

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA
BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار عنابة

Faculté des Sciences
Département de Physique

Année 2007

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT D'ETAT

Option

Physique des matériaux

Par

LAKEL SAID

**L'USURE ABRASIVE DES REVETEMENTS DURS (CrN_x)
CARACTERISATION ET ANALYSE**

Directeur de Thèse : Youcef BERRICHE Professeur C.U de SOUK AHRASS

Devant le jury

Président : Mokhtar GHERS Professeur Université Badji Mokhtar, Annaba

Examineurs : Nahman BOUKHAIT MC Université Mentouri Constantine

Ahmed BELBEH MC Université 8 mai 1945, Guelma

Abdelaziz DRICI MC Université Badji Mokhtar, Annaba

Résumé

Des couches de nitrure de chrome ont été réalisées par pulvérisation magnétron sur des substrats de silicium <100> et d'acier inoxydable (DIN 1.4301). La composition des couches a été déterminée par microanalyse EDS. La structure des films a été déterminée par diffraction de rayons X. L'influence de l'épaisseur des couches, sur les propriétés structurales et mécaniques des couches a été étudiée. Alors que la structure des couches de CrN obtenues sur aciers diffère de la structure des couches obtenues sur silicium. De plus, les couches de Cr₂N présentent l'orientation (111) et sont moins bien cristallisées que les couches de CrN. Leur cristallinité diminue lorsque leur épaisseur augmente. Ces couches présentent de bonnes propriétés physico-chimiques et sont stables thermiquement jusqu'à 1000 K.

L'essai Calowear a été employé pour étudier la résistance à l'usure abrasive d'une série des revêtements minces de CrN_x sur des substrats en acier inoxydable (DIN 1.4301). Le but de ce travail est pour évaluer et comparer la résistance d'abrasion des revêtements durs. Les résultats obtenus montrent une excellente corrélation entre la dureté des revêtements et la résistance à l'usure abrasive. D'ailleurs, l'essai Calowear offre une méthode simple et peu coûteuse pour pré choisir et se ranger des matériaux revêtus pour des situations d'usure abrasives.

Il existe très peu de développements concernant les méthodes d'analyse de données expérimentales de l'essai d'abrasion par Calowear. On discute en critique un grand nombre de ces méthodes et on propose une nouvelle méthode pour représenter les résultats expérimentaux, pour le cas pratiquement important des revêtements durs où $\kappa_c \leq \kappa_s$, qui fournit la plus grande exactitude globale. On plus on développe une nouvelle méthode prédictive qui permet une évolution de prévision des volumes et des profondeurs d'usure quelque soient l'arrangement du revêtement et du substrat.

Abstract:

Layers of chromium nitride were carried out by pulverization magnetron on substrates of silicon < 100 > and stainless steel (DIN 1.4301). The composition of the layers was determined by microanalysis EDS. The structure of films was determined by diffraction of x-rays the influence thickness of the layers, on the properties structural and mechanical of the layers was studied. Whereas the structure of the layers of CrN obtained on steels differs from the structure of the layers obtained on silicon. Moreover, the layers of Cr₂N present the orientation (111) and are less better crystallized than the layers of CrN. Their crystallinity decreases when their thickness increases. These layers present good physicochemical properties and are stable thermally up to 1000 K

The Calowear test was employed to study the wear resistance abrasive of a series of the thin coatings of CrN_x on stainless steel substrates (DIN 1.4301). The goal of this work is to evaluate and compare the resistance of abrasion of the hard coatings. The results obtained show an excellent correlation between the hardness of the coatings and the wear resistance abrasive. Moreover, the Calowear test offers a simple and inexpensive method for pre choosing and lining up materials covered for abrasive situations of wear.

There exists very little of developments concerning the methods of analysis of experimental data of the test of abrasion by Calowear. One let us discuss as a critic a great number of these methods and we propose a new method for represented the experimental results, for the case practically significant of the hard coatings where, which provides greatest total exactitude. One more we develop a new predictive method which allows an evolution of forecast of volumes and depths of wear some are the arrangement of the coating and the substrate.

Remerciements

Le présent travail a été effectué sous la direction de monsieur **Youcef BERRICHE**, Professeur au centre universitaire de SOUK AHRAS. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée et pour l'intérêt qu'il a constamment porté à mes travaux de recherche, ainsi que pour ces conseils et suggestions à travers de fructueuses discussions.

Je tiens à remercier très sincèrement monsieur **Mokhtar GHARS**, Professeur à l'université Badji Mokhtar d'Annaba pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de la commission d'examen de ma présente thèse de Doctorat d'Etat.

Je remercie profondément Monsieur **Nahman BOUKHEIT**, Maître de Conférences à l'Université de Constantine, d'avoir pris la peine d'examiner ma thèse et de m'honorer par sa présence parmi les membres du jury.

Je tiens aussi à remercier Monsieur **Ahmed BELBAH**, Maître de Conférences à l'Université 8 mai 1945, Guelma pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de juger ce travail.

Je remercie Monsieur **Abdelaziz DRICI**, Maître de conférences au Département de Physique de l'Université Badji Mokhtar d'Annaba pour sa participation au jury de ma thèse.

Je remercie pour autant Messieurs, Romain BRENDLEN, Romaric MASSET, Denis BONSEMBIANTE et Denis LAGADRIELLERE, techniciens du CER de l'ENSAM de Cluny, et je remercie Monsieur J.VON Stebut au *Laboratoire de Science et Genie des Surfaces (LSGS), Ecole des Mines, Nancy, France* qui m'a permis d'effectuer des stages de courtes durées au sein de *LSGS et pour leur aide*.

Je tiens enfin à remercier le Professeur Daniel TREHEUX, chef de laboratoire IFOS (Eculy, France) qui m'a permis d'effectuer un stage de courte durée au sein de l'IFOS. Ce laboratoire a fusionné au cours de cette thèse avec le Laboratoire de Tribologie et de Dynamique des Systèmes de l'Ecole Centrale de Lyon dirigé par le professeur Philippe KAPSA.

Je voudrais associer à ces remerciements toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Merci à tous.

Table des matières

<i>Tables des matières</i>	IV
<i>Liste des tableaux</i>	X
<i>Liste des figures</i>	XI
Introduction générale	1

Partie 1 : CARACTÉRISATIONS DES REVETEMENTS DURS (CrN_x)

<i>Chapitre I : Synthèse bibliographique</i>	6
I.1. Histoire de la tribologie.....	7
I.2. Mécanismes d'usure.....	9
I.2.1. Usure abrasive.....	9
I.2.2. Usure adhésive.....	10
I.2.3. Usure corrosive (ou tribochimique).....	10
I.2.4. Usure par fatigue.....	11
I.3. Lois d'usure.....	11
I.4. Propriétés des dépôts à base de nitrures des métaux de transition.....	13
I.4.1. Morphologie.....	13
I.4.2. Dureté.....	14
I.4.3. Adhesion.....	15
I.4.3.1. Réduction des contraintes mécaniques.....	15
I.4.3.2. Contraintes résiduelles.....	17

I.4.3.3. Rugosité du substrat	18
I.4.4. Résistance à l'usure.....	18
I.4.5. Inertie chimique.....	19
I.4.6. Résistance à l'oxydation.....	19
I.4.7. Synthèse.....	20
I.5. Les contraintes internes des revêtements déposés par PVD.....	21
I.5.1. Généralités.....	21
I.5.2. Origine des contraintes internes.....	22
I.6. Défauts des revêtements.....	24
I.7. Conclusion	25
Chapitre II : Méthodes de caractérisation	26
II.1. Procédés d'élaboration.....	26
II.1.1. Substrats	26
II.1.2. La pulvérisation cathodique.....	28
II.1.3. La pulvérisation cathodique type magnétron.....	28
II.2. Techniques de caractérisations.....	30
II.2.1. Profilométrie.....	30
II.2.1.1. Principe.....	30
II.2.1.2. Mesure de l'épaisseur.....	30
II.2.1.3. Détermination des contraintes.....	31
II.2.2. Gravimétrie	33
II.2.3. Tests de dureté.....	35
II.2.4. Test d'adhérence (Scratch-test).....	38

II.2.5. Test d'usure <i>par Calowear</i>	43
II.2.5.1 Présentation du matériel utilisé.....	43
II.2.5.2 Mode opératoire.....	45
II.2.5.2.1 Paramètres des essais.....	45
II.2.5.2.2 Réglage de la vitesse de rotation de l'appareil de test.....	46
II.2.5.2.3 Réglage de la force normale.....	46
II.2.5.2.4 Réglage du temps de l'essai.....	46
II.2.5.2.5 Déroulement des essais.....	46
II.2.5.3. Essais réalisés.....	47
II.2.5.3.1 Mesure de l'épaisseur.....	47
II.2.5.3.2 Evaluation <i>des coefficients d'usure Abrasive</i>	47
II.3. Microscopie.....	50
Chapitre III : Propriétés physico-chimiques des revêtements CrNx	51
III.1. Propriétés structurale.....	51
III.1.1. Morphologie.....	51
III.1.2. Composition chimique des couches.....	54
III.1.3. Structure cristalline.....	55
III.2. Influence de l'épaisseur sur les propriétés structurales des couches.....	60
III.3. Stabilité thermique.....	65
Chapitre IV : Propriétés mécaniques et tribologiques	69
IV.1. Propriétés mécaniques et tribologiques.....	69
IV.1.1. Contraintes et épaisseur.....	69

IV.1.2. Influence de l'épaisseur sur la dureté.....	72
IV.1.3. Contraintes et dureté.....	74
IV.1.4. Influence de l'épaisseur sur l'adhérence.....	75
IV.2. Résultats des tests d'usure.....	79
IV.2.1. Détermination des taux spécifiques d'usure du revêtement et du substrat.....	81
IV.2.2. Influence de la charge normale sur les taux spécifiques d'usure.....	84
IV.2.3. Variation de la résistance d'usure des revêtements de Cr-N en fonction de leur composition chimique.....	85
IV.2.4. Corrélation entre la dureté et la résistance à l'usure.....	86

Partie 2 : Méthodes d'analyse

Chapitre I : Influence des erreurs de mesure sur les taux spécifiques d'usure.....	89
I.1. Formulation de l'équation d'usure pour une surface revêtu.....	89
I.1.1. La base théorique de l'essai d'usure par Calowear.....	90
I.1.2. Calculs des volumes d'usure.....	92
I.2. Choix des mesures.....	97
I.3. Erreurs produites par les expressions approximatives.....	98
I.4. Calcul des erreurs relatives en κ_c et κ_s	98
I.5. Influence des erreurs de mesure sur les taux spécifiques d'usure.....	103
I.6. Détermination d'une limite inférieure du diamètre intérieur de cratère.....	105
I.7. Conclusion.....	106
Chapitre II : Comparaison des méthodes d'analyse des données	107
II.1. <i>Méthodes</i> d'analyse.....	107

II.1.1. Méthodes de Rutherford.....	107
II.1.2. Méthodes de Hedenqvist.....	108
II.1.3. Méthodes d'Allsopp.....	110
II.1.4. <i>Méthode de multiple moindres carrés</i>	111
II.1.5. Méthodes de polynômes.....	111
II.1.6. Méthode de double interception.....	112
II.2. Analyse des données expérimentales.....	113
II.2.1. Application des méthodes d'analyse aux ensembles de données.....	115
II.2.1.1. <i>Méthode 'AB'</i>	117
II.2.1.2. <i>Méthode 'AT'</i>	117
II.2.1.3. <i>Méthode 'Vs'</i>	117
II.2.1.4. <i>Méthode 'Vs-AT'</i>	117
II.2.1.5. <i>Méthode 'Vc'</i>	117
II.2.1.6. <i>Méthode 'Vc-AT'</i>	117
II.2.1.7. <i>Méthode 'Hedenqvist'</i>	117
II.2.1.8. <i>Méthode 'Hedenqvist T'</i>	118
II.2.1.9. <i>Méthode 'MLS'</i>	118
II.2.1.10. <i>Méthode 'Poly A'</i>	118
II.2.1.11. <i>Méthode 'Poly AT'</i>	118
II.2.1.12. <i>Méthode 'AB simplifié'</i>	118
II.2.1.13. <i>Méthode 'Double interception'</i>	118
II.2.2. Comparaison des méthodes d'analyse.....	119
II.2.2.1. Évaluation des taux spécifiques d'usure κ_c et κ_s par différentes méthodes.....	119
II.2.2.2. Discussions.....	122
II.3. Simulation numérique des méthodes d'analyse.....	123

II.3.1. Discussions.....	126
Chapitre III: Méthode prédictif d'usure à micro-échelle des surfaces revêtues	127
III.1. Introduction	127
III.2. Concepts théoriques.....	127
III.3. Méthode de prévision.....	129
III.3.1. <i>Algorithme</i>	130
III.4. Application de la méthode de prévision.....	132
III.4.1. L'effet de l'épaisseur du revêtement sur la profondeur d'usure.....	134
III.4.2. L'effet du taux spécifique du revêtement sur la profondeur d'usure.....	135
III.5. Validation de la méthode de prévision	136
III.6. Conclusions.....	138
 Conclusions générales.....	 140
 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	 144
 ANNEXES.....	 150

Liste des tableaux

Tableau 1-II-1 : Composition chimique (en % massique) de l'acier inoxydable type DIN 1.4301.....	26
Tableau 1.II.2 : Paramètres d'élaboration des dépôts réalisés par pulvérisation cathodique magnétron.....	30
Tableau 1-III-1. Analyses de composition par EDS et WDS.....	55
Tableau 1-III-2. Analyses de composition par EDS des revêtements de CrN et Cr ₂ N réalisés à différentes épaisseurs.....	60
Tableau 1-IV-1. Influence du temps de dépôt sur la dureté des films de CrN et Cr ₂ N sur l'acier DIN 1.4301.....	72
Tableau 1-IV-2. Influence du temps de dépôt sur la dureté des films de CrN et Cr ₂ N sur Si.....	73
Tableau 1-IV-3. Influence du temps de dépôt sur l'adhérence des films de CrN et Cr ₂ N sur DIN 1.4301.....	76
Tableau 1-IV-4. Module d'Young et travail d'adhérence pour CrN et Cr ₂ N sur DIN 1.4301.....	78
Tableau 1-IV-5. Module d'Young pour CrN et Cr ₂ N sur Si.....	79
Tableau 1-IV-6. Taux spécifiques d'usure des revêtements de CrN _x déposé sur l'acier DIN 1.4301.....	84
Tableau 2-I-1. Expressions précises et approximatives des volumes d'usure V_c , V_s et V_t	96
Tableau 2.II.1. Méthodes d'analyse des données.....	116

Liste des figures

Figure 1.I.1 : Schéma de principe de l'usure abrasive [19].....	10
Figure 1-I-2 : <i>Influence de la dureté du substrat (a), de l'épaisseur du revêtement (b) et de la rugosité du substrat (c) sur la capacité d'adhésion d'un revêtement TiN déposé sur un acier lors d'un essai de rayage à charge progressive [55].....</i>	16
Figure 1-I-3 : <i>Cahier des charges d'un système substrat + revêtement pour une application d'usinage [70].....</i>	21
Figure 1-I-4 . Origine des contraintes en compression selon le modèle de Knotek et al [36]...24	
Figure 1.I.5 . Coupe transversale (a) et vue de dessus (b) d'un défaut d'empilement d'un multicouche TiN/C [69].....	25
Figure 1.II.1 . Système diode et système magnétron.....	29
Figure 1-II-2 . Mesure de l'épaisseur au profilomètre.....	30
Figure 1-II-3 . Déformation de l'ensemble film/substrats en fonction du type de contrainte...32	
Figure 1-II-4 . Mesure de contrainte par profilométrie.....	33
Figure 1-II-5 . Microbalance SARTORIUS.....	34
Figure 1-II-6 . A/ Section d'une indentation [35] - B/ Courbe de charge-déplacement correspondante [78].....	36
Figure 1-II-7 . A/ Principe du test à rayure conventionnel à charge croissante[83] ;B/ Courbe d'émission acoustique et de force de frottement, charges critiques et observations microscopiques caractéristiques obtenues après ce test [82].....	40
Figure 1-II-8 . Modes d'endommagement des couches après un scratch-test selon Bull [84].42	
Figure 1-II-9 . Instrument d'essai de micro abrasion ; (A) Vue générale ;(B) Vue de profil (c) Schéma de l'appareil d'abrasion CSM Calowear.....	45
Figure 1-II-10 . Arbre de transmission.....	48
Figure 1-II-11 . Empreinte d'usure ; (A) dans un échantillon et (B) dans un échantillon revêtu.....	49
Figure 1-II-12 . Mode de préparation des échantillons pour observation au MET [87].....	50
Figure 1-III-1 . Observation au MEB de la coupe transverse d'une couche de Cr ₂ N (A) -Image STM (400x400 nm ²) d'une couche de Cr ₂ N de 4 μm (B) - Image optique de la surface d'une couche de CrN (C) - Observation au MEB de la coupe transverse d'une couche de CrN (D).....	52
Figure 1-III-2 . Images SEM de la coupe transverse (A) et de l'observation d'un bord (B) d'une couche de CrN de 4 μm – Image MET en champ sombre de cette couche (C).....	53

Figure 1-III-3. Image au MEB de la coupe transverse d'une couche de Cr ₂ N de 5.5 μm (A) et image d'un bord d'une couche de Cr ₂ N de 4 μm (B).....	54
Figure 1-III-4. Spectres EDS d'une couche de Cr ₂ N (A) et d'une couche de CrN (B).....	54
Figure 1-III-5. Analyse par diffraction des rayons X de couches réalisées à différents pourcentages d'azote dans le plasma en configuration Bragg-Brentano.....	56
Figure 1-III-6. Analyse par diffraction des rayons X de couches réalisées à différents pourcentages d'azote dans le plasma en incidence rasante de 4°.....	58
Figure 1-III-7. Rapport N/Cr en fonction du temps de dépôt sur substrat de DIN 1.4301.....	61
Figure 1-III-8. Rapport N/Cr en fonction du temps de dépôt sur substrat de Si.....	61
Figure 1-III-9. Diffractogrammes de couches de CrN sur acier selon l'épaisseur.....	62
Figure 1-III-10. Diffractogrammes de rayons X de couches de CrN selon l'épaisseur des couches.....	63
Figure 1-III-11. Diffractogramme de rayons X de couches de Cr ₂ N de différentes épaisseurs.....	64
Figure 1-III-12. Evolution du pic (311) d'une couche de CrN avec la température de recuit.....	65
Figure 1-III-13. Evolution des pics de diffraction d'une couche de Cr ₂ N avec la température de recuit.....	66
Figure 1-III-14. Diffractogrammes de CrN et Cr ₂ N après recuit à 1000K.....	66
Figure 1-III-15. Oxydation d'un film de nitrure de chrome (A) – Epaisseur de la couche d'oxydation d'un film de CrN en fonction de la température de recuit (B).....	67
Figure 1-IV-1. Contrainte (A) et densité (B) en fonction de l'épaisseur des couches de CrN et Cr ₂ N).....	70
Figure 1-IV-2. Relation densité/contrainte des couches de CrN et Cr ₂ N.....	71
Figure 1-IV-3. Modèle de croissance des couches selon Hones [96].....	72
Figure 1-IV-4. Influence de l'épaisseur sur la dureté des revêtements de CrN et de Cr ₂ N (A) sur l'acier DIN 1.4301 (B) sur Silicium.....	74
Figure 1-IV-5. Relation entre dureté et contraintes de CrN et Cr ₂ N sur DIN 1.4301.....	75
Figure 1-IV-6. Images au MEB du tracé de scratch-test sur un film de CrN sur l'acier DIN 1.4301 avec écaillage cohésif (A) et adhésif (B-C) de la couche.....	77
Figure 1-IV-7. Images au MEB du tracé de scratch-test sur un film de Cr ₂ N (5.5 μm) sur l'acier DIN 1.4301.....	78

Figure 1-IV-8. Micrographies optiques des traces d'usure observées sur le dépôt CrN _{1,0}	80
Figure 1-IV-9. Les cratères d'usure des essais d'abrasif à micro-échelle. (a) revêtement de CrN, 100 rotations. (b) revêtement de Cr ₂ N, 400 rotations.....	80
Figure 1-IV-11. Relation entre (SN/b^4) et $((\pi.t/4b^2) - (\pi.R.t^2/b^4))$ des données d'usure abrasive obtenues pour les couches de ; (A) CrN _{1,0} , (B) CrN _{0,99} ; (C) CrN _{0,97}	82
Figure 1-IV-12. Relation entre (SN/b^4) et $((\pi.t/4b^2) - (\pi.R.t^2/b^4))$ des données d'usure abrasive obtenues pour la couches de (A) l'acier DIN1.4301 ; (B) CrN _{0,18} ; (C) CrN _{0,48} ; (D) Cr.....	83
Figure 1-IV-13. Taux spécifique d'usure des revêtements de CrN _x déposé sur l'acier DIN 1.4301.....	84
Figure 1-IV-14. La dépendance des taux abrasive d'usure et la force normale appliquée pour la couche de CrN _{1,0} revêtus sur l'acier inoxydable.....	85
Figure 1-IV-15. La dépendance de la résistance à l'usure des revêtements de Cr-N et leurs compositions chimiques.....	86
Figure 1-IV-16. Résistance à l'usure abrasive en fonction de la dureté des revêtements de CrN.....	86
Figure 2-I-1. Le diagramme schématique montrant la géométrie des traces d'usure formées par l'abrasion à micro-échelle et testées avec une sphère du rayon R (A) sur un échantillon et (B) dans un échantillon revêtu.....	89
Figure 2-I-2. L'erreur relative du coefficient d'usure du revêtement et du substrat κ_c et κ_s (A) en fonction de κ_c / κ_s pour $\alpha_0^2/R.t_0 = 16$, $\Delta a/a_0 = 0.01$ et $\Delta t/t_0 = 0.05$ (B) en fonction de $\alpha_0^2/R.t_0$ lorsque $\kappa_c / \kappa_s = 1$, $\Delta a/a_0 = 0.01$ et $\Delta t/t_0 = 0.05$	104
Figure 2-II-1. Les diagrammes schématiques montrant les courbes linéaires ont obtenu (A) par le traçage de SN/V_c en fonction V_s/V_c (la méthode de $V_c - AT$) et (B) par le traçage de V_c/SN en fonction de V_s/SN (la méthode de double interception).....	113
Figure 2-II-2. Exemple des données expérimentales obtenues à partir des tests sur un échantillon revêtu par CrN _{1,0} sous les conditions décrites dans le texte.....	115
Figure 2-II-3. Les valeurs des taux spécifiques d'usure du revêtement κ_c évaluées par différentes méthodes (A) pour le revêtement CrN _{1,0} et (B) pour le revêtement Cr ₂ N.....	120

Figure 2-II-4. Les valeurs des taux spécifiques d'usure du substrat en acier DIN 1.4301 évaluées par différentes méthodes (a) pour le revêtement Cr₂N et (b) pour le revêtement Cr.....120

Figure 2-II-5. Coefficients de corrélation pour des ajustements linéaires pour les échantillons avec (A) le revêtement de Cr₂N, (B) revêtement de CrN_{1,0} et (C) revêtement de chrome.....121

Figure 2-II-6. Simulation des erreurs relatives (A) du taux spécifiques d'usure relatif κ_c/κ_{c0} et (B) du taux spécifiques d'usure relatif κ_s/κ_{s0} évaluent, pour $\kappa_c=1.3 \times 10^{-12}$ et $\kappa_s=1.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{N}^{-1}$ 124

Figure 2-II-7. Simulation des erreurs relatives (A) du taux spécifiques d'usure relatif κ_c/κ_{c0} et (B) du taux spécifiques d'usure relatif κ_s/κ_{s0} évaluent, pour $\kappa_c=2.8 \times 10^{-13}$ et $\kappa_s=1.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{N}^{-1}$ 125

Figure 2-II-8. Simulation des erreurs relatives (A) du taux spécifiques d'usure relatif κ_c/κ_{c0} et (B) du taux spécifiques d'usure relatif κ_s/κ_{s0} évaluent, pour $\kappa_c=6.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{N}^{-1}$ et $\kappa_s=1.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{N}^{-1}$ 125

Figure 2-III -1. Schéma d'une trace typique d'usure résultante d'un essai perforé.....128

Figure 2-III -2 Organigramme de la méthode de prévision.....131

Figure 2-III-3. Exemples des résultats de modèle obtenus pour différentes conditions. Charge normale: 0,35 N. (A) $t = 4 \text{ } \mu\text{m}$, $\kappa_c = 2.8 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ et $\kappa_s = 1.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$. (B) $t = 4 \text{ } \mu\text{m}$, $\kappa_c = 6.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ et $\kappa_s = 1.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$133

Figure 2-III-4. L'effet de l'épaisseur des revêtements sur la profondeur d'usure.....134

Figure 2-III-5. L'effet du taux spécifique du revêtement sur la profondeur d'usure.....135

Figure 2-III-6. Comparaison des résultats expérimentaux avec les valeurs prévues (A) des volumes d'usure, (B) de profondeur d'usure par la méthode développée. $\kappa_s = 1,3 \cdot 10^{-3}$ et $\kappa_c = 2.8 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 / \text{Nm}$137

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les dégradations générées par les processus tribologiques (usures des surfaces) sont un problème majeur pour l'industrie. Elles impliquent souvent la réparation régulière ou le remplacement des systèmes. L'usure est un processus complexe qui suppose une approche multidisciplinaire incluant différentes sciences comme la mécanique, la physique, la chimie.

La sélection des matériaux est en général très difficile en raison de la complexité des phénomènes mis en jeu. Depuis quatre décennies, de nouveaux traitements de surface associés à l'application des couches minces et dures (dépôts physiques par phase vapeur) ont démontré de très bonnes performances vis-à-vis de la résistance à l'usure. Ces revêtements ont permis une augmentation conséquente de la durée de vie de très nombreux composants et en particulier des outils de coupe et d'usinage.

En raison de leurs remarquables propriétés mécaniques et chimiques, les nitrures de métaux de transition (TMN) sont des matériaux largement répandus dans l'industrie des revêtements protecteurs. La modification de surface a été obtenue par les dépôts de revêtements durs (TiN, TiZrN, ZrN, TiAlN, CrN, DLC) réalisés par diverses méthodes PVD et PACVD. Ces travaux [1,2,3,4,5,6,7,8,9] ont montré que le CrN est un bon candidat pour l'employer dans tous les secteurs de la technologie comprenant, par exemple, l'usinage du bois, les moteurs aérospatiaux, des films de peinture sur des voitures, des moteurs à combustion interne et des machines de textile.

L'essai d'usure à micro-échelle par Calowear est maintenant une technique bien établie pour caractériser les matériaux revêtus et non revêtus. L'évolution d'usure est donc influencée par l'effet du revêtement et du substrat. Si le comportement intrinsèque du dépôt doit être déterminé, une méthode appropriée doit être employée pour séparer l'effet du substrat. Les principes de base d'analyser les résultats afin d'obtenir le comportement du revêtement ont été dérivés par Kassman et autres [10] et successivement actualisés [11,12,13]. Le but de toutes les méthodes d'analyse est de pouvoir calculer la résistance intrinsèque d'abrasion des revêtements minces en séparant l'effet de substrat et obtenir le taux spécifique d'usure de dépôt et de substrat. Malgré les différences entre les plusieurs méthodes, en général, toutes sont basées sur le même principe fondamental [10,14]. Quelques méthodes analytiques [15,16,17] évaluent le substrat non-revêtus séparément pour obtenir le taux spécifique d'usure du substrat. Cependant, il n'y a aucune certitude que le comportement du substrat évalué dans un essai séparé est semblable à celui du matériel revêtu examiné.

Les méthodes d'analyse de données utilisées pour calculer les taux spécifique d'usure du revêtement et du substrat simultanément sont employées plus souvent pour des couches plus dur que les substrats.

Cette étude se concentre sur les couches minces de nitrure de chrome, étant donné que CrN est un matériau de revêtement prometteur en environnement corrosif et à haute température [3,8]. Le nitrure de chrome CrN tend même à remplacer TiN dans de nombreuses applications [9] où une bonne stabilité thermique et des épaisseurs de revêtements importantes sont nécessaires.

Le présent travail se divise en deux parties. Notre démarche dans la première partie consiste à étudier le système Cr-N, à obtenir les phases cubique et hexagonale et caractériser ses propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques. Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique des travaux les plus significatifs trouvés dans la

littérature. Le deuxième chapitre détaille les différents moyens de caractérisation employés ainsi que les conditions retenues pour évaluer les propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques des revêtements étudiés.

Le troisième chapitre regroupe les résultats obtenus par les investigations physico-chimiques effectuées. Dans ce chapitre nous aborderons l'obtention des phases cubique et hexagonale du nitrure de chrome et nous étudions l'influence de l'épaisseur et le recuit thermique sur les propriétés physicochimiques des couches. Les résultats des propriétés mécaniques et tribologiques ont été présentés dans le chapitre quatre et l'essai Calowear a été utilisé pour évaluer la résistance à l'usure abrasive d'une série des revêtements minces de CrNx sur des substrats en acier inoxydable DIN 1.4301, et la résistance à l'usure abrasive élevée de ces couches est comparée.

La deuxième partie de la thèse se divise en trois chapitres. Dans le premier chapitre nous déterminons les expressions des volumes d'usure et nous mettons en évidence l'influence des erreurs de mesure sur les taux spécifiques d'usure. Dans le second chapitre nous discutons d'une manière critique des méthodes d'analyse des résultats expérimentaux mesurés par les essais Calowear, et nous proposons une nouvelle méthode pour représenter ces résultats.

Dans le troisième chapitre nous développons une nouvelle méthode prédictive qui permet l'évolution de prévision des volumes et des profondeurs d'usure quelque soit l'arrangement du revêtement et du substrat

Enfin, on terminera cette thèse par une conclusion générale

PARTIE 1
CARACTÉRISATIONS DES
REVETEMENTS DURS (CrNx)

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Les besoins de l'industrie de coupe, demandeuse d'outils dotés d'une excellente résistance à l'usure, ont conduit, depuis plusieurs décennies, au développement des couches minces de nitrures de métaux de transition déposées par procédé physique en phase vapeur (PVD). Compte tenu des conditions extrêmes auxquelles ils sont soumis, ces dépôts doivent présenter plusieurs caractéristiques particulières. Dureté et propriétés tribologiques optimisées sont les premières à considérer, compte tenu de l'application potentielle de ces couches dans le domaine de l'usinage. En outre, ils doivent présenter une bonne tenue à l'oxydation à chaud en raison de l'élévation de température concomitante au frottement. Enfin, ils doivent constituer un moyen efficace de lutter contre la corrosion du substrat, pour limiter par exemple l'agression d'un éventuel lubrifiant ou lors d'un stockage en atmosphère industrielle. Les revêtements monocouches TiN et CrN ont ainsi largement été étudiés au cours de ces dix dernières années et ont trouvé de nombreuses applications industrielles, notamment dans le domaine du fraisage pour leurs propriétés mécaniques exceptionnelles.

Ce chapitre présente l'état de l'art dans le domaine des revêtements PVD à base de nitrures. Les revêtements à base de nitrures de métaux de transition (Ti, Cr, V, Nb...) sont renommés pour augmenter la durée de vie des outils de coupe et ont donc naturellement connu un rapide essor industriel. Leurs propriétés tribologiques ont fait l'objet de nombreuses études. Outre les parties relatives aux différents types des revêtements étudiés, qui seront

déclinés sous leur aspect propriétés tribologiques, résistance à l'usure, un éclairage particulier sera également donné sur les contraintes internes.

I .1. Histoire de la tribologie

Si l'usure est principalement le sujet de cette étude, elle se trouve souvent corrélée à des notions de frottement ou de lubrification. Ce phénomène s'inscrit dans une science plus vaste: la tribologie. La tribologie (du grec « tribos », frottement) fut tout d'abord définie comme « la science des surfaces en contact animées d'un mouvement relatif » (G. Salomon, 1968).

Plus récemment, Godet dira à son sujet : « Si la mécanique est la science du mouvement, la tribologie est la science qui contrôle le mouvement ». On retrouvera la tribologie dans les applications industrielles les plus pointues (adhérence du contact roue / rail [14], impact de tubes dans les centrales nucléaires [15]) comme dans la vie de tous les jours (l'essuie-glace qui laisse une pellicule d'eau non homogène sur le pare-brise d'une voiture, la craie qui crisse sur un tableau, etc.). Ce qui explique combien l'histoire de l'humanité et celle de la tribologie sont liées [16].

La maîtrise du feu (vers 200000 av. JC) a été réalisée par la rotation d'une baguette de bois dure dans un morceau de bois tendre. L'industrie de la pierre polie s'est développée en contrôlant le frottement et l'abrasion.

Les plus anciennes civilisations, de la Mésopotamie jusqu'en Chine, se posaient déjà la question de, par exemple, déplacer des objets lourds d'un point à un autre avec le moins d'efforts possible. On citera à ce propos un fameux bas-relief d'une grotte d'El-Bersheh,

datant de l'Égypte des pharaons (1880 avant J.C.), montrant le rôle clef des tribologues de l'époque qui verse un lubrifiant lors du passage d'un convoi traînant un colosse de pierre.

On doit à Léonard de Vinci (XVe siècle) les premiers travaux sérieux de la tribologie « moderne », et en particulier les premiers efforts pour caractériser le frottement en fonction de la charge appliquée ou de la surface de contact, mais également l'usure suivant la direction de la charge appliquée.

Dans les siècles qui suivirent, la tribologie devient une science dans laquelle les français excellent : on citera les travaux marquants de Amontons, menant à la définition du coefficient de frottement (rapport de la force résistante au mouvement sur la charge appliquée au contact), ainsi que ceux de Bélidor et Coulomb (XVIIIe siècle).

L'histoire de la lubrification (à l'aide d'un film fluide) se sépare de celle du frottement, de l'usure et de la lubrification solide [17], lorsque Reynolds (1882) concentre tout ses efforts (avec succès !) dans l'établissement d'un modèle analytique pour la lubrification, fondé sur les équations de la mécanique des fluides. On trouve donc aujourd'hui des modèles pertinents et éprouvés pour la lubrification [18]-[19].

L'étude du frottement et de l'usure est alors largement laissée aux spécialistes des sciences des matériaux. Ceux-ci développent des îlots de connaissance (en réalisant des essais de frottement et d'usure au besoin, sur des cas particuliers), plutôt qu'une compréhension globale du phénomène d'usure.

Pour le frottement, Bowden et Tabor [20] ont développé cependant une approche originale du glissement entre surfaces rugueuses en prenant en compte les interactions entre rugosités, ainsi que leur comportement élasto-plastique.

On citera également les travaux de plusieurs auteurs [21,22] qui mirent en évidence les instabilités de frottement (stick-slip).

En termes d'usure, les principales avancées concernent l'identification et l'établissement d'une liste de différents phénomènes suivant les conditions d'essais utilisées.

I.2. Mécanismes d'usure

Une liste non exhaustive de mécanismes d'usure peut être dressée. Ces phénomènes, repérés dans des cas différents de contacts, peuvent en théorie s'appliquer tous en même temps, certains étant prépondérants par rapport à d'autres en fonction des conditions imposées.

I.2.1 Usure abrasive

L'usure abrasive est un phénomène mécanique qui représente l'endommagement des surfaces par des aspérités (abrasion à deux corps) ou des particules « dures » (abrasion à trois corps) fig.1.I.1 On différenciera le labourage (déplacement de matière et formation de bourrelets), prédominant pour les matériaux ductiles, de la coupe (enlèvement de matière), particulièrement repérée pour des matériaux fragiles. On lira également [23].

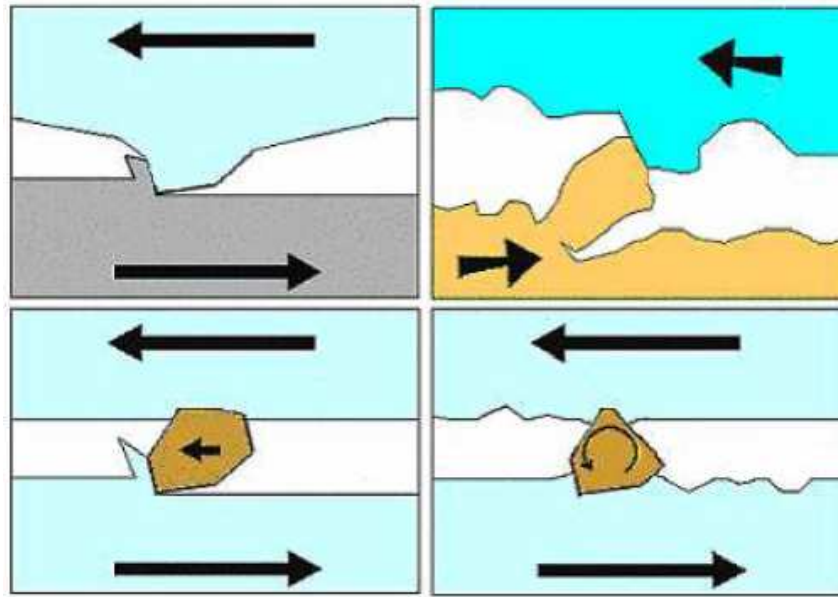


Figure 1. I.1 : Schéma de principe de l'usure abrasive [19]

1.2.2. Usure adhésive

L'usure adhésive fait appel à des notions de physico-chimie. Il y a formation de liaisons (intermoléculaires, interatomiques) à l'interface. On parle d'usure douce lorsqu'on a cisaillement de ces liaisons. L'usure sévère (aussi appelée « grippage ») apparaît lorsqu'il y a arrachement de matière de l'une des surfaces. D'où la formation d'un « film de transfert », collée à la surface antagoniste. On lira [24].

1.2.3. Usure corrosive (ou tribochimique)

L'endommagement est ici dominé par des réactions chimiques, et les produits de corrosion sont enlevés par action mécanique. Il y a formation de films interfaciaux compactés.

1.2.4. Usure par fatigue

Il y a formation de fissures dans les matériaux en présence, sous l'effet de gradients des contraintes cycliques. Les fissures se propagent vers la surface et il y a détachement de « grosses » particules dont la taille peut atteindre le millimètre.

On parlera particulièrement d'égrènement lorsqu'il y a formation des trous correspondants à la microstructure initiale des matériaux. Il y a « déchaussement » au niveau des joints de grains d'un métal par exemple.

On parle de délamination lorsque les déformations plastiques répétées des premiers corps conduisent à des fissures en sous-surface, parallèles à la surface. Il y a propagation des fissures le long du plan de cisaillement maximum. On lira aussi [25] et [26].

Malgré la somme importante de travaux sur l'usure, peu d'entre eux abordent le problème dans sa globalité.

I.3 Lois d'usure

Si l'usure est un phénomène bien identifié, elle n'a en revanche pas d'unité légale puisque ce n'est pas une grandeur physique, mais un phénomène. Elle représente la dégradation d'un contact, entraînant, dans un certain nombre de cas, une perte de fonction.

Une étude, datant du XVIIe siècle, sur l'usure des pièces de monnaies écossaises [16] établit une équivalence directe entre perte de masse et perte de fonction.

Mais à partir de cette date, très peu de réflexions globales ont été menées sur l'usure, jusqu'au milieu du XXe siècle, date à laquelle Archard [27] proposa une loi d'usure (portant son nom).

Plusieurs formes de la loi d'Archard peuvent être évoquées. La première (originale, issue de l'expérimentation), indique que le volume usé V (c'est à dire le volume perdu par un matériau qui glisse sur un autre) est proportionnel au produit de la distance parcourue S et de la force normale F_n appliquée au contact :

$$V = \kappa \cdot F_n \cdot S \quad \text{Equation (1-I-1)}$$

Une seconde forme fait intervenir la nature du matériau le plus mou par l'intermédiaire de sa contrainte d'écoulement σ_y et la surface A du contact :

$$V_u = K_1 \cdot \frac{F_n \cdot A}{\sigma_y} \quad \text{Equation (1-I-2)}$$

Une forme dérivée de la première loi fait intervenir l'énergie dissipée dans le contact par le biais du produit PV (pression x vitesse de glissement), proportionnelle à la vitesse d'usure dh/dt (h étant la profondeur de la piste d'usure).

$$\frac{dh}{dt} = K_2 \cdot P \cdot V \quad \text{Equation (1-I-3)}$$

Où, K_1 et K_2 sont des coefficients d'usure.

Mais cette loi plus générale, essentiellement théorique, s'applique difficilement à la réalité des contacts dans leur diversité. La loi d'Archard sera par la suite adaptée de diverses façons par différents expérimentateurs pour coller aux expériences particulières qui les concernent. Meng et Ludema [28] citent plus d'une centaine de lois d'usure dont une grande partie est adaptée de la loi d'Archard. On peut être frappé par la grande variété de ces lois, mais aussi par le nombre de variables en présence : on en recense près de 600, dont une centaine apparaît comme des paramètres réellement indépendants. Certains même, comme le module d'Young d'un matériau, apparaissent d'une loi à l'autre tantôt au numérateur tantôt au dénominateur.

Après un test d'usure, il est toujours possible de trouver une fonction qui corrèle plusieurs paramètres. Mais les paramètres utilisés sont fonction des moyens d'investigations disponibles et de la culture des chercheurs :

- La définition d'une surface de contact n'a pas de sens tant que l'on ne différencie pas une surface apparente (au sens de Hertz [29]) et une surface réelle (puisque ce sont souvent les débris d'usure qui supportent effectivement la charge),
- L'évaluation du « volume usé » pour caractériser l'usure est entièrement dépendante de la façon dont on nettoie l'empreinte d'usure après un essai, etc.

Ce qui peut expliquer que la tribométrie ait donnée lieu à des corrélations entre paramètres qui ne sont « ni généralisables ni prédictives » [30].

Pour Meng et Ludema, ces lois apparaissent « si confuses que peu de concepteurs peuvent utiliser l'une ou l'autre avec confiance » ([28]). Parmi celles-ci, on distinguera les lois théoriques (dérivées directement de la mécanique des contacts et de la loi d'Archard) et les lois empiriques (comme celle de Barwell [31]) qui sont bien plus précises que les équations théoriques pour un type de test donné, mais qui sont valables seulement pour ce type de test.

I.4 Propriétés des dépôts à base de nitrures de métaux de transition

I.4.1. Morphologie

La plupart des dépôts issus de la voie PVD, notamment TiN, sont connus pour développer une structure colonnaire et pour être très texturé. Autrement dit, pendant leur élaboration, les atomes qui les constituent s'empilent de manière à constituer un réseau cristallin orienté dans une direction donnée de l'espace. La texture <111> des dépôts de TiN est la plus souvent rencontrée [32,38], mais l'orientation dans les directions préférentielles <100> ou <110> sont également rapportées [39,41]. En outre, la texture est fortement

influencée par les conditions de dépôts (procédé d'élaboration, température, pression des gaz, tension de polarisation) [41,44].

La cause d'une orientation privilégiée et du type de texture rencontré est restée inexplicite jusqu'aux travaux de Pelleg et al. [45] qui ont interprété l'orientation cristallographique des revêtements PVD sur la base d'une compétition entre énergie de surface et contraintes résiduelles. En effet, il est bien connu que dans les processus de germination-croissance d'un cristal, quel qu'il soit, l'énergie de surface joue un rôle primordial. Le matériau en formation s'oriente systématiquement pour chercher à minimiser son énergie de surface, donc dans la direction de ses plans cristallins les plus denses. Par ailleurs TiN, comme CrN, sont deux matériaux qui cristallisent dans le système cubique à faces centrées type NaCl. Les plans les plus denses sont donc les plans $\{100\}$ et les deux dépôts devraient donc s'orienter principalement dans la direction $\langle 100 \rangle$. Comment alors expliquer la texture $\langle 111 \rangle$ que développent si souvent les dépôts PVD ?

1.4.2. Dureté

La première raison du développement des dépôts à base de nitrures est le durcissement superficiel engendré par cette couche mince. Les auteurs s'accordent sur des valeurs de dureté de l'ordre de 28 GPa pour TiN [32,34-37,46] tandis que CrN, plus "tendre" a une dureté variant entre 18 et 40 GPa suivant les conditions de dépôts [47-51]. Directement reliée à la morphologie du dépôt, la dureté varie avec les conditions d'élaboration.

1.4.3. Adhésion

L'adhésion est la caractéristique essentielle du système constitué de la couche superficielle et du substrat. En effet, une couche peut disposer des meilleures propriétés, si elle n'adhère pas au substrat elle est sans valeur.

Il se crée en général, lors des procédés de déposition sous vide, une petite couche intermédiaire entre la couche superficielle et le substrat. En CVD, cela se produit grâce à la diffusion des atomes de la couche superficielle dans le substrat ; diffusion activée thermiquement. En PVD, c'est plutôt une couche de pseudo-diffusion qui se forme grâce aux particules énergétiques accélérées qui pulvérisent aussi les atomes du substrat. Ceux-ci, suite aux collisions avec d'autres particules accélérées, sont déposés à nouveau partiellement. C'est ce phénomène qui explique la formation d'une zone mixte d'atomes de substrat et de la couche superficielle.

L'adhésion de la couche superficielle dépend généralement de la compatibilité entre le substrat et la couche, de la dureté du substrat et des contraintes résiduelles existant dans la couche [51,52-53,54].

1.4.3.1. Réduction des contraintes mécaniques

Toutes les mesures qui réduisent, dans cette couche intermédiaire, les tensions causées par des sollicitations externes, sont favorables. C'est pour cette raison qu'il est intéressant d'obtenir la plus grande dureté possible au niveau du substrat [55]. La couche superficielle doit pouvoir disposer d'un soutien pour qu'en cas de sollicitations externes, le substrat et par voie de conséquence, la couche superficielle soit le siège de déformations minimales. Sinon, des tensions trop élevées peuvent être atteintes dans la couche superficielle et dans la zone intermédiaire. Ceci explique l'effet défavorable du phénomène de diffusion ayant lieu lors d'un traitement CVD. Cette nouvelle zone de surface, plus douce, procure alors un soutien

insuffisant à la couche superficielle. Il est possible de compenser ce phénomène en prévoyant une cémentation du substrat.

Il est aussi souhaitable d'avoir la couche superficielle et le substrat avec un module d'élasticité comparable. En effet, lors d'une déformation du substrat imposée par des sollicitations externes, la couche superficielle est obligée de se déformer. Si le module d'élasticité de la couche superficielle diffère fortement de celui du substrat, une discontinuité de contraintes dans la zone intermédiaire apparaît, ce qui peut provoquer la rupture de l'ensemble.

