

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba
University
Université Badji Mokhtar –
Annaba
Faculté de Technologie



جامعة باجي مختار – عنابة

كلية التكنولوجيا

Département de Métallurgie

قسم التعدين

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat Troisième Cycle

Filière : Métallurgie

Spécialité : Ingénierie des matériaux et des surfaces

Par :

BENZOUID Hichem

Thème :

Traitement de Surface par PVD de L'acier 316L- Caractérisation mécanique et électrochimique des revêtements de Ti/TiN/TiAlN

Thèse soutenue le 07/01/2026 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	Mechachti Said	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Président
02	Boudebane Said	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Rapporteur
03	Labaïz Mohamed	Prof.	Université Badji Mokhtar -Annaba	Examineur
04	Zidani Mosbah	Prof.	Université de Batna 2	Examineur
05	Ghouss Haoues	MCA	Ecole Nationale Supérieure de Technologie et d'ingénierie-Annaba	Examineur

Résumé

Cette étude vise à fabriquer et à examiner les propriétés de films minces multicouches Ti/TiN/TiAlN déposés sur des substrats en acier inoxydable 316L. La méthode employée pour leur élaboration repose sur la pulvérisation cathodique magnétron réactive, mettant en œuvre deux cibles de pulvérisation : le titane, alimenté par une source de puissance radiofréquence RF, et l'aluminium, alimenté par une source de puissance DC.

Diverses méthodes de caractérisation ont été utilisées pour analyser la microstructure, la morphologie, l'épaisseur ainsi que la rugosité des multicouches produites, parmi lesquelles la DRX, le MEB (FE-SEM) et l'AFM. La mouillabilité des films a été évaluée en mesurant l'angle de contact grâce à la technique de la goutte posée. Des essais électrochimiques ont été effectués dans une solution saline contenant 3,5 % de NaCl à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (Gamry 600+), afin d'évaluer la performance des revêtements face à la corrosion. Par ailleurs, la dureté et le module de Young des revêtements ont été déterminés en utilisant la méthode de nanoindentation.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a validé la présence de la phase TiAlN à structure cubique à faces centrées (cfc) pour les revêtements déposés à une puissance DC de 100 W, tandis que l'augmentation de la puissance à 150 W a entraîné l'apparition d'une deuxième phase, w-AlN. Les images de MEB-FEG ont révélé que les revêtements obtenus présentent une structure nanostructurée, avec une taille de grain variant entre 70 et 100 nm. Par ailleurs, la morphologie des revêtements élaborés sous une puissance de pulvérisation DC de 100 W a évolué d'une architecture pyramidale à une structure en chou-fleur, en fonction de l'augmentation du ratio des flux gazeux $N_2/(Ar+N_2)$. L'augmentation de la puissance DC à 150 W a conduit à une amélioration significative de la vitesse de dépôt ainsi que de l'épaisseur des revêtements. Les couches obtenues avec un ratio élevé de flux $N_2/(Ar+N_2)$ présentaient une faible rugosité de surface, en raison de leur structure dense et compacte. Par ailleurs, les angles de contact des revêtements Ti/TiN/TiAlN ont été mesurés pour évaluer leur mouillabilité, situés entre $86,2^\circ$ et $114,2^\circ$, étaient supérieurs à celui de l'acier inoxydable 316L non revêtu (82°). Les tests électrochimiques réalisés indiquent que le revêtement Ti/TiN/TiAlN, produit avec une puissance de pulvérisation de la cible d'aluminium de 150 W et avec un rapport de flux du mélange gazeux de 30 %, offre des performances optimales en termes de résistance à la corrosion. En outre, ce revêtement se distingue par les valeurs les plus élevées de dureté et de module de Young.

Mots-clés: Traitement de surface, pulvérisation cathodique magnétron réactive (PVD), multicouches Ti/TiN/TiAlN, acier inoxydable 316L, microstructure, résistance à la corrosion, propriétés mécaniques, mouillabilité.

Abstract

This study aims to fabricate and investigate the properties of Ti/TiN/TiAlN multilayer thin films deposited on 316L stainless steel substrates. The films were prepared using reactive magnetron sputtering, employing two sputtering targets: titanium, powered by a radio-frequency (RF) source, and aluminum, powered by a direct current (DC) source.

