M. Stals - *"Adhesion of diamond coatings on cemented carbides"* - Thin solid Films Vol.270 Issues 1-2 - (1995) p184-188

[Nouveau 2005] C. Nouveau, E. Jorand, C. Decès-petit, C. Labidi, M.-A. Djouadi - *"Influence of carbide substrates on tribological properties of chromium and chromium nitride coatings : application to wood machining"* - Wear Vol.258 2005 - p157-165

[Ollendorf 1999] H. Ollendorf, D. Schneider - *"A comparative study of adhesion test methods for hard coatings"* - Surface and Coatings Technology Vol.113 - 1999 - p86-102

[Olson 1999] Donald W. Olson - *"Diamond, industrial"* - Industrial 1999

[Pastor 85] Pastor - *"Propriétés du tungstène et de ses alliages"*- Les techniques de l'ingénieurs - Article M570 - 1985

[Pfaffenberger 2004] R. Pfaffenberger, J. Halwax - *"CVD diamond tools machining aluminium in the new 5-series BMWs"* - Industrial diamond Review (2004) - p21-22

[Pillet 1992] M. Pillet - *"Introduction aux plans d'expériences par la méthode Taguchi"* - Les Editions d'Organisation Université, Paris (1992)

[Polini 1995] R. Polini, M. Tomellini - *"Analysis of size distribution functions of diamond crystallites formed in the early stages of chemical vapour deposition"* - Diamond and Related Materials Vol.4 1995 - p1311-1316

[Polini 2000] R. Polini, P. D'antonio, S.Lo Casto, V.F. Ruisi, E. Traversa - *"Cutting performances and indentation behaviour of diamond films on Co-cemented tungsten carbide"* - Surface coatings technology Vol.123 2000 - p78 - 83

[Polini 2003] Riccardo Polini, Fabrizio Casadei, Pierangelo D'Antonio, Enrico Traversa - *"Dry turning of alumina/aluminium composites with CVD diamond coated Co-Cemented tungsten carbide tools"* - Surface and coatings technology Vol.166 2003 - p127 - 134

[Prengel 1998] H.G. Prengel, W.R.Pfouts, A.T. Santhanam - *"State of the art in hard coatings for carbide cutting tools"* - Surface and coatings technology Vol. 102 p183-190 - 1998

[Puerta 2006] J. Puerta Velasquez - "" - thèse de doctorat de l'université Paul Verlaine - 2006

[Rahman 1999] M. Rahman, S. Ramakrishna, J.R.S. Prakash, D.C.G. Tan - *"Machinability study of carbon fiber reinforced compositeJournal of Materials Processing technology Vol.89-90"* - (1999) - 292 - 297

[Rech 2002] J. Rech - *"Contribution à la compréhension des modes d'action tribologiques et thermiques des revêtements en usinage - Application au cas du taillage des dentures à la fraise mère à grande vitesse*" - Thesis of ENSAM cluny - 2002

[Rech 2004] J.Rech, J.L Battaglia, A.Moisan - *"Thermal influence of cutting tool coatings"* - Journal of materials processing technology Vol.159 issue 1 - 2005 p119-124

[Regel 2001] L.L. Regel, W.R. Wilcox - *"Diamond film deposition by chemical vapor transport"* - Acta Astronautica Vol.48, No. 23 - p129144 - 2001

[Reineck 1996] I. Reineck, M. E. Sjöstrand, J. Karner, M. Pedrazzini - *"Diamond coated cutting tools"* - Int. J. of Refractory Metals & hard materials 14 (1996) 187 - 193 -

[Richard 1996] C.S. Richard, G. B6ranger, j. Lu , J.F. Flavenot, T. Grégoire - *"Four-point bending tests of thermally produced WC-Co coatings"* - Surface and Coatings Technology Vol.78 1996 - p284-294

[Rochat 2003] G. Rochat , Y. Leterrier , P. Fayet , J.-A.E. Manson - *"Mechanical analysis of ultrathin oxide coatings on polymer substrates in a scanning electron microscope"* - Thin Solid Films 437 (2003) 204210

[Saijo 1990] K. Saijo, M. Yagi, K. Shibuki, S. Tahatsu - *"The improvement of the adhesion strength of diamond films*" - Surface and coatings technology Vol.43/44 1990 - p30-40

[Sandvik 1] Sandvick - *"documentation on carbide grade"* - www.sandvick.com

[Sandvik 2] Sandvick - *"Understanding cemented carbide"* - Publication de la compagnie Sandvick

[Sahoo 2002] B Sahoo, A K Chattopadhyay, A B Chattopadhyay - *"Development of diamond coated tool and its performance in machining Al11%Si alloy*" - Bull. Mater. Sci., Vol. 25, No. 6, November 2002, pp. 487-491

[Sahin 2002] Y. Sahin, M. Kok, H. Celik - *"Tool wear and surface roughness of Al2O3 particle-reinforced aluminium alloy composites"* - Journal of Materials Processing Technology Vol. 128 (2002) 280-291

[Schneider 1998] D.Schneider, B.Schultrich, P.Burck, H.-J. Scheibe, G. Jörgensen, M.Lahres - *"Non-destructive characterization of CVD diamond films on cemented carbide cutting tools"* - Diamond and related materials 7 (1998) - 596