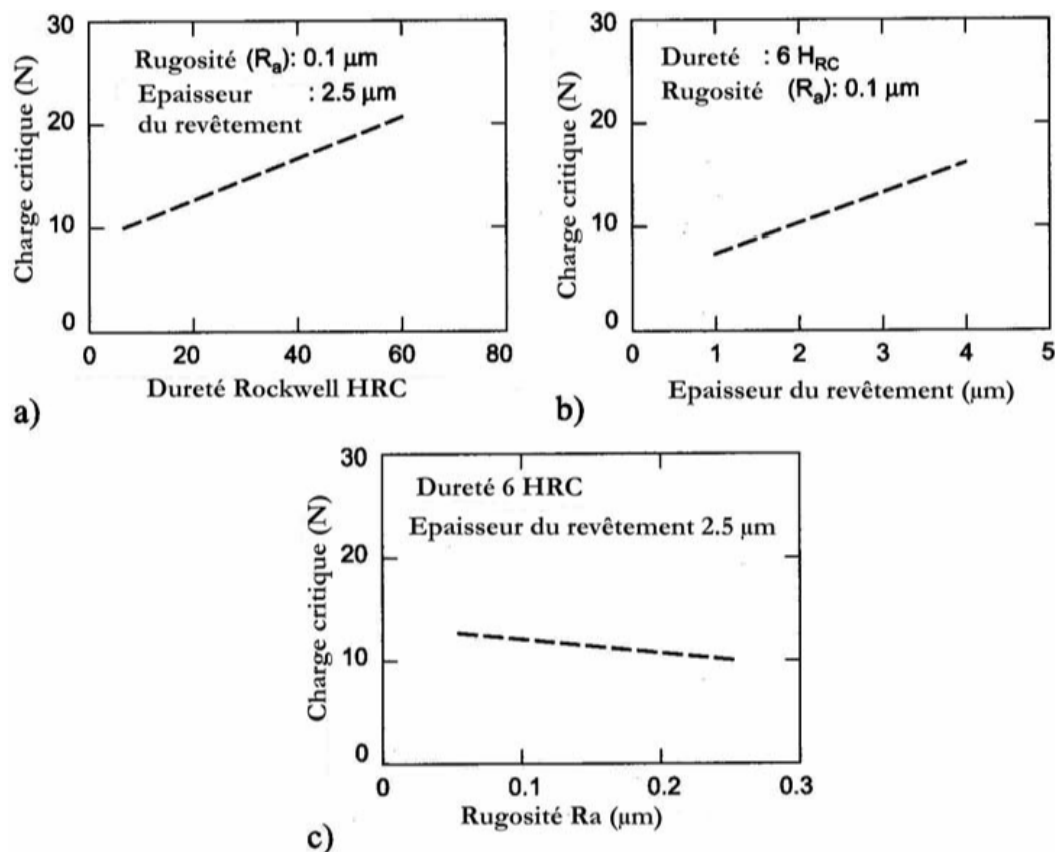


Fig. 1-I-2 : Influence de la dureté du substrat (a), de l'épaisseur du revêtement (b) et de la rugosité du substrat (c) sur la capacité d'adhésion d'un revêtement TiN déposé sur un acier lors d'un essai de rayage à charge progressive [55].

1.4.3.2. Contraintes résiduelles

Il est indispensable, pour obtenir une bonne adhésion, que la couche superficielle et le substrat aient des coefficients de dilatation thermique comparables. En effet, la phase de refroidissement qui suit la phase de déposition peut provoquer des tensions thermiques résiduelles dans la couche si les coefficients de dilatation sont trop différents.

Par analogie avec la compatibilité cristallographique, ces tensions ne peuvent pas être trop élevées si l'on veut garantir une adhésion satisfaisante. Cette caractéristique entraîne l'apparition de contraintes résiduelles de compression dans la couche. De façon générale, la valeur des contraintes résiduelles dans une couche superficielle est inversement proportionnelle à la qualité d'adhésion du revêtement. Afin d'obtenir une meilleure adhésion, il est donc nécessaire d'obtenir des contraintes résiduelles de compression aussi bien au niveau de la surface du substrat qu'au niveau du revêtement [56]. L'adhésion sera aussi d'autant meilleure que l'épaisseur du revêtement est faible.

Schaf.[57] a montré que des films de (Ti,Al)N avec un champ de contraintes résiduelles en compression pouvaient avoir une adhésion jusqu'à trois fois supérieures à des films en traction. Par contre, plus ce type de films est soumis à une atmosphère oxydante (hautes températures) plus les contraintes résiduelles chutent, ce qui rend le film moins adhérent.

Les contraintes interfaciales sont influencées par l'épaisseur, la rugosité, les porosités, les arêtes [55]. Plus un revêtement est épais, moins il résiste en fatigue. L'épaisseur des revêtements sera donc un paramètre important pour les applications en usinage à coupe discontinue (fraisage, taillage, etc.).

I.4.3.3. Rugosité du substrat

Des rugosités importantes (du même ordre de grandeur que l'épaisseur du revêtement) sont dommageables pour l'adhésion des couches superficielles. En effet, les courbures multiples que doit épouser la couche superficielle sont une source de contraintes résiduelles importantes au sein de la couche, ainsi qu'à l'interface lors des sollicitations [58], [59] et [55]. La fig.1-I-2c présente un exemple d'influence de la rugosité du substrat sur l'adhésion des couches déposées.

I.4.4. Résistance à l'usure

Suivant le type d'usure étudié, différents protocoles sont évoqués pour caractériser la résistance des revêtements. Le test "*Calowear*" consiste à faire tourner, sous une charge connue, une bille (généralement en alumine) en contact avec la surface revêtue. Enfin, il est commun de rencontrer l'essai de "*scratch test*" qui consiste à rayer la pièce à l'aide d'une pointe diamant sous une charge croissante et à déterminer les charges nécessaires pour lesquelles apparaissent les premières fissures puis l'écaillage du revêtement. Dans tous les cas, l'usure est quantifiée par la quantité de matière usée rapportée à la charge appliquée et à la distance parcourue ($\text{mm}^3/\text{N.m}$) : *c'est le taux d'usure*. Ces tests caractérisent donc la durée de vie des matériaux. Ils permettent également, par l'étude de l'empreinte laissée dans l'échantillon, de déterminer le mécanisme d'usure.

Les résultats obtenus par le premier test montrent que TiN permet d'améliorer la tenue à l'abrasion d'une pièce revêtue d'un facteur trois à quatre par rapport au substrat seul [32].

Cependant, la présence de contraintes compressives au voisinage de l'interface substrat/revêtement conduit souvent à une mauvaise adhérence du dépôt [32,35,36,40], qui peut être significativement accrue en intercalant une couche de titane métallique entre le

substrat et TiN [35]. En outre, cette sous-couche métallique permet d'améliorer la tenue à la corrosion [42,43].

Plus récemment [8,13,50,71,72,73], dans le cas d'essai d'usure par Calowear suivi l'évolution du volume de matériau usé avec les paramètres géométriques de la trace d'usure pour quantifier la résistance à l'usure des dépôts. Ils ont ainsi pu constater que cette méthode est maintenant une technique bien établie pour caractériser les matériaux revêtus et non revêtus, c'est cette nouvelle interprétation des résultats d'usure qui sera retenue pour nos essais.

1.4.5. Inertie chimique

Afin de limiter la tendance à la soudure pièce contre pièce, il faut que le matériau employé comme couche superficielle soit chimiquement inerte ou stable. Cela veut dire en d'autres termes que la tendance des atomes de la couche superficielle de l'outil à former des liaisons chimiques avec des atomes de la matière usinée ou de l'environnement extérieur, doit être aussi faible que possible.

En ce qui concerne les matériaux céramiques, les atomes qui pourraient conduire à de telles liaisons sont en général déjà fortement liés à d'autres atomes de la couche superficielle ; ce sont donc des matériaux aptes à éviter les phénomènes d'adhésion : Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , Cr_2O_3 . Ce sont en premier lieu les oxydes, les borures et les nitrures.

1.4.6. Résistance à l'oxydation

A haute température, les matériaux des couches superficielles peuvent s'oxyder (par exemple $\text{TiN} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{TiO}_2 + \frac{1}{2} \text{N}_2$). La résistance à l'oxydation dépend entre autre de la valeur de

l'énergie de formation de l'oxyde par rapport à celle de la liaison de départ. Dans cet exemple, TiO_2 est plus stable que TiN [42,43]

Certains chercheurs pensent qu'il est plus important de s'attacher à limiter la diffusion de l'oxygène dans les couches superficielles, car cet élément influence fortement la cinétique de l'oxydation [43].

1.4.7. SYNTHÈSE

En se basant sur les propriétés précitées, un portrait d'une couche idéale peut être proposé :

- ◆ Celle-ci devrait disposer d'une bonne affinité chimique vis-à-vis du substrat (acier rapide, acier inoxydable, Silicium, etc.), ainsi qu'un module d'Young, un coefficient de dilatation et un réseau cristallin comparable (en forme et en dimension) ;
- ◆ La couche idéale doit également avoir une grande dureté, une grande énergie de formation (propriété importante pour l'inertie chimique, la tenue à la corrosion et le coefficient de d'usure), une bonne résistance à l'oxydation et une faible dissolution à haute température ;
- ◆ La structure du revêtement doit être assez dense (pour la dureté, la résistance à la diffusion, la résistance à la corrosion et la résistance à l'oxydation), contenir de nombreux défauts et présenter une bonne cohésion des joints de grains (pour la dureté) ;
- ◆ Les revêtements doivent posséder des contraintes résiduelles voisines de celles du substrat afin d'améliorer l'adhésion. Le système doit globalement être en compression pour améliorer la dureté et la tenue en fatigue ;
- ◆ La topographie des couches superficielles doit être la plus basse possible pour limiter le

frottement et les concentrations de contraintes sur les aspérités ;

- ◆ La texture des couches doit être parallèle à la surface du substrat afin d'avoir des films plus denses.

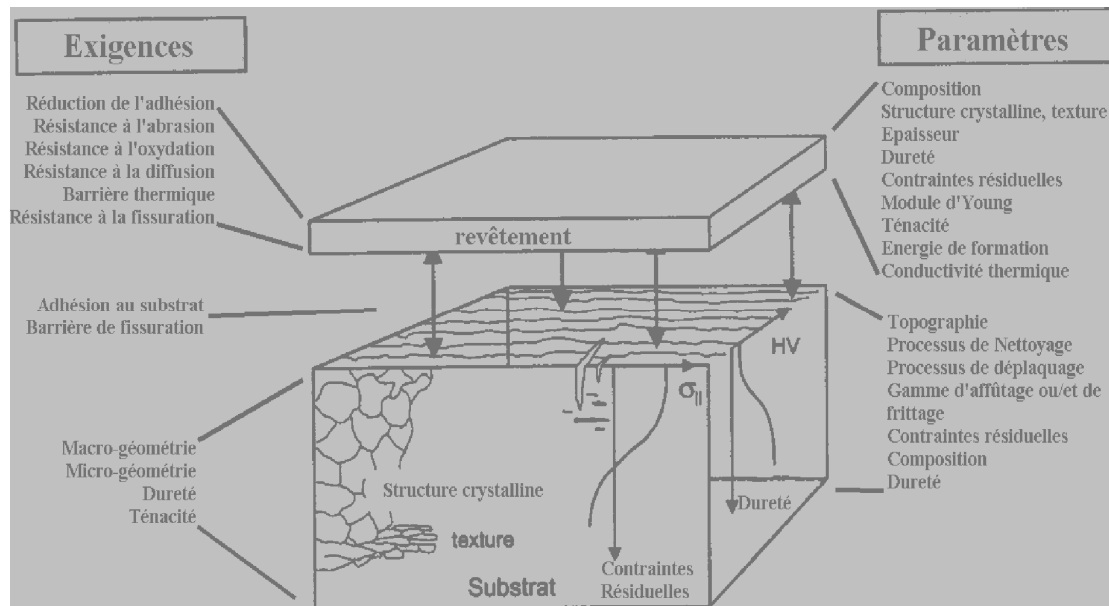


Fig. 1-I-3: Cahier des charges d'un système substrat + revêtement pour une application d'usinage [70].

I.5. Les contraintes internes des revêtements déposés par PVD

I.5.1. Généralités

L'étude des contraintes internes des revêtements PVD au niveau de l'interface substrat/revêtement est importante puisque les sollicitations imposées aux premières couches d'atomes du revêtement pendant l'élaboration affectent grandement la croissance des couches suivantes.

Les contraintes internes des revêtements PVD sont généralement des efforts en compression qui peuvent atteindre plusieurs GPa. Des contraintes en tension sont possibles mais beaucoup plus rares et d'une moindre amplitude [36,60,61].

La contrainte totale se décompose donc en plusieurs termes [36,60,62,63].

$$\sigma_{\text{int}} = \sigma_g + \sigma_t \quad \text{Equation (1-I-4)}$$

Une contrainte σ_t due à la différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et le revêtement et une contrainte σ_g liée au processus de croissance dont la valeur est fortement dépendante du type de technologie PVD utilisée et des paramètres de dépôt [69]. La contrainte thermique σ_t s'exprime principalement au voisinage de l'interface substrat / revêtement puis se relaxe progressivement au sein du dépôt.

Oettel et Wiedermann [61] proposent un terme supplémentaire σ_{ep} rendant compte des différences structurales entre le revêtement et le substrat, mais minimisent son importance par rapport aux deux autres.

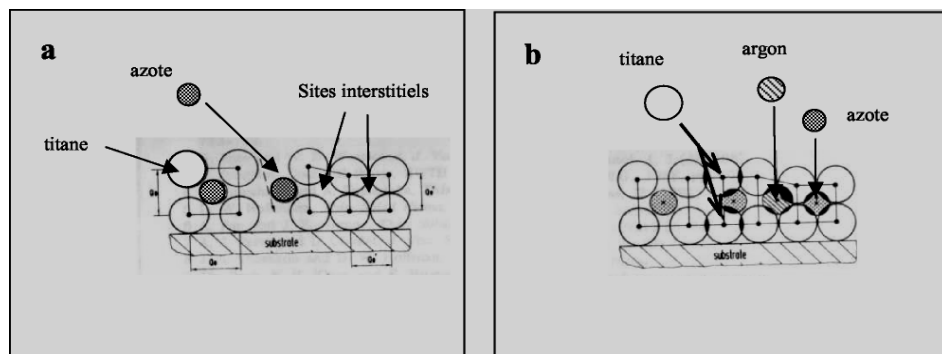
La contrainte interne globale est directement liée à la phase d'élaboration. Globalement, les contraintes seront d'autant plus importantes que l'énergie des particules incidentes sera grande. Cette dernière condition sera remplie pour [60,63]:

- une température du substrat faible,
- une grande polarisation du substrat,
- une faible pression totale dans l'enceinte,
- une forte pression partielle des gaz réactifs,
- une épaisseur de dépôt mince.

I.5.2. Origine des contraintes internes

Les équipes de Knotek [36] et Goldfarb [64] ont été très actives dans la détermination de l'origine de contraintes internes, basée sur des défauts de l'empilement cristallographique. Le modèle de Knotek et al, se divise en trois phases :

- Phase I : Agglomération des constituants du revêtement à la surface du substrat selon une *croissance classique* (figure 1-I-4.a).
- Phase II : sous l'effet, par exemple, du champ électrique créé entre la cible et le substrat (cas de l'évaporation à arc), les atomes sont dotés d'une énergie cinétique telle qu'elles peuvent venir occuper des sites trop petits pour eux (Ti). Les atomes des gaz réactifs (N, O ou éventuellement Ar) peuvent quant à eux s'implanter en site interstitiel (figure 1-I-4.b). Dans le cas d'un dépôt de TiN, ces derniers atomes viennent s'implanter dans les sites octaédriques du réseau cubique à faces centrées [65], causant une perturbation de la croissance par implantation d'atomes.
- Phase III : Cette structure primaire (phase II) très dense ralentit la croissance latérale du film mais favorise la croissance normale. La réorganisation des atomes pour occuper au mieux l'espace disponible conduit à la formation de contraintes en compression dans le film, parallèlement au substrat (figure 1-I-4.c).



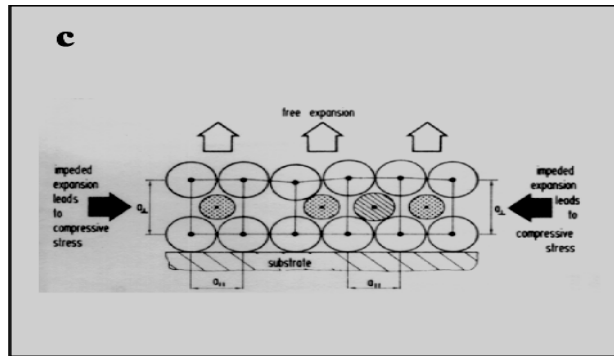


Fig.1-I-4. Origine des contraintes en compression selon le modèle de Knotek et al [36].

Le modèle de Goldfarb et al, s'appuie sur le même concept d'encombrement entre les divers éléments, mais les atomes étrangers (N, O, Ar) occupent dans ce cas les sites tétraédriques. Pour TiN, la probabilité de présence de ces atomes est donc plus importante dans la direction $\langle 111 \rangle$ pour laquelle ces sites sont plus nombreux [64,65] et le revêtement adopte ainsi préférentiellement cette orientation pour sa croissance.

I.6. Défauts des revêtements

I.6.1. Défauts des revêtements déposés par PVD [34,66,67,65-68]

Un défaut majeur des procédés à arc réside dans l'éjection, à l'état liquide, de fragments de cible pouvant atteindre $2 \mu\text{m}$, imparfaitement incorporés dans le revêtement. De plus, dans le cas des dépôts multicouches et quel que soit le procédé d'élaboration, des dommages causés par une mauvaise préparation du substrat (défaut de polissage) peuvent conduire à un défaut d'empilement des couches. La figure 1-I-5 représente ce type de défaut dans le cas d'un multicouche TiN/C. La figure 1-I-5b montre que cette faute d'empilement peut s'accompagner de la formation d'un pore débouchant. Cette observation rejoint les résultats

de McIntyre et al. [34] qui ont montré que la porosité du revêtement augmente avec la rugosité initiale du substrat.

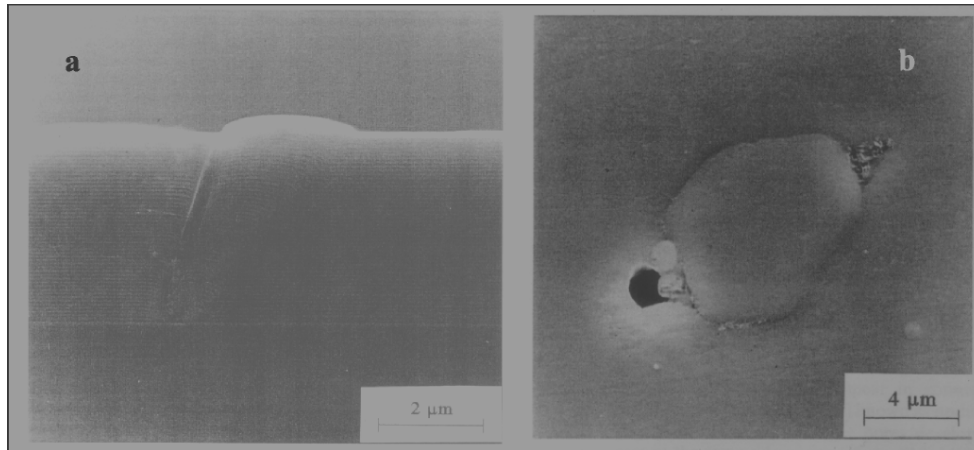


Fig 1.1.5. Coupe transversale (a) et vue de dessus (b) d'un défaut d'empilement d'un multicouche TiN/C [69].

1.7. Conclusion

Le nombre conséquent des travaux publiés montre tout l'intérêt de l'emploi de revêtements des nitrures de métaux de transition (TMN) en raison de leurs remarquables propriétés chimiques et tribologiques, en termes de dureté et de résistance à l'usure et à la corrosion.

Certains soulignent l'influence de la texture des dépôts et montrent que pour obtenir un durcissement maximal, une orientation préférentielle des couches dans la direction $\langle 100 \rangle$ est à privilégier. Il semble par ailleurs que la texture soit la conséquence de la présence de contraintes résiduelles intenses au sein des dépôts.

Chapitre II

Méthodes de caractérisation

Les revêtements étudiés sont préparés par une société spécialiste des revêtements et traitements de surface : HEF R&D qui utilise la technique de pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives. Ce chapitre présente tout d'abord le procédé d'élaboration par pulvérisation cathodique magnétron puis l'ensemble des techniques de caractérisation que nous avons été amenés à mettre en œuvre dans le cadre de ce travail de thèse (essais mécaniques et tribologiques, microscopie).

II.1. Procédés d'élaboration

II.1.1. Substrats :

Les revêtements que nous avons utilisés sont déposés sur deux différents substrats :

- des substrats de silicium, d'orientation <100>, d'épaisseur 200 μm et de surface 1 cm^2
- des substrats d'acier inoxydable de type DIN 1.4301 de dimensions $\varnothing 25 \times 4 \text{ mm}$ et $20 \times 20 \times 1 \text{ mm}$ et dont la composition est mentionnée tableau 1-II-1.

Elements	Fe	Cr	C	Si	Ni	Mn	P
Pourcentage massique (%)	Reste	17-19.5	Max 0.07	≤ 1	8-10.5	≤ 2.0	$\leq 0,015$

Tableau 1-II-1 : Composition chimique (en % massique) de l'acier inoxydable type DIN 1.4301

Les échantillons de silicium subissent un nettoyage organique suivi d'un nettoyage chimique [74] :

- Nettoyage organique :
 - trichloréthylène (à 99,5 %) froid sous flux d'ultrasons pendant 5 mn -acétone (à 99,5%) sous flux d'ultrasons pendant 5 mn
 - éthanol industriel à 95% sous flux d'ultrasons pendant 5 mn – rinçage

à l'eau désionisée.

Ce procédé permet d'enlever les contaminants organiques tels que les résines, les graisses, les hydrocarbures

- Nettoyage chimique :
 - H_2SO_4 (à 95%) + H_2O_2 (en solution aqueuse à 30% pour 110 vol.) à 80° C pendant 10 mn
 - HF (à 40-50%) dans un bécher en téflon pendant 1 mn.

Ces deux premières étapes permettent l'élimination des contaminants non organiques (métaux et oxydes) au moyen d'une première attaque oxydante et d'un bain réducteur enlevant la couche supérieure d'oxyde.

- (HCl (à 35-36%) + H_2O) à 60° C + H_2O_2 (4/1/1) pendant 10 mn

Cette dernière étape reconstitue un film d'oxyde natif d'environ 2 monocouches d'épaisseur servant à protéger la surface contre toute recontamination intempestive.

Entre chaque traitement chimique, les substrats sont rincés dans l'eau désionisée et l'exposition à l'air est minimisée. Ils sont finalement conservés dans de l'éthanol dénaturé (à 94-95% vol.) jusqu'à leur utilisation.

Les échantillons en acier inoxydable ne subissent que le nettoyage organique et sont séchés sous un flux d'azote avant d'être mis sous vide dans la chambre de pulvérisation.

II.1.2. La pulvérisation cathodique

Ce type de traitement consiste à pulvériser un matériau cible (Cr) polarisé cathodiquement vers un substrat polarisé anodiquement et placé dans son voisinage immédiat. Les atomes de la cible sont éjectés au moyen d'un gaz inerte ionisé. Sous une pression dans l'enceinte comprise entre 1 et 100 Pa, le champ électrique créé entre les deux électrodes conduit à l'ionisation du gaz introduit (Argon, le plus souvent). Les électrons présents dans le plasma sont attirés par la cible et les atomes pulvérisés par cet effet balistique vont se déposer sur le substrat. Les vitesses de dépôt sont faibles et varient entre 0,005 et 0,1 $\mu\text{m}/\text{min}$. Les particules pulvérisées sont majoritairement neutres.

II.1.3. La pulvérisation cathodique type magnétron

Ce type de procédé constitue une évolution de la pulvérisation cathodique classique, pour laquelle le dépôt résulte de l'agrégation des particules métalliques pulvérisées par un bombardement de particules Ar^+ présentes au sein du plasma. Dans le cas de l'utilisation d'une cathode magnétron, un champ magnétique orienté perpendiculairement au champ électrique est créé par des aimants placés aux alentours du métal. Il permet ainsi de confiner les électrons autour de la cathode et d'accroître le taux d'ionisation du gaz. Un schéma du dispositif est présenté à la figure 1.II.1.

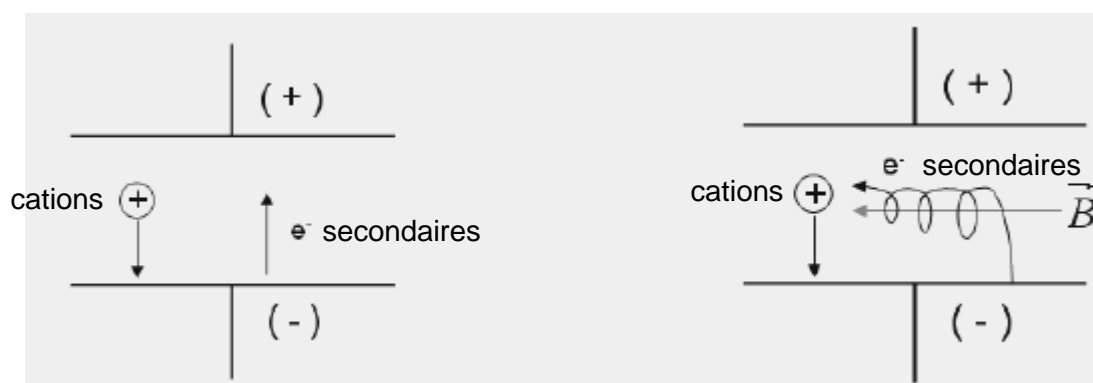


Figure 1.II.1. Système diode et système magnétron

Ce dispositif permet d'accroître de manière significative le rendement de dépôt comparativement à une pulvérisation cathodique conventionnelle. Il permet également de provoquer l'ionisation du gaz à une pression plus basse ce qui améliore la pureté des revêtements. Les vitesses de dépôt sont considérablement accrues et peuvent atteindre plusieurs $\mu\text{m}/\text{min}$.

Le tableau 1.II.2 indique les conditions d'élaboration de nos dépôts. Les échantillons subissent préalablement un décapage ionique de 12 minutes à $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pendant cette phase de préparation de la surface, les pièces sont polarisées à -200 V , la puissance cathodique est de 650 W et la pression de travail de 0.4 Pa .

NUANCES	Pourcentage d'azote dans le plasma (%)	Quantité d'azote (sccm)	Quantité d'argon (sccm)
F 0	0	0	13
F 1	5	3	10
F 2	9	3,5	9,5
F 3	10	4	9
F 4	15	4,5	8,5
F 5	18,5	5	8
F 6	20	5,5	7,5
F 7	50	8	5
F 8	100	13	0

Tableau 1.II.2 : Paramètres d'élaboration des dépôts réalisés par pulvérisation cathodique magnétron

II.2. Techniques de caractérisations :

II.2.1. Profilométrie

II.2.1.1. Principe

Un palpeur à pointe diamant se déplace à vitesse constante suivant une ligne définie sur la pièce.

Ce palpeur, en restant en contact permanent avec la pièce a un mouvement vertical dont l'amplitude est enregistrée électroniquement.

II.2.1.2. Mesure de l'épaisseur

L'épaisseur des dépôts est mesurée avec un profilomètre DEKTAK 3030 à palpeur mécanique placé sur un marbre anti-vibrations dans une salle climatisée.

L'épaisseur des couches est déterminée grâce à une marche obtenue en fixant une pince (mince fil de tungstène) sur le substrat de silicium (Fig.1-II-2).

Plusieurs mesures sont effectuées perpendiculairement à la marche, le long de celle-ci.

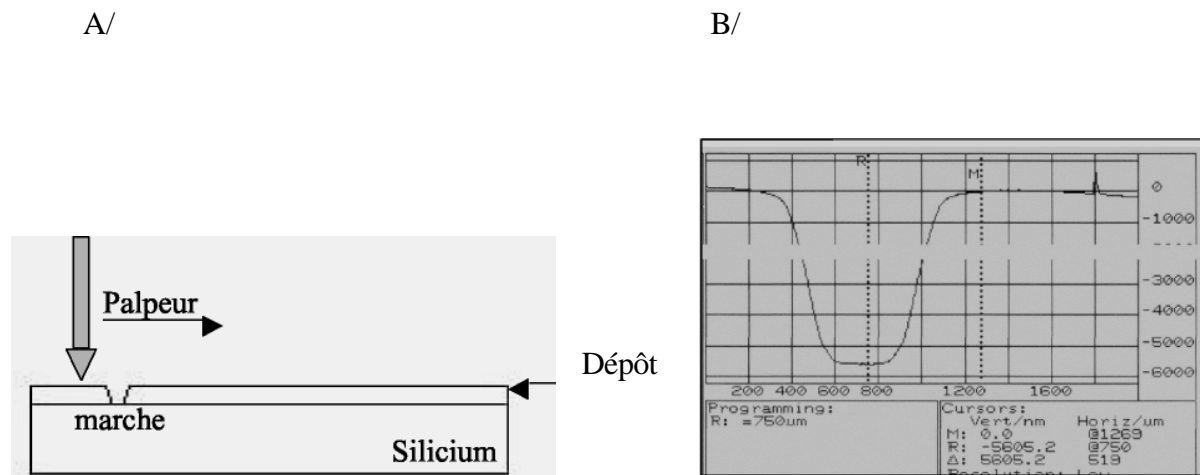


Figure 1-II-2. Mesure de l'épaisseur au profilomètre

II.2.1.3. Détermination des contraintes

La connaissance de la contrainte mécanique dans les films minces est indispensable pour déterminer leurs applications possibles. La contrainte affecte en effet les propriétés mécaniques des couches notamment en influençant leur adhérence [36,60,64].

La contrainte résiduelle dans les films minces est la résultante de la contrainte de croissance σ_c , de la contrainte thermique σ_{th} et de la contrainte de changement de phase σ_φ [61] :

$$\sigma = \sigma_c + \sigma_{th} + \sigma_\varphi \quad \text{Equation (1-II-1)}$$

- contrainte de croissance : on distingue les contraintes d'interface film/substrat où la formation des îlots et leur coalescence provoque une contrainte en tension et la contrainte en volume où la couche en croissance est bombardée par les espèces supra thermiques de la pulvérisation cathodique (c'est le martèlement ionique). Les modèles de Windischmann [75] et Davis [76] donnent une bonne approximation de la contrainte des couches obtenues sous bombardement ionique.
- contrainte thermique : elle provient de la différence entre les coefficients de dilatation thermique du film et du substrat lors du refroidissement du film [62]

$$\sigma_{th} = - \frac{\alpha_s - \alpha_f}{(T_d - T_o)} \frac{E_f}{1 - \nu_f} \quad \text{Equation (1-II -2)}$$

Avec α_s et α_f les coefficients de dilatation thermique du substrat et du film, T_d et T_o la température de dépôt et la température ambiante.

- contrainte de changement de phase : la précipitation ou le changement de phase dans un film provoque une variation de volume et une contrainte résiduelle [61].

La méthode de détermination des contraintes est principalement basée sur le changement de courbure du substrat après le dépôt d'un film [62]. Lorsque la contrainte est isotrope dans le plan du substrat, la contrainte mécanique σ dans la couche est reliée au rayon de courbure R_c du substrat après dépôt.

Dans le cas d'une couche mince, la contrainte est donnée par la formule de Stoney [77] :

$$\sigma = \pm \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad \text{Equation (1-II-3)}$$

Avec E_s et ν_s le module d'Young et coefficient de Poisson du substrat, t_s et t l'épaisseur du substrat et du film, R et R_0 le rayon de courbure après et avant dépôt.

Pour le silicium <100>, on a la constante $\frac{E_s}{(1-\nu_s)} = 1,805 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$

Le signe + indique une contrainte extensive (le film tend à se contracter, adoptant ainsi une forme concave) et le signe - une contrainte compressive (le film adoptant ainsi une forme convexe). Les sens correspondants de la courbure du substrat sont indiqués sur la figure 1-II-3.

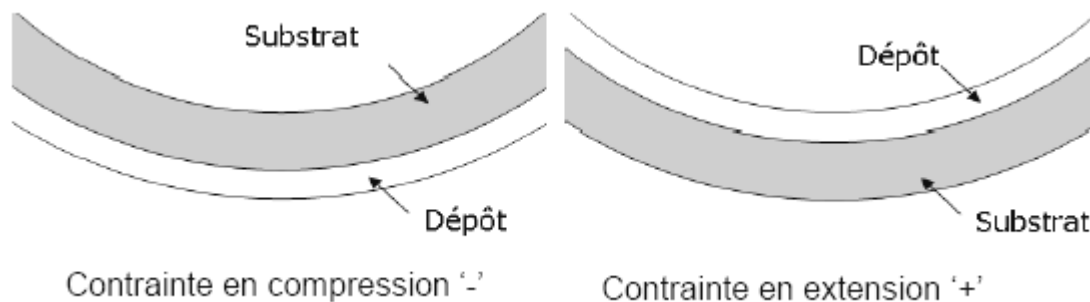


Figure 1-II-3. Déformation de l'ensemble film/substrats en fonction du type de contrainte

La courbure de l'échantillon est mesurée à l'aide du profilomètre. Le rayon de courbure est en effet relié à la flèche h et à la corde l (Fig. 1-II-4) par la relation suivante :

$$R^2 = (R-h)^2 + \left(\frac{l}{2}\right)^2 \text{ soit } 2hR = \frac{l^2}{4} + h^2 \quad \text{Equation (1-II-4)}$$

Afin de minimiser l'erreur sur la mesure, les rayons de courbure des médianes et diagonales sont mesurés puis une moyenne des quatre contraintes déduites sera la contrainte (supposée isotrope) de la couche.

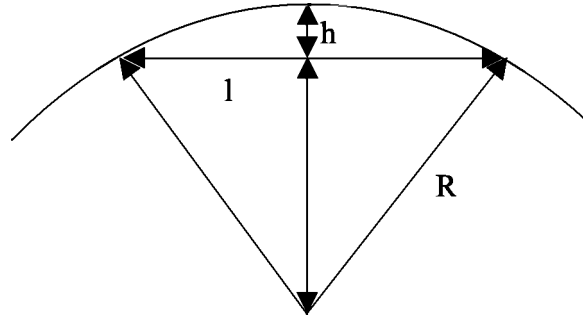


Figure 1-II-4. Mesure de contrainte par profilométrie

II.2.2. Gravimétrie :

La pesée des échantillons est réalisée à l'aide d'une microbalance SARTORIUS Modèle 84 (Fig.1-II-5) très précise (0,1 μg), placée sur un marbre anti-vibrations dans une salle régulée en température et qui permet par différence entre la masse de l'échantillon avant et après dépôt, de déterminer la masse déposée. Expérimentalement, la précision de la mesure dans ces conditions est de 0,3 μg .

La surface de chaque échantillon est calculée selon l'équation (1-II-5).

$$S = \frac{m_s}{d_s t_s} \quad \text{Equation (1-II-5)}$$

avec $d_s = 2,33 \text{ g/cm}^3$ la densité du silicium (selon JCPDS 27-1402), $t_s =$ l'épaisseur des substrats de silicium (cm) et $m_s =$ la masse du substrat avant dépôt (g).

Par ailleurs, connaissant la densité théorique du nitrure de chrome cubique ($6,18 \text{ g/cm}^3$ selon JCPDS 11-65) et hexagonale ($6,54 \text{ g/cm}^3$ selon JCPDS 35-803), nous pouvons calculer l'épaisseur du revêtement t grâce à l'équation (1-II-6) suivante :

$$t = \frac{m}{S \cdot d_c} \quad \text{Equation (1-II-6)}$$

Avec m = masse déposée (g), S = la surface de l'échantillon (cm^2) et d_c = la densité de la couche stœchiométrique (g/cm^3)

Enfin, la densité réelle des couches déposées est calculée à partir de l'équation (1-II-7).

$$d_c = \frac{m}{S \cdot t_{\text{mesuré}}} \quad \text{Equation (1-II-7)}$$

avec m = masse déposée (g), S = la surface de l'échantillon (cm^2) et $t_{\text{mesuré}}$ = l'épaisseur de la couche déterminée par profilométrie ou par Calowear (cm).



Figure 1-II-5. Microbalance SARTORIUS

II.2.3. Tests de dureté

Indentation :

Les méthodes d'indentation sont couramment utilisées afin de déterminer le module d'élasticité (appelé aussi module d'Young) et la dureté des matériaux [46,78,79].

Ces méthodes consistent à enfoncer un indenteur dans le matériau à tester. La dureté H du matériau est définie comme sa résistance à la déformation plastique et s'exprime par le rapport de la force maximale appliquée P_{\max} et de la surface de contact projetée A :

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad \text{Equation (1-II-8)}$$

La surface A est calculée à partir de la mesure de la déformation résiduelle après pénétration. Usuellement et selon la forme de l'indenteur, on répertorie trois différents types d'essais : essai Rockwell 'R', Brinell 'B' et Vickers 'HV'. Chaque géométrie des indenteurs induit une différente déformation plastique du matériau et de ce fait, les résultats de ces diverses méthodes peuvent difficilement être comparés. Il est donc important de noter que la dureté n'est pas une propriété intrinsèque du matériau mais sa résistance à un test mécanique normalisé. Bien souvent, ces trois méthodes sont réalisées sur des matériaux massifs.

Microdureté

La mesure de la micro dureté, à la différence de la mesure de dureté, intéresse un domaine très réduit de la matière (quelques microns) et sous de faibles charges. Elle permet donc d'obtenir des informations intéressantes en ce qui concerne en particulier :

- les petits échantillons (aiguilles, fils, rubans minces),
- les couches superficielles (couches cémentées, nitrurées, dépôts électrolytiques),
- les matières dures et fragiles (carbures, verres) susceptibles de se fissurer, sauf sous très faible charge,

- les divers constituants des alliages : on peut apprécier la variation de dureté dans les grains d'une solution solide non homogène, en fonction de la diffusion des éléments ou de celle des différentes phases précipitées.

Ultramicrodureté ou nanodureté

Cette troisième catégorie de mesure de dureté est la plus appropriée et la plus utilisée pour l'étude des couches minces. Au vu de la faible épaisseur des films, si l'effort de pénétration est trop important, l'influence du substrat sur la mesure sera non négligeable. Ainsi, la profondeur d'indentation ne doit pas dépasser 10% de l'épaisseur de la couche. Les charges de pénétration s'échelonnent généralement entre 10^{-6} et 10^{-3} N, on parle ainsi de d'ultramicrodureté ou bien encore de nanodureté. Dans ce cas, la détermination de la dureté se fait à partir du déplacement du pénétrateur lors d'un cycle chargement-déchargement (Fig. 1-II-6).

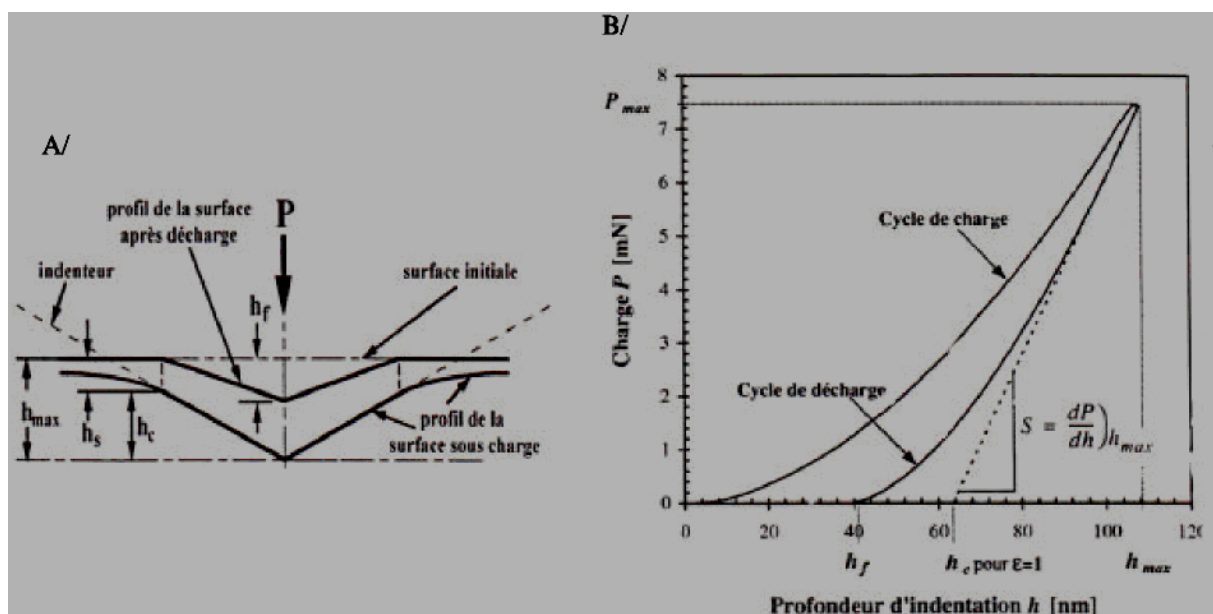


Figure1-II-6. A/ Section d'une indentation [35] - B/ Courbe de charge-déplacement correspondante [78]

La mesure de la force en fonction de la pénétration durant la mise sous charge et la décharge permet de déterminer la dureté H et le module d'élasticité E du matériau testé selon la méthode développée par Oliver et Pharr [80]. Après un cycle de charge jusqu'à P_{max} puis de décharge jusqu'à $P=0$, la déformation plastique résiduelle a une profondeur h_f . La raideur S

du matériau indenté est égale à la pente de la courbe de décharge à la profondeur maximale h_{\max} et permet le calcul du module d'élasticité réduit E_r :

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \quad \text{Equation (1-II-9)}$$

E_r est fonction des modules d'Young et des coefficients de Poisson E et ν de l'échantillon et E_i et ν_i de l'indenteur :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad \text{Equation (1-II-10)}$$

La surface de contact projetée A est déterminée à partir de la profondeur h_c et de la géométrie de l'indenteur. h_c est la profondeur réelle de pénétration de l'indenteur à charge maximale et est exprimée comme $h_c = h_{\max} - h_s$, où h_s est la contribution de la déformation élastique, comme présenté à la figure 1-II-6A. h_s varie en fonction de la géométrie de l'indenteur et peut être exprimée par

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad \text{Equation (1-II-11)}$$

Où ε est une constante géométrique de l'indenteur et vaut 1 dans le cas d'un indenteur cylindrique et 0,72 dans le cas d'un indenteur conique.

Toutes les autres géométries prennent des valeurs comprises entre 0,72 et 1. La dureté se calcule à partir de la profondeur de contact h_c déterminée à l'aide de la raideur S .

Dans le cadre de notre étude, les tests d'ultra-microdureté ont également été réalisés au La.Bo.Ma.P. ENSAM-Cluny sur un ultra-microduromètre Vickers de type FischerScope

H100 en appliquant une charge de 20 mN pendant une durée de maintien de 10 s. Ces analyses nous ont permis de déterminer la dureté et le module d'Young des couches de nitrure de chrome.

Même si la rugosité des couches étudiées est en général inférieure à 10 nm, de grandes différences peuvent apparaître selon que l'indentation est effectuée dans un trou ou sur un monticule. Pour cette raison, les indentations sont répétées 5 fois pour chaque couche afin d'obtenir des résultats comparatifs. Une dureté moyenne est calculée. L'incertitude de mesure de la dureté et du module d'Young est d'environ 6%.

II.2.4. Test d'adhérence (Scratch-test)

Notion d'adhérence:

L'adhérence caractérise la résistance à la rupture d'une interface entre deux corps [79]. L'adhésion désigne tout phénomène liant deux corps l'un à l'autre alors que l'adhérence représente la mesure de la tenue mécanique de l'ensemble ainsi formé. Généralement, cette mesure est obtenue en appliquant une action mécanique croissante jusqu'à la séparation des deux corps.

Plusieurs configurations de l'interface existent [81]:

- *interface abrupte*: le passage entre le substrat et le revêtement se situe sur une distance très faible (quelques dixièmes de nanomètres),
- *interface mécanique*: c'est la rugosité du substrat qui assure l'adhésion des deux corps (accrochage mécanique),
- *interface composée*: il y a eu réaction chimique entre le dépôt et le substrat avec formation d'un composé à l'interface,
- *interface diffusée*: il y a eu inter diffusion des matériaux sous l'effet de la température et/ou du bombardement ionique,
- *interface résultant de la combinaison des cas précités.*

Le type d'interface conditionne l'adhésion. Par exemple, une interface diffusée ne révèle pas de discontinuité entre les deux matériaux. L'adhésion est alors due aux forces qui assurent la cohésion dans le volume d'inter diffusion et est généralement forte. L'adhésion dans le cas d'interfaces mécaniques dépend très peu des liaisons entre les deux matériaux. En revanche, elle est très sensible aux contraintes intrinsèques qui apparaissent pendant la formation de la couche. Dans le cas où l'interface est abrupte, l'adhésion est directement liée à la force et au nombre des liaisons établies entre la couche et le substrat.

Il n'existe pas de méthode réellement satisfaisante pour déterminer l'adhérence puisque le test idéal devrait être non destructif, réalisable sur des échantillons de forme plus ou moins complexe et offrant une possibilité de standardisation et d'automatisation.

Il devrait être quantitatif, reproductible, relativement simple d'interprétation et représentatif des sollicitations des revêtements dans leurs futures applications.

De plus, la plupart des méthodes existantes ne permettent pas de renseigner sur les phénomènes physiques mis en jeu lors de l'adhésion de deux corps. Le nombre très important des tests montre bien les difficultés rencontrées par les utilisateurs pour caractériser l'adhérence.

Afin de caractériser l'adhérence des couches de nitrure de chrome, nous avons utilisé la méthode du scratch-test (ou test de rayure monopasse) à charge croissante.

Test de rayure monopasse à charge croissante (Scratch-test)

Le test de rayure standard fait intervenir un glissement relatif de l'indenteur sur la surface de l'échantillon [82]. La charge normale appliquée durant le glissement à vitesse constante est linéairement croissante (Fig. 1-II-7A).

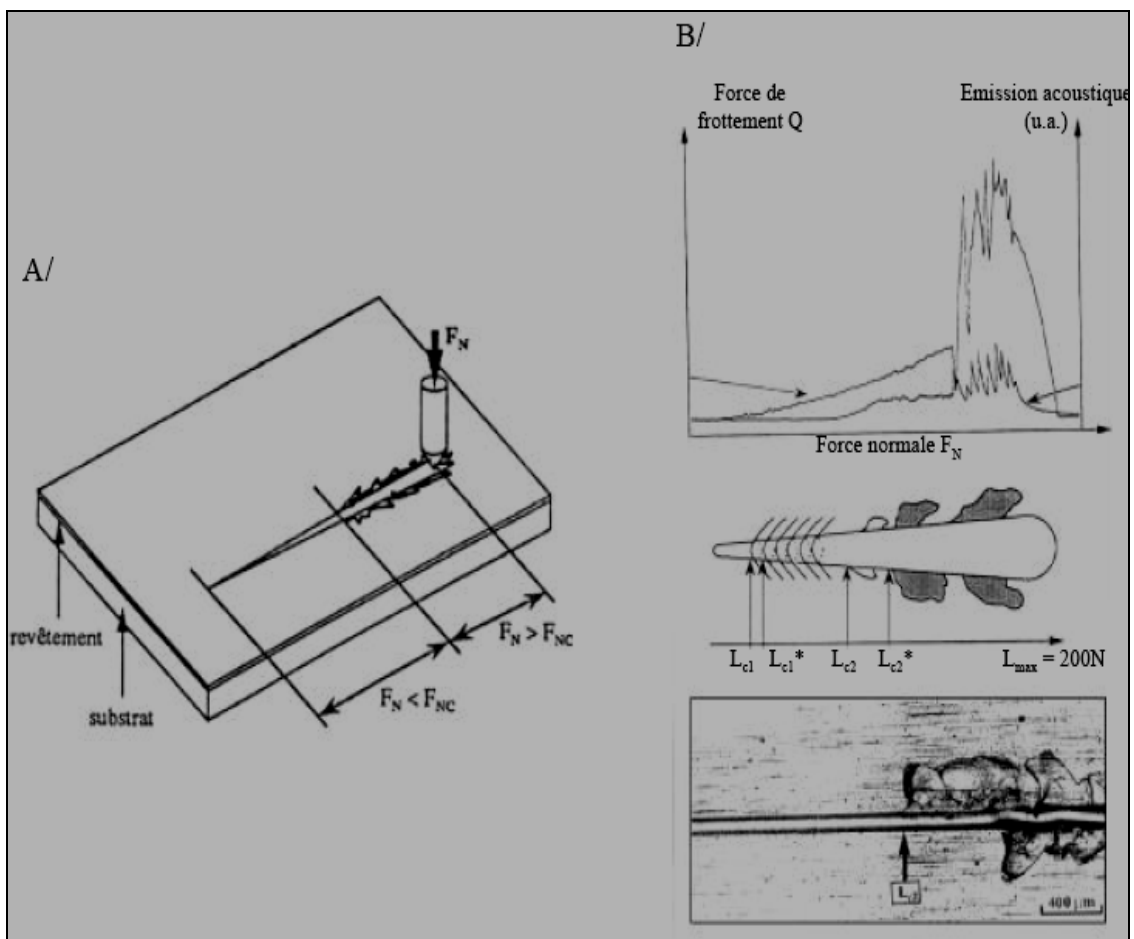


Figure 1-II-7. A/ Principe du test à rayure conventionnel à charge croissante[83]
 B/ Courbe d'émission acoustique et de force de frottement, charges critiques et observations microscopiques caractéristiques obtenues après ce test [82]

Le dispositif est équipé d'un capteur piézo-électrique pour la mesure de la force de frottement et d'un capteur d'émission acoustique dont le signal rend compte de l'énergie élastique libérée à cause de l'initiation et la propagation d'un endommagement fragile dans la couche. La figure 1-II-7B représente la courbe type de l'évolution de la force tangentielle et du signal intégré de l'émission acoustique.

La figure 1-II-7B regroupe les différents modes d'endommagement observés autour d'une rayure monopasse à charge normale croissante.

Les premières fissures amorcées à la charge normale critique L_{c1} sont initiées à l'arrière de l'indenteur sous l'effet de la contrainte de traction qu'exerce l'indenteur sur la surface dont le maximum se situe à l'arrière de l'indenteur. Devant l'indenteur, la couche se trouve en compression ce qui provoque la formation d'un bourrelet frontal au sommet duquel le dépôt

se trouve également en traction. Par conséquent, des fissures peuvent également s'amorcer à la charge critique L_{c1}^* dans la zone de compression en amont de l'indenteur. Ces deux modes d'endommagement correspondent à des craquelures en volume de la couche et n'interviennent pas à l'interface.

Quand la charge normale appliquée augmente, la couche subit une déformation globale de plus en plus importante occasionnant un endommagement de plus en plus sévère. Cette déformation est d'autant plus importante que l'épaisseur du film est faible. Des écailles cohésives se forment à partir de la charge critique L_{c2}^* si la fragilité intrinsèque du revêtement est importante (l'arrachement est dit « cohésif » car le substrat n'est toujours pas visible). A L_{c2} , l'écaillage devient « adhésif ». A cause de contraintes compressives devant le stylet, les écailles se détachent alors à partir de l'interface entre le revêtement et le substrat (Fig.1-II-7B). Cet endommagement est plus précoce dans les revêtements de faible épaisseur si on compare deux revêtements de mêmes propriétés physico-chimiques et rugosimétriques à l'interface.

Le test de rayure monopasse à charge croissante permet donc une sélection en termes de charges critiques d'initiation des différents endommagements fragiles observés. Les charges critiques L_{c1} , L_{c1}^* , L_{c2} et L_{c2}^* sont des critères de comparaison de la fragilité intrinsèque du revêtement. L_{c2} est le seul paramètre susceptible de receler une information liée à l'adhérence entre le revêtement et le substrat.

Malgré le fait que le test de rayure monopasse à charge croissante soit l'un des plus utilisés pour caractériser l'adhérence des couches, sa modélisation nécessite de prendre en compte un grand nombre de paramètres précités et il ne peut donc être utilisé que dans un but comparatif.

L'indenteur est une pointe diamant conique d'angle au sommet 120° et de rayon sphérique $200 \mu\text{m}$. L'accroissement de charge est effectué avec une vitesse de 10 N/mm et la vitesse d'avance du stylet est de 3 mm/mn . Trois mesures différentes sont faites pour chaque couche puis une charge critique L_{c2} moyenne est calculée à partir de ces résultats.

De ces tests nous avons pu déterminer la charge critique L_{c2} à laquelle les films sont totalement arrachés du substrat, le coefficient de frottement des films avec l'indenteur diamant et le mode d'arrachement des couches.

Nous avons déterminé le mode d'arrachement des couches de nitrure de chrome en utilisant la nomenclature de Bull [84] représentée figure 1-II-8

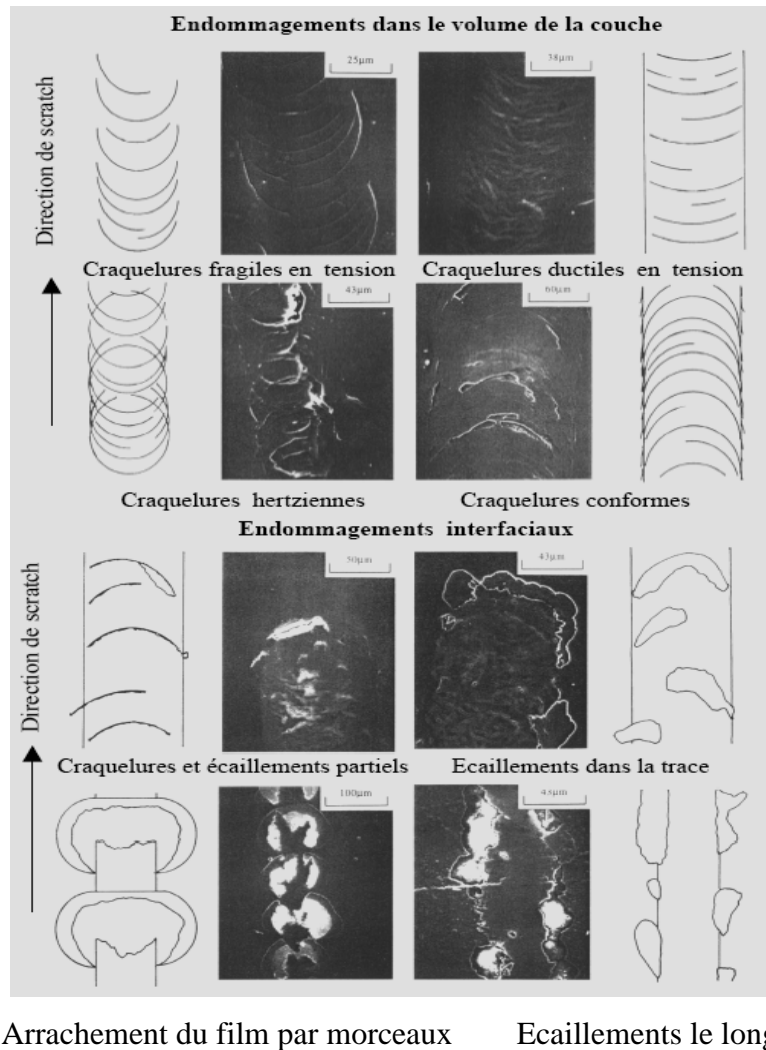


Figure 1-II-8. Modes d'endommagement des couches après un scratch-test selon Bull [84]

Nous avons par ailleurs utilisé le modèle de Bull et Rickerby [85] afin de calculer le travail d'adhérence W_{AD} (J/m^2) de chaque couche sur les différents substrats utilisés.

$$W_{AD} = 3,307 \cdot 10^{11} \frac{t L_{c2}}{d^4 E} \quad \text{Equation (1-II -12)}$$

avec W_{AD} le travail d'adhérence en J/m^2 , t l'épaisseur du film en μm , L_{c2} la charge critique en N , d la largeur de la trace du scratch-test à L_{c2} en μm et E le module d'Young du film en kg/mm^2 . Bien que ce modèle ne prenne pas en compte la contribution des contraintes internes des couches [86], il permet néanmoins de faire une bonne comparaison de l'adhérence sur différents substrats.

II.2.5. Test d'usure par Calowear

II.2.5.1 Présentation du matériel utilisé

Dans le cadre de notre étude, nous avons déterminé la résistance à l'usure des couches de nitrure de chrome sur acier inoxydable grâce à un test d'abrasion par Calowear (CSEM CaloWear), figure 1-II-9.

L'appareil utilisé est un tribomètre de la marque Suisse Calowear. Il comporte deux fonctions qui permettent la mesure d'épaisseur de revêtement ou le calcul du coefficient d'usure. Il se présente comme suit:

Le Calowear est composé d'un arbre tournant sur lequel vient se positionner une bille en acier. Cette dernière est en contact avec l'échantillon à tester. Ainsi, la bille tourne et glisse sur l'échantillon, ce qui crée un phénomène d'abrasion. A la fin du test, nous pouvons donc visualiser une calotte usée sur l'échantillon à tester.

L'échantillon est installé sur des morts dont on peut faire varier l'inclinaison. Ce réglage permet de faire varier la force normale exercée par la bille.

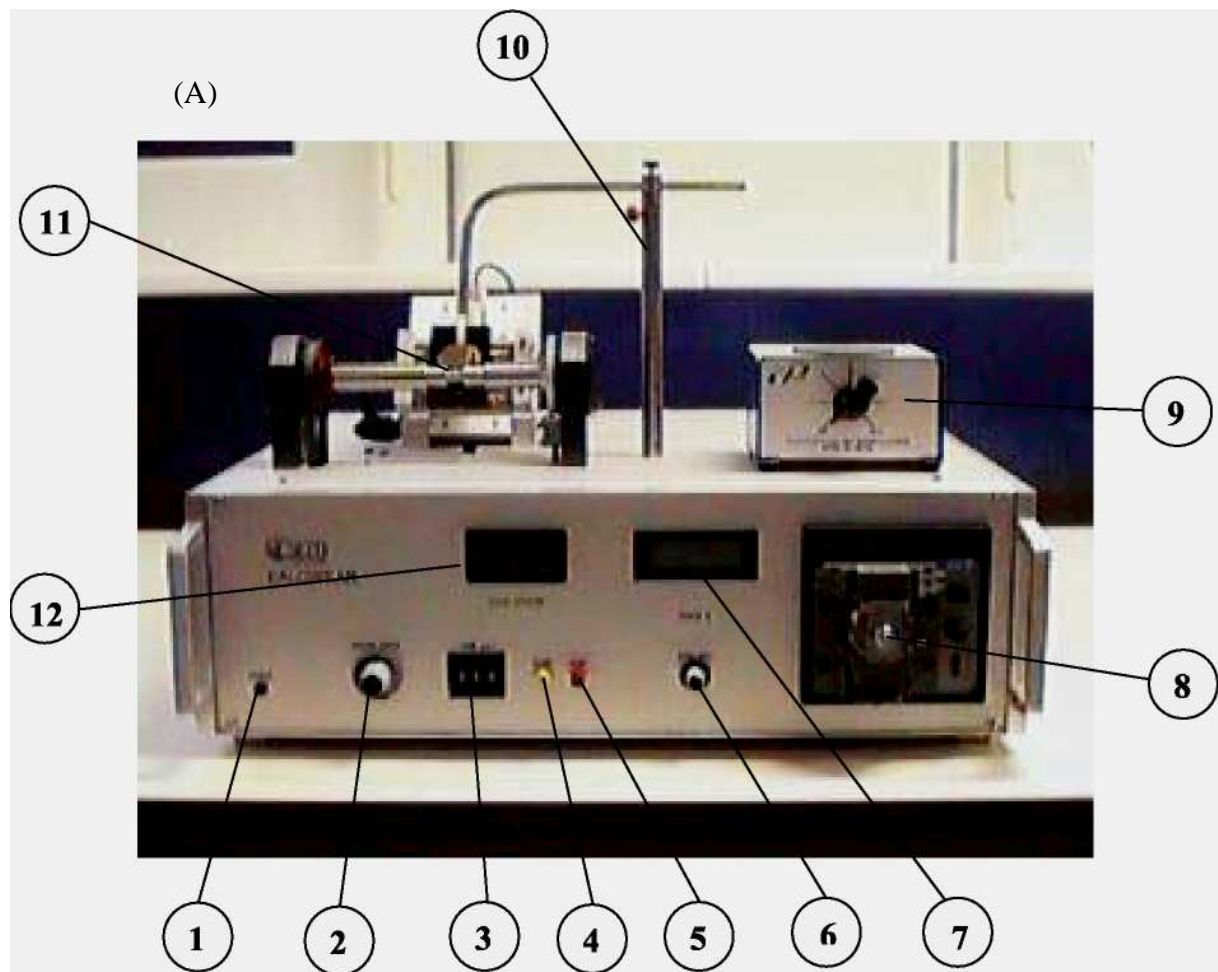
Au niveau du contact, nous avons la possibilité de rajouter une solution abrasive.

Pour la mesure de l'épaisseur, la solution abrasive est une solution de diamant de granulométrie $1\mu\text{m}$, $0,20\text{ g/cm}^3$ dans de l'eau distillée.

Pour la mesure des taux d'usure, la solution abrasive est une solution de SiC de granulométrie $3.5 \sim 4.5\mu\text{m}$, $0,80\text{ g/cm}^3$ dans de l'eau distillée.

Nous disposons aussi des billes en acier différentes. Des billes de 25.4 mm de diamètre et des billes de 30 mm de diamètre.

Nous disposons aussi d'un microscope relié à une imprimante pour pouvoir visualiser la calotte formée.



- 1- Bouton de mis sous tension ;
- 2 – Bouton de mise en route du timer.
- 3- Bouton permettant de choisir le mode de fonctionnement de l'appareil, avec ou sans limitation de temps + bouton de réglage de l'échelle de temps.
- 4 – Potentiomètre permettant de régler la vitesse du moteur.
- 5 - Potentiomètre permettant de choisir le temps de l'expérience ;
- 6 - Mise à zéro du capteur de force ;
- 7 - Affichage de la force ;
- 8 - Pompe ;
- 9 - Agitateur magnétique
- 10- Guide de pipe ;
- 11- Arbre de transmission ;
- 12- Affichage du nombre de tours.

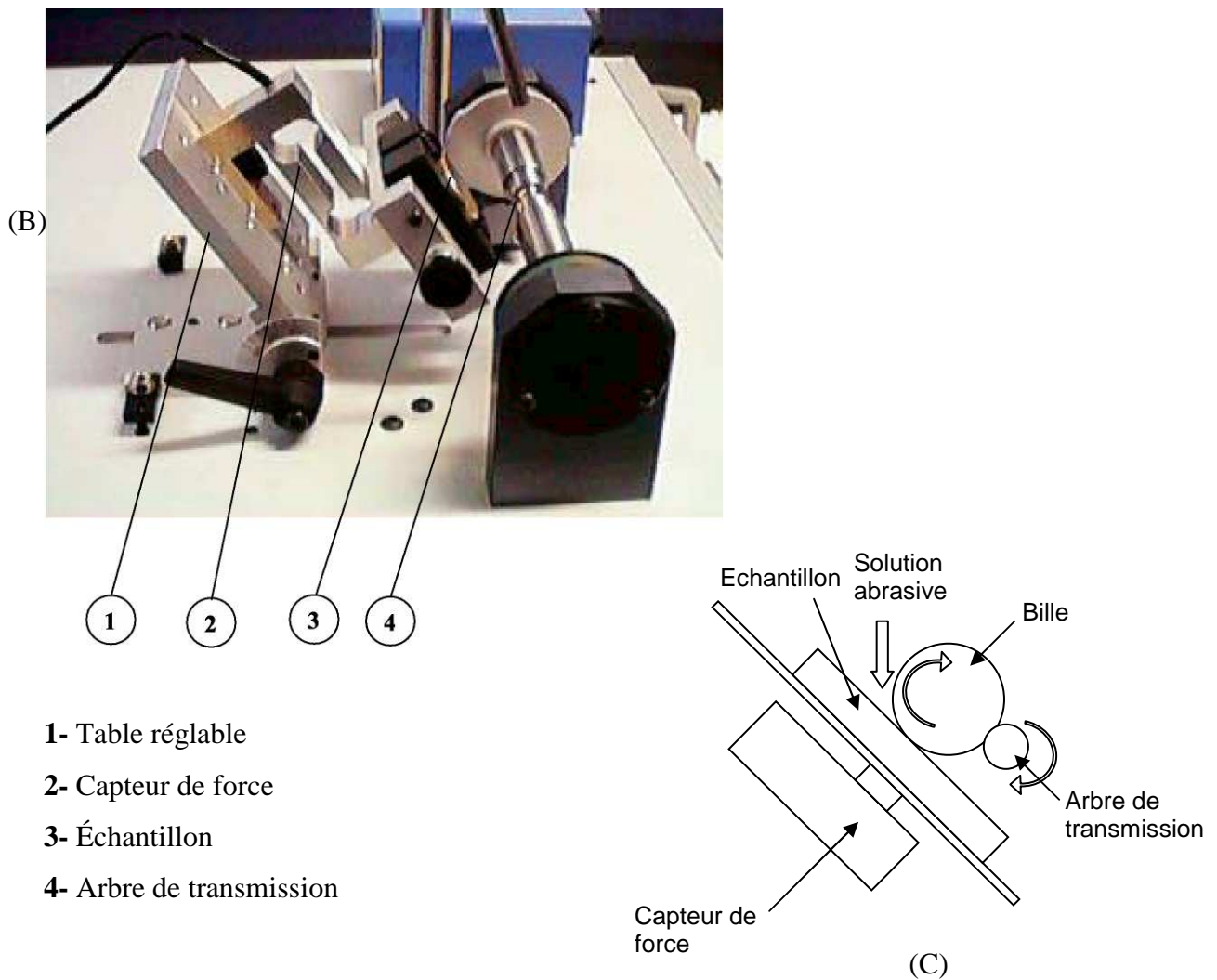


Figure1-II-9: Instrument d'essai de micro abrasion ; (A) Vue générale ;(B) Vue de profil (c) Schéma de l'appareil d'abrasion CSM Calowear

II.2.5.2 Mode opératoire

II.2.5.2.1 Paramètres des essais

Les paramètres des essais que nous allons réaliser sont les suivants :

- Bille en acier (DIN 1,2067) de 25.4 mm
- Inclinaison de l'échantillon : de 60° à 70°
- Force normale : de 0.3N à 0.4N
- Vitesse de l'arbre : 0.2 m/s

II.2.5.2.2 Réglage de la vitesse de rotation de l'appareil de test

Comme nous pouvons le voir sur la photo ci-dessus de l'appareil, il dispose d'un potentiomètre pour régler la vitesse de rotation du moteur. Toutefois, ce potentiomètre n'est pas gradué. Il s'avère donc très difficile de régler précisément la vitesse de rotation du moteur. En effet, sur l'affichage apparaissent le nombre de tours réalisé et non la vitesse du moteur.

Pour régler la vitesse sur 150tr/min, il convient donc de réaliser plusieurs essais sur 1min, sans installer de bille. Au bout d'une minute, le cadran doit afficher environ 150 tr. Il s'agit d'un réglage à tâtons et très difficile à réaliser précisément. De ce fait, ce réglage à été fait une fois pour toute avant l'essai et nous n'avons pas eu à modifier la vitesse de rotation durant l'essai. Nous l'avons justes vérifier en faisant tourner le moteur à vide durant 1min.

Ainsi, pour prendre en compte cette incertitude, nous avons relevé précisément le nombre de tours réalisé et injecté cette valeur dans les formules.

II.2.5.2.3 Réglage de la force normale

La force normale dépend du poids de la bille et de l'inclinaison de l'échantillon. L'inclinaison se règle en modifiant l'inclinaison des morts. Durant ce l'essai, nous n'avons pas modifié cette variable, comme elle était déjà bien réglée. Toutefois, comme nous utilisons des billes qui ont déjà servi à d'autres tests, elles sont usées et présente des aspérités. Ainsi, suivant la manière dont on pose la bille, la force normale peut varier du simple au double. Pour arriver à une force normale convenable, il convient donc de modifier le positionnement de la bille.

Il est important de noter que la force normale varie au cours de l'essai. Pour les calculs des taux d'usure, il faut relever la force normale vers la fin de l'essai

II.2.5.2.4 Réglage du temps de l'essai

Nous utilisons la fonction de l'appareil permettant de stopper le test à partir d'un certain temps (Timer On). Nous réglons ensuite notre base de temps (Time Base) en minute et à l'aide du potentiomètre Set Time nous réglons le temps de l'essai. Ainsi, à la fin du temps, le moteur s'arrêtera tout seul.

II.2.5.2.5 Déroulement des essais

- Positionnement de l'échantillon

- Positionnement de la bille pour arriver à la bonne force normale
- Réglage du temps de l'essai
- Actionnement de la pompe pour la solution abrasive (environ un goutte toute les 3s)
- Lancement de l'essai (start)
- Mesure de la force normale au cours de l'essai
- On visionne la calotte au microscope et on imprime
- Mesure de la calotte et pris en compte du grossissement

II.2.5.3. Essais réalisés

Les revêtements étudiés étaient des revêtements de CrN_x et de Cr d'une épaisseur entre 3.8 μm et 5.6 μm. Ils étaient déposés sur des aciers DIN 1.4301 comme substrat.

II.2.5.3.1 Mesure de l'épaisseur

Les dépôts PVD ne font la plupart du temps que quelques microns d'épaisseur. La mesure de leur épaisseur par des coupes transversales est donc difficile à mettre en œuvre et entachée de nombreuses incertitudes liées à l'angle de la coupe et à la mesure de l'épaisseur sur la coupe. Afin de pallier à ces difficultés, le Calowear ou « test de la bille », consiste à creuser une calotte sphérique dans le dépôt à l'aide d'une bille de quelques centimètres de diamètre et d'une pâte abrasive. Lorsque la calotte est suffisamment profonde, le substrat apparaît et l'épaisseur du dépôt peut être déduite du diamètre des calottes observées. L'annexe A illustre la mesure de l'épaisseur de dépôts minces par Calowear.

II.2.5.3.2 Evaluation des coefficients d'usure Abrasive

L'instrument Calowear peut mesurer à la fois l'épaisseur des revêtements et le coefficient d'usure intrinsèque des matériaux. Le coefficient d'usure intrinsèque peut être déterminé pour les matériaux bruts ainsi que pour les revêtements et substrats.

Pour les essais non perforés (ou pour un matériau non revêtus), le volume d'usure V est lié à la distance de glissement S et la charge normale N par un modèle simple d'usure abrasive qui est équivalent à l'équation d'Archard [27] pour l'usure de glissement:

$$SN = \frac{V}{K} \quad \text{Equation (1-II-13)}$$

Où k est le taux spécifique d'usure (parfois appelé également le coefficient d'usure) du matériau.

La distance de glissement est calculée suivant d'autres paramètres notamment relatifs à l'arbre lui-même; figure 1-II-10.

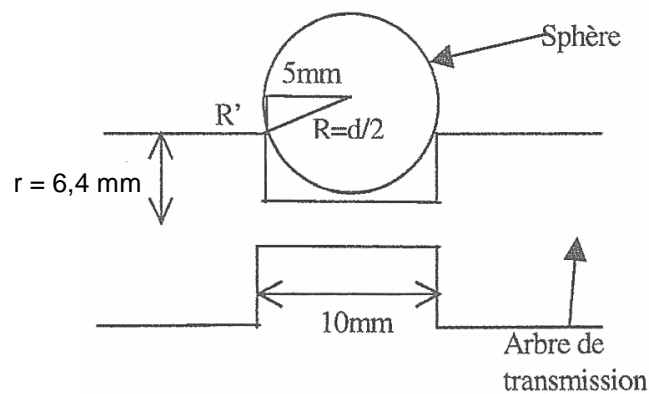


Figure 1-II-10. Arbre de transmission

Après calcul, la distance de glissement "S" est donnée par la relation suivante (propre aux paramètres de l'arbre):

$$S = \frac{\pi \cdot r \cdot n \cdot d}{\sqrt{\frac{d^2}{4} - 25}} \quad \text{Equation (1-II-14)}$$

- Où:
- r est le rayon de l'arbre (6,4 mm)
 - n est le nombre de tours effectués et donnés par la machine
 - d est le diamètre de la sphère

Pour les essais perforés (matériaux revêtu), où on assume que chaque composant à son propre taux spécifique d'usure, une équation combinée d'usure peut être produite (voir partie2 chap1):

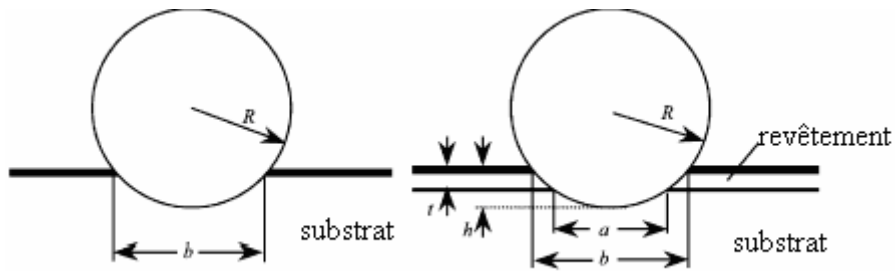


Figure 1-II-11. Empreinte d'usure ; (A) dans un échantillon et (B) dans un échantillon revêtu.

R = rayon de la bille (m) ; b = diamètre de la plus grande calotte (m) ; a = diamètre de la plus petite calotte (m) ; t = épaisseur du dépôt (m) ; h = est la profondeur de l'empreinte

$$S.N_n = \frac{V_c}{\kappa_c} + \frac{V_s}{\kappa_s} \quad \text{Equation (1-II -15)}$$

Cette équation peut être transformée à une relation linéaire ($y = m x + n$)

$$\frac{S.N}{V} = \frac{\kappa_s - \kappa_c}{\kappa_s \cdot \kappa_c} \cdot \frac{V_c}{V} + \frac{1}{\kappa_s} \quad \text{Equation (1-II -16)}$$

Les expressions des volumes usés peuvent être simplifiées et dérivées en fonction de l'épaisseur t , le diamètre intérieur a d'empreinte d'usure et du rayon de la bille en acier R (Figure 1-II-11).

$$V = \pi \cdot (h' + t)^2 \cdot R = \pi \cdot h^2 \cdot R \quad \text{Equation (1-II-17)}$$

$$V_c = V - V_s = V - \pi \cdot h^2 \cdot R \quad \text{Equation (1-II-18)}$$

Où h' est la profondeur de l'empreinte dans le substrat

$$h' = R - \sqrt{R^2 - \frac{a^2}{4}}$$

Equation (1-II-19)

II.3. Microscopie

Dans les différentes parties expérimentales qui vont suivre dans cette thèse, seront présentées de nombreuses observations métallographiques issues de la microscopie optique ou électronique (à balayage (MEB) et à transmission (MET)). Compte tenu de la renommée de ces moyens de caractérisation, aucun développement approfondi de ces techniques ne sera réalisé. De même, concernant la préparation des lames minces conventionnelles pour les observations en transmission, nous considérons que les différentes techniques de préparation sont suffisamment connues pour ne pas être explicitées.

La méthode consiste à extraire directement à partir de l'échantillon massif, à l'intérieur d'un MEB, une lame mince découpée au moyen d'un faisceau focalisé d'ions Gallium. La taille des échantillons obtenus n'excède pas quelques micromètres latéralement et ont une épaisseur suffisamment faible pour être transparents aux électrons et permettre ainsi une observation directe en transmission. Les pièces sont préalablement recouvertes d'une couche de tungstène de quelques nanomètres d'épaisseur pour éviter d'endommager les lames par l'abrasion ionique ultérieure. L'échantillon obtenu permet une observation métallographique des dépôts en coupe. La figure II.11 présente schématiquement quelques étapes clés de la "découpe».

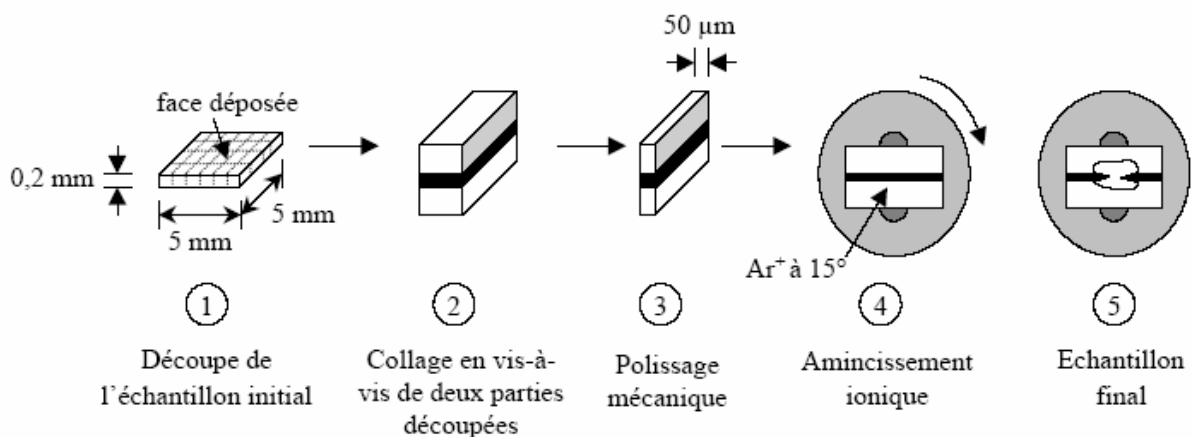


Figure 1-II-12. Mode de préparation des échantillons pour observation au MET [87].

Chapitre III

Propriétés physico-chimiques des revêtements CrN_x

Les caractérisations physico-chimiques des différents revêtements, sont essentielles dans le cadre de cette étude, dont l'objectif, rappelons-le, est de relier la microstructure des dépôts à leur comportement macroscopique, qu'il soit relatif à la résistance à l'usure.

Dans ce chapitre, nous ne présentons que les résultats les plus pertinents. Compte tenu du nombre conséquent de revêtements étudiés, donner la totalité des caractérisations réalisées, notamment en microscopie, ne nous est apparu ni souhaitable, ni utile. La sélection des résultats retenus a pris en compte leur importance pour interpréter et exploiter les expériences relatives à leur dégradation en service (usure et corrosion).

III.1. Propriétés structurale

III.1.1. Morphologie

Des observations de la coupe transversale d'une couche de Cr₂N d'environ 4.6 μm d'épaisseur au MEB ont montré que cette couche présente une structure colonnaire (Fig.1-III-1A). La morphologie de surface de ces couches a été déterminée par STM (Fig.1-III-1B).

De plus, des observations de la surface des couches de CrN et Cr₂N ont montrés qu'elles présentent des microparticules (Fig.1-III-1C). Les plus petits de ces agglomérats (environ 250 nm de diamètre) sont visibles au MEB à la surface d'une couche de CrN de 3.8 μm d'épaisseur (Fig.1-III-1D).

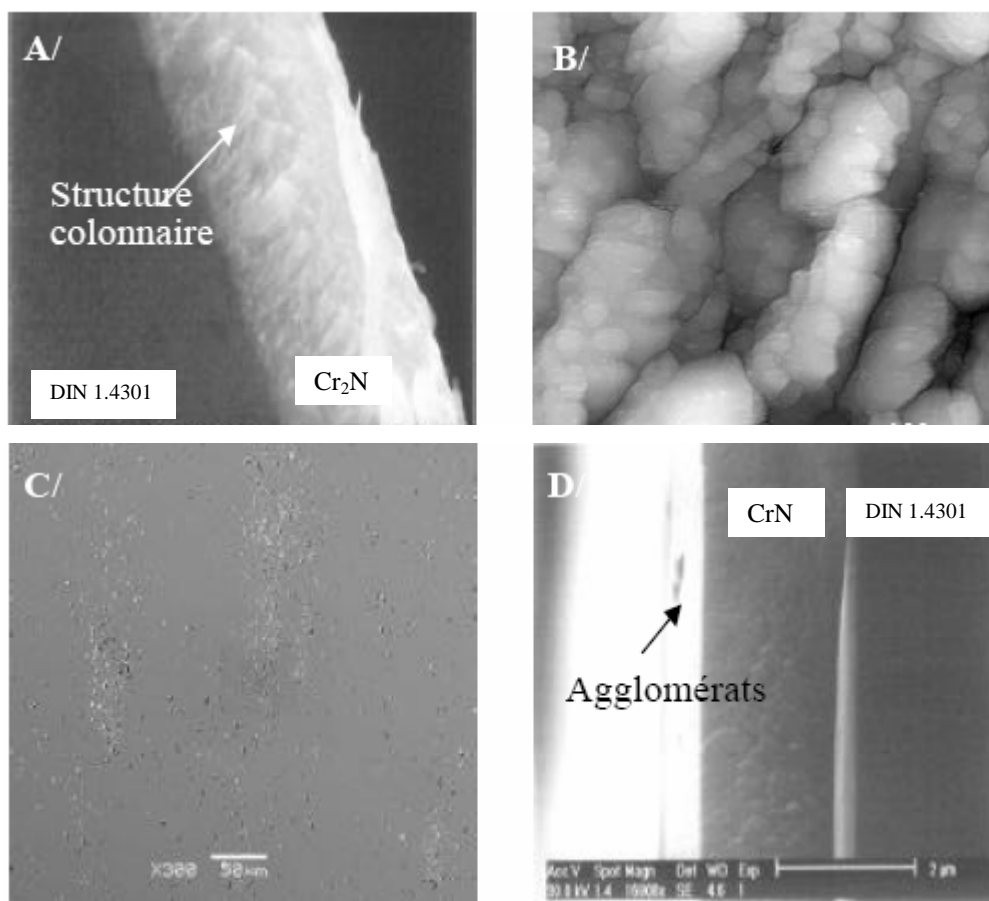


Figure 1-III-1. Observation au MEB de la coupe transverse d'une couche de Cr₂N (A) -Image STM (400x400 nm²) d'une couche de Cr₂N de 4 µm (B) - Image optique de la surface d'une couche de CrN (C) - Observation au MEB de la coupe transverse d'une couche de CrN (D).

La taille et le nombre de ces microparticules sont indépendants des conditions de dépôt. Leur taille varie de 100 nm à 300 nm de diamètre. Les couches de CrN ont entre 50 et 100 microparticules sur une surface de 500x500 µm² alors que les couches de Cr₂N ont entre 70 et 120 de ces microparticules sur une même surface. Lee *et al.* [96] ont également observé des microparticules à la surface de couches de CrN déposées par évaporation par arc dont la composition déterminée par EPMA se révèle riche en chrome pur surtout au centre des particules. La présence de ces particules conduit à l'augmentation de la rugosité après dépôt.

On constate sur la figure 1-III-2A qu'une couche de CrN de 4µm d'épaisseur présente une zone dense à son interface puis une croissance colonnaire. Cette structure dense en début de croissance a déjà été observée dans le cas de films de TiN [76]. L'observation de cette couche

le long d'un de ses bords (Fig.1-III-2B) montre qu'au-delà de cette structure dense, on a formation de colonnes coniques contrôlée par des effets d'ombre. Ces observations sont en accord avec le modèle de Hones [88].

La croissance colonnaire des couches de CrN a également été observée en MET sur des images en champ sombre (Fig.1-III-2C), ce qui est en accord avec les observations de Oden et *al.* [89].

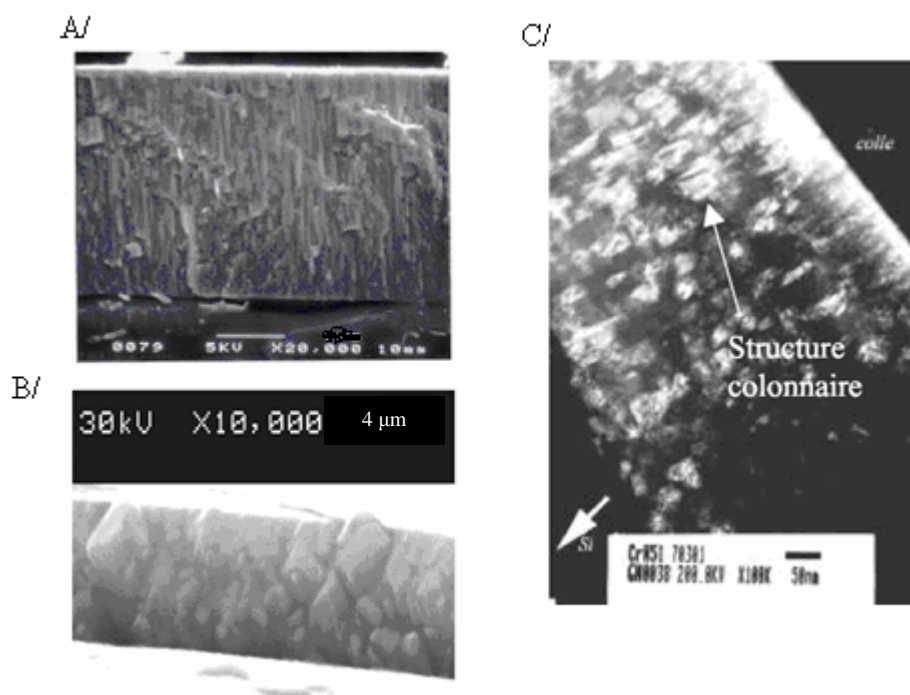


Figure 1-III-2. Images SEM de la coupe transverse (A) et de l'observation d'un bord (B) d'une couche de CrN de 4 μm – Image MET en champ sombre de cette couche (C).

Cette structure colonnaire a par ailleurs été observée au MEB (Fig. 1-III-3A). De même que les couches de CrN, les couches de Cr₂N présentent apparemment le même type de croissance : une interface dense en début de croissance, suivie de la croissance de colonnes coniques provoquée par des effets d'ombre (Fig. 1-III-3B).

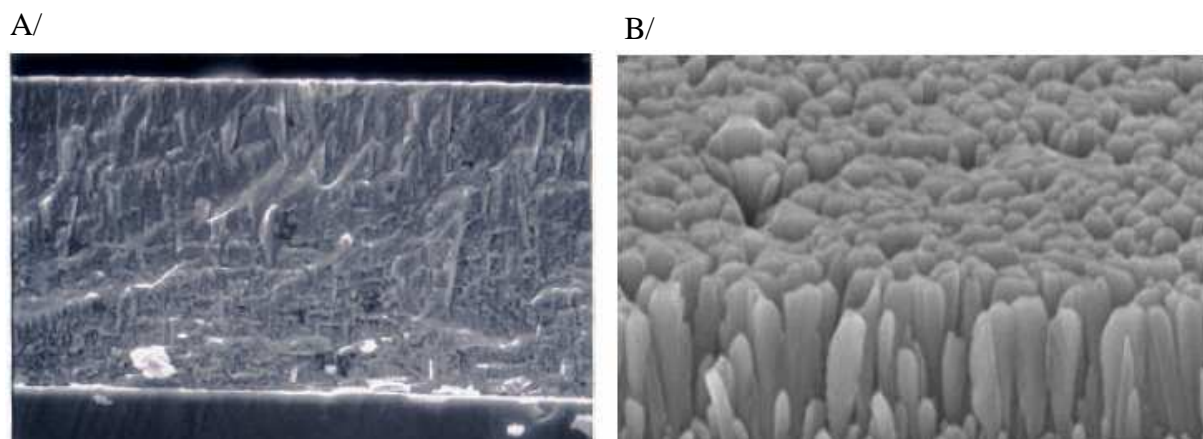


Figure 1-III-3. Image au MEB de la coupe transverse d'une couche de Cr_2N de $5.5 \mu\text{m}$ (A) et image d'un bord d'une couche de Cr_2N de $4 \mu\text{m}$ (B).

III.1.2. Composition chimique des couches

Afin de déterminer la composition des couches, des analyses EDS et WDS (ENSAM Cluny) ont été réalisées.

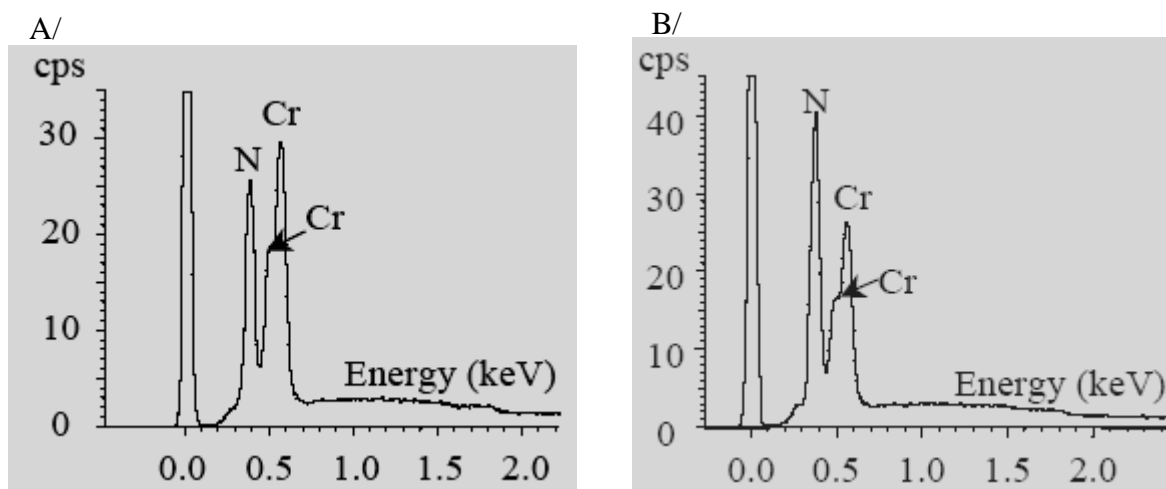


Figure 1-III-4. Spectres EDS d'une couche de Cr_2N (A) et d'une couche de CrN (B).

Les résultats sont résumés dans le tableau III-1.

% N2	N/Cr EDS	N/Cr WDS
5	0.4	0.18
9	0.5	0.4
10	0.5	0.5
15	0.7	0.65
18.5	1.05	0.85
20	1.1	1
50	1.2	1.05
100	1.3	1.1

Tableau 1-III-1. Analyses de composition par EDS et WDS.

Toutefois, à partir de 20% d'azote dans le plasma, c'est-à-dire pour des couches de CrN, on retrouve un écart d'environ 0,15 pour le rapport N/Cr entre les méthodes EDS et WDS. Le rapport N/Cr tend alors vers 1 pour les méthodes WDS alors que selon l'EDS, les couches seraient surstoechiométriques en azote (rapport N/Cr = 1,2).

Selon les résultats obtenus, il semble donc que la phase hexagonale Cr₂N (rapport N/Cr = 0,5) soit obtenue pour 9 à 10% d'azote dans le plasma et la phase cubique CrN à partir d'environ 20% d'azote dans le plasma.

III.1.3. Structure cristalline

Après la morphologie des couches, nous nous sommes intéressé à leur structure. Ainsi, des analyses par diffraction de rayons X ont été réalisées. Ces analyses ont été faites dans deux configurations : en Bragg-Brentano ($\theta/2\theta$) avec un tube de cobalt et en configuration Seeman-Bohlin (angle de 4°) avec un tube de cuivre.

L'utilisation de l'incidence rasante à un double avantage : elle permet d'analyser des films minces et de déterminer la structure en volume de ces couches en faisant varier l'angle d'incidence [90].

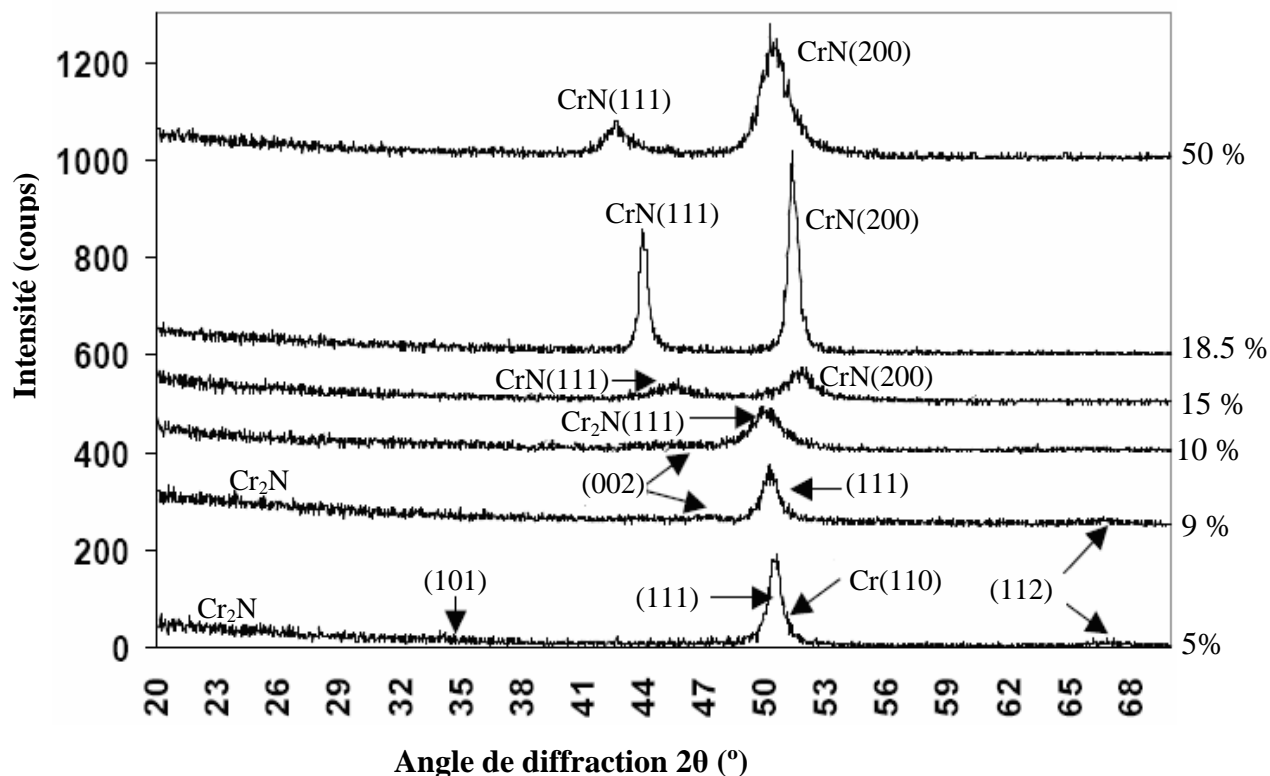


Figure 1-III-5. Analyse par diffraction des rayons X de couches réalisées à différents pourcentages d'azote dans le plasma en configuration Bragg-Brentano.