[Serebrinski 2005] S. Serebrinsky, M. Ortiz, -*"A hysteretic cohesive-lax model of fatigue-crack nucleation"* - Scripta Materialia Vol. 53 (2005) - p1193-1196

[Shaik 1999] A.A. Shaik, M.A. Khan, H.A. Naseem, W.D. Brown - *"Effect of early methane introduction on the properties of nano-seeded MPCDV diamond films"* -Thin Solid Films 355 - 356 (1999) - p139-145

[Shibuki 1994] K. Shibuki, K. Sasaki, M. Yagi, T. Suzuki et Y. Ikuhara - *"Diamond coating on WC-Co and Wc for cutting tools"* - Surface and coatings technology Vol.68/69 - p369-373 - 1994

[Silva 1999] S. Silva , V.P. Mammana , M.C. Salvadori , O.R. Monteiro , I.G. Brown - *"WC-Co cutting tool inserts with diamond coatings"* - Diamond and Related Materials 8 (1999) 1913-1918

[Sorensen 2003] B. F. Sorensen and T.K. Jacobsen - *"Determination of cohesive laws by the J integral approach"* - Engineering Fracture Mechanics Vol. 70 - p1841-1858 -2003

[Sorensen 2006] B. F. Sorensen and Peter Kirkegaard - *"Determination of mixed mode cohesive laws"* - Engineering Fracture Mechanics Vol. 73 (2006) - p2642-2661

[Stankovic 1999] S. Stankovic, Z. Rakocevic, S. Marinkovic - *"Effects of the pretreatment of a cemented carbide surface on its properties"* - Diamond and Related Materials Vol.8 1999 - p207-210

[Straffelini 2001] G. Straffelini, P. Scardi, A. Molinari, R. Polini - *"Characterization and sliding behavior of HFCVD diamond coatings on WCCo"* - Wear Vol.249 - 2001 - p461-472

[Stokes] Robert J. Stokes, D. Fennell Evans - *"Fundamentals of interfacial engineering"* - EditionWiley -VCH - ISBN 0 - 471- 18647 - 3

[Tönshoff 1999] H.K. Tönshoff, A. Mohfeld, C. Gey, J. Winkler - *"Mechanical pretreatment for improved adhesion of diamond coatings"* - Surface and technology Vol.116-119 - 1999 - p440-446

[Uhlmann2000] E. Uhlmann, U. Lachmund, M. Brücher - *"Wear behaviour of HFCVD-diamond coated carbide and ceramic tools"* - Surface and coatings technology Vol.131- Issues 1-3 - 2000 - p395-399

[Van Den Bosch 2006-2] M.J. Van den Bosch, P.J.G. Schreurs, M.G.D. Geers -*"An improved description of the exponential Xu and needleman cohesive zone law for mixed mode decohesion"* - Engineering Fracture Mechanics 73 (2006) - p1220-1234

[Van Den Bosch 2006-1] M.J. Van den Bosch, P.J.G. Schreurs, M.G.D. Geers-*"An improved cohesive zone model for mixed-mode decohesion"* - European Congress of Fracture 16th (2006), Alexandropoulis, Greece - ISBN1-4020-4971-4

[Vandevelde 1999] T.C.S Vandevelde, K. Vandierendonck, M. Van Stappen, W. Du Mong, P.Perremans - *"Cutting applications of DLC, hard carbon and diamond films"* - Surface & coatings technology Vol. 113 (1999) - p80-85

[Vook 1965] R.W. Vook and F. Witt - *"Thermally induced strains in evaporated films"* - Journal of Applied Physics Vol. 36 No.1 - 2169-2171 - (1965)

[Weihnacht 1996] V. Weihnacht, W.D.Fan, K.Jaganadham, and J. Narayan - *"a new design of tungsten carbide tools with diamond coatings"* - J. Mat res. Vol 11, No 9 Sept 1996

[Xia 2004] Zhenhai Xia, W.A. Curtin, B.W. Sheldon - *"A new method to evaluate the fracture toughness of thin films"* - Acta Materialia 52 - 2004 - p3507-3517

[Xie 2005] Changjin Xie, Wei Tong - *"Cracking and decohesion of a thin Al2O3 film on a ductile Al5%Mg substrate"* - Acta Materialia Vol.53 2005 - p477-485

[Xu 1992] X-P. Xu, A. Needleman - *"Void nucleation by debonding in a crystal matrix"* - Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 1 (1993) - 111-132

[Yoshikawa 1989] M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, M. Ono, K. Matsumura - *"Characterization of cristalline quality diamond films by Raman spectroscopy"* - Applied Physics Letter Vol. 55 -p2608-2610 (1989)

[Yanming 2002] Quan Yanming, Yu Qixun, Xie Lijing - *"Study on the adaptability of thick diamond tool to cutting composites"*- International Journal of machine Tools & manufacture 42 (2002) 501-504

[Zimmer 2005] Jerry Zimmer , K.V. Ravi - *"Aspects of scaling CVD diamond reactors"* - Diamond and Related Materials - Vol. 15 - Issues 2-3 - p229-233 (2006)