La figure 1-III-5 représente les spectres obtenus : la couche réalisée à faible quantité d'azote (5%) présente un pic large Cr₂N (111) à 50,3°. La présence de la phase hexagonale de nitride de chrome est confirmée par le pic Cr₂N (112) à 66,7° et celui de Cr₂N (101) à 34,1° très difficiles à voir sans amplification du spectre. On pouvait s'attendre à la présence de chrome compte-tenu du rapport N/Cr (0,36) mesuré. Cet élément n'est pourtant pas mis clairement en évidence sur les spectres. C'est à ce pourcentage que la phase hexagonale Cr₂N semble la mieux cristallisée (pic le plus fin). Pour les couches de 9 % dans le plasma, on ne détecte que la phase hexagonale Cr₂N avec une orientation préférentielle (111) à 50,06°. Un pic de Cr₂N (112) à 66,5° est toujours présent ainsi qu'un pic de Cr₂N (002) à 47,4°. De plus, le pic large de Cr₂N (111) montre que la couche n'est pas bien cristallisée.

Pour les couches de 10% d'azote dans le mélange gazeux, on obtient un pic large à 49,8° caractéristique de Cr₂N (111). Des pics peu intenses de Cr₂N (112) à 65,4°, Cr₂N (002) à 46,5° et Cr₂N (110) à 43,7° sont également présents. Cette couche de Cr₂N a une contrainte de -0,93 GPa.

A 15% d'azote dans le plasma, on obtient la structure cubique pure d'orientation (200) à 51,9° mais mal cristallisée (pic large). Un pic de CrN (111) à 45,5° est également présent. Pour un mélange à 18,5% d'azote, on obtient à nouveau la structure cubique pure et cette fois bien cristallisée (pics fins) d'orientation préférentielle (200) à 51,3°. Toutefois, on constate une translation du pic caractéristique de CrN (111) vers un angle de diffraction plus petit.

Pour les couches de 50% d'azote dans la décharge, on a toujours la phase cubique pure en présence mais à nouveau les pics sont larges et de plus translatés à de plus faibles angles de diffraction : CrN (200) à 50,7° et CrN (111) à 42,7°. Ce résultat a déjà été observé par Cunha [91] et s'explique par l'élargissement de la maille dans les directions (111) et (200) sous l'effet des contraintes résiduelles du film, ce qui entraîne un déplacement ($d-d_0$) des pics selon la relation suivante [92] :

$$\frac{d - d_0}{d_0} = -\frac{\nu_c}{E_c} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad \text{Equation (III -1)}$$

Avec d et d_0 les distances entre les plans pour les directions CrN (111) et (200) du film contraint (d) et non contraint (d_0), ν_c et E_c le coefficient de Poisson et le module d'Young du film, $\sigma_{11} + \sigma_{22}$ la contrainte du film dans deux directions orthogonales. En effet, la contrainte de la couche est de $-2,2$ GPa.

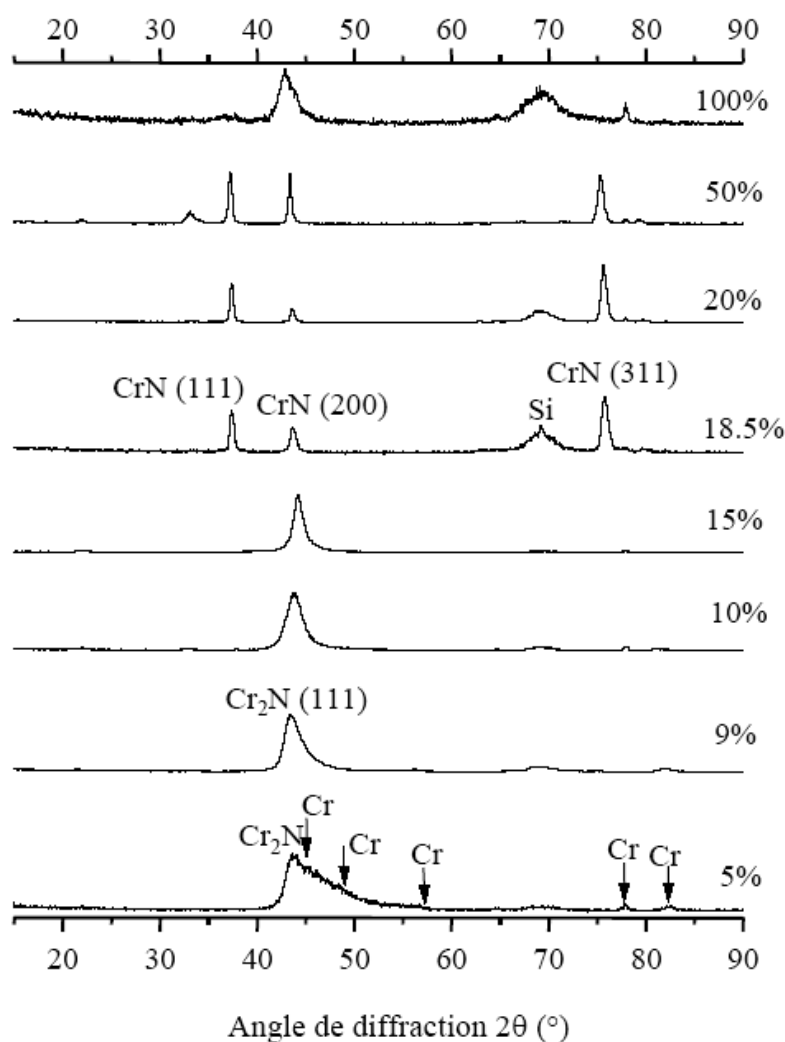


Figure 1-III-6. Analyse par diffraction des rayons X de couches réalisées à différents pourcentages d'azote dans le plasma en incidence rasante de 4°.

La diffraction de rayons X en incidence rasante permet de suivre la variation de structure cristalline avec l'épaisseur des films. En effet, alors qu'en $\theta/2\theta$ on n'observe que les raies de Cr₂N (Fig.1-III-5), on constate qu'en incidence faible, les couches réalisées à faible teneur en azote (5%) sont constituées de Cr et de Cr₂N (111) (Fig.1-III-6), ce qui justifie le rapport N/Cr déterminé (tableau 1-III-1).

Il en est de même pour les couches réalisées à 9 et 10 % d'azote. En $\theta/2\theta$, on ne détecte que la raie (111) de Cr₂N alors que l'on détecte la présence de chrome en incidence rasante. Kacsich et *al.* [93] ont obtenu des couches de Cr₂N (110) pures de 500 nm par pulvérisation magnétron à 560 °C alors que les couches réalisées à la température de la chambre ne présentent qu'un pic de chrome (110).

A 15 %, on observe les raies de CrN en $\theta/2\theta$ alors que l'on observe celle de Cr₂N en incidence rasante. Ceci signifie donc que l'on a ici un mélange des deux phases et que par conséquent, on peut conclure que l'obtention de la phase hexagonale Cr₂N s'effectue à 10% d'azote, pourcentage où elle est alors seule en présence que ce soit en surface comme en volume.

Par ailleurs, pour un pourcentage d'azote compris entre 9 et 15%, alors que les couches ne semblent pas bien cristallisées en volume (pics larges en $\theta/2\theta$), elles semblent bien cristallisées en surface (pics étroits en incidence rasante).

Pour les couches obtenues à partir de 18,5 % d'azote dans le plasma, seules les raies de CrN sont présentes dans les deux configurations ; le nitrure est bien cristallisé (pics étroits). On peut donc conclure que la phase cubique est obtenue à partir de 18,5% d'azote. Celle-ci cristallise en surface selon l'orientation préférentielle (311) alors qu'elle cristallise en volume selon l'orientation préférentielle (200). Des couches de CrN (200) ont été obtenues par Kacsich et *al.* [93] par pulvérisation magnétron à 560 °C alors que les couches de CrN réalisées à la température de la chambre cristallisent selon (111). La température du substrat influence donc la structure des couches. Toutefois, n'obtenant pas le même résultat que Kacsich à température de la chambre, on peut supposer qu'un autre paramètre intervient également.

Les couches réalisées à 50% ne sont pas bien cristallisées en volume (pics larges en $\theta/2\theta$) mais semblent bien cristallisées en surface (pics étroits en incidence faible) et toujours selon l'orientation (311).

Les couches obtenues à 100% d'azote sont amorphes même en surface (pics larges et faible intensité en incidence faible). On n'observe en effet plus qu'un pic large de CrN (200).

On constate également que pour les couches de CrN, on a la raie CrN (111) translatée vers de plus petits angles lorsque le pourcentage d'azote augmente. Ce résultat a déjà été observé par Meunier [103] qui l'explique par l'insertion d'atomes d'azote dans la structure CrN induisant une augmentation du paramètre de maille. On note également qu'augmenter la proportion d'azote dans le plasma revient à amorphiser les couches (diminution de l'intensité des pics) [94].

On constate que Cr₂N s'obtient à 10% N₂ dans le plasma, alors que CrN s'obtient autour de 20 % d'azote.

III.2. Influence de l'épaisseur sur les propriétés structurales des couches

Après avoir déterminé les conditions d'obtention de la phase cubique (20% d'azote dans le plasma) et hexagonale (10% d'azote dans le plasma) du nitrure de chrome, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur sur les propriétés des couches. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés physico-chimiques de ces couches : leur épaisseur, composition, morphologie et structure ont été déterminées.

Les dépôts ont été réalisés sur 2 types de substrats :

- des substrats de silicium <100> d'épaisseur 200 μm (1 cm^2),
- des substrats d'acier DIN 1.4301

La structure des couches sur les différents substrats et en fonction de l'épaisseur sera également analysée en diffraction de rayons X.

Cette campagne d'essais a été réalisée sur les deux types de substrats décrits précédemment.

Le tableau 1-III-2 résume les revêtements étudiés et la composition des couches déterminée par EDS sur les différents substrats.

Dépôt	Epaisseur sur DIN 1.4301 (μm)	Epaisseur sur silicium (μm)	N/Cr	N/Cr
			Si	DIN 1.4301
CrN 20% N ₂	3.8	3.8	1,1	1,00
	3.9	4	1,05	0,99
	4.2	4.3	1,1	0,97
	5	5	1,1	1,05
Cr ₂ N 10% N ₂	4	4	0,47	0,45
	4.6	4.5	0,45	0,48
	5	5	0,55	0,55
	5.5	5.5	0,5	0,5

Tableau 1-III-2. Analyses de composition par EDS des revêtements de CrN et Cr₂N réalisés à différentes épaisseurs

On constate que quelles que soit le substrat utilisé, les compositions des couches sont similaires.

D'après la figure 1-III-7-8, on constate que le rapport N/Cr des couches de CrN déterminé par EDS ne semble pas avoir de relation avec l'épaisseur. L'analyse des couches par EDS montre une sur-stœchiométrie en azote (N/Cr en moyenne de 1,1).

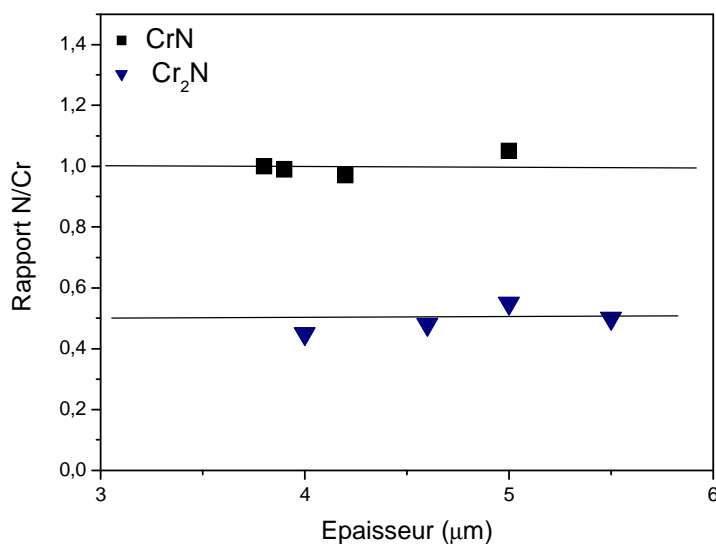


Figure 1-III-7. Rapport N/Cr en fonction du temps de dépôt sur substrat de DIN 1.4301.

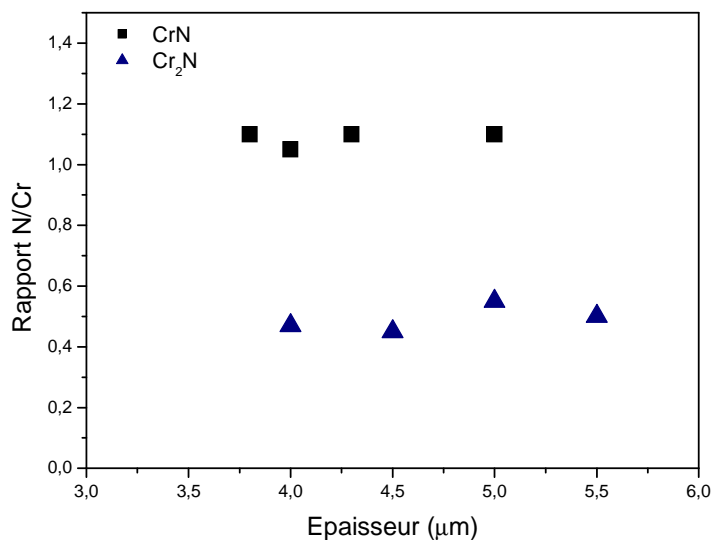


Figure 1-III-8. Rapport N/Cr en fonction du temps de dépôt sur substrat de Si.

Les couches de Cr₂N analysées par EDS sont stœchiométriques en azote (N/Cr proche de 0,5). A nouveau, la composition des couches ne semble pas dépendre de leur épaisseur quelle que soit la méthode d'analyse utilisée.

Des analyses en diffraction de rayons x ont été réalisées sur des couches de CrN, figure III-10.

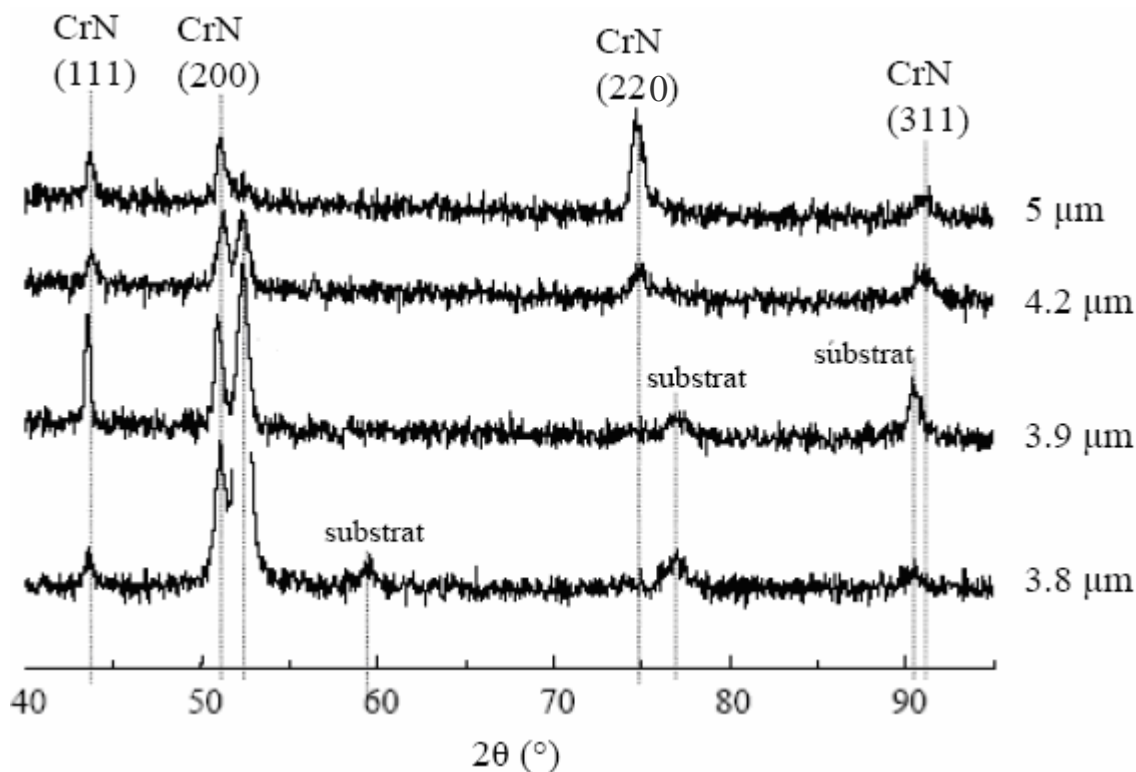


Figure 1-III-9. Diffractogrammes de couches de CrN sur acier selon l'épaisseur.

En effet, on constate qu'une couche de 3.8 µm cristallise selon (200) avec la présence d'un pic mineur (111). Lorsque l'épaisseur augmente à 3.9 µm, l'intensité du pic (111) augmente et la couche présente alors deux orientations cristallines (111) et (200). A partir de 4.2 µm d'épaisseur, on a apparition des orientations (220) et (311).

Alors que la couche de 4.2 µm d'épaisseur cristallise préférentiellement selon (200), la couche la plus épaisse cristallise selon (220). Lee et *al.* [96] ont également obtenu des couches de CrN (220) sur acier rapide par évaporation par arc mais dès 3,5 µm d'épaisseur. Bien que la structure des couches varie en fonction de l'épaisseur sur acier, on ne note pas de translation des pics. Il est à noter que la couche de 3.8 µm est stœchiométrique en azote selon

les analyses WDS ($N/Cr=1$) ce qui pourrait expliquer que les plans les plus denses (200) soient majoritaires. Lorsque l'épaisseur augmente à $3.9 \mu\text{m}$, la composition est cette fois sous-stœchiométrique ($N/Cr=0,99$), une plus grande proportion d'azote pourrait expliquer qu'il y ait une plus grande intensité des plans les moins denses (111), ne contenant que des atomes d'azote, augmente et soit même identique à celle des plans (200).

La structure des couches de CrN sur silicium n'évolue pas lorsque l'épaisseur varie de 4 à $5,5 \mu\text{m}$ (Figure 1-III-10). Toutefois, celle-ci dépend du type de substrat. En effet, sur acier, la structure des couches de CrN diffère de celle des couches de CrN sur silicium et évolue en fonction de l'épaisseur des couches.

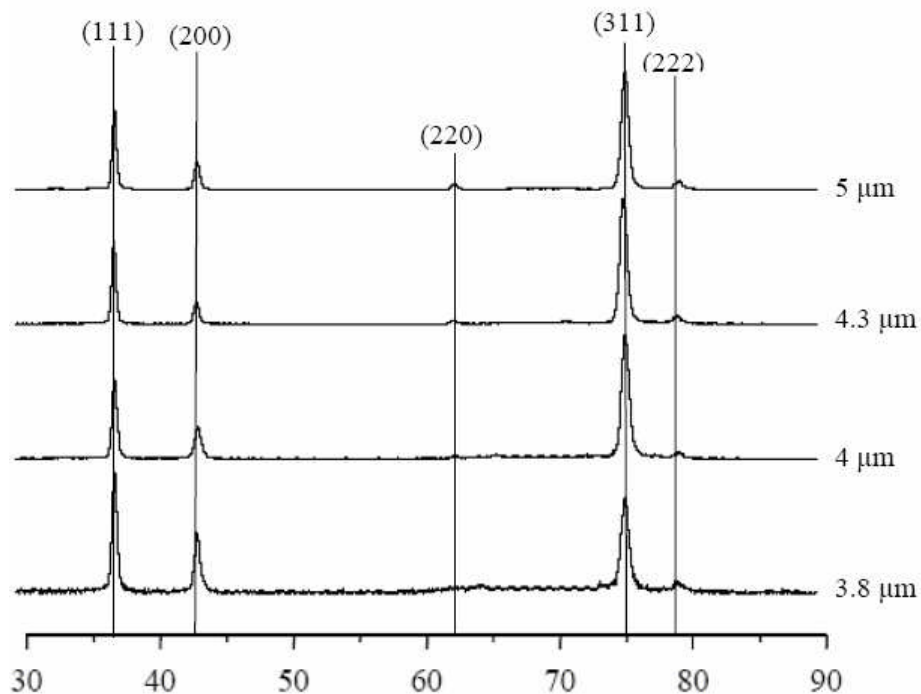


Figure 1-III-10. Diffractogrammes de rayons X de couches de CrN selon l'épaisseur des couches.

On constate sur la figure 1-III-10. que toutes les couches présentent l'orientation cristalline (111) et (311). Lorsque l'épaisseur augmente l'orientation cristalline (311) devient prédominante à partir de $4 \mu\text{m}$.

Une étude similaire a été réalisée sur des couches de Cr_2N dont l'épaisseur varie de 4 à $5.5 \mu\text{m}$.

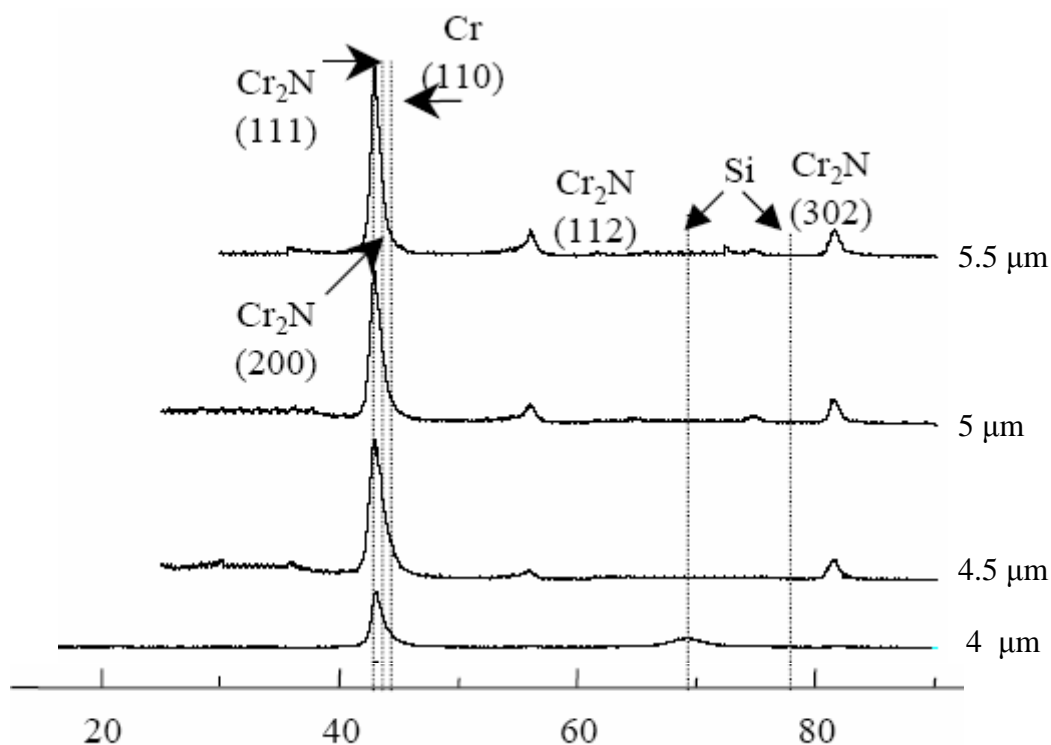


Figure 1-III-11. Diffractogramme de rayons X de couches de Cr₂N de différentes épaisseurs.

Des analyses par diffraction de rayons X (Fig.1-III-11) ont montré que les couches de nitrure de chrome hexagonal peu épaisses n'étaient pas bien cristallisées et qu'il y avait présence de chrome pur. Les couches de Cr₂N cristallisent selon l'orientation (111) et on note en effet un élargissement du pic (111) dû à la présence de chrome (110). On a pu également constater que la présence de chrome diminue lorsque l'épaisseur des couches augmente. Les couches épaisses sont bien cristallisées toujours selon l'orientation (111) et on constate l'apparition des orientations (112) et (302) à partir de 4.5 μm d'épaisseur.

III.3. Stabilité thermique

Des recuits thermiques ont été effectués à (ENSAM Cluny) dans une enceinte où régnait un vide résiduel de 10^{-4} Pa. Grâce à un flux d'azote continu, la pression de travail est maintenue à 0.1 Pa. Le chauffage est obtenu par des résistances, avec un temps de montée de 15 minutes pour atteindre 1000 K. La mesure de température s'effectue par l'intermédiaire d'un thermocouple fixé sur un substrat de silicium. Le suivi des films de CrN ($4.3 \mu\text{m}$) et de Cr₂N ($4.5 \mu\text{m}$) a été réalisé par diffraction de rayons X.

Les diffractogrammes des films de CrN ne montrent pas de réels changements d'orientation préférentielle des couches : l'orientation (311) apparaît toujours prédominante. On observe une amélioration de la cristallinité (diminution de la largeur à mi-hauteur des pics). Le décalage des pics (311) vers la valeur théorique nous montre une relaxation des contraintes (Fig. 1-III-12).

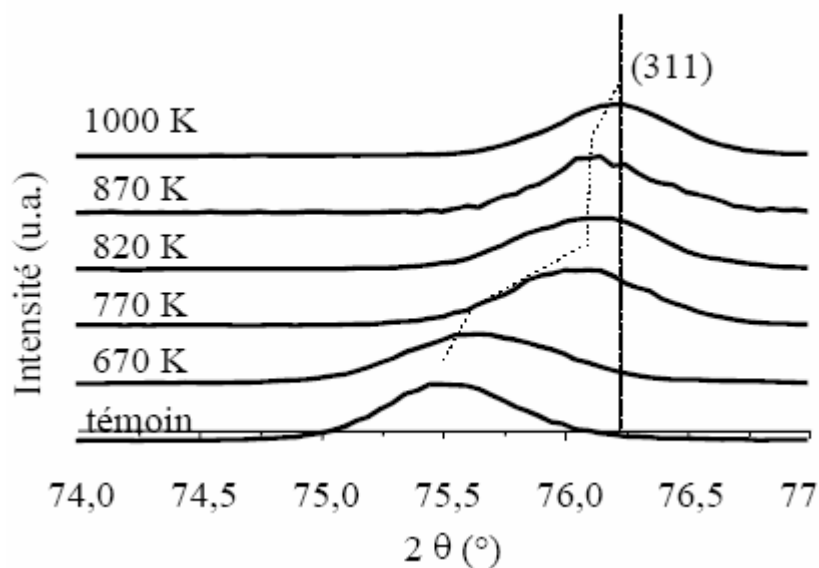


Figure 1-III-12. Evolution du pic (311) d'une couche de CrN avec la température de recuit.

Pour les films de Cr₂N, l'analyse des diffractogrammes (Fig. 1-III-13) montre un pic très large dû à la contribution des pics (111) de Cr₂N et (110) du chrome. En augmentant la température de recuit, il apparaît une diminution de la largeur à mi-hauteur du pic (amélioration de la qualité cristalline). Ce décalage pourrait être interprété comme une disparition de la contribution du pic de chrome abordée ultérieurement.

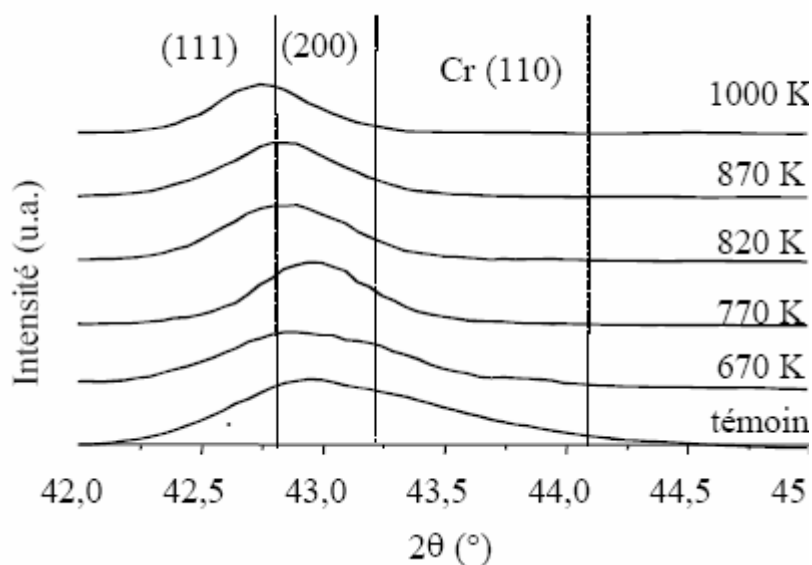


Figure 1-III-13. Evolution des pics de diffraction d'une couche de Cr_2N avec la température de recuit.

L'analyse DRX en incidence normale des films ne montre aucune trace de Cr_2O_3 .

Néanmoins, une analyse en incidence rasante montre, pour une température de 1000K, des traces de Cr_2O_3 pour les films de CrN tandis que pour les films de Cr_2N l'intensité des pics de Cr_2O_3 est plus importante (Fig.1-III-14). Ceci indique un degré d'oxydation plus élevé pour les films de Cr_2N . La formation de cet oxyde est probablement due à la présence d'oxygène résiduel dans l'enceinte.

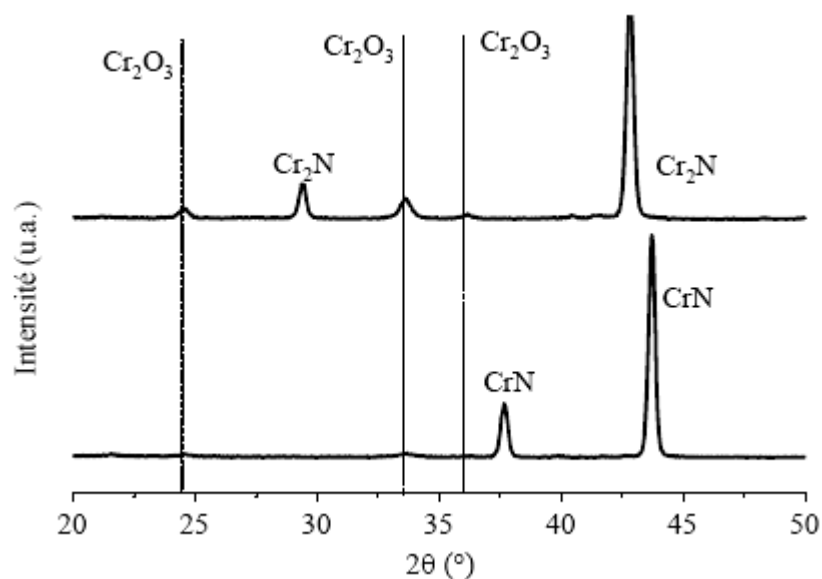


Figure 1-III-14. Diffractogrammes de CrN et Cr_2N après recuit à 1000K.

Cette oxydation des films en surface est vérifiée par des mesures ellipsométriques. La figure 1-III-15 représente le modèle de structure des couches déterminé selon ces mesures. On observe donc une fine couche de Cr_2O_3 , le dépôt puis le substrat (Fig. 1-III-15A).

Ces mesures nous ont également permis de déterminer l'épaisseur de la couche d'oxydation en fonction de la température de recuit (Fig. 1-III-15B).

Ainsi, pour un recuit à 875K, on obtient une couche d'oxydation de 14 nm à la surface d'une couche de CrN. Après une exposition de 24 heures sous oxygène et à 450°C, Vetter et al. [99] ont également observé une couche d'oxyde Cr_2O_3 de 12-14 nm à la surface de couches de CrN.

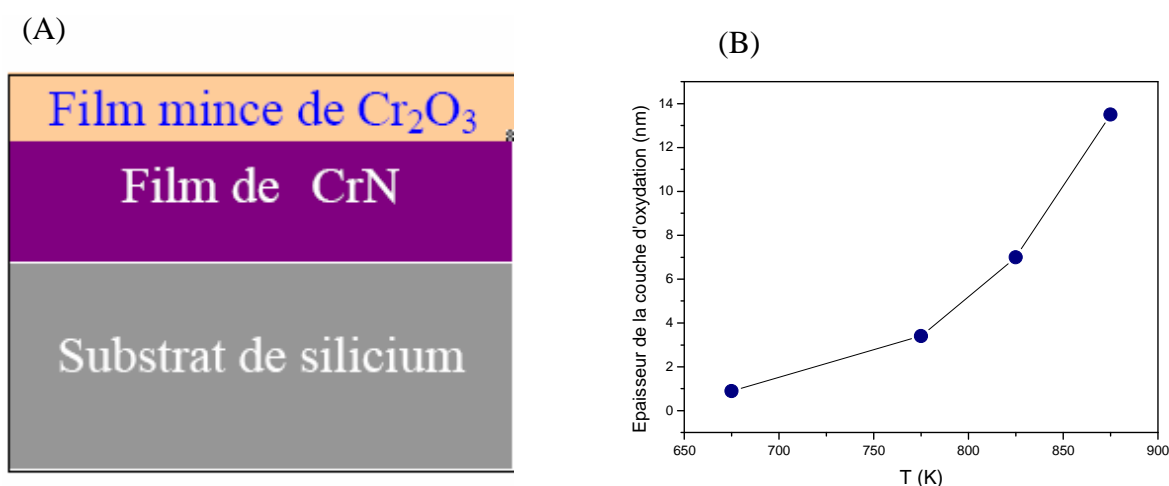


Figure 1-III-15. Oxydation d'un film de nitrure de chrome (A) – Épaisseur de la couche d'oxydation d'un film de CrN en fonction de la température de recuit (B).

Almer et al. [100] ainsi que Oden et al. [101] ont étudié l'évolution de la microstructure de couches de CrN déposées par évaporation par arc à une tension de polarisation de -50 et -300 V en fonction de la température. Leurs films étaient sous-stoechiométriques avec un rapport N/Cr de 0,8. Des analyses par diffraction de rayons X ont montré que les couches étaient essentiellement constituées de CrN mais également de chrome pur. Chauffer ces couches a conduit à diminuer la proportion de Cr et à former la phase hexagonale Cr_2N (apparition de Cr_2N (300)). Par ailleurs, ils ont pu observer une diminution de la largeur des pics de CrN,

indiquant une diminution de la densité des défauts, et une translation du pic CrN (220) vers sa position théorique, indiquant selon eux, une diminution des contraintes.

Dans notre cas, chauffer les couches de CrN à 1000K conduit d'une part à augmenter leur cristallinité et d'autre part, à une relaxation maximale des contraintes. Contrairement aux résultats obtenus par Oden et al. [101], après recuit, les couches de CrN que nous avons réalisées ne contiennent ni de chrome pur, ni de phase hexagonale. Seule une oxydation de surface est observée. Dans le cas des couches de Cr₂N, leur cristallinité est augmentée mais l'oxydation de surface est plus importante que celle des couches de CrN. Ceci peut s'expliquer par le fait que les couches de Cr₂N sont sous-stœchiométriques et par conséquent, contrairement à celles de CrN, elles contiennent du chrome pur. En effet, pendant le recuit et après la formation de la fine couche d'oxydation, le chrome diffuse vers la surface de la couche de Cr₂N pour former une épaisse couche d'oxydation [102,103,104].

En conclusion nous pouvons dire que les films de CrN et de Cr₂N sont stables jusqu'à une température de 1000 K. Knotek et al.[105] ont défini la limite d'application de CrN vers 800°C. Par ailleurs, nous avons montré ici que les propriétés structurales des couches de CrN et Cr₂N sont plus influencées par l'épaisseur des couches que par un recuit (et ce jusqu'à 1000 K).

Chapitre IV

Propriétés mécaniques et tribologiques

IV.1. Propriétés mécaniques et tribologiques

Nous nous sommes intéressé à l'influence du temps de dépôt, sur les propriétés de dureté et d'adhérence des couches. Le module d'Young de ces couches a également été déterminé. Enfin, les résultats obtenus pour les couches réalisées sur silicium sont décrits et nous ont permis de comprendre le comportement des couches réalisées sur les substrats d'acier.

IV.1.1. Contraintes et épaisseur

Un des paramètres pouvant influencer sur le niveau de contraintes dans les revêtements est leur épaisseur. Au refroidissement, en fin d'opération, apparaissent des contraintes résiduelles dans les échantillons à cause de la différence du coefficient d'expansion thermique entre le film et son substrat. Si ces contraintes sont élevées, elles peuvent conduire à la délamination (décollement) du revêtement ou des craquelures dans celui-ci. Autant dire qu'un revêtement trop contraint soumis à des efforts de coupe tels que ceux de l'usinage du bois (déroulage par exemple) se comportera très mal et s'endommagera très vite. Il s'agit donc de vérifier que des épaisseurs de l'ordre de 3.8 à 5.5 micron ne présentent pas de contraintes susceptibles d'entraîner le décollement des revêtements.

On constate que la contrainte des couches de CrN et Cr₂N (Fig.1-IV-1A) n'est pas constante avec l'épaisseur. Elle diminue jusqu'à un plateau à partir de 4.5 nm. De tels résultats ont déjà été observés pour des couches de nitrure de bore [106,107,108] et de nitrure d'aluminium [108,109]. La diminution de la contrainte lorsque l'épaisseur augmente est alors attribuée à une relaxation en surface de la couche.

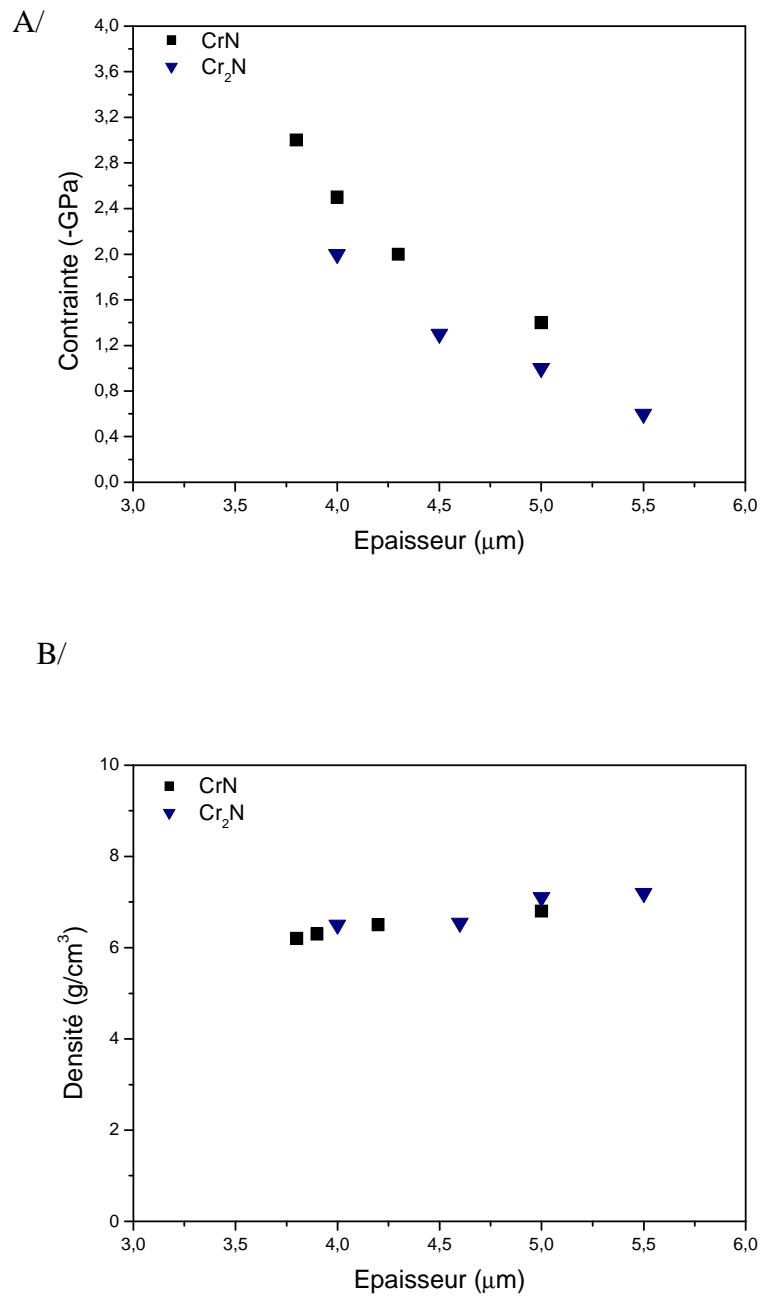


Figure 1-IV-1. Contrainde (A) et densité (B) en fonction de l'épaisseur des couches de CrN et Cr₂N).

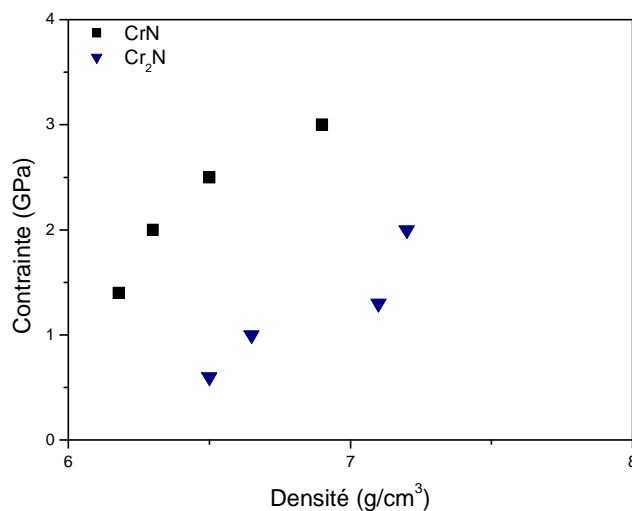
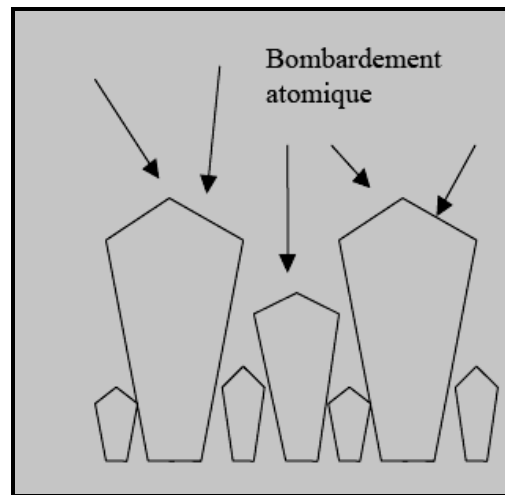


Figure 1-IV-2. Relation densité/contrainte des couches de CrN et Cr₂N.

La densité des couches de CrN et Cr₂N a le même comportement que la contrainte (Fig. 1-IV-1B). On constate d'ailleurs, d'après la figure 1-IV-2, une variation linéaire de la densité avec la contrainte des films. Ceux-ci sont plus denses que le massif (6,18 et 6,54 pour CrN et Cr₂N respectivement).

La diminution de la contrainte lorsque l'épaisseur augmente est alors attribuée à un effet d'ombrage. Ce dernier est responsable de la création de vides intercolonnaires qui relaxent la contrainte. En effet, Hones [110] a schématisé ce processus comme le passage de la croissance de colonnes cylindriques vers des colonnes coniques induisant des effets d'ombre lors du dépôt et donc des espaces vides de plus en plus importants lorsque l'épaisseur de la couche augmente (Figure 1-IV-3). Ceci expliquerait donc que pour de faibles épaisseurs on est en présence de colonnes cylindriques relativement identiques et de peu d'espaces vides donc de couches relativement denses et contraintes, alors que pour de grandes épaisseurs, les colonnes deviennent coniques ce qui induit des espaces vides de plus en plus grands entre elles. Les couches sont alors moins denses et les contraintes ont tendance à diminuer.

Figure 1-IV-3. *Modèle de croissance des couches selon Hones [96]*

IV.1.2. Influence de l'épaisseur sur la dureté

Les valeurs de dureté des films de CrN et Cr₂N mesurées par nanoindentation sont regroupées dans les tableau. 1-IV-1 et 2.

Dépôt	Epaisseur (μm)	Dureté (GPa)
CrN	3.8	38.6
	3.9	34.3
	4.2	29.1
	5	26
Cr ₂ N	4	30
	4.6	32.7
	5	27
	5.5	28.2

Tableau 1-IV-1. Influence du temps de dépôt sur la dureté des films de CrN et Cr₂N sur l'acier DIN 1.4301.

Les films de Cr₂N (27 – 32.7 GPa) sont en général plus durs que ceux de CrN (26-38.6 GPa) (tableau 1-IV-2) et les revêtements les plus épais sont également les moins durs, ce qui est en accord avec les duretés observées par Hones [114].

La dureté des films de CrN diminue quand l'épaisseur augmente : ceci est dû au fait que la contrainte des films diminue quand l'épaisseur augmente (résultat montré sur Silicium Tableau 1-IV-2.), les couches sont alors moins dures [111,112] (Su et al. [95] ont observé un résultat inverse où la dureté de couches de CrN déposées sur carbure augmente avec leur épaisseur).

Bull [113] a également observé ce phénomène dans le cas de couches de TiN réalisées par magnétron et explique cette diminution de la dureté des couches lorsque l'épaisseur augmente par l'augmentation de la taille des grains.

Les dépôts de Cr₂N de 5 à 5,5 µm d'épaisseur sont moins durs que celui de 4.6 µm. De plus, le dépôt de 4 µm a une dureté faible de (30 GPa) et il est donc possible d'avoir eu dans ce cas influence du substrat.

Revêtements	Epaisseur (µm)	Dureté (GPa)
CrN	3.8	37.4
	4	35.1
	4.3	28.3
	5	25.6.
Cr ₂ N	4	35.8
	4.5	31.5
	5	28.4
	5.5	26.2

Tableau 1-IV-2. Influence du temps de dépôt sur la dureté des films de CrN et Cr₂N sur Si.

Les films de Cr₂N sont en générale plus durs que ceux de CrN quelle que soit leur épaisseur (Fig.1-IV-4).

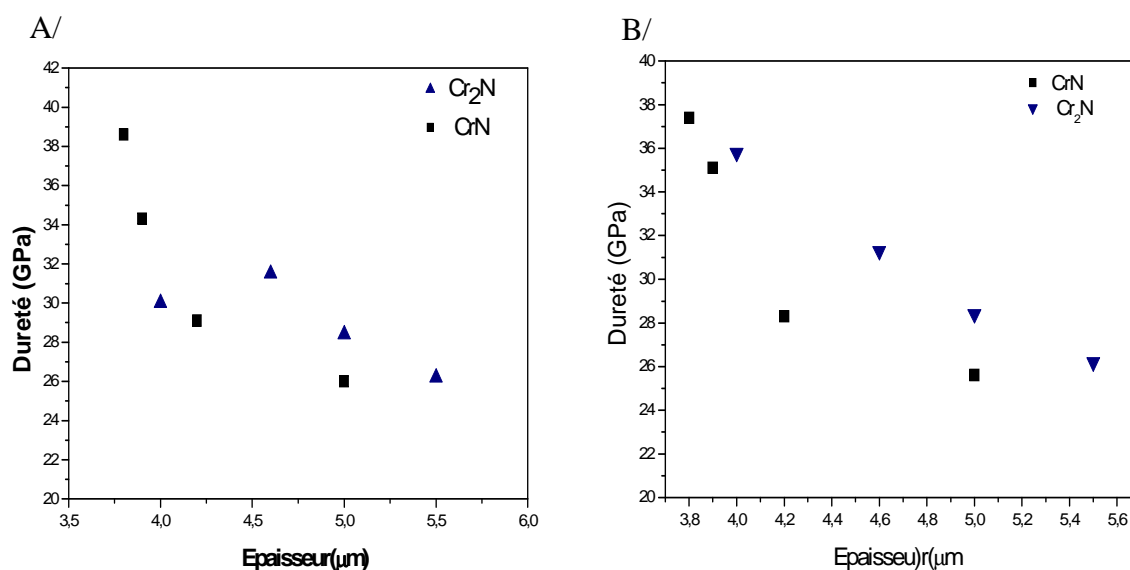


Figure 1-IV-4. Influence de l'épaisseur sur la dureté des revêtements de CrN et de Cr₂N (A) sur l'acier DIN 1.4301 (B) sur Silicium.

Nous avons vu dans un paragraphe précédent que plus les films sont épais, moins ils sont durs car moins ils sont contraints. Ce résultat a également été démontré sur les deux substrats. Les dépôts les plus contraints sont les plus durs.

IV.1.3. Contraintes et dureté

Les contraintes des couches ont été déterminées sur acier. On a observé une parfaite relation entre la dureté et la contrainte des revêtements couches de CrN.

Bien que celles-ci soient différentes selon le type de substrat utilisé, on peut supposer que leur comportement en fonction des paramètres de dépôt est le même.

Par ailleurs, Vetter *et al.* [99] ont déterminé des contraintes compressives comprises entre -1 et -2 GPa pour des couches de CrN réalisées sur acier rapide, ce qui est similaire aux contraintes que nous avons déterminées pour des couches de CrN réalisés sur l'acier DIN1.4301. Aussi, nous avons représenté les contraintes des couches en fonction de leur dureté (Fig. 1-IV-5).

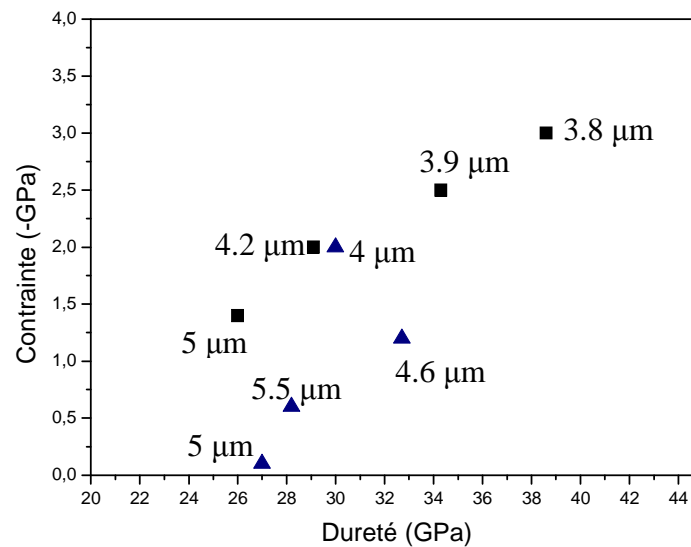


Figure 1-IV-5. Relation entre dureté et contraintes de CrN et Cr₂N sur DIN 1.4301

Ainsi, nous avons vu dans un paragraphe précédent que plus les films sont épais, moins ils sont durs car moins ils sont contraints (Fig. 1-IV-5). Ce résultat a également été démontré sur le substrat de silicium.

IV.1.4. Influence de l'épaisseur sur l'adhérence

Les tests d'adhérence des couches ont été effectués par scratch-tests. Les films testés ainsi que leurs conditions d'élaborations sont résumés sur le tableau 1-IV-3. Pour tous les films, 4 mesures de la charge critique L_{c2} ont été réalisées. Le but est évidemment d'avoir une valeur de L_{c2} la plus grande possible, puisqu'elle témoigne de la force minimale qu'il faut appliquer pour arracher le revêtement du substrat.

Nous avons également effectué des observations au MEB afin de vérifier la nature des endommagements rencontrés. Des exemples sont représentés sur la Figure 1-IV-6.

Revetments	Epaisseur (μm)	Lc1-Lc2 (N)	Observations Scratch-test
CrN	3.8	11-60	Craquelure conforme – Ecaillage continu le long de la trace
	3.9	15-60	Craquelure conforme
	4.2	14,5-65	Craquelure ductile en tension - Ecaillage le long et dans la trace + Craquelure ductile en tension
	5	12-41	Craquelure ductile en tension - Ecaillage le long de la trace + craquelure ductile en tension - Ecaillage le long de la trace
Cr ₂ N	4	10-30	Craquelure ductile en tension - Ecaillage tout au long de la trace
	4.6	10,5-26	Craquelure ductile en tension - Ecaillage tout au long de la trace
	5	10,5-27,5	Craquelure ductile en tension - Ecaillage tout au long de la trace
	5.5	13-38	Craquelure ductile en tension - Craquelure conforme + Ecaillage le long de la trace

Tableau 1-IV-3. Influence du temps de dépôt sur l'adhérence des films de CrN et Cr₂N sur DIN 1.4301

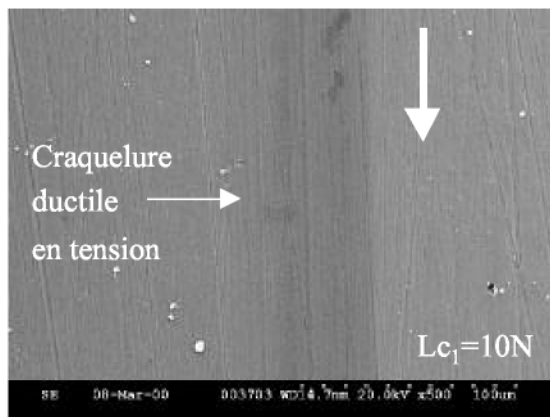
Quels que soit leur épaisseur, les films de Cr₂N semblent moins adhérents que ceux de CrN. En effet, d'une part on a toujours $L_{c2}(\text{Cr}_2\text{N}) < L_{c2}(\text{CrN})$ et d'autre part, alors que les films de Cr₂N sont toujours arrachés complètement du substrat, ceux de CrN ne le sont que partiellement ou pas du tout.

Par ailleurs, on constate que plus le film est épais, moins il est adhérent (L_{c2} plus faible). Sur acier le film passe par des phases d'endommagements dans le volume de la couche à une charge critique L_{c1} qui se présentent en majorité par des craquelures ductiles en tension (typiques d'un revêtement dur) avant d'être arraché du substrat à la charge critique L_{c2} sous forme d'écailllements. Oden et *al.* [89] ont observé le même mode d'endommagement dans le cas de couches de CrN de 10 μm réalisées par évaporation par arc sur acier rapide avec des charges critiques L_{c2} de l'ordre de 100N.

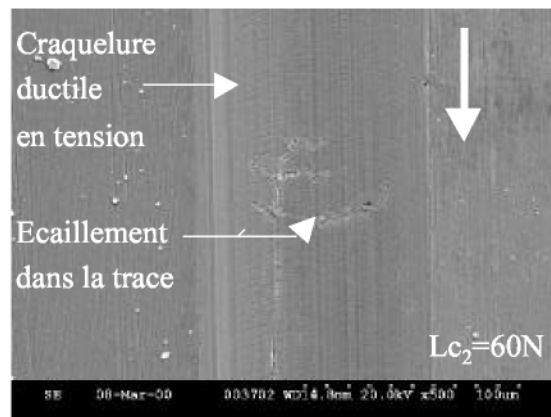
La figure 1-IV-6. représente l'observation au MEB des tracés de scratch-test sur un film de CrN de 3.9 μm .

CrN est plus adhérent que Cr₂N. Les films de CrN les plus adhérents sont ceux d'épaisseur comprise entre 3.8 et 4.5 μm alors que pour Cr₂N ce sont les films les plus épais de 5-6 μm .

A/



B/



C/

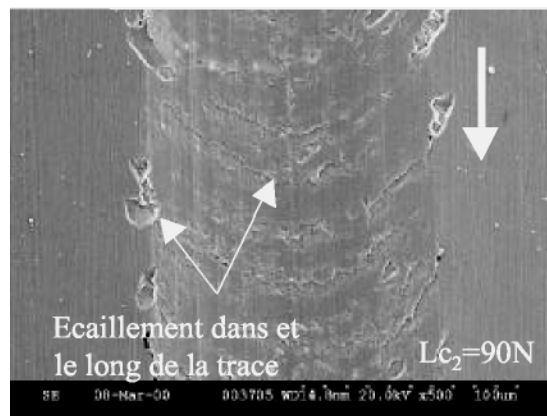


Figure 1-IV-6. Images au MEB du tracé de scratch-test sur un film de CrN sur l'acier DIN 1.4301 avec écaillage cohésif (A) et adhésif (B-C) de la couche.

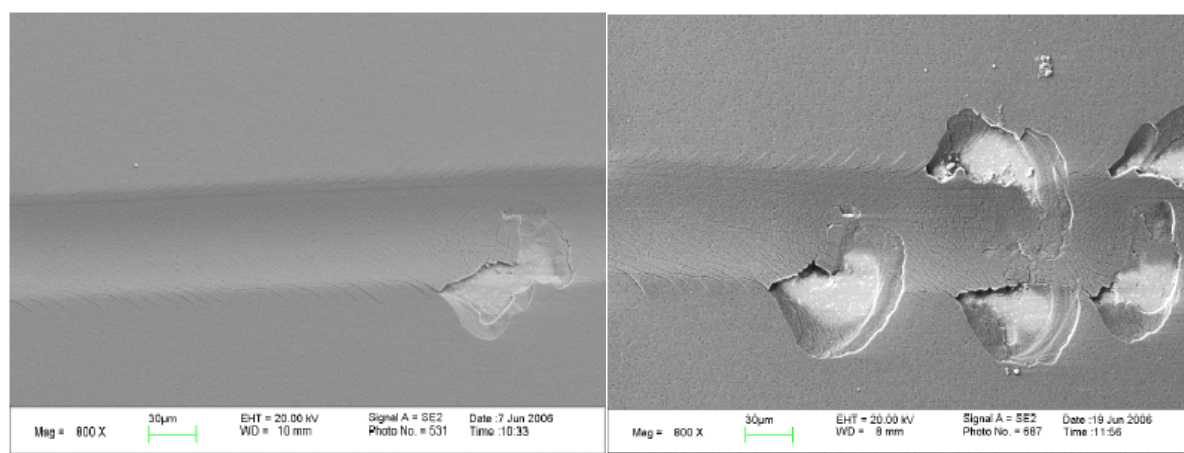


Figure 1-IV-7. Images au MEB du tracé de scratch-test sur un film de Cr₂N (5.5 µm) sur l'acier DIN 1.4301

Les dépôts réalisés sur Si ont une adhérence similaire (modes d'arrachement et charges critiques proches) à ceux réalisés sur DIN 1.4301.

Par ailleurs, les films de Cr₂N sont à nouveau moins adhérents que ceux de CrN quelle que soit leur épaisseur. Les films les plus adhérents semblent CrN de 4.2 µm ($L_{c2}=65\text{N}$) et Cr₂N de 5,5 µm ($L_{c2}=38\text{N}$).

	Module d'Young moyen (GPa)	Travail d'adhérence W_{AD} (J/m ²)
CrN	220	2,5-20
Cr ₂ N	235	5-20

Tableau 1-IV-4. Module d'Young et travail d'adhérence pour CrN et Cr₂N sur DIN 1.4301

Le module d'Young des couches de CrN et Cr₂N est respectivement de 220 et 235 GPa. Oden et al. [115] ont observé un module d'Young beaucoup plus important de 316 GPa pour

des couches de CrN réalisées par évaporation par arc sur acier rapide en polarisant le substrat a -50 et $-300V$.

On a toujours le module d'Young de Cr₂N supérieur au module d'Young de CrN.

En ce qui concerne le travail d'adhérence, celui-ci varie de 2,5 à 20 J/m² ce qui révèle la très bonne adhérence des dépôts sur acier. Les dépôts ayant la plus mauvaise adhérence sur acier ($W_{AD} \sim 20$ J/m²), sont en fait les plus épais. Les autres ont tous un travail d'adhérence inférieur à 10 J/m².

D'après le tableau 1-IV-5, on constate que comme prévu, les dépôts réalisés sur silicium ont un module d'Young inférieur à celui des mêmes dépôts sur acier inoxydable.

	Module d'Young moyen (GPa)
CrN	170
Cr ₂ N	200

Tableau 1-IV-5. Module d'Young pour CrN et Cr₂N sur Si.

Les couches de Cr₂N ont à nouveau un module d'élasticité supérieur à celui des films de CrN. Les résultats obtenus sur substrat de silicium confirment ceux obtenus sur acier.

IV.2. Résultats des tests d'usure

Des micrographes optiques des cratères typiques d'usure dans les échantillons revêtus sont montrés dans Figure 1-IV-8.

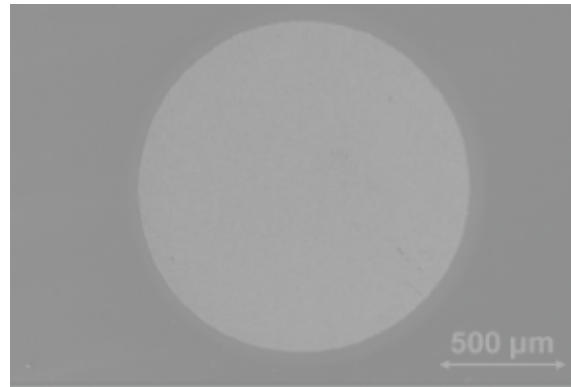


Figure 1-IV-8. Micrographies optiques des traces d'usure observées sur le dépôt $\text{CrN}_{1.0}$

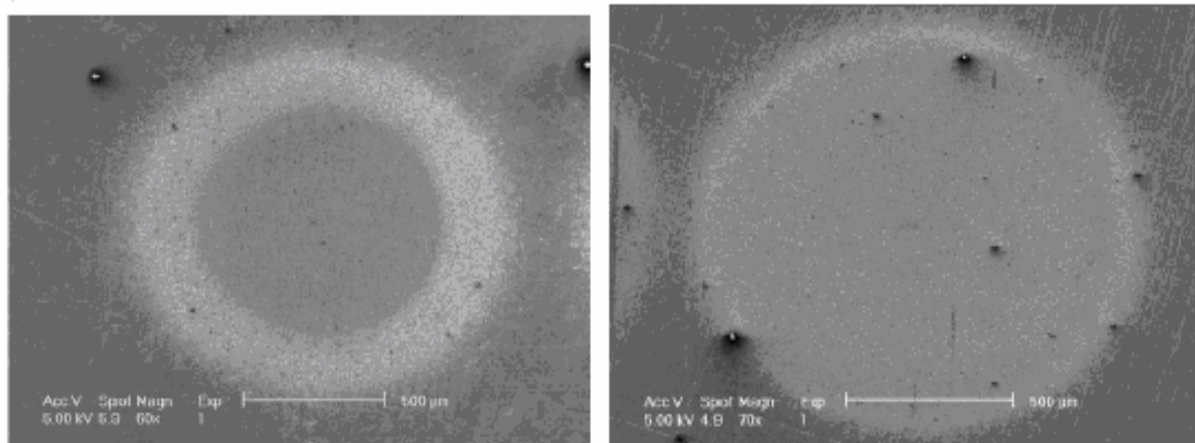


Figure 1-IV-9. Les cratères d'usure des essais d'abrasif à micro-échelle. (a) revêtement de CrN , 100 rotations. (b) revêtement de Cr_2N , 400 rotations.

IV.2.1. Détermination des taux spécifiques d'usure du revêtement et du substrat

Pour un substrat revêtu, où on assume que chaque composant a son propre taux spécifique d'usure, une équation combinée d'usure peut être produite (voir partie 2-chapitreI):

$$S.N = \frac{V_c}{\kappa_c} + \frac{V_s}{\kappa_s} = \Omega_c V_c + \Omega_s V_s \quad \text{Equation (1- IV -1)}$$

S est la distance de glissement et N est la charge appliquée. κ_c et V_c sont le taux spécifique d'usure (le coefficient d'usure), le volume d'usure du revêtement. κ_s et V_s sont les paramètres correspondants pour le substrat. Ω_c et Ω_s sont la résistance à l'usure du revêtement et substrat (habituellement la résistance à l'usure, qui est l'inverse du taux d'usure).

Sachant la résistance à l'usure du substrat et l'épaisseur revêtue, le taux d'usure de revêtement pu facilement être calculé à partir du volume mesuré d'usure.

Ainsi le taux abrasif d'usure du revêtement et le substrat sont calculés par une modification de l'équation (1-IV-1):

$$\frac{S.N}{b^4} = \left(\frac{\kappa_s - \kappa_c}{\kappa_s \cdot \kappa_c} \right) \cdot \left(\frac{\pi.t}{4.b^2} - \frac{\pi.R.t^2}{b^4} \right) + \left(\frac{1}{\kappa_s} \right) \cdot \left(\frac{\pi}{64.R} \right) \quad \text{Equation (1- IV-2)}$$

Ou S est la distance de glissement par la sphère, b est le diamètre externe du cratère d'usure, t est l'épaisseur de revêtement et R est le rayon de la sphère. Une variation linéaire entre $\left(SN/b^4 \right)$ et $\left(\left(\pi.t/4.b^2 \right) - \left(\pi.R.t^2/b^4 \right) \right)$ est avec l'interception et le gradient on peut déterminés les valeurs de κ_s et de κ_c (Figures 1- IV-11 et 12). κ_s peut être déterminé directement à partir de l'interception, et cette valeur est alors employée ainsi que le gradient pour déterminé la valeurs de κ_c .

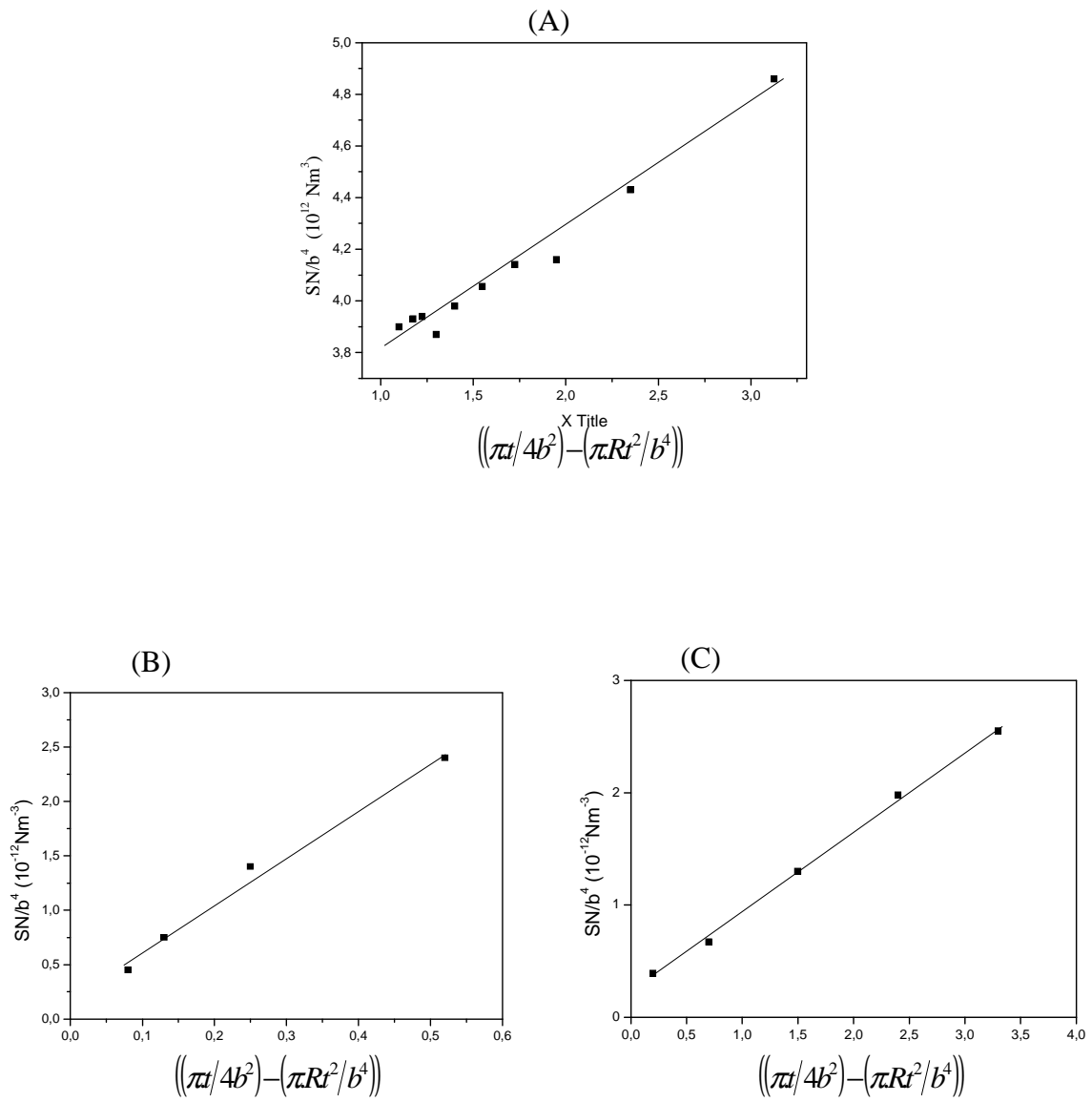


Figure 1-IV-11. Relation entre $\left(SN/b^4\right)$ et $\left(\left(\frac{\pi t}{4b^2}\right) - \left(\frac{\pi R t^2}{b^4}\right)\right)$ des données d'usure abrasive obtenues pour les couches de ; (A) CrN_{1.0}, (B) CrN_{0.99} ; (C) CrN_{0.97}

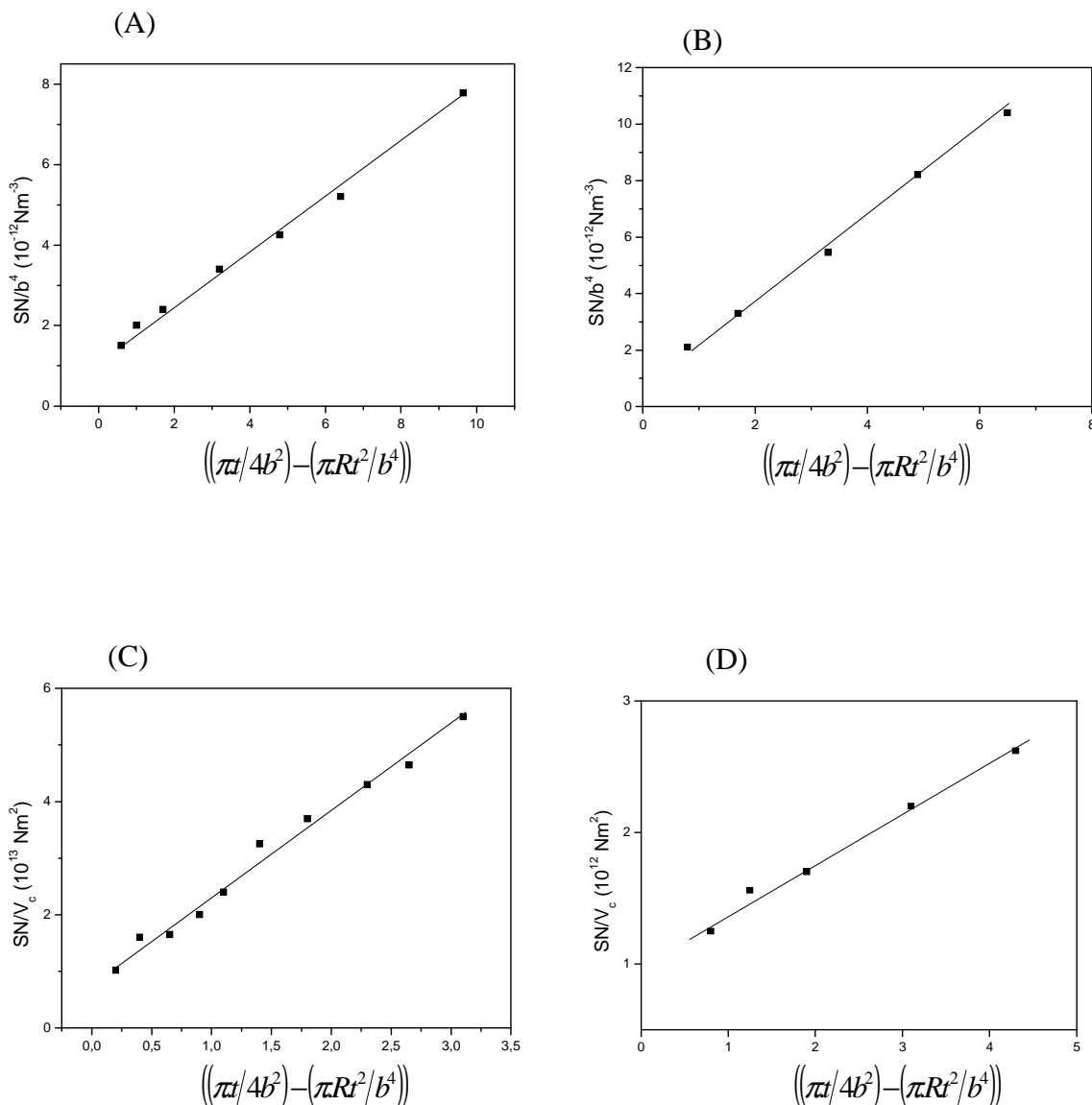


Figure 1-IV-12. Relation entre (SN/b^4) et $((\pi t/4b^2) - (\pi R t^2/b^4))$ des données d'usure abrasive obtenues pour la couches de (A) l'acier DIN1.4301 ; (B) CrN_{0,18} ; (C) CrN_{0,48} ; (D) Cr

Les taux spécifiques d'usure des revêtements de CrN_x déposés sur l'acier DIN 1.4301 et présentés dans le *tableau 1-IV-6*.

Revêtement	Composition chimique	K _c (10 ⁻¹² m ³ /Nm)	K _s (10 ⁻¹² m ³ /Nm)
Cr-N 1	Cr	5.33	1.3
Cr-N 2	CrN _{0,19}	1.82	1.4
Cr-N 3	CrN _{0,48}	2.23	1.44
Cr-N 4	CrN _{0,97}	1.54	1.34
Cr-N 5	CrN _{0,99}	1.42	1.31
Cr-N 6	CrN _{1,00}	0.75	1.25

Tableau. 1-IV-6. Taux spécifiques d'usure des revêtements de CrNx déposé sur l'acier DIN 1.4301.

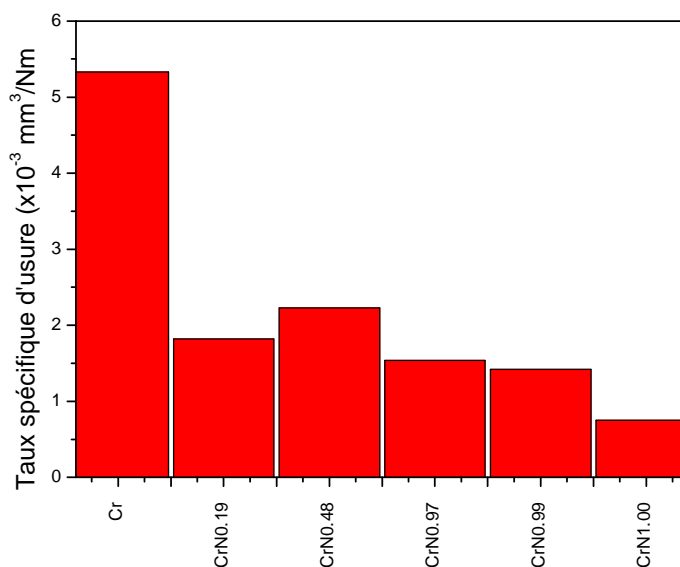


Figure 1-IV-13. Taux spécifique d'usure des revêtements de CrNx déposé sur l'acier DIN 1.4301.

IV.2.2. Influence de la charge normale sur les taux spécifiques d'usure

La figure 1-IV-14 montre les taux d'usure du revêtement et du substrat déterminé pour un revêtement de CrN_{1,0} déposé sur un substrat en acier inoxydable en fonction de la force normale appliquée sur l'échantillon.

L'écart type du κ_c pour les charges étudiées est bien en dessous de 4 %. Cependant, pour réduire au minimum l'erreur en κ_s la charge normale a été ajustée dans la gamme entre 0,3 et 0,4 N.

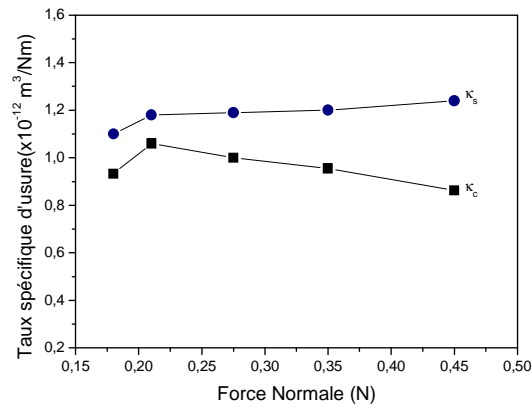


Figure 1-IV-14. La dépendance des taux abrasive d'usure et la force normale appliquée pour la couche de CrN_{1,0} revêtus sur l'acier inoxydable

IV.2.3. Variation de la résistance d'abrasion Ω_c des revêtements de Cr-N en fonction de leur composition chimique :

La résistance d'abrasion Ω_c ($\Omega_c = 1/\kappa_c$) des revêtements de Cr-N ont été déterminé en utilisant la pâte abrasive de SiC et des paramètres optimisés d'essai est illustrés dans la figure 1-IV-15 en fonction de leur composition chimique. La résistance d'abrasion pour le revêtement de Cr est environ 188,5 Nm/mm³ et pour le revêtement du Cr₂N, grimper jusqu'à environ à 500 Nm/mm³. Pour le CrN_{1,0} la résistance d'abrasion est environ de 1200 Nm/mm³ qui est en bon accord aux valeurs déjà publié [25,26].

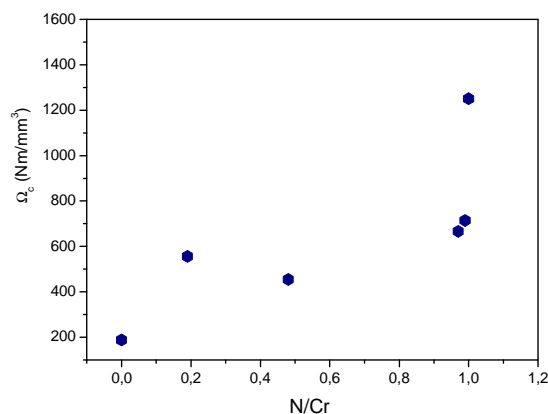


Figure 1-IV-15. La dépendance de la résistance à l'usure des revêtements de Cr-N et leurs compositions chimiques.

IV.2.4. Corrélation entre la dureté et la résistance à l'usure

Le comportement d'usure abrasive des revêtements est montré dans la figure 1-IV-16. qui trace la résistance à l'usure abrasive des revêtements de Cr-N en fonction de leur dureté. Il y a évidemment une corrélation claire entre la dureté et l'usure abrasive, qui est en bon accord avec les résultats étant trouvé en littérature [116,117].

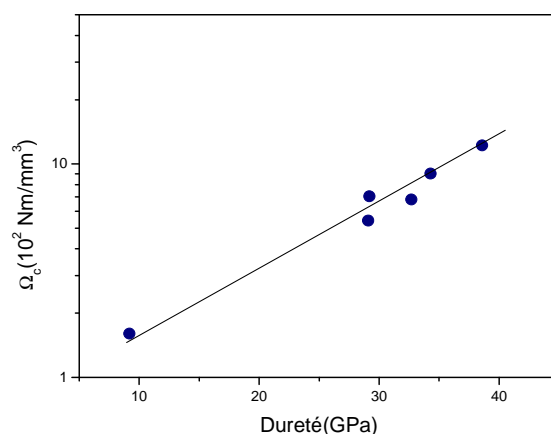


Figure 1-IV-16. Résistance à l'usure abrasive en fonction de la dureté des revêtements de CrN.

Les points de données indiquées dans Figure 1-IV-16 ont été obtenu pour le revêtement CrN_{1,0}, où l'écart type rapporte une valeur d'environ 4 %. Bien que les revêtements étudiés

montre une large gamme des de dureté évaluée, Figure 1-IV-16 montre une excellente corrélation entre le taux spécifique d'usure du revêtement et la dureté.

Partie 2

Méthodes d'analyse

Chapitre I

Influence des erreurs de mesure sur les taux spécifiques d'usure

1.1. Formulation de l'équation d'usure pour une surface revêtue

L'abrasion à micro échelle ou « l'essai de la bille » illustré dans la Figure 2-I-1. est une technique utile pour évaluer les taux spécifiques d'usure du revêtement et de substrat.

Cet essai utilise habituellement une bille en acier dur tournant contre une surface témoin en présence d'une pâte abrasive. L'usure abrasive produit une trace d'usure sur la surface de l'échantillon, généralement 1 à 2 mm de largeur et jusqu'à approximativement 40 mm de profond. Les avantages de cette méthode d'essai incluent sa simplicité, le coût bas de l'appareil et la petite échelle des échantillons exigés.

Pour les échantillons revêtus il est possible d'évaluer les taux spécifiques d'usure du substrat et du revêtement à partir d'un ensemble simple de mesures des dimensions de la trace d'usure pendant l'essai [116,14].

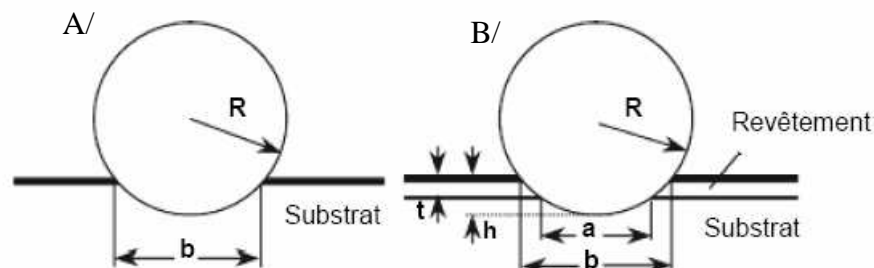


Figure 2-I-1. Le diagramme schématique montrant la géométrie des traces d'usure formées par l'abrasion à micro-échelle et testées avec une sphère du rayon R (A) sur un échantillon et (B) dans

un échantillon revêtu.

R = rayon de la bille (m)

b = diamètre extérieur de cratère (m)

a = diamètre intérieur de cratère (m)

t = épaisseur du revêtement (m)

h = profondeur de pénétration totale

1.1.1. La base théorique de l'essai d'usure par Calowear

La base théorique de l'essai de Calowear est l'équation classique de l'usure d'Archard [27] pour les matériaux homogènes

$$\frac{V}{S} = \kappa N \qquad \text{Equation (2-I-1)}$$

Où V est le volume d'usure, S la distance de glissement, κ le taux spécifique d'usure (ou coefficient d'usure) et N la charge normale appliquée. Le taux spécifique d'usure peut être pris comme le volume porté loin par la charge et la distance de glissement.

Pendant le premier moment le revêtement est usé et l'équation d'Archard peut être utilisée directement. Lorsque la calotte est suffisamment profonde, le substrat apparaît et l'équation est insatisfaisante pour déterminer les taux d'usure des différentes phases.

Dans le cas d'une répartition des charges variable sur le dépôt et le substrat, le taux d'usure est déterminé par les taux spécifiques d'usure de ces phases et la présente répartition des charges.

Pour dériver une équation d'usure comprenant le substrat et le revêtement nous devons supposer que l'usure d'une phase n'influence pas sur l'usure de l'autre, excepté à travers la

répartition des charges. En ce qui suit, une théorie qui compense l'influence du substrat sur l'usure du revêtement sera dérivée.

Les propriétés du substrat et du revêtement seront indiquées par s et c , respectivement.

La charge totale N et le volume d'usure total V sont distribués selon les différentes phases comme

$$N = N_c + N_s \quad \text{Equation (2-I-2)}$$

$$V = V_c + V_s \quad \text{Equation (2-I-3)}$$

Pour les charges constantes, l'équation d'usure des deux phases peut être écrite ainsi

$$\frac{V_c}{S} = \kappa_c N_c \quad \text{et} \quad \frac{V_s}{S} = \kappa_s N_s \quad \text{Equation (2-I-4)}$$

Cependant, la partie de la charge transportée par la phase individuelle n'est pas constante, mais dépend de la relation entre les sections de roulement de charge des deux phases et de la relation entre les taux spécifiques d'usure des deux phases. Par conséquent, les différentes charges changeront avec la distance de glissement. Cependant, le volume d'usure accumulé est déterminé par la charge moyenne N durant la distance de glissement étudiée. Par conséquent, pour des situations où les répartitions des charges changent, l'Eq. (2-I-4) est reformulée ainsi :

$$\frac{V_c}{\kappa_c} = S N_c \quad \text{Equation (2-I-5)}$$

$$\frac{V_s}{\kappa_s} = S N_s \quad \text{Equation (2-I-6)}$$

En additionnant les Eqs. (2-I-5) et (2-I-6) on obtient

$$\frac{V_c}{\kappa_c} + \frac{V_s}{\kappa_s} = SN_c + SN_s \quad \text{Equation (2-I-7)}$$

Naturellement, l'Eq.(2-I-2) est valide aussi pour des valeurs moyennes, qui permettent l'identification d'une formulation générale de l'équation d'usure pour deux phases, c.-à-d.

$$\frac{V_c}{\kappa_c} + \frac{V_s}{\kappa_s} = SN \quad \text{Equation (2-I-8)}$$

1.1.2. Calcul des volumes d'usure

Dans le cas idéal, des relations géométriques simples pour des calottes (cratères) sphériques parfaites peuvent être utilisées pour calculer les volumes d'usure du substrat et du revêtement, Figure 2-I-1. La formule dérivée doit être exprimée en termes de paramètres connus: le rayon de la bille **R**, le diamètre **b** de la plus grande calotte, le diamètre **a** de la plus petite calotte et l'épaisseur du revêtement **t**.

Les dimensions de cratère définies dans la figure 2-I-1 sont indiquées par:

$$t = R(\alpha - \beta) \approx \frac{1}{8R} (b^2 - a^2) \quad \text{Equation (2-I-9)}$$

$$h' = R(1 - \alpha) \approx \frac{a^2}{8R} \quad \text{Equation (2-I-10)}$$

$$h = R(1 - \beta) \approx R(1 - \alpha) + t \approx \frac{b^2}{8R} \approx \frac{a^2}{8R} + t \quad \text{Equation (2-I-11)}$$

Où

$$\alpha = \left(1 - \frac{a^2}{4R^2}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad \beta = \left(1 - \frac{b^2}{4R^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equation (2-I-12)}$$

Les approximations sont valides pour

$$\frac{t}{R} \ll \frac{a}{R} < \frac{b}{R} \ll 1. \quad \text{Equation (2-I-13)}$$

Un petit cratère de volume élémentaire dV est donnée par :

$$dV = \pi \frac{b^2}{4} dh \quad \text{Equation (2-I-14)}$$

En intégrant et en utilisant l' Eq. (2-I-11), le volume total devient :

$$V_t = \pi h^2 \left(R - \frac{h}{3}\right) = \frac{\pi R^3}{3} (1 - \beta)^2 (2 + \beta) \quad \text{Equation (2-I-15)}$$

En supposant que la profondeur de la calotte est très petite devant le diamètre de la bille

($h \ll R$), ce qui permet d'utiliser l'approximation:

$$b^2 = 8hR \quad \text{Equation (2-I-16)}$$

Le volume total devient :

$$V \approx \pi R h^2 \approx \frac{\pi b^4}{64R} \quad \text{Equation (2-I-17)}$$

Le procédé de dérivation est le même pour le volume du substrat V_s . Le volume élémentaire dV_s est donnée par :

$$dV_s = \pi \frac{a^2}{4} dh' \quad \text{Equation (2-I-18)}$$

Le diamètre a , est le diamètre de cratère à l'interface entre le substrat et le revêtement, et la profondeur h' de cratère du substrat s'obtient de h soustraite par t , qui rapporte l'expression

$$V_s = \pi(h-t)^2 \left(R - \frac{h-t}{3} \right) = \frac{\pi R^3}{3} (1-\alpha)^2 (2+\alpha) \quad \text{Equation (2-I-19)}$$

En utilisant l'équation (2-I-19) l'expression de V_s devient :

$$V_s = \frac{\pi R^3}{3} (1-\beta)^2 (2+\beta) - \pi t \left(\frac{b^2}{4} - Rt\alpha - \frac{t^2}{3} \right) \approx \frac{\pi b^4}{64R} + \frac{\pi t}{4} (b^2 - 4Rt) \quad \text{Equation (2-I-20)}$$

La profondeur h de cratère n'est pas mesurée et devrait donc être remplacée par le diamètre mesuré (b ou a) utilisant l'approximation dans les Eqs. (2-I-9) et (2-I-11), qui rapporte l'expression suivante pour V_s .

$$V_s \approx \pi R (h-t)^2 = \pi R \left(\frac{b^2}{8R} - t \right)^2 \approx \frac{\pi a^4}{64R} \quad \text{Equation (2-I-21)}$$

Le volume V_c est donnée par :

$$V_c = V - V_s = \pi h^2 \left(R - \frac{h}{3} \right) - \pi (h-t)^2 \left(R - \frac{h-t}{3} \right)$$

$$\approx \pi R h^2 - \pi R (h-t)^2 \approx 2\pi R h t - \pi R t^2$$

Equation (2-I-22)

$$i.e V_c = \frac{\pi}{4} (b^2 t - 4R t^2)$$

Equation (2-I-23)

Expression de V_c en fonction de a et b :

$$V_c = \frac{\pi R^3}{3} [(1-\beta)^2(2+\beta) - (1-\alpha)^2(2+\alpha)] \approx \frac{\pi}{64R} (b^4 - a^4)$$

Equation (2-I-24)

Expression de V_c en fonction de a et t :

$$V_c = \pi t \left(\frac{a^2}{4} + R t \alpha - \frac{t^2}{3} \right) \approx \frac{\pi t}{4} (a^2 + 4R t)$$

Equation (2-I-25)

Expression de V_c en fonction de a et h :

$$V_c = \pi h^2 \left(R - \frac{h}{3} \right) + \frac{\pi R^3}{3} (1-\alpha)^2 (2+\alpha) \approx \pi h^2 R + \frac{\pi a^4}{64R}$$

Equation (2-I-26)

Expression de V_c en fonction de b et t :

$$V_c = \pi t \left(\frac{b^2}{4} - R t \alpha - \frac{t^2}{3} \right) \approx \frac{\pi t}{4} (b^2 - 4R t)$$

Equation (2-I-27)

Expression de V_c en fonction de h et t :

$$V_c = \pi h^2 \left(R - \frac{h}{3} \right) - \pi (h-t)^2 \left(R - \frac{h-t}{3} \right) \approx \pi h R (2h-t)$$

Equation (2-I-28)

Des expressions algébriques pour les diverses quantités géométriques impliquées dans la pénétration d'une sphère dans un substrat revêtu sont données dans le tableau (2-I-1) ci-dessous.

Pour des expériences pratiques utilisant le test par Calowear les erreurs présentées au

moyen des expressions approximatives de volume sont généralement beaucoup plus faibles que les incertitudes présentées par des erreurs de mesure.

Paramètres	V_C	V_S	V
a	-	$\frac{\pi R^3}{3}(1-\alpha)^2(2+\alpha) \approx \frac{\pi a^4}{64R}$	-
b	-	-	$\frac{\pi R^3}{3}(1-\beta)^2(2+\beta) \approx \frac{\pi b^4}{64R}$
h	-	-	$\pi h^2 \left(R - \frac{h}{3} \right) \approx \pi h^2 R$
a et b	$\frac{\pi R^3}{3} \left[(1-\beta)^2(2+\beta) - (1-\alpha)^2(2+\alpha) \right]$ $\approx \frac{\pi}{64R} (b^4 - a^4)$	$\frac{\pi R^3}{3}(1-\alpha)^2(2+\alpha) \approx \frac{\pi a^4}{64R}$	$\frac{\pi R^3}{3}(1-\beta)^2(2+\beta) \approx \frac{\pi b^4}{64R}$
a et t	$\pi t \left(\frac{a^2}{4} + Rt\alpha - \frac{t^2}{3} \right) \approx \frac{\pi t}{4} (a^2 + 4Rt)$	$\frac{\pi R^3}{3}(1-\alpha)^2(2+\alpha) \approx \frac{\pi a^4}{64R}$	$\frac{\pi R^3}{3}(1-\alpha)^2(2+\alpha) + \pi t \left(\frac{a^2}{4} + Rt\alpha - \frac{t^2}{3} \right)$ $\approx \frac{\pi a^4}{64R} + \frac{\pi t}{4} (a^2 + 4Rt)$
a et h	$\pi h^2 \left(R - \frac{h}{3} \right) + \frac{\pi R^3}{3}(1-\alpha)^2(2+\alpha)$ $\approx \pi h^2 R + \frac{\pi a^4}{64R}$	$\frac{\pi R^3}{3}(1-\alpha)^2(2+\alpha) \approx \frac{\pi a^4}{64R}$	$\pi h^2 \left(R - \frac{h}{3} \right) \approx \pi h^2 R$
b et t	$\pi t \left(\frac{b^2}{4} - Rt\alpha - \frac{t^2}{3} \right) \approx \frac{\pi t}{4} (b^2 - 4Rt)$	$\frac{\pi R^3}{3}(1-\beta)^2(2+\beta) - \pi t \left(\frac{b^2}{4} - Rt\alpha - \frac{t^2}{3} \right)$ $\approx \frac{\pi b^4}{64R} + \frac{\pi t}{4} (b^2 - 4Rt)$	$\frac{\pi R^3}{3}(1-\beta)^2(2+\beta) \approx \frac{\pi b^4}{64R}$
h et t	$\pi h^2 \left(R - \frac{h}{3} \right) - \pi (h-t)^2 \left(R - \frac{h-t}{3} \right)$ $\approx \pi hR(2h-t)$	$\pi (h-t)^2 \left(R - \frac{h-t}{3} \right) \approx \pi (h-t)^2 R$	$\pi h^2 \left(R - \frac{h}{3} \right) \approx \pi h^2 R$

Tableau 2-I-1. Expressions précises et approximatives des volumes d'usure V_C , V_S et V_t .

I.2. Choix des mesures

Dans un essai typique d'abrasion plusieurs cratères d'usure (peut-être six ou plus) sont formées, séquentiellement au même endroit ou à différents endroits sur l'échantillon, avec différents nombres des rotations de la bille et par conséquent avec différentes tailles. Ceux-ci sont mesurés et rapportent un ensemble de données pour l'analyse.

Les volumes d'usure V_c et V_s peuvent être exprimés en termes de deux paramètres choisis d'être mesurés parmi les paramètres suivants : le diamètre intérieur **a** de cratère, diamètre extérieur **b** de cratère, l'épaisseur du revêtement **t** et la profondeur de pénétration totale **h** dans l'échantillon, comme ils sont montrés dans la figure 2-I-1, avec une prétention implicite que la trace d'usure a une géométrie sphérique conformément à celle de la bille. Habituellement, la mesure de **a**, **b** et **t** est plus exacte que la mesure de **h**. Cependant, il est parfois commode d'utiliser **h** dans les calculs puisqu'il mène à des expressions plus simples pour les termes de volume. Le tableau (2-I-1) récapitule des expressions précises et approximatives pour ces quantités.

La mesure du diamètre intérieur **a** est, généralement, plus exacte, dans les expériences pratiques, que la mesure du diamètre extérieur **b** parce que **a** est défini plus clairement par le contraste entre le substrat et le matériel de revêtement, et il est non affecté par éraillure « scuffing » autour du périmètre externe de la trace d'usure [118,119]. Il est possible aussi dans quelques échantillons d'améliorer le contraste entre le substrat et le revêtement en utilisant un décapant; par exemple, l'acide nitrique dilué attaquera un substrat d'acier, mais n'attaquera pas un revêtement de CrN. Un essai séparé d'essai Calowear avec l'abrasif fin de diamant (1 μm ou plus petit) peut être utilisé à fin d'obtenir une valeur précise de **t** qui peut alors être utilisé avec la valeur du diamètre intérieur **a** de la trace pour déterminer les taux spécifiques d'usure.

I.3. Les erreurs produites par les équations approximatives des volumes d'usure

Pour des conditions d'essai pratiques, l'erreur présentée en utilisant les équations approximatives des volumes d'usure est beaucoup moins que l'incertitude de mesure. Par exemple, l'erreur partielle en utilisant l'expression approximative $V = \pi b^4/64R$ pour le volume totale V de cratère est de l'ordre de $b^2/12R^2$: pour des valeurs typiques de $b=1\text{ mm}$ et $R=12,7\text{ mm}$, ceci représente une erreur d'environ **0,05%**. En revanche, l'incertitude en V lié à une erreur de mesure typique de $\pm 10\text{ }\mu\text{m}$ en b est approximativement **4%**.

Rutherford et Hutchings [14 ,116] ont suggéré que V_c et V_s peut être calculés en termes du diamètre extérieur mesuré de cratère b et l'épaisseur du revêtement t qui peut à son tour être estimée à partir des diamètres mesurés a et b de cratère mais toutes les erreurs de la mesure de a et de b affectent les valeurs de t et celles des volumes. Ces erreurs peuvent être réduites en faisant la moyenne des valeurs d'épaisseur calculées à partir de a et de b pour chaque trace d'usure, plutôt qu'en utilisant chaque valeur d'épaisseur séparément.

I.4. Calcul des erreurs relatives en κ_c et κ_s

Les effets des erreurs dans les termes de volume propageront dans les taux spécifiques d'usure, comme suit :

Le volume d'usure pour le revêtement V_c et le substrat V_s peut être exprimé en termes des valeurs exactes V_{co} , V_{so} et les erreurs correspondantes ΔV_c , ΔV_s

$$V_c = V_{co} + \Delta V_c = V_{co} \left(1 + \frac{\Delta V_c}{V_{co}} \right) \quad \text{Equation (2-I-29)}$$

Et

$$V_s = V_{so} + \Delta V_s = V_{so} \left(1 + \frac{\Delta V_s}{V_{so}} \right) \quad \text{Equation (2-I-30)}$$

De même les taux spécifiques d'usure des revêtements et des substrats κ_c , κ_s peuvent être écrits en termes de leurs valeurs vraies κ_{co} , κ_{so} et leurs erreurs $\Delta \kappa_c$, $\Delta \kappa_s$

$$\kappa_c = \kappa_{co} + \Delta \kappa_c = \kappa_{co} \left(1 + \frac{\Delta \kappa_c}{\kappa_{co}} \right) \quad \text{Equation (2-I-31)}$$

et

$$\kappa_s = \kappa_{so} + \Delta \kappa_s = \kappa_{so} \left(1 + \frac{\Delta \kappa_s}{\kappa_{so}} \right) \quad \text{Equation (2-I-32)}$$

Substituant les Eqs. (2-I-29), (2-I-30), (2-I-31) et (2-I-32) dans l'Eq. (2-I-8)

$$\frac{V_{co} \left(1 + \frac{\Delta V_c}{V_{co}} \right)}{\kappa_{co} \left(1 + \frac{\Delta \kappa_c}{\kappa_{co}} \right)} + \frac{V_{so} \left(1 + \frac{\Delta V_s}{V_{so}} \right)}{\kappa_{so} \left(1 + \frac{\Delta \kappa_s}{\kappa_{so}} \right)} = SN$$

$$\frac{V_{co} \left(1 + \frac{\Delta V_c}{V_{co}} \right)}{\kappa_{co} \left(1 + \frac{\Delta \kappa_c}{\kappa_{co}} \right)} \left(1 - \frac{\frac{\Delta \kappa_c}{\kappa_{co}}}{1 + \frac{\Delta \kappa_c}{\kappa_{co}}} \right) + \frac{V_{so} \left(1 + \frac{\Delta V_s}{V_{so}} \right)}{\kappa_{so} \left(1 + \frac{\Delta \kappa_s}{\kappa_{so}} \right)} \left(1 - \frac{\frac{\Delta \kappa_s}{\kappa_{so}}}{1 + \frac{\Delta \kappa_s}{\kappa_{so}}} \right) = SN$$

$$\frac{\Delta V_c}{V_{co}} - \left(1 + \frac{\Delta V_c}{V_{co}} \right) \cdot \frac{\frac{\Delta \kappa_c}{\kappa_{co}}}{1 + \frac{\Delta \kappa_c}{\kappa_{co}}} + \frac{\kappa_{co}}{\kappa_{so}} \cdot \frac{V_{so}}{V_{co}} \left(\frac{\Delta V_s}{V_{so}} - \left(1 + \frac{\Delta V_s}{V_{so}} \right) \cdot \frac{\frac{\Delta \kappa_s}{\kappa_{so}}}{1 + \frac{\Delta \kappa_s}{\kappa_{so}}} \right) = 0 \quad \text{Equation (2-I-33)}$$

$$\left(1 + \frac{\Delta V_c}{V_{co}}\right) \cdot \frac{\frac{\Delta \kappa_c}{\kappa_{co}}}{1 + \frac{\Delta \kappa_c}{\kappa_{co}}} + \frac{\kappa_{co}}{\kappa_{so}} \cdot \frac{V_{so}}{V_{co}} \left(1 + \frac{\Delta V_s}{V_{so}}\right) \cdot \frac{\frac{\Delta \kappa_s}{\kappa_{so}}}{1 + \frac{\Delta \kappa_s}{\kappa_{so}}} = \frac{\Delta V_c}{V_{co}} + \frac{\kappa_{co}}{\kappa_{so}} \cdot \frac{V_{so}}{V_{co}} \cdot \frac{\Delta V_s}{V_{so}} \quad \text{Equation (2-I-34)}$$

Si une méthode optimale d'analyse de données est utilisée, c.-à-d. une méthode qui conduit au minimum des erreurs globales, on peut supposer que les contributions des deux termes du premier membre de l'équation (2-I-34) seront égales:

$$\left(1 + \frac{\Delta V_c}{V_{co}}\right) \cdot \frac{\frac{\Delta \kappa_c}{\kappa_{co}}}{1 + \frac{\Delta \kappa_c}{\kappa_{co}}} \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta V_c}{V_{co}} + \frac{\kappa_{co}}{\kappa_{so}} \cdot \frac{V_{so}}{V_{co}} \cdot \frac{\Delta V_s}{V_{so}} \right)$$

$$\frac{\frac{\Delta \kappa_c}{\kappa_{co}}}{1 + \frac{\Delta \kappa_c}{\kappa_{co}}} \approx \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\Delta V_c}{V_{co}} + \frac{\kappa_{co}}{\kappa_{so}} \cdot \frac{V_{so}}{V_{co}} \cdot \frac{\Delta V_s}{V_{so}} \right) \cdot \left(1 - \frac{\Delta V_c}{V_{co}} \right) \approx \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\Delta V_c}{V_{co}} + \frac{\kappa_{co}}{\kappa_{so}} \cdot \frac{V_{so}}{V_{co}} \cdot \frac{\Delta V_s}{V_{so}} \right)$$

$$\frac{\Delta \kappa_c}{\kappa_{co}} \approx \frac{\frac{\Delta V_c}{V_{co}} + \frac{\kappa_{co}}{\kappa_{so}} \cdot \frac{V_{so}}{V_{co}} \cdot \frac{\Delta V_s}{V_{so}}}{2 - \left(\frac{\Delta V_c}{V_{co}} + \frac{\kappa_{co}}{\kappa_{so}} \cdot \frac{V_{so}}{V_{co}} \cdot \frac{\Delta V_s}{V_{so}} \right)} \quad \text{Equation (2-I-35)}$$

$$\frac{\Delta \kappa_c}{\kappa_{co}} \approx \frac{\left| \frac{\Delta V_c}{V_{co}} \right| + \frac{\kappa_{co}}{\kappa_{so}} \cdot \frac{V_{so}}{V_{co}} \cdot \left| \frac{\Delta V_s}{V_{so}} \right|}{2 - \left(\left| \frac{\Delta V_c}{V_{co}} \right| + \frac{\kappa_{co}}{\kappa_{so}} \cdot \frac{V_{so}}{V_{co}} \cdot \left| \frac{\Delta V_s}{V_{so}} \right| \right)} \quad \text{Equation (2-I-36)}$$

De même on peut montrer que

$$\frac{\Delta \kappa_s}{\kappa_{so}} \approx \frac{\left| \frac{\Delta V_s}{V_{so}} \right| + \frac{\kappa_{so}}{\kappa_{co}} \cdot \frac{V_{co}}{V_{so}} \cdot \left| \frac{\Delta V_c}{V_{co}} \right|}{2 - \left(\left| \frac{\Delta V_s}{V_{so}} \right| + \frac{\kappa_{so}}{\kappa_{co}} \cdot \frac{V_{co}}{V_{so}} \cdot \left| \frac{\Delta V_c}{V_{co}} \right| \right)} \quad \text{Equation (2-I-37)}$$

Admettant que : $\frac{t}{R} \ll \frac{a}{R} < \frac{b}{R} \ll 1$

Écrivons

$$a = a_o + \Delta a = a_o \left(1 + \frac{\Delta a}{a_o} \right) \quad \text{Equation (2-I-38)}$$

$$t = t_o + \Delta t = t_o \left(1 + \frac{\Delta t}{t_o} \right) \quad \text{Equation (2-I-39)}$$

$$V_s \approx \frac{\pi a^4}{64R} \approx \frac{\pi a_o^4}{64R} \left(1 + \frac{\Delta a}{a_o} \right)^4 \approx V_{so} \left(1 + 4 \frac{\Delta a}{a_o} \right) \quad \text{Equation (2-I-40)}$$

$$V_c \approx \frac{\pi t}{4} (a^2 + 4Rt) \approx \frac{\pi}{4} \cdot t_o \left(1 + \frac{\Delta t}{t_o} \right) \left\{ a_o^2 \left(1 + 2 \cdot \frac{\Delta a}{a_o} \right) + 4Rt_o \left(1 + \frac{\Delta t}{t_o} \right) \right\}$$

$$\begin{aligned}
&\approx \frac{\pi}{4} \cdot t_o (a^2 + 4Rt) \cdot \left(1 + \frac{a_o^2 + 8Rt_o}{a_o^2 + 4Rt_o} \cdot \frac{\Delta t}{t_o} + \frac{2a_o^2}{a_o^2 + 4Rt_o} \cdot \frac{\Delta a}{a_o} \right) \\
&= V_{co} \left(1 + \frac{1 + 8 \cdot \frac{Rt_o}{a_o^2}}{1 + 4 \cdot \frac{Rt_o}{a_o^2}} \cdot \frac{\Delta t}{t_o} + \frac{2}{1 + 4 \cdot \frac{Rt_o}{a_o^2}} \cdot \frac{\Delta a}{a_o} \right)
\end{aligned}
\tag{Equation (2-I-41)}$$

Substitution les Eqs. (2-I-40) et (2-I-41) dans les Eqs. (2-I-36) et (2-I-37)

$$\left| \frac{\Delta \kappa_c}{\kappa_{c0}} \right| = \frac{\frac{8 + \frac{a_o^2}{Rt_o}}{4 + \frac{a_o^2}{Rt_o}} \left| \frac{\Delta t}{t_o} \right| + \left[\frac{\frac{a_o^2}{Rt_o}}{4 + \frac{a_o^2}{Rt_o}} \left(2 + \frac{1}{4} \cdot \frac{\kappa_{c0}}{\kappa_{s0}} \cdot \frac{a_o^2}{Rt_o} \right) \right] \left| \frac{\Delta a}{a_o} \right|}{2 - \left[\frac{8 + \frac{a_o^2}{Rt_o}}{4 + \frac{a_o^2}{Rt_o}} \left| \frac{\Delta t}{t_o} \right| + \left[\frac{\frac{a_o^2}{Rt_o}}{4 + \frac{a_o^2}{Rt_o}} \left(2 + \frac{1}{4} \cdot \frac{\kappa_{c0}}{\kappa_{s0}} \cdot \frac{a_o^2}{Rt_o} \right) \right] \left| \frac{\Delta a}{a_o} \right| \right]}
\tag{Equation (2-I-42)}$$

Et

$$\left| \frac{\Delta \kappa_s}{\kappa_{s0}} \right| = \frac{\frac{16}{\frac{\kappa_{c0}}{\kappa_{s0}} \cdot \frac{a_o^2}{Rt_o}} \cdot \left(1 + \frac{8}{\frac{a_o^2}{Rt_o}} \right) \cdot \left| \frac{\Delta t}{t_o} \right| + 4 \cdot \left(1 + \frac{8}{\frac{\kappa_{c0}}{\kappa_{s0}} \cdot \frac{a_o^2}{Rt_o}} \right) \cdot \left| \frac{\Delta a}{a_o} \right|}{2 - \left[\frac{16}{\frac{\kappa_{c0}}{\kappa_{s0}} \cdot \frac{a_o^2}{Rt_o}} \cdot \left(1 + \frac{8}{\frac{a_o^2}{Rt_o}} \right) \cdot \left| \frac{\Delta t}{t_o} \right| + 4 \cdot \left(1 + \frac{8}{\frac{\kappa_{c0}}{\kappa_{s0}} \cdot \frac{a_o^2}{Rt_o}} \right) \cdot \left| \frac{\Delta a}{a_o} \right| \right]}
\tag{Equation (2-I-43)}$$

Avec κ_{co} , κ_{so} , a_o et t_o sont les valeurs vrais des taux spécifiques d'usure du revêtement et du substrat, le diamètre intérieur de cratère et l'épaisseur de revêtement, et $\Delta\kappa_{co}$, $\Delta\kappa_{so}$, Δa et Δt sont les erreurs dans ces valeurs.

Les erreurs en κ_c et κ_s sont donc déterminées par le rapport des taux spécifiques d'usure κ_c/κ_s et le terme sans dimensions a_o^2/Rt et les erreurs de mesure relatives des diamètres intérieurs du cratère $\Delta a/a$ et des épaisseurs du revêtement $\Delta t/t$.

I.5. Influence des erreurs de mesure sur les taux spécifiques d'usure

Les erreurs relatives en κ_c et κ_s ($\Delta\kappa_c/\kappa_{co}$ et $\Delta\kappa_s/\kappa_{so}$) sont donné par les équations (2-I-42) et (2-I-43). il est claire de ces équations que les erreurs relatives en **a** et **t** influent directement sur la précision des taux spécifiques on remarque que la réduction de $\Delta a/a_o$ et de $\Delta t/t_o$ diminue les erreurs en κ_c et en κ_s . La figure 2.I.2 montre les erreurs relatives en κ_c et en κ_s en fonction du rapport κ_c/κ_s (le graphe **(A)**), et en fonction de grandeur adimensionnelle a_o^2/Rt_o (le graphe **(B)**) pour les grandeurs typiques de l'erreur de mesure $\Delta a/a_o = 0.01$ et $\Delta t/t_o = 0.05$.

On constate à partir des deux graphes que la diminution en κ_c/κ_s et en a_o^2/Rt_o réduira l'erreur en κ_c , mais l'augmente en κ_s . En autre terme la valeur de κ_c devient moins exacte au fur et au mesure que κ_c/κ_s et/ou a_o^2/Rt_o augmente, tandis que κ_s devient moins exacte au fur et au mesure que κ_c/κ_s et/ou a_o^2/Rt_o diminue. Dans un cas typique ou $R=12.7$ mm, $t=5 \pm 0.25$ μm , et $a = 1 \pm 0.01$ mm, les erreurs en κ_c et κ_s seront inférieures de 50 % pour $0.08 < \kappa_c/\kappa_s < 10$.

Puisque le test d'abrasion à micro-échelle est souvent réalisé sur les revêtements pour lesquels $\kappa_c \ll \kappa_s$ (revêtements durs), où $\kappa_c/\kappa_s \ll 1$ donc la valeur de κ_c sera plus exacte que κ_s et aura le plus grand intérêt.

Si $\kappa_c \gg \kappa_s$ et on cherche toujours une valeur exacte de κ_c , dans ce cas il est nécessaire de réduire les erreurs de mesure $\Delta a/a_0$ et $\Delta t/t_0$ et d'affaiblir le rapport a_0^2/Rt_0 ; c'est-à-dire, le diamètre intérieur a doit être très faible autrement dit la trace d'usure devrait pénétrer le revêtement le moins possible.

Si le revêtement est suffisamment épais, l'essai peut être effectué avec la trace d'usure entièrement contenue dans le revêtement, et l'analyse est alors beaucoup plus facile, étant réalisé dans le cas d'un échantillon en bloc.

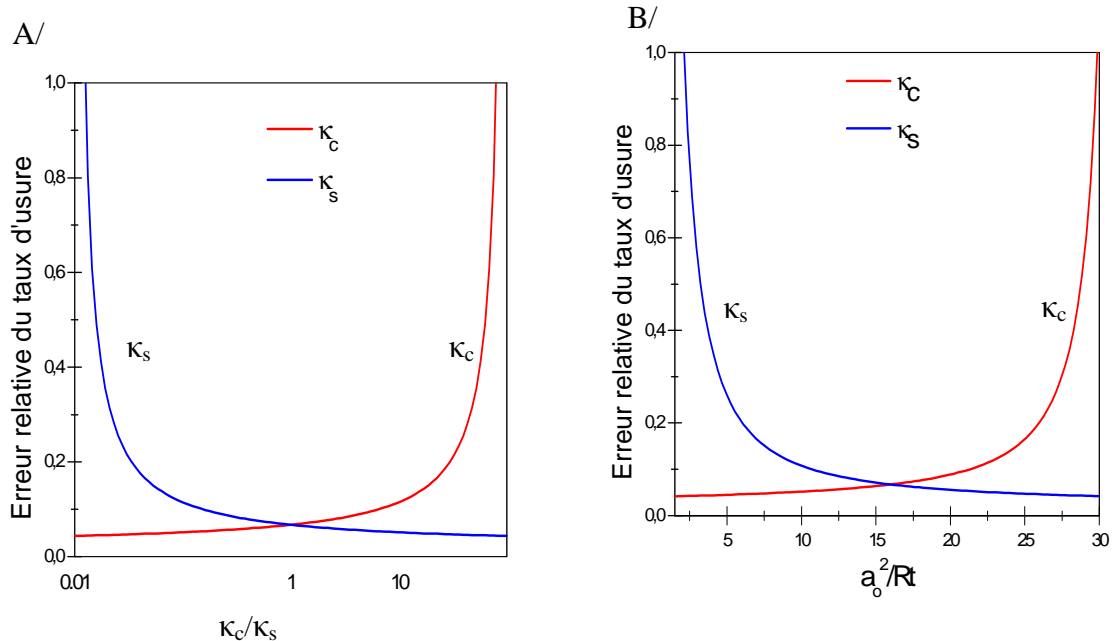


Figure 2-I-2. L'erreur relative du coefficient d'usure du revêtement et du substrat κ_c et κ_s (A) en fonction de κ_c/κ_s pour $a_0^2/R.t_0 = 16$, $\Delta a/a_0 = 0.01$ et $\Delta t/t_0 = 0.05$ (B) en fonction de $a_0^2/R.t_0$ lorsque $\kappa_c/\kappa_s = 1$, $\Delta a/a_0 = 0.01$ et $\Delta t/t_0 = 0.05$

I.6. Détermination d'une limite inférieure du diamètre intérieur du cratère

Il est facile de montrer que a_o^2/Rt est proportionnel au rapport à la pénétration de la trace d'usure dans le substrat et l'épaisseur du revêtement. Lorsque $a_o^2/Rt = 8$, la profondeur de la pénétration sous le revêtement égale à son épaisseur.

La discussion ci-dessus suppose que l'erreur en **a** est dominée par la méthode de mesure, et que le bord (l'arête) de la trace intérieure d'usure est nettement défini.

Dans la pratique, la nature discrète du processus d'abrasion mène à une arête non déterminable, ce qui introduit, pour un cratère à petites profondeurs, une incertitude plus grande que l'erreur de mesure. Il a été trouvé que les erreurs de mesure dominent spécifiquement quand la profondeur de pénétration dans le substrat h' excède la dimension des particules abrasifs **d** :

$$d < h' \approx \frac{a_o^2}{8R} \quad \text{Equation (2-I-44)}$$

Ainsi

$$a_o > (8 R d)^{0.5} \quad \text{Equation (2-I-45)}$$

Ou

$$\frac{a_o^2}{Rt_0} > \frac{8d}{t_0} \quad \text{Equation (2-I-46)}$$

La condition de l'Eq (2-I-45) affirme que le diamètre intérieur **a_o** devrait excéder la

valeur déterminée par le rayon de la bille et par la dimension des particules abrasives pour que les données soient plus précises, tandis que la condition de l'Eq (2-I-46) exprime ceci en

termes de profondeur sans dimensions $\frac{a_0^2}{Rt_0}$.

I.7. Conclusion

Les volumes d'usure de revêtement et du substrat peuvent être décrits par deux paramètres choisis parmi les suivants :

Diamètres intérieurs et extérieurs du cratère, l'épaisseur de revêtement, et la profondeur de pénétration. Le diamètre intérieur du cratère peut habituellement être mesuré plus exactement que le diamètre extérieur du cratère puisqu'il est défini plus clairement. Il est recommandé d'obtenir une valeur précise pour l'épaisseur de revêtement, par exemple en créant et en mesurant un cratère nettement défini, et puis calculer les volumes d'usure en termes de diamètre intérieur de cratère et d'épaisseur de revêtement. En général les erreurs dans κ_c et κ_s sont déterminées par le rapport des taux spécifiques κ_c/κ_s , le paramètre non dimensionnel a^2/Rt (où a est le diamètre intérieur de cratère, R est le rayon de la boule et t est l'épaisseur de revêtement), et les erreurs relatives de mesure du diamètre intérieur de cratère et de l'épaisseur de revêtement. Au fur et à mesure que ces erreurs relatives diminuent, les erreurs en κ_c et κ_s diminuent. En plus une diminution en κ_c/κ_s et/ou a^2/Rt diminuera l'erreur en κ_c , mais augmente cela en κ_s . Pour un cas typique où $R = 12.7$ mm, $t = 5 \pm 0.25$ μm , et $a = 1 \pm 0.01$ mm, les erreurs dans κ_c et κ_s seront $< 50\%$ pour $0.08 < \kappa_c/\kappa_s < 10$. Une limite inférieure est proposée au diamètre intérieur du cratère, déterminée par le rayon de la boule et la dimension des particules abrasives, afin de réaliser l'exactitude raisonnable des données.

Chapitre II

Comparaison des méthodes d'analyse

II.1. Méthodes d'analyse

Il y a plusieurs méthodes disponibles pour analyser les données expérimentales, et l'utilisation d'une méthode fautive peut conduire aux résultats non précis des taux spécifiques d'usure. Ce chapitre analyse et discute judicieusement les méthodes disponibles de données dans cet essai et recommande une méthode, qui fournit la plus grande exactitude globale.

Une nouvelle méthode est proposée pour représenter les résultats expérimentaux, nommé la méthode de double interception, qui prévoit une représentation graphique claire des données expérimentales.

II.1. 1. Méthodes de Rutherford

On a l'équation d'usure s'écrit comme suit :

$$SN = \frac{V_c}{\kappa_c} + \frac{V_s}{\kappa_s} \quad \text{Equation (2-II-1)}$$

Cette équation peut être réécrite en termes du volume totale de la trace d'usure ($V = V_c + V_s$),

permettant aux taux spécifiques d'usure du revêtement et du substrat, κ_c et κ_s , d'être obtenu simultanément à partir de l'interception et le gradient d'un ajustement linéaire au tracé des données simples [14,116] :

$$\frac{SN}{V} = \left(\frac{1}{\kappa_c} - \frac{1}{\kappa_s} \right) \frac{V_c}{V} + \frac{1}{\kappa_s} \quad \text{Equation (2-II-2)}$$

$$\frac{SN}{V} = \left(\frac{1}{\kappa_s} - \frac{1}{\kappa_c} \right) \frac{V_s}{V} + \frac{1}{\kappa_c} \quad \text{Equation (2-II-3)}$$

En traçant la fonction $SN/V=f(V_c/V)$ donnée par l'éq.(2.II.2), le taux spécifique d'usure du substrat κ_s peut être extrait à partir de l'interception de l'ajustement linéaire aux données, et le taux spécifique d'usure κ_c peut être dérivé de la pente de la ligne droite. En utilisant l'Eq.(2-II-3), les taux spécifiques d'usure sont obtenus en ordre inverse en traçant SN/V en fonction de V_s/V .

Rutherford et Hutchings [116] ont suggéré que les volumes d'usure utilisés dans les Eqs.(2-II-2) et (2-II-3) peuvent être calculés en termes de diamètre extérieur de la trace \mathbf{b} et l'épaisseur du revêtement \mathbf{t} .

Les erreurs en valeurs des taux spécifiques d'usure liés aux erreurs de la mesure en volumes de trace d'usure peuvent être réduites par le choix correct entre l'Eqs. (2-II-2) ou l'Eqs. (2-II-3). Lorsque $V_c/V > 0.5$ pour tous les points de donnés, l'Eq. (2-II-2) est préférable, par contre si $V_c/V < 0.5$ pour tous les points de donnés alors l'Eq. (2-II-3) est préférable. En fait il n'est pas nécessaire de satisfaire le critère pour tous les points de donnés, mais juste la plupart d'entre eux.

II.1.2. Méthodes de Hedenqvist

L'éq. (2-II-1) peut être réarrangé comme suit:

$$SN - \frac{V_s}{\kappa_s} = \frac{V_c}{\kappa_c} \quad \text{Equation (2-II-4)}$$

Ou

$$SN - \frac{V_c}{\kappa_c} = \frac{V_s}{\kappa_s} \quad \text{Equation (2-II-5)}$$

Si la valeur de κ_s est déjà connue, Hedenqvist et al [120] a montré que en traçant $SN - (V_s/\kappa_s)$ en fonction de V_c le taux spécifique d'usure du revêtement κ_c peut être déterminé à partir du gradient du courbe linéaire en utilisant l'éq. (2-II-4). L'éq. (2-II-5) peut également en principe être utilisé avec une valeur connue de κ_c pour déterminer la valeur de κ_s , mais ceci est souvent moins utile.

L'inconvénient d'utiliser l'Eq. (2-II-4) est que κ_s doit être mesuré dans un test séparé sur un échantillon non-revêtu. Il n'y a aucune certitude que la réponse du substrat déterminé dans ce test séparé sera vraiment représentative de la région sous le revêtement dans le test d'usure sur l'échantillon revêtu, puisque les propriétés et le comportement abrasif d'usure du substrat pourraient être changés pendant le procédé de dépôt ou probablement en raison de la présence du revêtement. En plus, n'importe quelle inexactitude dans la mesure de κ_s influencera toutes les valeurs de κ_c dérivées de son utilisation

En utilisant l'Eq. (2-II-4), une ligne droite adaptée aux données est prévue passer par l'origine. Il est possible de forcer la ligne à passer par l'origine, ou à l'adapter librement aux données et

prendre sa pente $1/\kappa_c$.

II.1.3. Méthodes d'Allsopp

Un autre réarrangement de l'Eq. (2-II-1) peut être obtenu en divisant le tout par un des volumes d'usure V_s ou V_c [121] :

$$\frac{SN}{V_s} = \frac{1}{\kappa_c} \frac{V_c}{V_s} + \frac{1}{\kappa_s} \quad \text{Equation (2-II-9)}$$

$$\frac{SN}{V_c} = \frac{1}{\kappa_s} \frac{V_s}{V_c} + \frac{1}{\kappa_c} \quad \text{Equation (2-II-10)}$$

Comme l'approche de Rutherford, cette formulation permet également aux deux taux spécifiques d'usure d'être obtenue à partir d'un ensemble simple de données et d'un traçage linéaire. Dans cette méthode, les deux taux spécifiques d'usure peuvent être calculés directement à partir du gradient et de l'interception d'un traçage linéaire de SN/V_s en fonction de V_c/V_s ou de SN/V_c en fonction de V_s/V_c comme il est montré dans la fig. (2.II.1A).

L'inconvénient d'utiliser l'Eq. (2-II-9) est que les points de données des plus petits cratères, qui ont souvent des erreurs relativement grandes, ont les plus grandes valeurs dans le graphe, et par conséquent sont donné le poids disproportionné dans une analyse simple de régression linéaire.

Ceci peut également être un problème à un moindre degré dans l'utilisation de l'Eqs. (2-II-2) et

(2-II-3), puisque le volume total V peut également avoir une grande erreur lorsque la taille de cratère est petite. Au cours de l'utilisation de l'Eq. (2-II-2) ou l'Eq. (2-II-9) des points de données avec de plus grandes erreurs peuvent être jetés pour améliorer la qualité globale de l'ajustement. Ce problème peut être évité en employant l'Eq. (2-II-10) dans laquelle les points tracés avec les plus grandes erreurs fractionnaires ont les plus petites valeurs.

II.1.4. Méthode de Multiple moindre carré

Les deux valeurs κ_c et κ_s peuvent en principe être obtenues directement à partir de l'Eq. (2-II-1) en appliquant l'analyse de multiples moindres carrés de régression à l'ensemble des données de V_c et de V_s en fonction de SN . Cette méthode est applicable non seulement aux revêtements simples mais aussi en principe aux multi couches.

II.1.5. Méthode polynômiale

Si les volumes d'usure sont exprimés en termes de \mathbf{b} et \mathbf{t} ou \mathbf{a} et \mathbf{t} donc l'Eq. (2-II-1) devient :

$$SN = \frac{\pi}{64R\kappa_s} a^4 + \frac{\pi}{4\kappa_c} a^2 + \frac{\pi R t^2}{\kappa_c} \quad \text{Equation (2-II-11)}$$

Ou bien

$$SN = \frac{1}{\kappa_s} \frac{\pi}{64R} b^4 + \left(\frac{1}{\kappa_s} - \frac{1}{\kappa_c} \right) \frac{\pi}{4} b^2 - \left(\frac{1}{\kappa_s} - \frac{1}{\kappa_c} \right) \pi R t^2 \quad \text{Equation (2-II-12)}$$

Les Eqs. (2-II-11) et (2-II-12) suggèrent que le traçage de SN en fonction de \mathbf{a}^2 ou \mathbf{b}^2 et l'adaptation d'une fonction polynômiale aux données, permet au κ_c , κ_s et \mathbf{t} d'être évaluées.

II.1.6. Méthode nouvelle (méthode de double d'interception)

On peut réarranger l'Eq (2-II-1) en divisant ses deux membres par SN ; on obtient :

$$\frac{1}{\kappa_s} \frac{V_s}{SN} + \frac{1}{\kappa_c} \frac{V_c}{SN} = 1 \quad \text{Equation (2-II-13)}$$

Cette formulation symétrique, permet aux deux taux spécifiques d'usure d'être obtenue à partir d'un test simple et à un tracé linéaire, les deux taux spécifiques d'usure sont obtenus directement à partir des interceptions avec les axes x et y du tracé linéaire V_c/SN en fonction de V_s/SN . La pente de l'ajustement linéaire des données dans la méthode de double interception fournit une indication visuelle simple permet de savoir si κ_c est moins ou plus grand que κ_s , comme le montre la fig. 2.II.1. Un avantage supplémentaire se présente en son exactitude potentielle puisque la valeur du SN généralement connue beaucoup plus exacte que les volumes calculés à partir des dimensions mesurées de la trace d'usure.

L'inconvénient d'utiliser l'Eq. (2-II-13) est que les points de données des plus petits cratères ont les plus grandes valeurs.

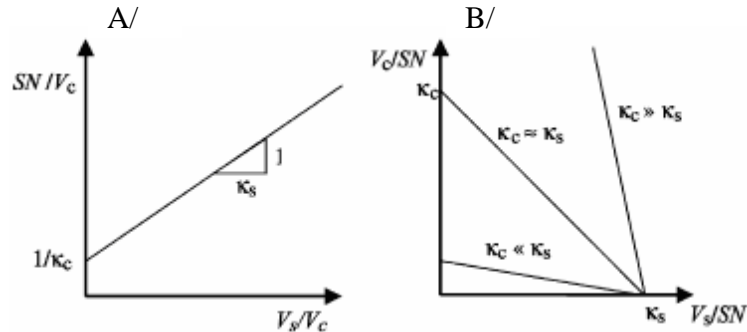


Figure 2-II-1. Les diagrammes schématiques montrant les courbes linéaires ont obtenu (A) par le traçage de SN/V_c en fonction V_s/V_c (la méthode de V_c - AT) et (B) par le traçage de V_c/SN en fonction de V_s/SN (la méthode de double interception)

II.2. Analyse des données expérimentales

Trois échantillons ont été choisis d'avoir posséder une gamme très large de résistance abrasive, ces revêtements sont le Chrome Cr $5.6 \mu\text{m}$; Cr_2N $4.6 \mu\text{m}$ et $\text{CrN}_{1.0}$ $3.8 \mu\text{m}$ (voir partie 1 paragraphe IV.2.1).

Des échantillons non-revêtus ont été également utilisés pour la mesure indépendante de k_s .

Les essais d'abrasion à micro-échelle ont été réalisés par Calowear avec une charge normale de 0.35 N et d'une sphère en acier dur de 25.4 mm de diamètre à une vitesse périphérique de 0.2 m/s .

Les traces d'usure ont été formées après avoir changé le nombre de rotations de la sphère et ont été mesurés par microscope optique.

Pour chaque trace au moins deux mesures de **a** et **b** ont été faites parallèle et perpendiculaire à la direction d'abrasion, et ont été ramenées à des valeurs moyennes pour les utiliser dans l'analyse.

Tous les points de données pour lesquels le diamètre intérieur **a** du cratère est plus petit que $(8Rd)^{0.5}$ (c.-à-d. pour $a < 0,67$ mm) ont été éliminés de l'ensemble de données selon le critère de l'Eq. (2-I-45) discuté dans le paragraphe (partie2 I-5). La Figure 2-II-2. montre un ensemble de données, pour un échantillon revêtu en nitrure de chrome $CrN_{1,0}$. Les valeurs moyenne des diamètres intérieur et extérieur de cratère **a** et **b**, sont tracé en fonction du produit SN pour un ensemble de onze (11) traces d'usure.

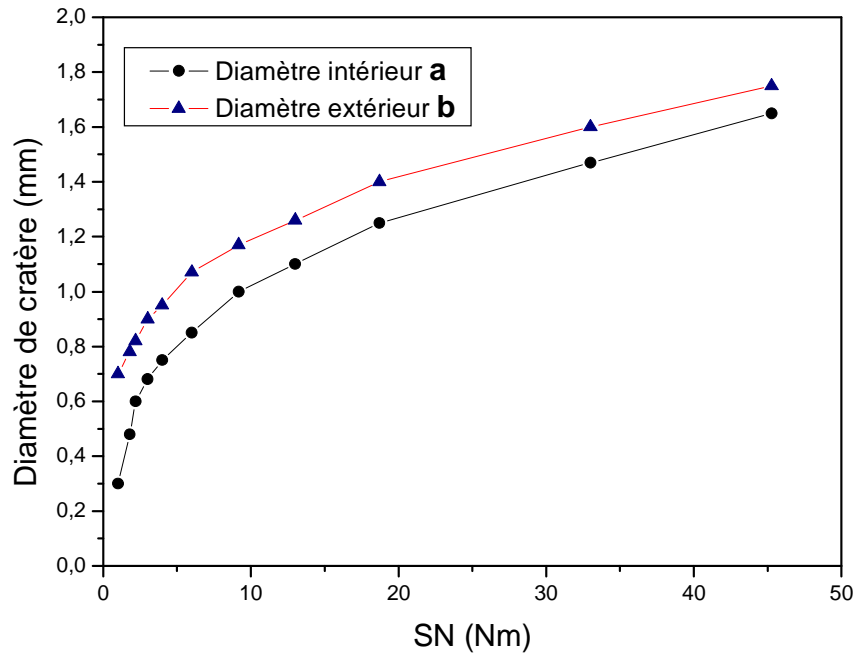


Figure 2-II-2. Exemple des données expérimentales obtenues à partir des tests sur un échantillon revêtu par $\text{CrN}_{1,0}$ sous les conditions décrites dans le texte.

II.2.1. Application des méthodes d'analyse aux ensembles de données

Les méthodes d'analyse suivantes ont été appliquées aux ensembles de données, et sont récapitulées dans le tableau 2-II-1.

Nom	Equations	a	b	t	Fitting
AB	$\frac{SN}{V} = \left(\frac{1}{\kappa_c} - \frac{1}{\kappa_s} \right) \frac{V_c}{V} + \frac{1}{\kappa_s}$	Mesuré	corrigé	Médian	Linéaire
AT	$\frac{SN}{V} = \left(\frac{1}{\kappa_c} - \frac{1}{\kappa_s} \right) \frac{V_c}{V} + \frac{1}{\kappa_s}$	Mesuré	Non utilisé	Prédéterminé	Linéaire
Vs	$\frac{SN}{V_s} = \frac{1}{\kappa_c} \frac{V_c}{V_s} + \frac{1}{\kappa_s}$	Mesuré	corrigé	Médiane	Linéaire
Vs-AT	$\frac{SN}{V_s} = \frac{1}{\kappa_c} \frac{V_c}{V_s} + \frac{1}{\kappa_s}$	Mesuré	Non utilisé	Prédéterminé	Linéaire
Vc	$\frac{SN}{V_c} = \frac{1}{\kappa_s} \frac{V_s}{V_c} + \frac{1}{\kappa_c}$	Mesuré	corrigé	Médiane	Linéaire
Vc-AT	$\frac{SN}{V_c} = \frac{1}{\kappa_s} \frac{V_s}{V_c} + \frac{1}{\kappa_c}$	Mesuré	Non utilisé	Prédéterminé	Linéaire
Hedqvist	$SN - \frac{V_s}{\kappa_s} = \frac{V_c}{\kappa_c}$	Mesuré	corrigé	Médiane	Linéaire
Hedqvist T	$SN - \frac{V_c}{\kappa_c} = \frac{V_s}{\kappa_s}$	Mesuré	Non utilisé	Prédéterminé	Linéaire
MLS	$SN = \frac{V_c}{\kappa_c} + \frac{V_s}{\kappa_s}$	Mesuré	Non utilisé	Prédéterminé	Linéaire
Poly A	$SN = \frac{\pi}{64R\kappa_s} a^4 + \frac{\pi}{4\kappa_c} a^2 + \frac{\pi R t^2}{\kappa_c}$	Mesuré	Non utilisé	Non utilisé	Polynomiale
Poly AT	$SN = \frac{\pi}{64R\kappa_s} a^4 + \frac{\pi}{4\kappa_c} a^2 + \frac{\pi R t^2}{\kappa_c}$	Mesuré	Non utilisé	Prédéterminé	Polynomiale
AB simplifié	$\frac{SN}{b^4} = \left(\frac{1}{\kappa_c} - \frac{1}{\kappa_s} \right) \left(\frac{16Rt}{b^2} - \frac{64R^2 t^2}{b^4} \right) + \frac{1}{\kappa_s} \frac{\pi}{64R}$	Mesuré	corrigé	Médiane	Linéaire
Double interception	$\frac{1}{\kappa_s} \frac{V_s}{SN} + \frac{1}{\kappa_c} \frac{V_c}{SN} = 1$	Mesuré	Non utilisé	Prédéterminé	Linéaire

Tableau 2.II.1 Méthodes d'analyse des données

II.2.1.1. Méthode 'AB'

La formulation de l'Eq. (2-II-2) en utilisant le diamètre intérieur de cratère **a** et une valeur médiane de l'épaisseur **t**.

II.2.1.2. Méthode 'AT'

La formulation de l'Eq. (2-II-2) en utilisant le diamètre intérieur **a** de cratère et mesurant indépendamment l'épaisseur **t**.

II.2.1.3. Méthode 'Vs'

La formulation de l'Eq. (2-II-9) en utilisant le diamètre intérieur **a** de cratère et la valeur médiane de **t**. Ceci connue sous le nom « V_s méthode » puisque l'équation est obtenue en divisant l'Eq. (2-II-1) par V_s .

II.2.1.4. Méthode 'Vs-AT'

La formulation de l'Eq. (2-II-9) en utilisant le diamètre intérieur de cratère **a** et la mesure indépendante de l'épaisseur du revêtement **t**.

II.2.1.5. Méthode 'Vc'

La formulation de l'Eq. (2-II-10), en utilisant le diamètre intérieur de cratère **a** et la valeur médiane de **t**.

II.2.1.6. Méthode 'Vc-AT'

La formulation de l'Eq. (2-II-10) avec le diamètre intérieur de cratère **a** et la mesure indépendante de l'épaisseur du revêtement **t**.

II.2.1.7. Méthode 'Hedenqvist'

La formulation de Hedenqvist d'Eq. (2-II-4) avec le diamètre intérieur de cratère **a** et la valeur médiane de **t**.

La valeur prédéterminée de κ_s a été utilisée, mesurée par les essais séparés sur un substrat non revêtu. La ligne représentant le tracé V_c en fonction de $SN-(V_s/k_s)$ est librement adaptée et sa pente est utilisée pour déterminer κ_c .

II.2.1.8. Méthode ‘Hedenqvist T’

La formulation de Hedenqvist d'Eq. (2-II-4) avec le diamètre intérieur \mathbf{a} , la mesure indépendante de l'épaisseur du revêtement \mathbf{t} et la valeur prédéterminée de κ_s .

II.2.1.9. Méthode ‘MLS’

L'ensemble de données de V_c et V_s calculés à partir du diamètre intérieur \mathbf{a} de la trace d'usure et la mesure indépendante d'épaisseur du revêtement \mathbf{t} qui a été analysé par la méthode de multiple moindre carré (voir le paragraphe II-1.4.)

II.2.1.10. Méthode ‘Poly A’

La formulation d'Eq. (2-II-11) en utilisant le diamètre intérieur \mathbf{a} . Les taux spécifiques d'usure k_c et k_s sont évalués simultanément.

II.2.1.11. Méthode ‘Poly AT’

La formulation d'Eq. (2-II-11) en utilisant le diamètre intérieur \mathbf{a} et l'épaisseur \mathbf{t} du revêtement mesuré indépendamment.

II.2.1.12. Méthode ‘AB simplifié’

La formulation de l'Eq. (2-II-2) en termes de diamètre extérieur \mathbf{b} de cratère avec une valeur médiane de l'épaisseur de revêtement \mathbf{t} , l'épaisseur est calculée à partir des diamètres intérieur et extérieur \mathbf{a} et \mathbf{b} du cratère.

II.2.1.13. Méthode de double interception ‘DI’

La formulation d'Eq. (2-II-13) en utilisant le diamètre intérieur \mathbf{a} et l'épaisseur du revêtement

prédéterminée t .

II.2.2. Comparaison des méthodes d'analyse

II.2.2.1 Évaluation des taux spécifiques d'usure κ_c et κ_s par différentes méthodes

Les résultats obtenus dans la première partie (paragraphe **IV.2.1**) montrent que les rapports κ_c/κ_s pour le Cr_2N , $\text{CrN}_{1.0}$ et le revêtement de chrome sur des substrats de l'acier DIN 1.4301 devrait être de l'ordre de **1 ; 0.2** et **5**, respectivement. L'analyse présentée dans le paragraphe (partie2 **I-4**) suggère que pour des grandeurs typiques d'erreur de mesure, il devrait être possible de déterminer exactement κ_c et κ_s pour les revêtements de Cr_2N , κ_c pour les revêtements de $\text{CrN}_{1.0}$ et κ_s pour les revêtements de chrome.

Les valeurs de κ_c pour les revêtements de Cr_2N et de $\text{CrN}_{1.0}$, déterminées par les 13 méthodes sont montrées dans la figure 2.II.3 et les valeurs de κ_s pour les substrats en acier revêtus de Cr_2N et de chrome déterminées par les 13 méthodes sont montrées dans la figure 2.II.4. Les coefficients de corrélation sont montrés dans la figure 2-II-5.

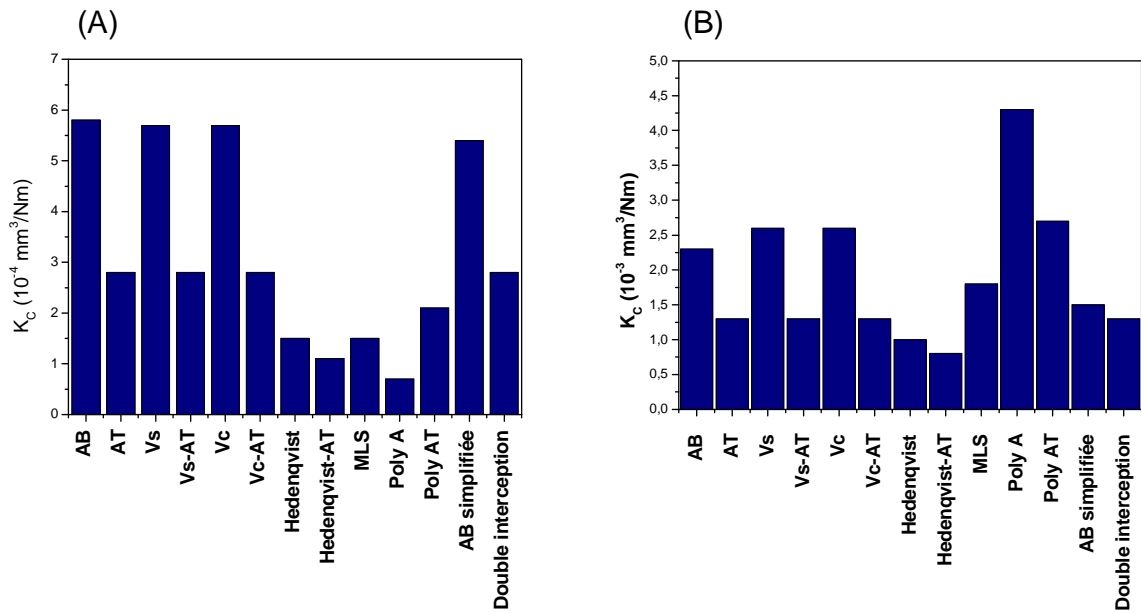


Figure 2-II-3. Les valeurs des taux spécifiques d'usure du revêtement κ_c évaluées par différentes méthodes (A) pour le revêtement $\text{CrN}_{1.0}$ et (B) pour le revêtement Cr_2N .

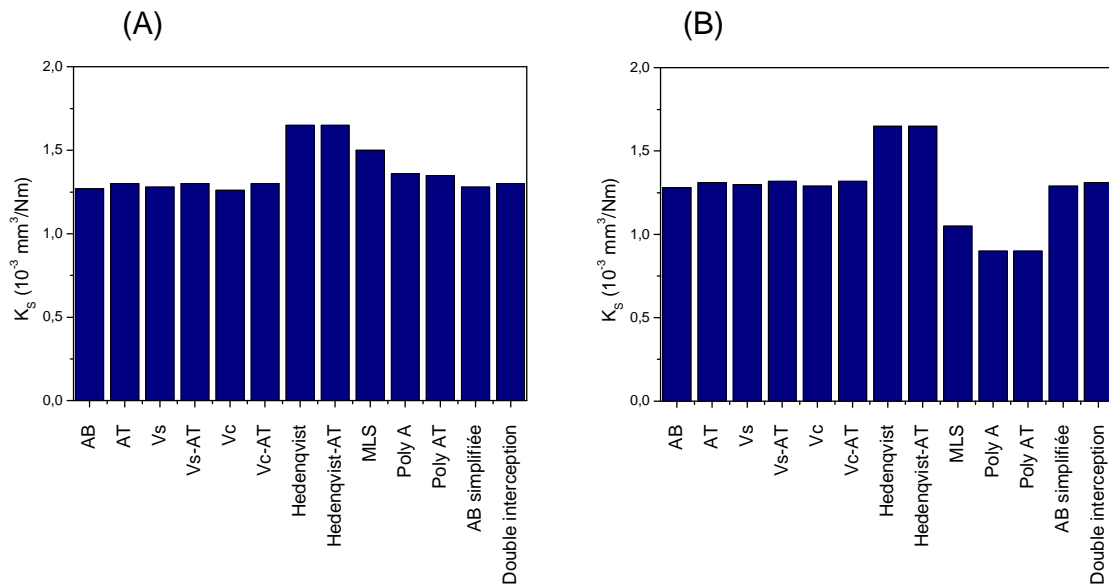


Figure 2-II-4. Les valeurs des taux spécifiques d'usure du substrat en acier DIN 1.4301 évaluées par différentes méthodes (a) pour le revêtement Cr_2N et (b) pour le revêtement Cr .

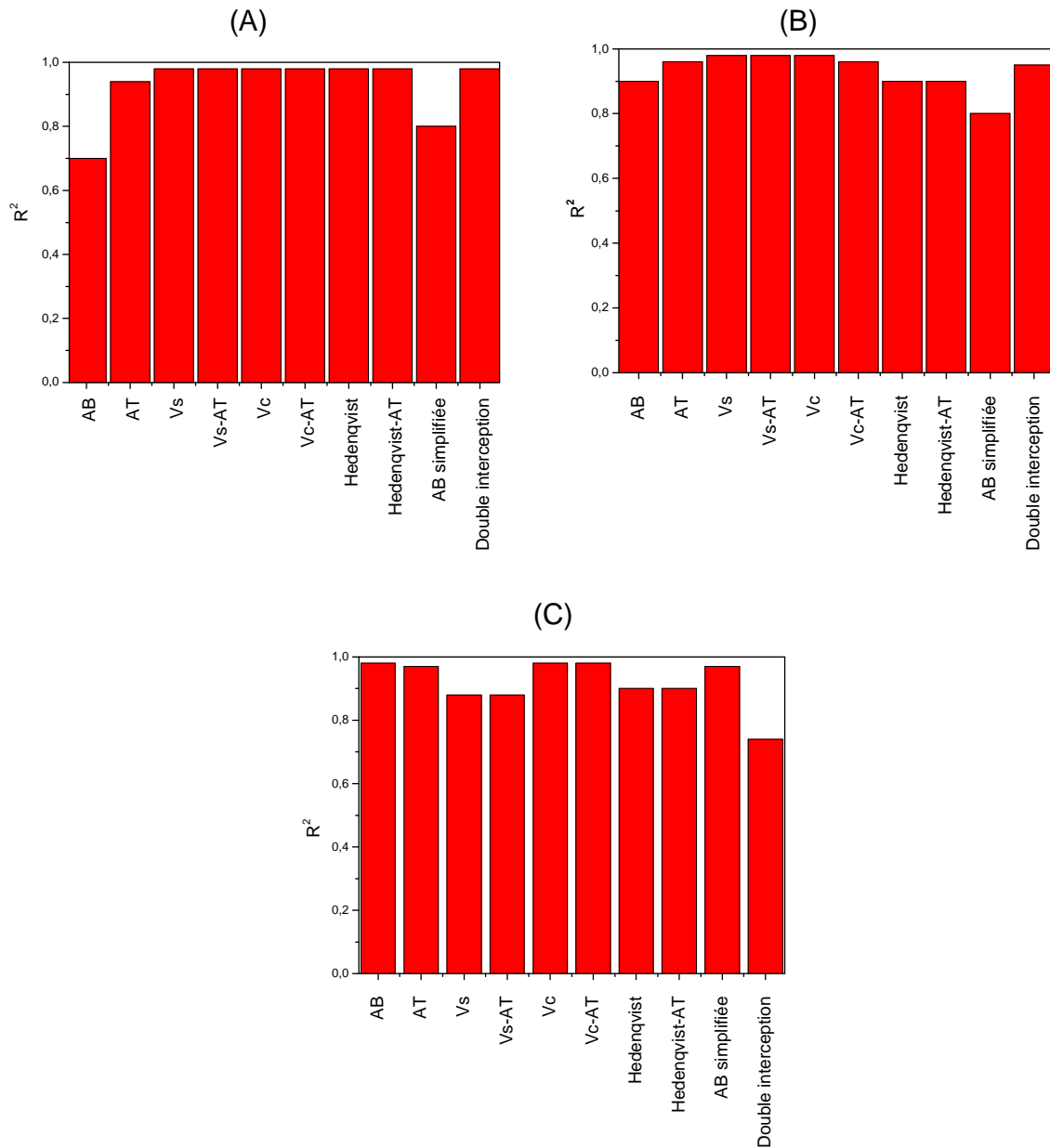


Figure 2-II-5. Coefficients de corrélation pour des ajustements linéaires pour les échantillons avec (A) le revêtement de Cr_2N , (B) revêtement de $CrN_{1,0}$ et (C) revêtement de chrome.

II.2.2.2 Discussions

Les valeurs de κ_s montrées dans la figure 2-II-4. données par les méthodes de Hedenqvist obtenues à partir des traces d'usure sur des substrats en acier non revêtus; sont sensiblement plus grands que les valeurs dérivées de toutes les autres méthodes d'analyse des données des échantillons revêtus. Cette différence peut être due à des changements dans les propriétés de substrat provoquées par le processus de dépôt, comme il est mentionné dans le paragraphe II.1.2. On s'attendrait, d'après le paragraphe I.4 à ce que les valeurs du taux spécifique d'usure du κ_s soient les mêmes indépendantes des propriétés des revêtements, et la comparaison des figures 2.II.4.A et 2.II.4.B montre que ceci est généralement vrai excepté les valeurs dérivées du MLS et des méthodes polynomial.

La figure 2-II-3. montre les mêmes valeurs du taux spécifique d'usure de revêtement κ_c déterminées à partir les groupes de méthodes qui utilisent les valeurs indépendamment mesurées de l'épaisseur (AT, V_s -AT, V_c -AT et DI) et les méthodes correspondantes qui ne les utilisent pas (AB, V_s and V_c) donnent des valeurs de κ_c différentes parce que la mesure indépendante de l'épaisseur de revêtement fournit une analyse plus précise puisqu'elle devrait éviter l'erreur systématique, qui peut résulter de la surestimation du diamètre extérieur du cratère.

Il est clair de la figure 2-II-5 que tandis que plusieurs méthodes d'analyse donnent des valeurs très élevées de coefficient de corrélation, de près de 1, pour chacun des trois systèmes revêtus, il y a d'autres qui montre une corrélation faible pour au moins un dépôt. Les méthodes AB sont remarquablement faibles à ce point de vue.

En résumé, ces résultats suggèrent que les méthodes de AT, V_s-AT, V_c-AT et la méthode de double interception (DI) montrent la plus grande précision en analyse des données pour les échantillons revêtus avec un large intervalle de propriétés.

La robustesse de ces quatre méthodes a été étudiée en plus de détail par la simulation numérique.

II.3. Simulation numérique des méthodes d'analyse

La simulation numérique a été utilisée pour étudier plus profondément les méthodes, AT, V_s-AT, V_c-AT et la méthode de double interception.

Toutes ces méthodes utilisent le diamètre intérieur de la trace d'usure et l'épaisseur de dépôt t , comme des données d'entrée, et dans cette simulation, les propriétés des revêtements ont été choisies pour représenter la gamme rencontrée dans la pratique. Trois dépôts simulés ont été utilisés avec des valeurs de κ_c égale à 2.8×10^{-13} , 1.3×10^{-12} et $6.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$. L'épaisseur du dépôt est de $3,0 \text{ }\mu\text{m}$ et κ_s est fixé à $1.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$. Les rapports des taux spécifiques d'usure κ_c/κ_s (1 ; 0.2 et 5) se trouvent dans la gamme sur laquelle κ_c et κ_s peuvent être précisément évalué, comme discuté dans le paragraphe (I.4).

Le diamètre de la sphère est de 25,4 mm. La valeur maximum du diamètre extérieur b de cratère a été choisie 1,6 mm, les valeurs simulées de SN sont utilisées par l'analyse de régression linéaire pour adapter une ligne droite correspondante aux données, le traçage de cette droite permet de déterminer les valeurs de κ_c et κ_s selon la méthode d'analyse choisi

Chaque simulation d'un ensemble de données et son analyse suivante a été répétée 30 fois pour chaque méthode d'analyse. La moyenne et l'écart type des taux spécifiques d'usure relatifs κ_c/κ_{c0} et κ_s/κ_{s0} où κ_{c0} et κ_{s0} sont les valeurs exactes de κ_c et κ_s .

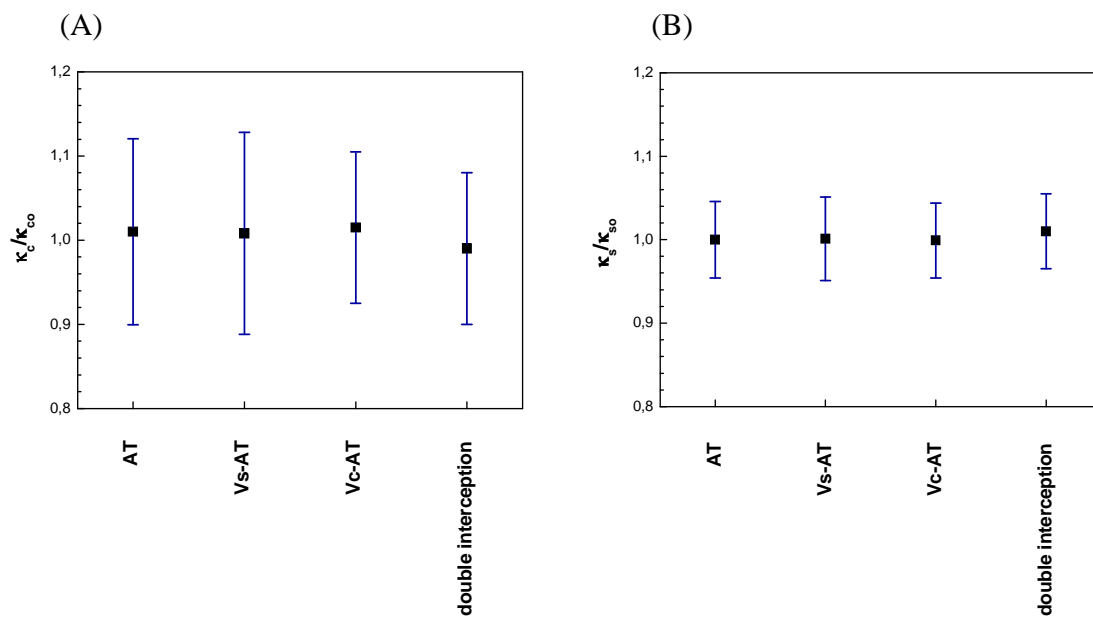


Figure 2-II-6. Simulation des erreurs relatives (A) du taux spécifiques d'usure relatif κ_c/κ_{c0} et (B) du taux spécifiques d'usure relatif κ_s/κ_{s0} évalués, pour $\kappa_c = 1.3 \times 10^{-12}$ et $\kappa_s = 1.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{N}^{-1}$

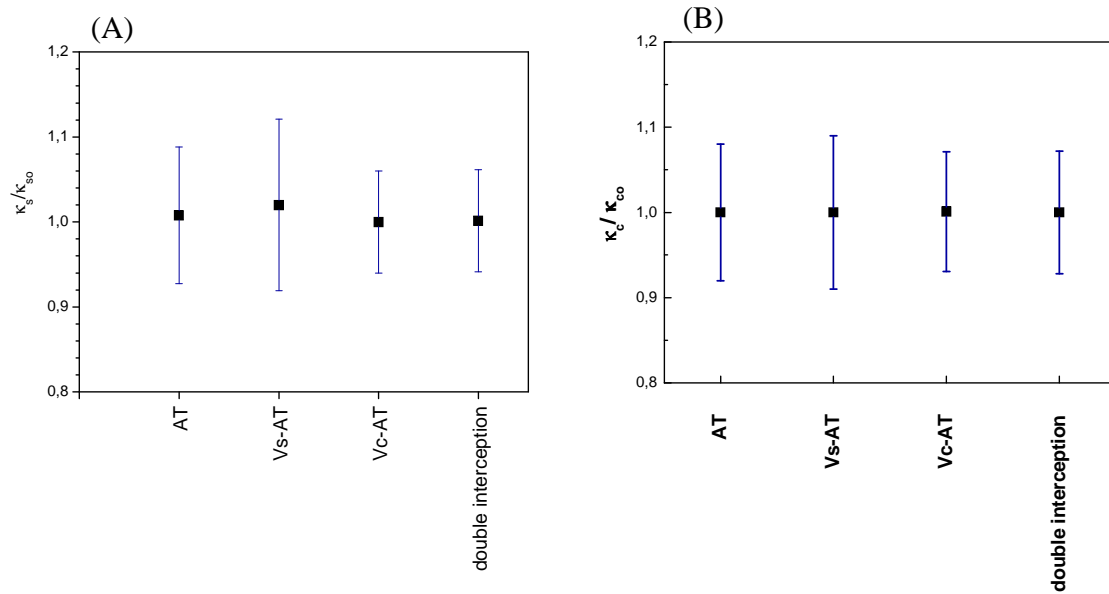


Figure 2-II-7. Simulation des erreurs relatives (A) du taux spécifiques d'usure relatif κ_c/κ_{c0} et (B) du taux spécifiques d'usure relatif κ_s/κ_{s0} évalués, pour $\kappa_c=2.8 \times 10^{-13}$ et $\kappa_s=1.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{N}^{-1}$

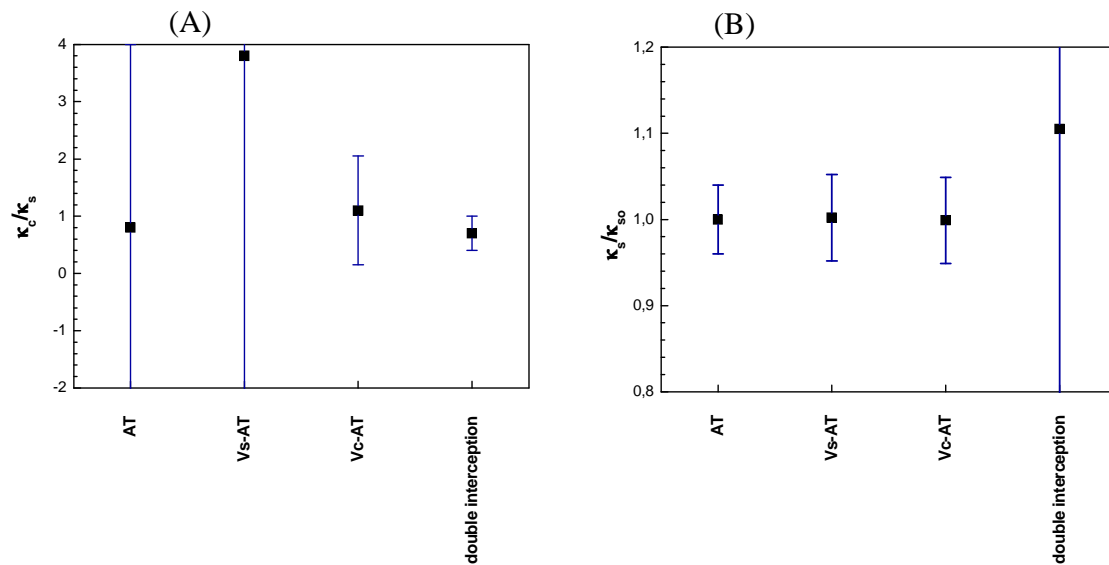


Figure 2-II-8. Simulation des erreurs relatives (A) du taux spécifiques d'usure relatif κ_c/κ_{c0} et (B) du taux spécifiques d'usure relatif κ_s/κ_{s0} évalués, pour $\kappa_c=6.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{N}^{-1}$ et $\kappa_s=1.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{N}^{-1}$

II.3.1. Discussions

Pour $\kappa_c/\kappa_s=1$ les quatre méthodes d'analyse ont fourni des résultats exactes pour κ_c et κ_s comme le montre la Figure 2-II-6. Ceci est valable pour les valeurs de κ_c quand $\kappa_c/\kappa_s = 0,2$ (Figure 2-II-7).

Les méthodes de AT et de V_s -AT ont fourni plus de variabilité en κ_s pour $\kappa_c/\kappa_s = 0.2$ que les méthodes V_c -AT et la double interception. D' autre part pour $\kappa_c/\kappa_s = 5$ les valeurs de κ_c évaluées par les méthodes de AT, V_s -AT et V_c -AT ont montré une plus grande variation que la méthode de double interception, bien que la valeur moyenne dérivée de cette méthode est sensiblement plus petite que la valeur exacte de k_c comme le montre la Figure 2-II-8A. Ces méthodes d'analyse fournissent des résultats moins précis que ceux suggérées dans le paragraphe (I.4).

Bien que les valeurs de k_s calculées à partir des méthodes AT, V_s -AT et de V_c -AT soient précises, la valeur de la méthode double interception montre une variation marquée (Fig 2-II-8B), c'est parce que lorsque V_s/SN a été tracé sur l'axe horizontal dans la méthode de double interception, l'ajustement de régression linéaire était faible.

Pour les revêtements durs, où $\kappa_c \leq \kappa_s$, l'erreur en utilisant la méthode de double interception est semblable à celle en utilisant la méthode de V_c -AT. Cependant, parmi les méthodes discutées dans le paragraphe (II.1), le tracé de DI en conjonction avec l'ajustement linéaire de régression fournit la meilleure précision et robustesse. Des grandes lignes d'analyse des données des essais d'abrasion à micro-échelle utilisant cette méthode sont récapitulées dans l'annexe B.

Chapitre III

Méthode prédictive d'usure à micro échelle des surfaces revêtues

III.1. Introduction

L'objet de ce chapitre concerne l'établissement d'une nouvelle méthode de prédiction qui permet l'évolution de prévisions des volumes et des profondeurs d'usure, quelque soit l'arrangement de revêtement/substrat et la validation de la méthode de prévision par la comparaison avec des résultats expérimentaux des revêtements durs et doux. La méthode de prévision est basée sur la formulation générale précédemment définie en supposant que même pour des tests perforer, le développement de la trace se fait toujours en imposant la forme d'usure.

III.2. Concepts théoriques

Les volumes de la trace d'usure, V_c et V_s , correspondants au revêtement et au substrat ont été évalués en mesurant les dimensions de la trace d'usure (fig. 2-III-1). Ils ont été calculés en utilisant une approche basée sur l'hypothèse que le rayon de la trace d'usure est égal au rayon de la bille, R , sur le revêtement et le substrat. Par conséquent, le volume total enlevé par l'usure peut être calculé en utilisant l'équation approximative (2-III-1). Le volume d'usure du substrat peut être calculé en appliquant la même expression à la partie intérieure du cratère, (Eq. (2-III-2)). Le volume de la trace correspondant au revêtement peut être déterminé en soustrayant le volume du substrat du volume total, Eq. (2-III-3).

$$V_t = \pi \frac{b^4}{64R} \quad \text{Equation (2-III-1)}$$

$$V_s = \pi \frac{a^4}{64R} \quad \text{Equation (2-III-2)}$$

$$V_c = V_t - V_s \quad \text{Equation (2-III-3)}$$

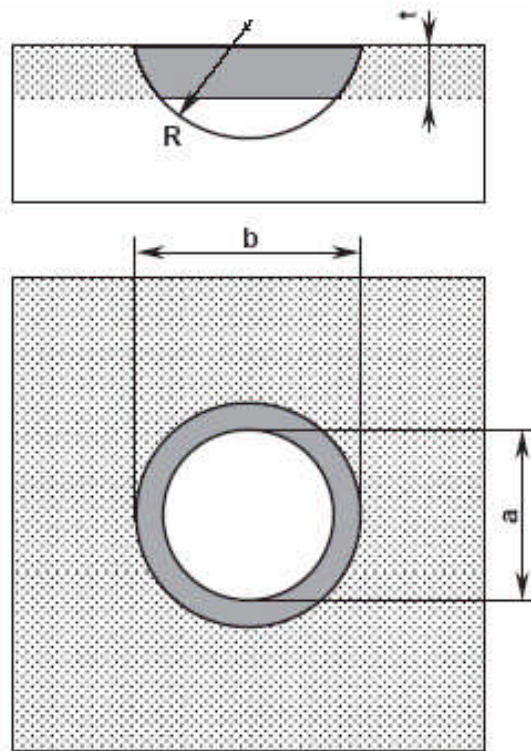


Figure 2- III -1. Schéma d'une trace typique d'usure résultante d'un essai perforé.

L'inexactitude principale du calcul de volume d'usure utilisant les Eqs. (2-III-1)–(2-III-3) résulte du fait que la limite externe de la trace d'usure, correspondante à la surface revêtue, est mal définie. La particule écrivant le contact (principalement dans l'abrasion à trois corps) peut griffer la limite de la trace, par conséquent la définition de la dimension **b** de la trace n'est pas précise.

En considérant que les diamètres intérieur et extérieur, **a** et **b**, sont suffisamment précis, et admettant que le rayon de la trace pourrait être différent du rayon de la bille, le volume d'usure du revêtement peut être trouvé par l'Eq. (2-III-4), où **t** est l'épaisseur du revêtement.

$$V_c = \frac{\pi}{6} t \left[3 \left(\frac{b}{2} \right)^2 + 3 \left(\frac{a}{2} \right)^2 + t^2 \right] \quad \text{Equation (2-III-4)}$$

M.G. Gee et autres [124] supposent que, pour des revêtements avec une bonne adhérence au substrat, le diamètre intérieur peut généralement être mesuré plus exactement que le diamètre extérieur. Ils ont ainsi proposé une Eq. (2-III-5) pour calculer le volume d'usure de revêtement, V_c , basé sur le diamètre intérieur, **a**, et l'épaisseur du revêtement **t**.

$$V_c = \pi t \left[\left(\frac{a}{2} \right)^2 - \frac{t^2}{3} + Rt \sqrt{1 - \left(\frac{a}{2R} \right)^2} \right] \quad \text{Equation (2-III-5)}$$

III.3. Méthode de prévision

En se basant sur les équations (2-III-1), (2-III-3) pour l'essai non perforé et sur les équations (2-III-2), (2-III-5) et l'équation (2-III-3) pour l'essai perforé, et en utilisant l'équation d'usure, on a pu construire une méthode qui permet de prévoir les volumes et les profondeurs d'usure quelque soit l'arrangement du revêtement/substrat utilisée. Dans ce qui en suit, on présente l'algorithme donnant la procédure qu'il faut suivre pour appliquer la méthode de prévision.

III.3.1. Algorithme

La méthode de prévision est récapitulé sur l'organigramme de la fig. 2-III-2 et pourrait être appliqué étape par étape selon la procédure suivante:

- (1) Sélectionnant la profondeur maximale, h_{\max} de la trace d'usure et le pas Δh ;
- (2) La méthode de prévision commence par une première profondeur totale de la trace, Δh , qui est plus petit que l'épaisseur du revêtement t ;
- (3) Suppose que le rayon de la trace est égal au rayon de la bille, les valeurs b peut être calculé; a reste nulle pendent $h < t$; (cas d'essai non perforé)
- (4) Appliquant l'Eq. (2-III-1), le volume totale d'usure peut être obtenus, $h < t$ $V_c = V_t$ et $V_s = 0$;
- (5) Si le taux spécifique d'usure a été déjà trouvé, en substituant les valeurs de V_c et V_s dans l'équation d'usure, la valeur de SN peut d'être calculée;
- (6) L'augmentation de profondeur h de la trace pour toutes les valeurs pratiques d'intérêt, engendre de nouvelles valeurs pour V_s, V_c et V_t ;
- (7) Lorsque $h > t$, la profondeur de la trace sur le substrat peut être calculé comme $(h-t)$; (cas d'essai perforé)
- (8) Appliquant les Eqs. (2-III-2)– (2-III-5) le volume du substrat, V_s , du revêtement, V_c , et du volume total d'usure, V_t peuvent être déterminés;
- (9) La procédure est répétée de 1 à 8, en augmentant le pas sur la profondeur d'usure, jusqu'à ce que la valeur h_{\max} soit atteinte.

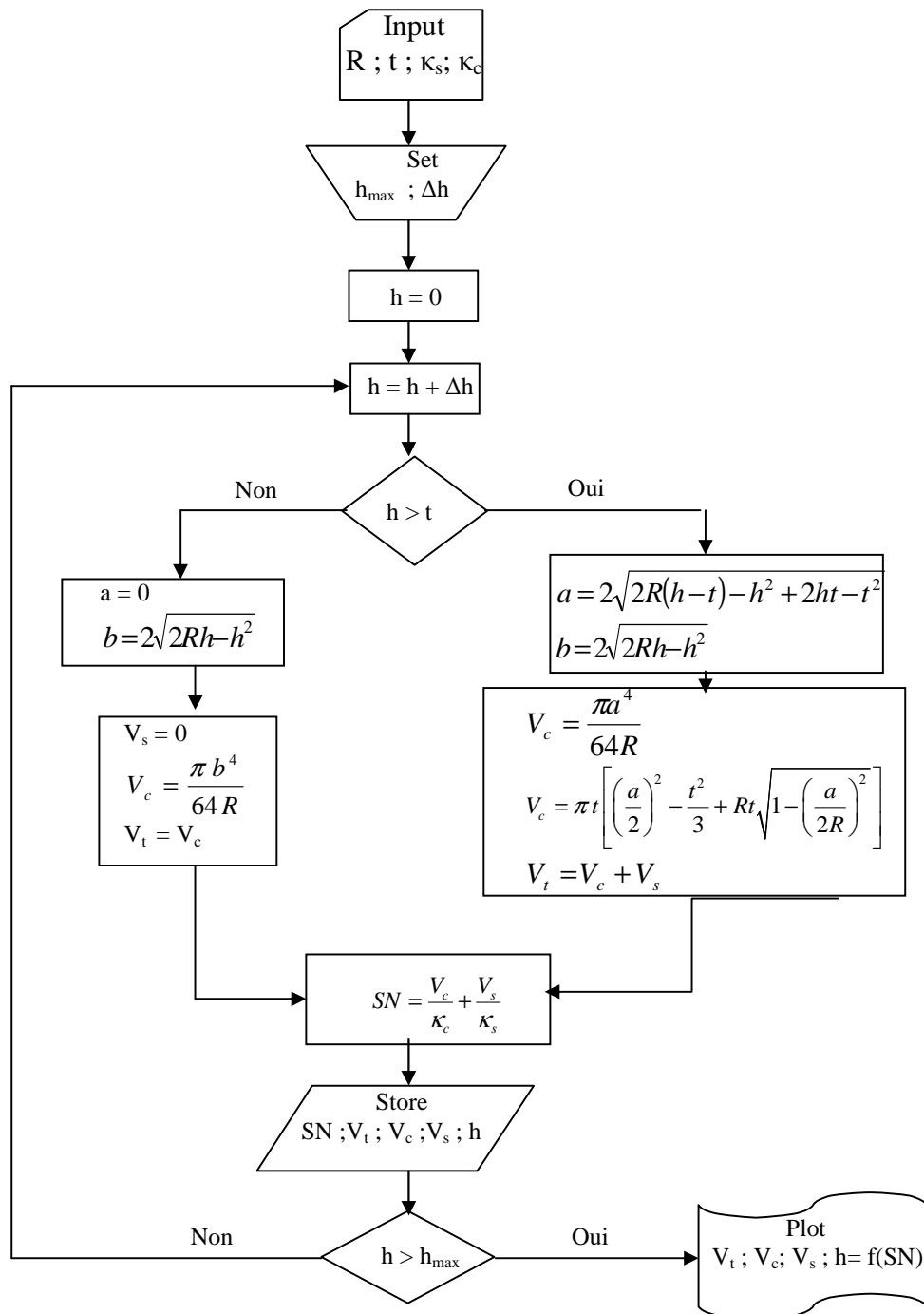


Figure 2- III -2 Organigramme de la méthode de prévision.

III.4. Application de la méthode de prévision

La méthode de prévision permet de calculer les relations entre les teneurs de SN et les volumes d'usure. La fig.2-III-3 montre les résultats obtenus en appliquant le critère à deux conditions différentes :

- La courbe (2- III-3A) représente un revêtement plus dur que le substrat d'épaisseur de 4 μm et des taux spécifiques d'usure, κ_c et κ_s respectivement, de 2.8×10^{-13} et $1.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$. Supposant que le diamètre de la bille est de 25,4 millimètres et la charge normale de 0,35 N, le substrat est atteint après 112 rotations et le volume d'usure du revêtement demeure plus grand que le volume enlevé du substrat pendant les 714 premières rotations.

-La courbe (2-III-3B) représente un revêtement doux avec un taux spécifique d'usure de $6.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ et le même substrat de la figure (2-III-3A), on constate que l'évolution des résultats change d'une manière significative. Le substrat est atteint après seulement 11 rotations et le volume d'usure du substrat devient plus grand que le volume d'usure de revêtement après 71 rotations.

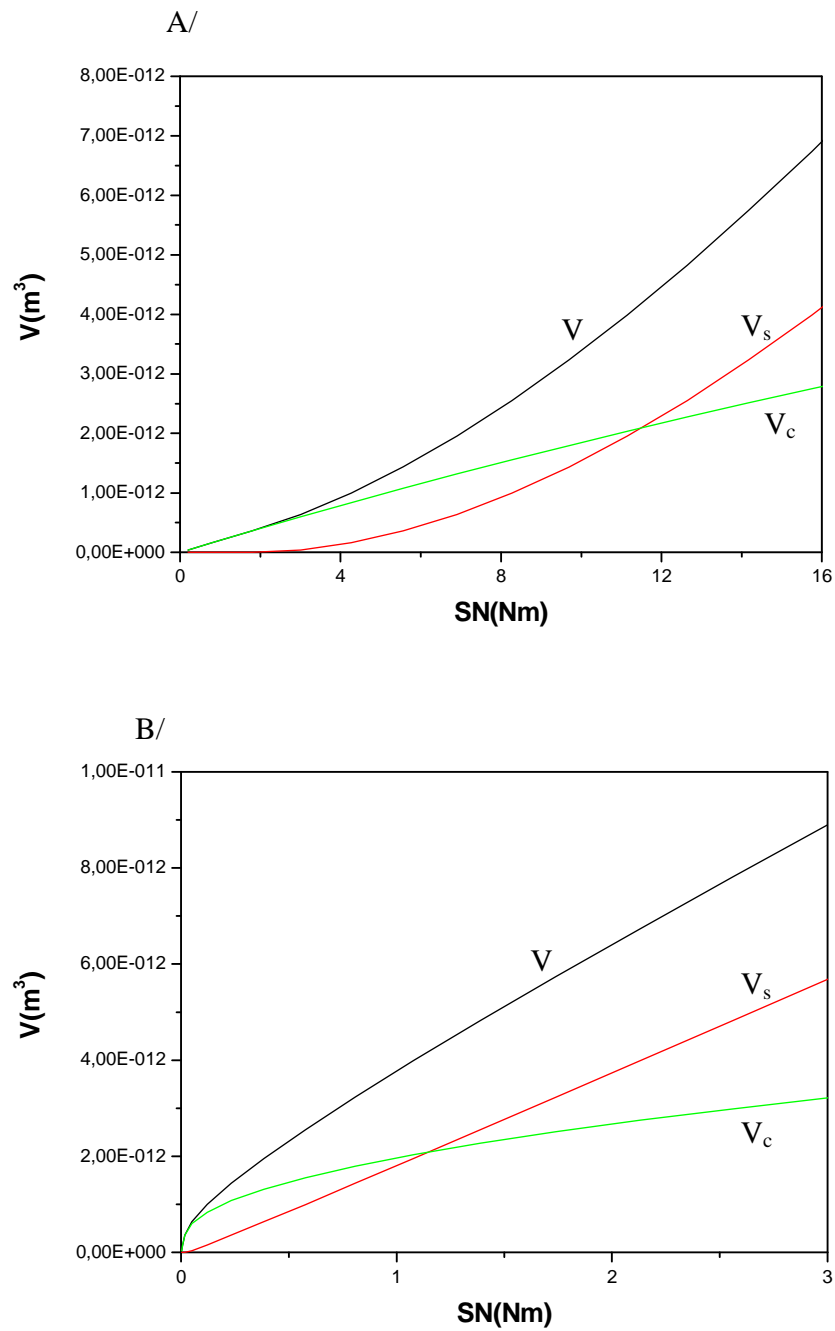


Figure 2-III-3. Exemples des résultats de modèle obtenus pour différentes conditions. Charge normale: 0,35 N. (A) $t = 4 \mu\text{m}$, $\kappa_c = 2.8 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ et $\kappa_s = 1.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$. (B) $t = 4 \mu\text{m}$, $\kappa_c = 6.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ et $\kappa_s = 1.3 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$

III.4.1. L'effet de l'épaisseur du revêtement sur la profondeur d'usure

Pour vérifier la capacité de la méthode de prévision de prévoir l'usure dans des applications spécifiques, on a tracé la profondeur d'usure en fonction de SN pour plusieurs cas d'épaisseur du revêtement. La figure 2-III-4 montre les résultats obtenus en appliquant la méthode de prévision pour les taux spécifiques d'usure $\kappa_c = 2.5 \times 10^{-4}$ et $\kappa_s = 5 \times 10^{-2} \text{ mm}^3 / \text{Nm}$, et une épaisseur variée de 0 à 6 μm .

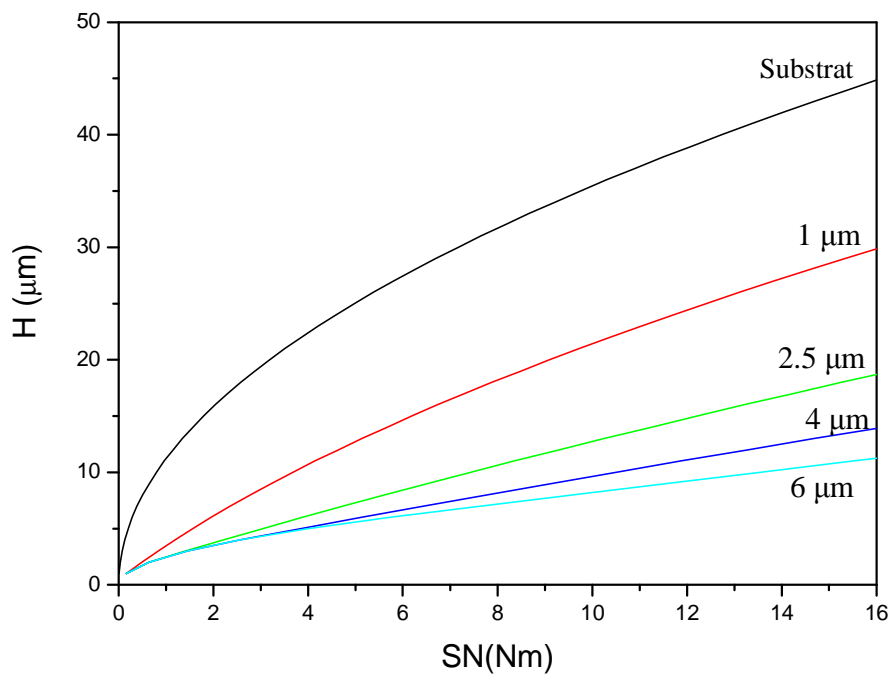


Figure 2-III-4. L'effet de l'épaisseur des revêtements sur la profondeur d'usure

Les résultats montrent que malgré la diminution continue de la profondeur d'usure est vérifiée lorsque l'épaisseur augmente, on remarque que le revêtement aura plus d'efficacité lorsque la valeur de l'épaisseur est plus de $2,5 \mu\text{m}$

III.4.2. L'effet du taux spécifique du revêtement sur la profondeur d'usure

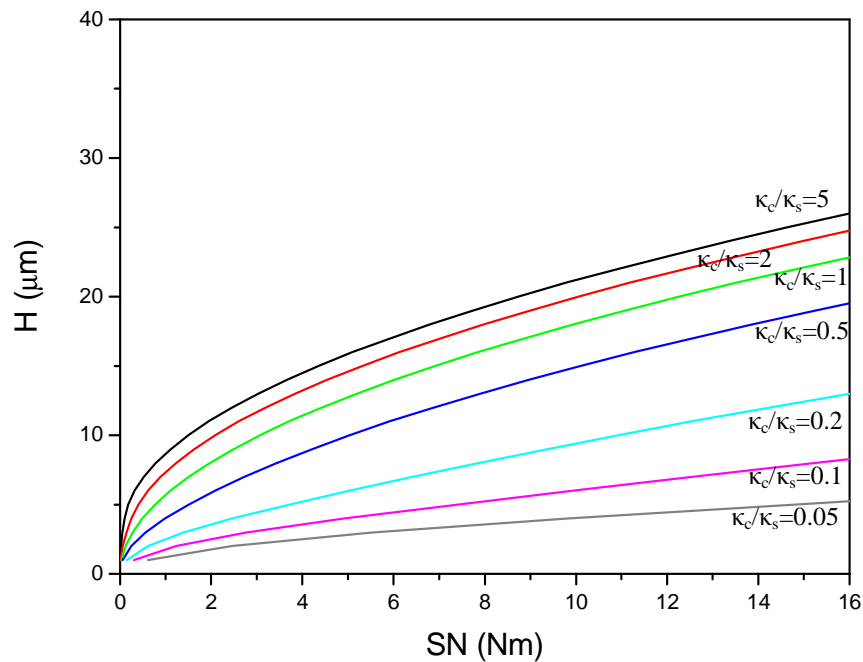


Figure 2-III-5. L'effet du taux spécifique du revêtement sur la profondeur d'usure

La Figure 2-III-5 montre l'effet du taux spécifique du revêtement sur la profondeur d'usure. Le substrat considéré a un taux spécifique d'usure, $\kappa_s = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, et tous les films ont une

épaisseur de 4 μm . Afin d'évaluer l'effet du taux spécifique d'usure du revêtement, six valeurs différentes du rapport κ_c/κ_s ont été étudiées, à savoir 5, 2, 1, 0.5, 0.2, 0.1 et 0.05.

La diminution du taux spécifique d'usure de film mène toujours à une diminution de la profondeur d'usure. Les résultats obtenus montre qu'on peut réduire la profondeur d'usure presque 4 fois en déposant un revêtement de 4 μm de taux spécifique d'usure 20 fois plus inférieur que le substrat ($\kappa_c/\kappa_s = 1/20$) par rapport aux autres taux spécifiques.

III.5. Validation de la méthode de prévision

La Figure 2-III-6 représente la comparaison des résultats des volumes et de profondeur d'usure obtenus à partir de la méthode de prévision avec les résultats expérimentaux, les lignes continues représentent les valeurs de prévision et les points correspondent aux résultats expérimentaux.

On peut constater que les volumes d'usure et les profondeurs mesurés dans les essais expérimentaux concordent très bien avec ceux prévus par la méthode de prévision.

Cette bonne concordance entre les résultats permet au méthode de prévision d'être utilisé dans la première période, quand le revêtement n'a pas été encore perforé, et la deuxième période, lorsque le contact devient un mélange de revêtement et de substrat. Par conséquent Le critère réalisé peut être adapté comme meilleure approche pour calculer le volume total d'usure du revêtement (figure 2-III-6A).

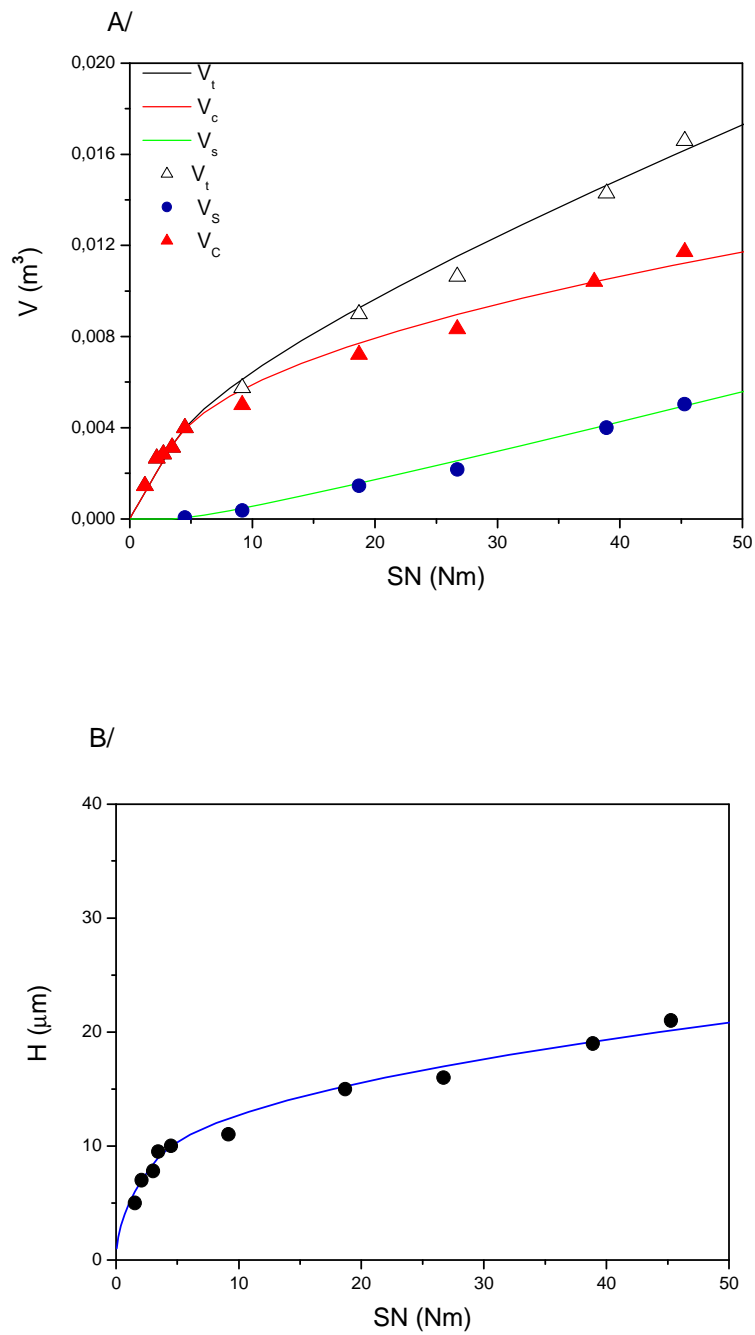


Figure 2-III-6. Comparaison des résultats expérimentaux avec les valeurs prévues (A) des volumes d'usure, (B) de profondeur d'usure par la méthode développée. $\kappa_s = 1,3 \cdot 10^{-3}$ et $\kappa_c = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3 / \text{Nm}$

La méthode de prévision semble ainsi être un bon outil pour analyser des contacts à travers toute l'épaisseur du revêtement et il peut être même employé comme procédé de conception pour les surfaces revêtues lorsqu'un contact composé (concernant le revêtement et le substrat) est prévu.

III.6. Conclusions

La convenance de la méthode de prévision pour caractériser le comportement d'usure des surfaces revêtues, basée sur les taux spécifiques d'usure du revêtement et du substrat, déterminés séparément dans les essais précédents, a été présentée et discutée.

La méthode développée utilise le principe imposé de forme assumé habituellement pour ce genre d'essai (essais calowear). Malgré quelque imprécision sur le volume d'usure, qui dépend principalement des erreurs de mesure du diamètre extérieur du cratère, les résultats prévus par la méthode de prévision sont en bon accord avec les résultats expérimentaux pour les revêtements durs et doux.

La méthode de prévision semble être un outil prometteur pour analyser des contacts à travers toute l'épaisseur du revêtement et il peut même être utilisé comme un procédé de conception pour les surfaces revêtues lorsqu'un contact composé (concernant le revêtement et le substrat) est prévu.

Conclusions générales

Conclusions générales

Le présent travail s'inscrit dans le cadre d'une recherche sur la lutte contre l'usure.

L'objectif de ce travail a été d'étudier des dépôts de nitrure de chrome avec des qualités les rendant aptes à leur application tribologiques. Des tests d'usure ont également été réalisés par les essais CALOWEAR.

Une caractérisation du système Cr-N a été possible grâce à des dépôts effectués avec le bâti magnétron. En effet, des couches de rapport N/Cr proche de 1 ont été obtenues pour 20 % d'azote dans le plasma et des couches de rapport N/Cr proche de 0,5 ont été obtenues pour 10% d'azote. Des analyses par EDS, WDS, SEM, STM, et HRTEM ont montré que les couches de rapport N/Cr d'environ 1 sont constituées de la phase cubique CrN alors que les couches dont le rapport N/Cr est proche de 0,5 sont en fait soit un mélange $\text{Cr}_2\text{N}+\text{Cr}$, soit un mélange $\text{Cr}_2\text{N}+\text{CrN}$. Ces couches présentent une structure colonnaire, et une bonne stabilité thermique jusqu'à 1000K.

L'influence de l'épaisseur des couches sur leurs propriétés structurales et mécaniques (contraintes) a été étudiée. Nous avons notamment montré que la structure des couches de CrN sur silicium diffère de celle des mêmes couches sur acier. Des profils de contraintes associés à des analyses DRX ont permis de mettre en évidence une relation entre l'évolution des contraintes et de la structure des couches en fonction de leur épaisseur. Il apparaît que les films changent d'orientation cristalline sous l'effet de contraintes trop importantes afin de poursuivre leur croissance.

Nous avons montré que les propriétés mécaniques (dureté, adhérence) des couches dépendent de leurs épaisseurs. La dureté des films s'est avérée dans la gamme de 8-40 GPa.

L'essai Calowear a été utilisé pour étudier la résistance à l'usure abrasive d'une série des revêtements minces de CrNx sur des substrats en acier inoxydable DIN1.4301. Nous évaluons la résistance à l'usure des revêtements durs de CrNx, les résultats obtenus dans ce cas ont été comparés à ceux d'un revêtement de référence de nitrure de chrome, ils montrent une excellente corrélation entre la dureté des revêtements et la résistance à l'usure. L'essai calowear offre une méthode simple et peu coûteuse pour pré-choisir et classifier des matériaux revêtus pour des situations d'usure abrasive.

Nous avons discuté en critique les méthodes disponibles pour l'analyse des résultats expérimentales de l'essai Calowear et nous avons trouvé que les résultats les plus précis sont obtenus si l'épaisseur du revêtement est mesurée dans un essai séparé avec l'abrasif de diamant fin, ou d'une autre manière.

Nous avons déterminé une limite inférieure du diamètre intérieur de l'empreinte d'usure en fonction de rayon de la bille et la dimension des particules abrasives, afin de réaliser l'exactitude raisonnable des données.

Nous avons proposé une nouvelle méthode pour représenter les résultats expérimentaux, nommé la méthode de double interception, qui fournit une représentation graphique claire des résultats et qui donne des valeurs précises de κ_c pour des cas pratiquement importants des revêtements durs où $\kappa_c \leq \kappa_s$.

La convenance de la méthode de prévision pour caractériser le comportement d'usure des surfaces légèrement revêtues, basée sur les taux spécifiques d'usure du revêtement et du substrat, qui sont déterminés séparément dans les essais précédents, a été présentée et discutée.

Les résultats prévus par la méthode de prévision sont en bon accord avec les résultats expérimentaux pour les revêtements durs et doux.

La méthode de prévision semble être un outil prometteur pour analyser des contacts à travers toute épaisseur du revêtement et il peut même être utilisé comme un procédé de conception pour les surfaces revêtues lorsqu'un contact composé (concernant le revêtement et le substrat) est prévu.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] T. Hurkmans, D.B. Lewis, H. Paritong, J.S. Brooks, W.-D. Mqnz, Surf. Coat. Technol. 114 (1999) 52.
- [2] E. Broszeit, C. Friedrich, G. Berg, Surf. Coat. Technol. 115 (1999) 9.
- [3] J.N. Tu, J.G. Duh, S.Y. Tsai, Surf. Coat. Technol. 133-134 (2000) 181.
- [4] R. Gahlin, M. Bromark, P. Hedenqvist, S. Hogmark, G. Hakansson, Surf. Coat. Technol. 76-77 (1995) 174.
- [5] C. Nouveau, M.A. Djouadi, R. Marchal, M. Lambertin, Meca. Indus. 3 (2002) 333–342.
- [6] A.P. Ehiasarian, P.Eh. Hovsepian, L. Hultman, U. Helmersson, Thin Solid Films 457 (2004) 270.
- [7] Z.B. Zhao, Z.U. Rek, S.M. Yalisove, J.C. Bilello, Thin Solid Films 472 (2005) 96.
- [8] A. Tricoteaux, P.Y. Jouan, J.D. Guerin, J. Martinez, A. Djouadi, Surf. Coat. Technol. 174–175 (2003) 440.
- [9] C. Mitterer, F. Holler, D. Reitberger, E. Badisch, M. Stoiber, C. Lugmair, R. Nöbauer, Th. Müller, R. Kullmer: Industrial applications of PACVD hard coatings, Surface and Coatings Technology, 163-164 (2003) 716-722
- [10] Asa Kassman, Staffan Jacobson, Lynn Erickson, Per Hedenqvist, Mikael Olsson, Surf. Coat. Technol. 50 (1991) 75.
- [11] N. Axe´n, S. Jacobson, S. Hogmark, Trib. Int. 27 (4) (1994) 233.
- [12] A. Ramalho, Trib. Lett. 16 (1) (2004) 133.
- [13] K.L. Rutherford, I.M. Hutchings, J. Testing Eval. 25 (1997) 250–260.
- [14] NICCOLINI E. Thèse de Mécanique, Villeurbanne : INSA de Lyon, 2001, 244 p.
- [15] CLAIR D., BAILLET L., BERTHIER Y., ZBINDEN M. Impact wear modeling of power plant components coupling models and experiments. In : Japanese Society of Tribologists. Proc. of 5th International Tribology Conference, 29 octobre – 2 novembre 2000, Nagasaki, Japon. Tokyo : Japanese Society of Tribologists, 2001, vol. 3, pp. 2075-2079.
- [16] DOWSON D. History of Tribology. 2nd édition. Londres et Bury St Edmonds, UK: Professional Engineering Publishing, 1998.
- [17] BERTHIER Y. Background on friction and wear. In : LEMAITRE J. Handbook of Materials Behavior models. San Diego, USA : Academic Press, 2001, pp. 677-697.
- [18] FRÊNE J., NICOLAS D., DEGUEURCE B., BERTHE D., GODET M. Hydrodynamic lubrication – bearings and thrust bearings. Dowson D. ed. Amsterdam: Elsevier, 1990 (Tribology Series, n°33).
- [19] DOWSON D., HIGGINSON G.R. Elastohydrodynamic Lubrication, the fundamentals of roller and gear lubrication. Oxford, UK : Pergamon Press, 1966.
- [20] BOWDEN F.P., TABOR D. Friction and Lubrication of Solids. Oxford: Clarendon press, 1950, 372 p.
- [21] RICE J.R., RUINA A.L. Stability of Steady Frictional Slipping. ASME Journal of Applied Mechanics, 1983, vol. 50, pp. 343-349.
- [22] RABINOWICZ E. Friction and wear of materials. New York: Wiley, 1965.

- [23] GEORGES J.-M. Frottement, usure et lubrification. Paris : Eyrolles et CNRS Editions, 2000, 424 p. (Sciences et techniques de l'ingénieur)
- [24] BOWDEN F.P., TABOR D. Friction and Lubrication of Solids, Part II. Oxford : Clarendon press, 1964, 544 p.
- [25] DUBOURG M.-C., BERTHIER Y., VINCENT L. Journal of Strain Analysis, 2002, vol 37 (special issue), n°6, pp. 519-533.
- [26] LEMAITRE J., CHABOCHE J.-L. Mécanique des matériaux solides. 2nd ed. Paris : Dunod Bordas, 1988, 544 p.
- [27] ARCHARD J.F. Contact and rubbing of flat surfaces. J. Appl. Phys., 1953, vol. 24, pp. 981-988.
- [28] MENG H.C., LUDEMA K.C. Wear models and predictive equations: their form and content. Wear, 1995, vol. 181-183, pp. 443-457.
- [29] JOHNSON K.L. Contact Mechanics. Cambridge : Cambridge University Press, 1985.
- [30] BERTHIER Y. Third Body reality. Consequences and use of the third body to solve the friction and wear problem. In : Stachowiak G. Wear, Material, Mechanisms and Practice. Sous press, sortie octobre 2004 .
- [31] BARWELL F.T. Wear of metals. Wear, 1957, vol. 1, pp. 317-332.
- [32] NORDIN M., LARSSON M., HOGMARK S. Surface and Coatings Technology, 1998, Vol. 106, pp. 234-241.
- [34] McINTYRE D., GREENE J.E., HAKANSSON G., SUNDGREN J., MUNZ W.D. Journal of Applied Physics, 1990, Vol. 67, n° 3, pp. 1542-1553.
- [35] ZHOU Y.M., ASAKI R., HIGASHI K., SOE W.H., YAMAMOTO R. Surface and Coatings Technology, 2000, Vol. 130, pp. 9-14.
- [36] KNOTEK O., ELSING R., KRAMER G., JUNGBLUT F. Surface and Coatings Technology, 1991, Vol. 46, pp. 265-274.
- [37] MASSIANI Y., MEDJAHED A., GRAVIER P., CROUSIER J.P. Thin Solid Films, 1992, Vol. 217, pp. 31-37.
- [38] GAHLIN R., BROMARK M., HEDENQVIST P., HOGMARK S., HAKANSSON G. Surface and Coatings Technology, 1995, Vol. 76-77, pp. 174-180.
- [39] DÔRFEL I., ÔSTERLE W., URBAN I., BOUZY E. Surface and Coatings Technology, 1999, Vol. 111, pp. 199-209.
- [40] RICKERBY D. S. Journal of Vacuum Science and Technology, 1986, Vol. A4, n° 6, pp. 2809-2814.
- [41] KORHONEN A. S. Corrosion of thin hard PVD coatings. Vacuum, 1994, Vol. 45, n° 10/11, pp.1031-1034.
- [42] JEHN H.A. Surface and Coatings Technology, 2000, Vol. 125, pp. 212-217.
- [43] STEYER P., MILLET J.P., ANDERBOUHR S., JACQUOT P. Surface Engineering, 2001, Vol. 17, n°4, pp. 327-331.
- [44] JONES M.I., McCOLL I.R., GRANT D.M. Surface and Coatings Technology, 2000, Vol. 132, pp. 143-151.

- [45] PELLEGGI J., ZEVIN L.Z., LUNGO S., CROITORU N. *Thin Solid Films*, 1991, Vol. 197, pp. 117-128.
- [46] MUSIL J. *Surface and Coatings Technology*, 2000, Vol. 125, pp. 322-330.
- [47] GAHLIN R., BROMARK M., HEDENQVIST P., HOGMARK S., HAKANSSON G. *Surface and Coatings Technology*, 1995, Vol. 76-77, pp. 174-180.
- [48] SINGH K., GROVER A.K., TOTLANI M.K., SURI A.K. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2000, Vol. 78, pp. 23-24
- [49] CREUS J., IDRISSE H., MAZILLE H., SANCHETTE F., JACQUOT P. *Surface and coatings technology*, 1998, Vol. 107, pp. 183-190.
- [50] K.L. Rutherford, I.M. Hutchings, *Surf. Coat. Technol.* 79 (1996) 231–239.
- [51] LOUSA A., ROMERO J., MARTINEZ E., ESTEVE J., MONTALA F., CARRERAS L. *Surface and Coatings Technology*, 2001, Vol. 146-147, pp. 268-273.
- [52] E.Moll, *Hard wear resistant coatings*, Actes de la conférence IPAT 89, Genève (Suisse), 1989.
- [53] U.Helmersson, *Journal of Vacuum Science Technology*, A3 (2), 1985, pp. 308.
- [54] R.S.Rickerby, R.B.Newbery, *Proc. IPAT 87*, Brighton, 1987, pp. 226.
- [55] B.Bhushan, *Modern Tribology Handbook – Tome 2*, Editions CRC Press, ISBN 0-8493-8403-690000, 2001.
- [56] L.Zheng, S.Ramalingan, *J. Vac. Sci. Tech.*, A13, 1995, pp. 2390-2398.
- [58] P.Sainsot, J.M.Leroy, B.Villechaise, *Effect of surface coatings in a rough normally loaded contact*, *Mechanics of coatings*, Editions D.Dowson, Tribology Series Elsevier, n° 17, 1990, pp. 151-156.
- [59] J.H.W.Siu, K.Y.Li, *Wear*, n° 237, 2000, pp. 283-287.
- [60] BULL S.J., JONES A.M., McCABE A.R. *Surface and Coatings Technology*, 1992, Vol. 54-55. pp. 173-179.
- [61] OETTEL H., WIEDERMANN R. *Surface and Coatings Technology*, 1995, Vol. 76-77, pp. 265-273.
- [62] BULL S.J. *Surface and Coatings Technology*, 1998, Vol.107, pp. 105-108.
- [63] ODEN M., ALMER J., HAKANSSON G. *Surface and Coatings Technology*, 1999, Vol.120-121, pp. 272-276.
- [64] GOLDFARB I. PELLEGGI J., ZEVIN L., CROITORU N. *Thin solid films*, 1991, Vol. 200, pp. 117-127.
- [65] VALDOVA V., PERRY A., J. HULTMAN L., MUSIL J., KADLEC S. *Surface and Coatings Technology*, 1991, Vol. 49, pp. 181-187.
- [66] CREUS J. Thèse SGM. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 1997, n° 97ISAL0081, 202 p.
- [67] ANDERSEN K.N., BIENK E.J., SCHWEITZ K.O., REITZ H., CHEVALLIER J. KINGHOI, P. BOTTIGER, J. *Surfaces and Coating Technology*, 2000, Vol. 123, pp. 219-226.

- [68] LJUNGCRANTZ H., HULTMAN L., SUNDGREN J.E. HAKANSSON G., KARLSSON L. *Surface and Coatings Technology*, 1994, Vol. 63, pp. 123-128.
- [69] HUQ M. Z., CELIS J. P., MENEVE J., STALS L., SCHRYVERS D. *Surface and Coatings Technology*, 1999, Vol. 113, pp. 242-250.
- [70] H.K.Tonshoff, A.Mohlfeld, C.Spengler, *Pre-treatment of coated tools for cutting applications*, Actes de la conférence internationale 'THE Coatings', Hannover, 2001.
- [71] M.G. Gee, A. Gant, I. Hutchings, R. Bethke, K. Schiffman, K.
- [72] Van Acker, S. Poulat, Y. Gachon, J. von Stebut, *Wear* 255 (2003) 1–13
- [73] M.G. Gee, Ian M. Hutchings, K. van Acker, K. Schiffman, P. Hatto, J. von Stebut, G. Plint, S. Poulat, Y. Gachon, A. Gant, C. Leroy, R. Vermeersch, *Crater: Final Report*, NPL Report DEPCMPE (RES)001, April 2004.
- [74] KERN W., PUO-TINEN D.A., *RCA rev.* 31 (1970) 187
- [75] WINDISCHMANN H., *Journal of Applied Physics* 62(5) (1987) 1800-1807
- [76] DAVIS. C.A., *Thin Solid Films* 226 (1993) 30-34
- [77] STONEY G.G., *Proc. R. Soc. (London)* A82 (1909) 172
- [78] DISERENS Matthieu, Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2000
- [79] DEMARECAUX Philippe, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1995
- [80] OLIVER W.C., PHARR G.M., *Journal of Materials Research* 7(6) (1992) 1564-1583
- [81] RICHARDT Aimé et DURAND Anne-Marie, « Le vide – Les couches minces – Les couches dures », Editions IN FINE, ISBN 2-84046-030-0, 1994
- [82] DARBEIDA A., VON STEBUT J., Société Tribologique de France 79-89
- [83] CONSIGLIO Richard, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1997
- [84] BULL S.J., *Tribology International* 30(7) (1997) 491-498
- [85] BULL S.J., RICKERBY P.J., *Surface and Coatings Technology* 42 (1990) 149-164
- [86] GRUSS K.A., DAVIS R.F., *Surface and Coatings Technology* 114 (1999) 156-168
- [87] PASCALLON Jérôme, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, UFR Scientifique d'Orsay, 1998
- [88] HONES P., Thèse de Doctorat n° 2116, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2000
- [89] ODEN M., ERICSSON C., HAKANSSON G., LJUNGCRANTZ H., *Surface and Coatings Technology* 114 (1999) 39-51
- [90] SIX S., GERLACH J.W., RAUSCHENBACH B., "Ion Beam Assisted Pulsed Deposition of Epitaxial Aluminum Nitride Thin Films on Sapphire", Article présenté lors de la 7ème conférence PSE Plasma Surface Engineering, 17-21 septembre 2000, Garmisch-Partenkirchen, Allemagne
- [91] CUNHA L., ANDRITSCHKY M., *Advances in Materials and Proceeding Technologies*, AMTP'97, Université de Minho, 1 (1997) 293-297
- [92] NOYAN I.C., COHEN J.B., *Residual Stress - Measurement by Diffraction and Interpretation*, Springer-Verlag, New York, 1987
- [93] KACSICH T., NIEDERDRENK M., SCHAAF P., LIEB K.P., GEYER U., SCHULTE O., *Surface and Coatings Technology* 93 (1997) 32-36

- [94] MEUNIER C., VIVES S., BERTRAND G., *Surface and Coatings Technology* 107 (1998) 149-158
- [95] SU Y.L., YAO S.H., LEU Z.L., WEI C.S., WU C.T., *Wear* 213 (1997) 165-174
- [96] LEE S.-C., HO W.-Y., LAI F.D., *Materials Chemistry and Physics* 43 (1996) 266-273
- [97] BROSZEIT E., FRIEDRICH C., BERG G., *Surface and Coatings Technology* 115 (1999) 9-16
- [98] NAVINSEK B., PANJAN P., MILOSEV I., *Surface and Coatings Technology* 97 (1997) 182-191
- [99] VETTER J., KNAUP R., DWULETZKI H., SCHNEIDER E., VOGLER S., *Surface and Coatings Technology* 86-87 (1996) 739-747
- [100] ALMER J., ODEN M., HULTMAN L., HAKANSSON G., *Journal of Vacuum Science and Technology A* 18(1) (2000) 121-130
- [101] ODEN M., ALMER J.D., HAKANSSON G., *Surface and Coatings Technology* 120-121 (1999) 272-276
- [102] NAVINSEK B., PANJAN P., *Surface and Coatings Technology* 59 (1993) 244-248
- [103] ICHIMURA H., KAWANA A., *Journal of Materials Research* 9 (1994) 151-155
- [104] HOFMANN S., JEHN H.A., *Werkstoffe und Korrosion* 41 (1990) 756-760
- [105] KNOTEK O., BOSCH W., ATZOR M., MUNZ W.-D., HOFFMANN D., GOEBEL J., *High Temperatures – High Pressures* 18 (1986) 435-442
- [106] MCKENZIE R., MCFALL W.D., REISCH S., JAMES B.W., FALCONER I.S., BOSWELL R.W., PERSING H., PERRY A.J., DURANDET A., *Surface and Coatings Technology* 78 (1996) 255-262
- [107] ZEITLER M., SIENZ S., NEUMANN H., ZEUNER M., GERLACH J.W., RAUSCHENBACH B., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 139 (1998) 327-331
- [108] FUKAREK W., “In situ diagnostic during growth of BN films”, article présenté et publié au 7^{ème} Symposium International sur les Tendances et Applications des Films Minces TAFT, 28-30 mars 2000, Nancy, France
- [109] MENG W.J., SELL J.A., PERRY T.A., *Journal of Applied Physics* 75 (7) (1994) 3446-3455
- [110] BEER P., MARCHAL R., DJOUADI M.A., SOKOLOWSKA A., *Proceedings 4th International Conference on The Development of Wood Science, Wood Technology and Forestry*, 14-16 Juillet 1999, High Wycombe-Royaume-Uni, p 393-400
- [111] RICKERBY D.S., JONES A.M., BELLAMY B.A., *Surface and Coatings Technology* 37 (1989) 111-137
- [112] RICKERBY D.S., *Journal of Vacuum Science and Technology A*4 (1986) 2809-2814
- [113] BULL S.J., *Wear* 233-235 (1999) 412-423
- [114] HONES P., SANJINES R., LEVY F., *Surface and Coatings Technology* 94-95 (1997) 398-402
- [115] ODEN M., ALMER J., HAKANSSON G., OLSSON M., *Thin Solid Films* 377-378 (2000) 407-412
- [116] Rutherford KL, Hutchings IM. *Surf Coat Technol.* 1996; 79: 231–9.
- [117] P.H. Mayrhofer, G. Tischler, C. Mitterer. *Galvanotechnik*, 92(3) (2001) 762-771.

- [118] R.I. Trezona, I.M. Hutchings, *Wear* 233–235 (1999) 209.
- [119] D.N. Allsopp Ph.D. dissertation, University of Cambridge (1999).
- [120] P. Hedenqvist, M. Bromark, M. Olsson, S. Hogmark, E. Bergmann, *Surf. Coat. Technol.* 63 (1994) 115.
- [121] D.N. Allsopp, R.I. Trezona, I.M. Hutchings, *Tribol. Lett.* 5 (1998) 259.
- [122] N. Axe'n, S. Jacobson, S. Hogmark, *Wear* 203–204 (1997) 637.
- [123] M.G. Gee, A. Gant, I. Hutchings, R. Bethke, K. Schiffman, K. Van Acker, S. Poulat, Y. Gachon, J. von Stebut, *Wear* 255 (2003) 1–13.

ANNEXES

Annexe A

Mesure de l'épaisseur du revêtement

Pour mesurer l'épaisseur du revêtement, une pâte de diamant fin de 1 μm devrait être utilisée pour créer des cratères à trois positions bien espacées au-dessus de la surface de l'échantillon. Le diamètre extérieur de cratère devrait être environ 0,7 millimètres. Les diamètres intérieurs et extérieurs de cratère, **a** et **b** respectivement, mesuré à partir de ces cratères (voir la fig.A.1) sont utilisés pour calculer l'épaisseur du revêtement à chaque position. Les trois valeurs de l'épaisseur du revêtement sont utilisées pour calculer une épaisseur moyenne du revêtement pour l'échantillon. La formule de l'épaisseur du revêtement, t est:

$$t = R(\alpha - \beta)$$

Où

$$\alpha = \left(1 - \frac{a^2}{4R^2}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad \beta = \left(1 - \frac{b^2}{4R^2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Méthode de mesure

Les dimensions des cratères d'usure dans les deux directions (parallèle, // et perpendiculaire, \perp à la direction du mouvement de la bille) des diamètres intérieur **a** et extérieurs **b** de cratère sont mesurées (voir la Fig. A.1.). Les essais non perforé, mesurer le diamètre **b** de cratère dans les deux directions parallèles, // et perpendiculaire, \perp .

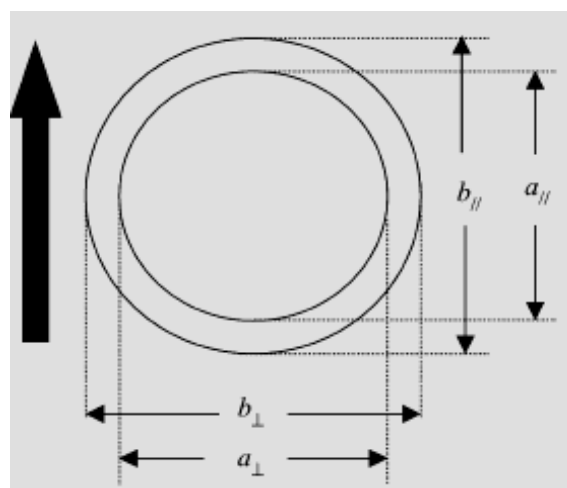


Fig. A.1. Mesure sur le cratère d'usure.

Annexe B

Méthode recommandée pour l'analyse de données

Cette annexe fournit des directives pour analyser les données des essais d'abrasion à micro échelle par Calowear sur un échantillon revêtu dans lequel le revêtement est pénétré pendant les essais.

1° Déterminer une valeur précise pour l'épaisseur de revêtement t (par exemple par Calowear avec l'abrasif fin de diamant ou avec un profilomètre ou par observation de SEM d'une section transversale.

2° Former des cratères par l'abrasion à micro échelle testés aux endroits frais sur l'échantillon avec différents nombres de tours de la bille jusqu'à qu'une série d'essais (dans les mêmes conditions) soit accomplie.

Le nombre de cratères dans un ensemble devrait être environ six, avec un diamètre intérieur minimum d'approximativement $(8 R_d)^{0.5}$ (approximativement 0,65- 0,7 mm pour un diamètre de particules abrasif typique de 3.5 à 4.5 μm , et un diamètre extérieur maximum d'approximativement 1,6 mm (pour $R = 12,7$ mm).

3° Pour Chaque cratère, mesurer le diamètre intérieur a

Il est de préférence de faire les mesures sur chaque cratère dans deux directions, parallèle et perpendiculaire à la direction du mouvement de la bille, et d'utiliser la moyenne de ces deux valeurs.

4° Pour chaque cratère calculez V_c et V_s à partir des valeurs de a et de t

Le tableau (I.1) (partie2) fournit des expressions pour ces derniers; pour les objectifs pratiques les expressions approximatives sont suffisamment précises.

5° Tracer le graphe du SN/V_c en fonction de V_s/V_c pour tous les cratères.

6° Les points de données devraient se trouver près d'une ligne droite.

N'importe quel point se trouve à l'extérieur peut être négligé ou exécuter des expériences de répétitives avant l'analyse ultérieure des données.

7° Appliquer la régression linéaire (méthode des moindres carrés) pour déterminer la ligne du meilleur ajustement aux points de données.

8° Obtenez κ_c de l'interception avec l'axe des Y, et l'interception avec l'axe des X donne la valeur de κ_s , comme indiqué par l'équation:

$$\frac{1}{\kappa_s} \frac{V_s}{SN} + \frac{1}{\kappa_c} \frac{V_c}{SN} = 1$$

9° Les équations (2-I-42) et (2-I-43) ou la Figure 2-I-2, peuvent être utilisés pour évaluer l'exactitude des valeurs de κ_c et de κ_s .

Annexe C

Articles et communications

Dans cet Annexe, nous reproduisons les articles qui exposent l'essentiel du travail de cette thèse

- 1) S. LAKEL, K. ALMI and Y. BERRICHE, *Romanian Reports in Physics, Vol. 59, No. 1, P. 113–120, 2007.*
- 2) S. LAKEL, Y. BERRICHE « Comparisons methods of data analysis for the micro-scale abrasion test on coated substrates » *J. Testing Eval.*, soumis pour publication.
- 3) S. LAKEL, K. ALMI and Y. BERRICHE « Micro-scale abrasive wear of coated surfaces-prediction method- » *J. Surface and Coatings Technology*, soumis pour publication.

D'autres parties ont été par contre présentées dans des congrès nationaux et internationaux et qui seront rassemblées dans un futur papier :

- Deuxièmes journées de la physique et de ses applications 06-08 Mai 2007, Université Ibn Khaldoun, Tiaret
- Conférence internationale sur la métallurgie & l'environnement cime_07 Annaba 23, 24 et 25 Avril 2007,
- Congrès International en Sciences et Génie des Matériaux – 3rd ICMSE. Jijel Univ.; May 2004

MICRO-SCALE ABRASIVE WEAR TESTING OF Cr-N_x COATINGS

S. LAKEL¹, K. ALMI¹, Y. BERRICHE²

¹ *Laboratory of Fundamentals Sciences - University of LAGHOUAT – BP 37G, Laghouat, Algeria*
Tel: 062 92 25 54 – Fax: 062 92 25 54, e-mail: s.lakel@yahoo.fr

² *Laboratory of advanced materials – University of ANNABA – BP 12 ANNABA*

(Received April 3, 2006)

Abstract. Information of the wear resistance proprieties of coatings is urgently required by suppliers and users to provide confidence in the performance of engineering coatings. The ballcratring test has been used to investigate the abrasive wear resistance of a series of thin (3.5-5.8 μm) PVD coatings of CrN_x ($0.18 \leq x \leq 1$) on identical a DIN 1.4301 steel substrates. Two different abrasives, SiC and diamond were used. The hardness of the films was found to be in the range of 8-40 GPa. The aim of this paper is to evaluate the abrasion resistance of hard coatings, and low abrasive wear resistance of these coatings are compared. The results obtained show an excellent correlation between coatings hardness and abrasive wear resistance. The results were compared to those of a chromium nitride reference coating. The results obtained show an excellent correlation between coating hardness and abrasion resistance.

Key words: abrasion wear resistance, ballcratering, CrN_x, tribology.

1. INTRODUCTION

The introduction of PVD coatings industry is one of the main success stories in the industrial application of modern coating technology over the last 30 years. The first PVD coating material to have a commercial application on cutting tools was TiN in the early 1980s and since the 1990s most cutting tools are PVD coated particularly in applications where sharp edges are required, *e.g.* threading, grooving, end-milling, etc. and in cutting applications that have a high demand for a tough cutting edge, *e.g.* drilling [1]. In solid carbide cutting tools (end-mills and drills) PVD is the standard coating technology [2]. The TiAlN and TiCN PVD coatings is currently the most widely deposited PVD coatings for cutting tools but other coatings such as CrN and Ti-B-C offer better solutions in certain applications [1, 3, 4].

Numerous applications where surface engineering has been applied successfully like cutting or forming processes require enhanced wear resistance [5]. Out of the main wear mechanisms identified to determine lifetime of tools, a

considerable amount of abrasive wear takes place when particles, which are harder than the tool material, are involved. These particles can typically be carbides or oxides (e.g. when cutting steel) or highly strain-hardened fragments (e.g. wear debris generated during deep-drawing). Typically, abrasion resistance is evaluated using wear tests where the bulk mass loss or dimensional changes are monitored [6]. However, for the characterization of the abrasion resistance of surface engineered tool materials on a laboratory scale, a test method where very small samples can be used is highly attractive [7, 8]. The best known tribological application of a ballcratering method is a micro-scale abrasion test [8–9] and commercial tribometers based on this method are available (e.g. CSEM Calowear and Plint TE-66 micro-scale abrasion tester). Initially, the ball cratering method has been developed for measurements of coating thickness and in this capacity it is still used as a standard test in many industrial laboratories [8,10,12]. Subsequently its use has been extended to measurements of abrasive wear resistance of thin coatings or surface layers and the technique developed is known as a micro-scale abrasion test [8–9]. The name micro-abrasion originates from the very small wear depths and volumes generated in the wear sample by the rotating ball covered with fine abrasive particles. This allows for conducting wear measurements on surface films of several microns in thickness [8–11]. Micro-scale abrasion tests use abrasive slurries or pastes containing fine abrasive particles of micron, or even sub-micron, size [8, 10, 13]. This small size of abrasive grits is deliberately chosen to obtain good quality optical images of wear craters for accurate determination of a coating thickness or wear volume [13, 14]. Wear volume is calculated by measuring the diameter or depth of the wear crater and applying simple geometrical equations [8–10, 15]. For coated surfaces the wear coefficients of both the coating and substrate can be determined from a single test [8–10]. Micro-scale abrasion test has also been increasingly used for testing the abrasive wear resistance of bulk materials such as non-ferrous metals and their alloys [8, 16, 15–18], tool steels [8, 17, 19], plain carbon steel [10, 15].

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1 COATING DEPOSITION

All coatings investigated have been deposited using an unbalanced magnetron sputtering plant. Cr-N coatings were grown by reactive sputtering in Ar/N₂ atmospheres using a Cr target. Different N/Cr atomic ratios as characterized by wavelength-dispersive electron probe microanalysis have been adjusted by the N₂ flow rate resulting in the phase compositions (characterized by X-ray diffraction) given in table 1. As substrates, ground and polished austenitic stainless steel (DIN 1.4301, hardness 200 HV) samples with dimensions Ø 25 - 5 mm and 20 mm- 20 mm-5 mm were used.

Table 1

Propriétés of the coatings

Coating	Chemical composition	Phase composition	Hardness (GPa)	Coating Thickness (μm)
Cr-N 1	Cr	Cr	9.2	5.6
Cr-N 2	CrN _{0.19}	Cr(N)+Cr ₂ N	29.2	5.1
Cr-N 3	CrN _{0.48}	Cr ₂ N	32.7	4.6
Cr-N 4	CrN _{0.97}	CrN	29.1	4.2
Cr-N 5	CrN _{0.99}	CrN	34.3	3.9
Cr-N 6	CrN _{1.00}	CrN	38.6	3.8

Coating hardness was determined from the load vs. displacement data measured using a computer controlled micro hardness tester (Fischerscope H100).

2.2 ABRASIVE WEAR CHARACTERISATIONS

The abrasion resistance was evaluated using a small-scale abrasive wear test (CSEM CaloWear) Fig.1. There, a steel sphere (DIN 1.2067, diameter, 25.4 mm) is rotating against the coated sample in the presence of an aqueous suspension of abrasive particles. In this work, aqueous suspensions of SiC (average grain size, 3.5 μm) and diamond (average grain size, 1 μm) have been used. The sphere was rotated against the sample with a velocity of 0.2 m/s.

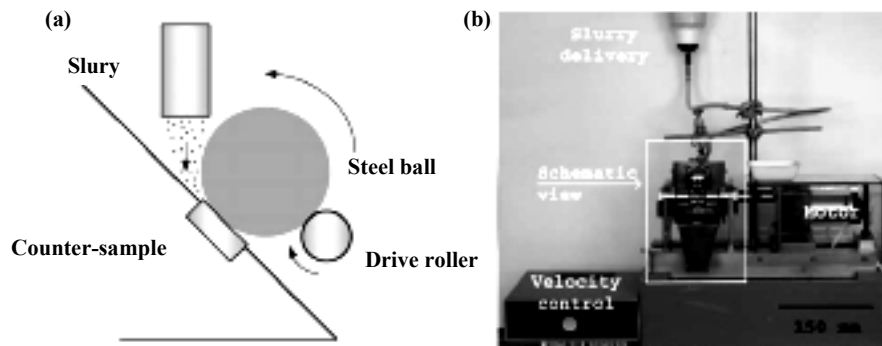


Fig. 1 – The principle of the CSM Calowear Tester: a) schematic diagram; b) experimental set-up.

Optical micrographs of typical wear craters in coated samples are shown in Fig. 2. The diameter of the resulting wear crater was determined as a function of

the sliding distance by means of a calibrated optical microscope, SEM and Talysurf profilometry to determine the dominating wear mechanisms and the extent of wear damage. The wear crater was measured at intervals corresponding to increments in the sliding distance of about 16m after removing the steel sphere. After each measurement, the sphere was relocated to the identical position and the typical total sliding distance was about 80m. The normal force L on the specimen is determined by the weight of the sphere and the lateral position of the drive shaft [8]. To optimize test conditions for this work, L was varied between 0.18 and 0.45 N, measured by a sensitive load cell.

As can be seen from the total sliding distance of 80m and the increments of 16m that five individual data points for all plots of crater volume versus sliding distance have been obtained. The deviation of these five values was typically below $\pm 8\%$.

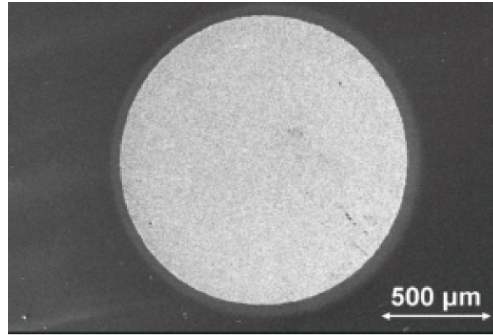


Fig. 2 – Optical micrographs of the wear crater in a CrN_{1.0} coating (SiC slurry).

3. RESULTS AND DISCUSSION

The aim of a first test series was to optimize test conditions for the abrasive wear test. The abrasive wear rates of both coating and substrate material is derived from the increasing wear volume depending on sliding distance and normal force during the testing process using the equation described in [20]:

$$SL = \frac{V_c}{\kappa_c} + \frac{V_s}{\kappa_s} = \Omega_c V_c + \Omega_s V_s. \quad (1)$$

S is the sliding distance and L is the applied load. V_c and κ_c are the wear volume and load specific wear rate of the coating. V_s and κ_s are the corresponding parameters for the substrate. Ω_c and Ω_s are the wear resistance of coating and substrate (usually the wear resistance, which is the inverse of the wear rate). Knowing the substrate wear resistance and the coating thickness, the coating wear rate could easily be calculated from the measured wear volume.

Thus the abrasive wear rate of the Coating and substrate are calculated by a modification of the equation (1):

$$\frac{S.L}{d_a^4} = \left(\frac{\kappa_s - \kappa_c}{\kappa_s \kappa_c} \right) \left(\frac{\pi.t}{4.d_a^2} - \frac{\pi.R.t^2}{d_a^4} \right) + \left(\frac{1}{\kappa_s} \right) \left(\frac{\pi}{64.R} \right) \quad (2)$$

There, S is the distance slid by the sphere, d_a is the external diameter of the wear crater, t is the coating thickness and R is the radius of the sphere. A plot of $(S.L/d_a^4)$ against $\left(\left(\frac{\pi.t}{4.d_a^2} \right) - \left(\frac{\pi.R.t^2}{d_a^4} \right) \right)$ is thus linear with the intercept and gradient determined by the values of κ_s and κ_c (see Fig. 3). κ_s can be determined directly from the intercept, and this value is then used together with the gradient to provide κ_c .

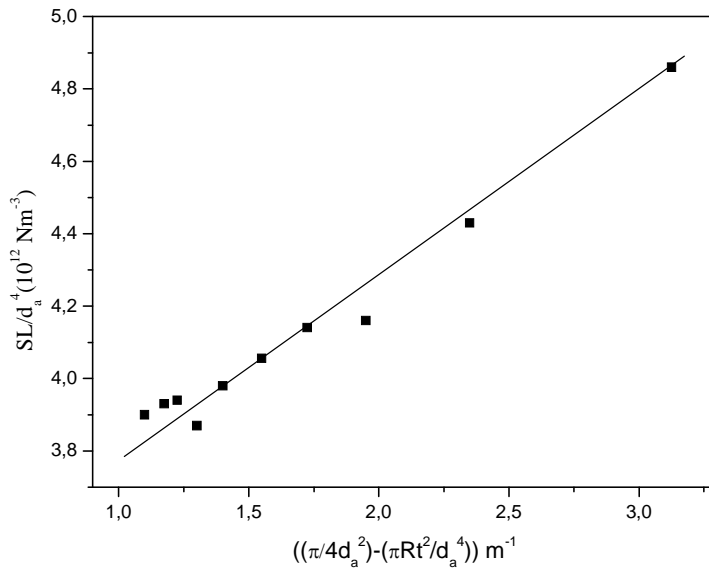


Fig. 3- Plot of abrasion wear data obtained for a CrN_{1.0} coating according to equation (2) using a SiC slurry

Fig. 4 shows the abrasive wear rate of coating and substrate determined for a coating of chemical composition CrN_{1.0} deposited onto an austenitic stainless steel substrate as a function of the normal applied on the sample. The standard deviation of κ_c for the loads investigated is well below 4 %. However, to minimize the error in determining κ_s , the normal load for all further investigations was adjusted in the range between 0.3 and 0.4 N.

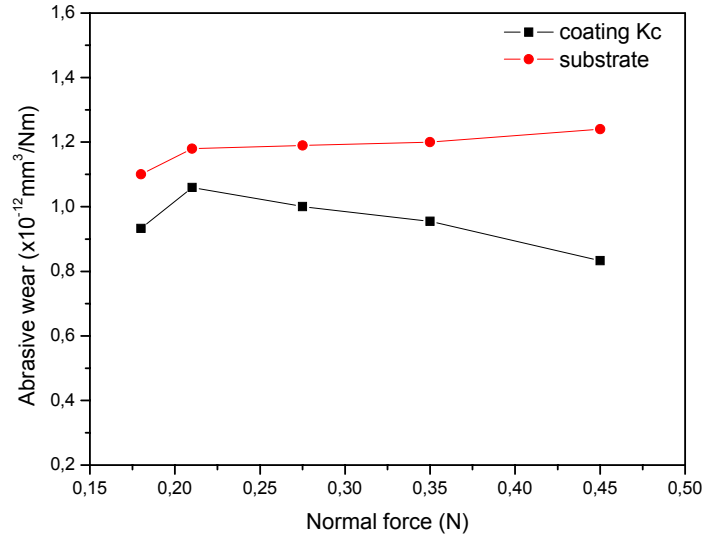


Fig. 4 – Dependence of the abrasive wear rate of coating and substrate on the normal force applied for a CrN_{1,0} coating on austenitic stainless steel (SiC slurry).

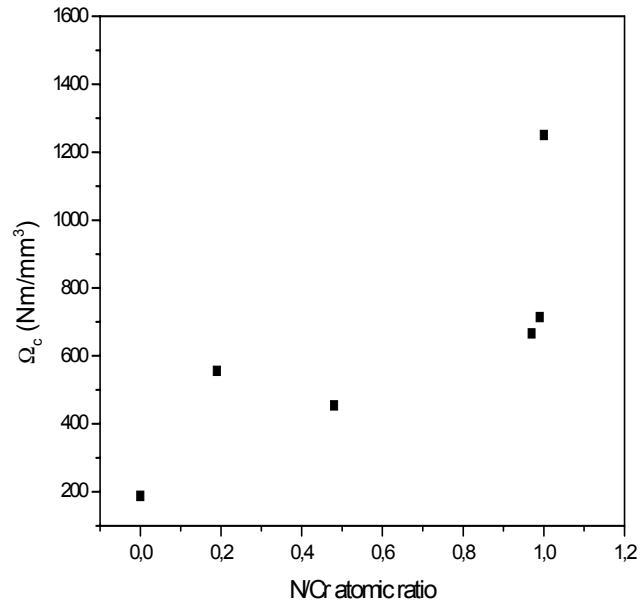


Fig. 5 – Dependence of the wear resistance of Cr-N coatings on their chemical and phase compositions (see Table 1, SiC slurry).

The abrasion coefficients of Cr-N coatings determined using SiC abrasive slurry and optimized test parameters is illustrated in Fig. 5 as a function of their chemical composition. There, the phase composition as characterized by X-ray diffraction. The abrasion resistance for the Cr coating is about 188.5 Nm/mm^3 . For the dual-phase coating consisting of a Cr (N) solid solution and Cr_2N and for the Cr_2N coating, Ω_c increase to about 500 Nm/mm^3 . Coating close to the composition of stoichiometric CrN yield an abrasion resistance of about $1\,200 \text{ Nm/mm}^3$ which is in good agreement to literature values [8, 21].

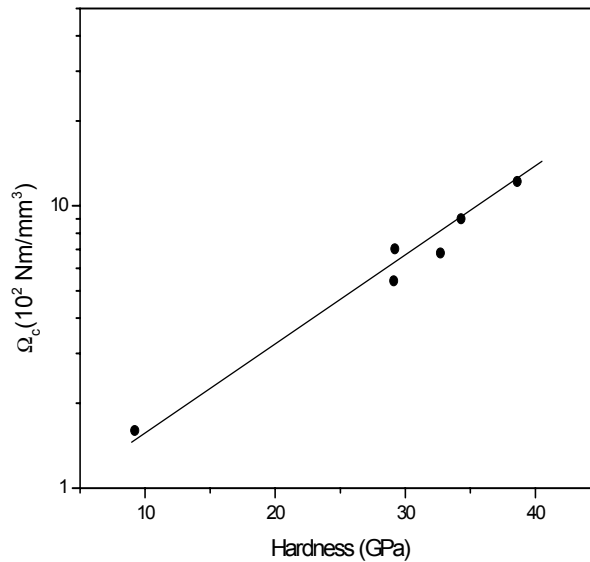


Fig. 6 – Abrasive wear resistance as a function of hardness of Cr-N coatings.

The abrasive wear behavior of the coatings is shown in Fig. 6, which plots the abrasive wear resistance of Cr-N coatings as a function of their hardness. There is evidently a clear correlation between hardness and abrasive wear, which agrees with the results found in literature [8, 21, 22].

The data point given in Fig.6 has been obtained for diamond slurry, where the standard deviation yields a value of about 4 %. Although the coating investigated show a wide range of hardness values, Fig. 6 shows an excellent correlation between the coating abrasive wear rate and the hardness.

CONCLUSIONS

Within this work, several sputtered coating from Cr through Cr_2N and dual-phase coatings consisting of the solid solution Cr (N) and Cr_2N to CrN single phase

coatings have been investigated with respect to their abrasion resistance and hardness. The results obtained show an excellent correlation between coating hardness and abrasion resistance. Moreover, the micro-abrasion testing employed offers a simple and inexpensive method for pre-selecting and ranking of coating materials for abrasive wear situations.

REFERENCES

1. M. Kathrein, C. Michotte, M. Penoy, P. Polcik, C. Mitterer, *Multifunctional multi-component PVD coatings for cutting tools*, Surf. Coat. Technol., **200** (2005), 1867–1871.
2. O. Wänstrand, M. Larsson, P. Hedenqvist, *Mechanical and tribological evaluation of PVD WC/C coatings*, Surf. Coat. Technol., **111**, 2–3 (1999), 247–254.
3. C. Mitterer, P.H. Mayrhofer, M. Beschliesser, P. Losbichler, P. Warbichler, F. Hofer, P.N. Gibson, W. Gissler, H. Hruby, J. Musil, J. Vlcek, *Microstructure and properties of nanocomposite Ti-B-N and Ti-B-C coatings*, Surf. Coat. Technol., **120-121** (1999), 405–411.
4. P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, *High-temperature properties of nanocomposite TiBxNy and TiBxCy coatings*, Surface and Coatings Technology, **133-134** (2000), 131–137.
5. M.A. Djouadi, P. Beer, R. Marchal, A. Sokolowska, M. Lambertin, W. Precht, C. Nouveau, Surf. Coat. Technol., **116-119** (1999), 508.
6. S.J. Bull, R.I. Davidson, E.H. Fisher, A.R. McCabe, A.M. Jones, Surf. Coat. Technol., **130** (2000), 257.
7. R. Gahlin, M. Larsson, P. Hedenqvist, S. Jacobson, S. Hogmark, Surf. Coat. Technol., **90** (1997), 107.
8. Rutherford KL, Hutchings IM., *A micro-abrasive wear test, with particular application to coated systems*, Surf Coat Technol., **79** (1996), 231–9.
9. Stack MM, Mathew M., *Micro-abrasion transitions of metallic materials*, Wear, **255** (2003), 14–22.
10. Staia MH, Enriquez CE, Puchi ES, Lewis DB, Jeandin M. *Application of ball cratering method to study abrasive wear*, Surf. Eng., **14** (1998), 49–54.
11. Allsopp DN, Hutchings IM., *Micro-scale abrasion and scratch response of PVD coatings at elevated temperatures*, Wear, **251** (2001), 1308–14.
12. Thomson V, Hintermann HE, Chollet L., *The determination of composition depth profiles using spherical erosion and scanning Auger electron spectroscopy*, Surf Technol., **8** (1979), 421–8.
13. Gee MG, Gant A, Hutchings I, Bethke R, Schiffman K, Van Acker K, Poulat S, Gachon Y, von Stebut J., *Progress towards standardisation of ball cratering*, Wear, **255** (2003), 1–13.
14. * * CSEM Instruments Applications Bulletin, No 5; October 1997.
15. Allsopp DN, Trezona RI, Hutchings IM., *The effects of ball surface condition in the micro-scale abrasive wear test*, Tribol. Lett., **5** (1998), 259–64.
16. Rutherford KL, Hutchings IM., *Theory and application of a microscale abrasive wear test*, J. Test Evaluat., **25** (1997), 250–60.
17. Adachi K, Hutchings IM., *Wear-mode mapping for the micro-scale abrasion tests*, Wear, **255** (2003), 23–9.
18. Imbeni V, Martini C, Prandstraller D, Poli G, Trepanier C, Duerig TW., *Preliminary study of micro-scale abrasive wear of a NiTi shape memory alloy*, Wear, **254** (2003), 1299–306.
19. Trezona RI, Allsopp DN, Hutchings IM., *Transition between two-body and three-body abrasive wear: influence of test conditions in the microscale abrasive wear tests*, Wear, **225-229** (1999), 205–14.
20. Å. Kassman, S. Jacobson, L. Ericson, P. Hedenqvist and M. Olsson, Surf. Coat. Technol., **50** (1991), 75–84.
21. P.H. Mayrhofer, G. Tischler, C. Mitterer, *Development of sputtered Cr-N hard coatings from a materials scientist's point of view*, Galvanotechnik, **92**, 3 (2001), 762–771.