Various characterization techniques were employed to analyze the microstructure, morphology, thickness, and roughness of the produced multilayers, including X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), and atomic force microscopy (AFM). The wettability of the films was assessed by measuring the contact angle using the sessile drop method. Electrochemical tests were conducted in a 3.5% NaCl solution using a potentiostat/galvanostat (Gamry 600+) to evaluate the corrosion resistance of the coatings. Additionally, the hardness and Young's modulus of the films were determined by nanoindentation.

X-ray diffraction analysis confirmed the presence of the face-centered cubic (fcc) TiAlN phase in coatings deposited at a DC power of 100 W, while increasing the power to 150 W led to the appearance of a second w-AlN phase. FE-SEM images revealed that the coatings exhibited a nanostructured morphology, with grain sizes ranging from 70 to 100 nm. Moreover, the morphology of coatings prepared at a DC power of 100 W evolved from a pyramidal architecture to a cauliflower-like structure with increasing $N_2/(Ar+N_2)$ gas flow ratio. Increasing the DC power to 150 W significantly enhanced the deposition rate and the coating thickness. Films deposited at high $N_2/(Ar+N_2)$ ratios showed low surface roughness due to their dense and compact structure. Contact angle measurements of the Ti/TiN/TiAlN coatings, ranging from 86.2° to 114.2° , were higher than that of bare 316L stainless steel (82°), indicating improved wettability. Electrochemical tests showed that the Ti/TiN/TiAlN coating deposited with a 150 W aluminum target power and a 30% gas mixture flow ratio exhibited optimal corrosion resistance. Furthermore, this coating demonstrated the highest values of hardness and Young's modulus.

Key words: Surface treatment, reactive magnetron sputtering (PVD), Ti/TiN/TiAlN multilayer coatings, 316L stainless steel, microstructure, corrosion resistance, mechanical properties, wettability.

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تصنيع ودراسة خصائص الأغشية الرقيقة متعددة الطبقات Ti/TiN/TiAlN المترسبة على ركائز من الفولاذ المقاوم للصدأ L 316. تم تحضير هذه الأغشية باستخدام تقنية الرش المهبطي المغنطوني التفاعلي، وذلك باستعمال هدفين للرش: التيتانيوم المزود بمصدر طاقة تردد راديو (RF)، والألمنيوم المزود بمصدر طاقة تيار مستمر (DC).

تم استخدام عدة تقنيات توصيف لدراسة البنية المجهرية، والمورفولوجيا، والسماعة، وخشونة السطح للأغشية المنتجة، من بينها حيود الأشعة السينية (XRD)، والمجهر الإلكتروني الماسح بانبعثات المجال (FE-SEM)، ومجهر القوة الذرية (AFM). كما تم تقييم قابلية البلل للأغشية من خلال قياس زاوية التلامس باستخدام تقنية القطرة الساكنة. أجريت الاختبارات الكهروكيميائية في محلول ملحي يحتوي على 3.5% من كلوريد الصوديوم (NaCl) باستعمال جهاز مقياس الجهد-التيار (Gamry 600+) لتقييم مقاومة الأغشية للتآكل. بالإضافة إلى ذلك، تم تحديد الصلادة ومعامل يونغ للأغشية باستخدام تقنية النانو-اختراق (Nanoindentation).

أكد تحليل حيود الأشعة السينية وجود طور TiAlN ذي البنية المكعبة ذات الوجوه المتمركزة (FCC) في الأغشية المترسبة عند قدرة تيار مستمر مقدارها 100 واط، في حين أدى رفع القدرة إلى 150 واط إلى ظهور طور ثانٍ هو w-AlN. أظهرت صور المجهر الإلكتروني الماسح بانبعثات المجال أن الأغشية تتميز ببنية نانوية، حيث تراوح حجم الحبيبات بين 70 و100 نانومتر. كما تطورت مورفولوجيا الأغشية المترسبة عند قدرة DC مقدارها 100 واط من بنية هرمية إلى بنية تشبه القرنيبيط مع زيادة نسبة تدفق الغازات $N_2/(Ar+N_2)$ وقد أدت زيادة قدرة التيار المستمر إلى 150 واط إلى تحسين ملحوظ في معدل الترسيب وسماعة الأغشية. كما أظهرت الأغشية المحضرة عند نسب مرتفعة من تدفق $N_2/(Ar+N_2)$ خشونة سطح منخفضة نتيجة لبنيتها الكثيفة والمتراصة. تراوحت قيم زوايا التلامس لأغشية Ti/TiN/TiAlN بين 86.2° و114.2°، وهي أعلى من تلك الخاصة بالفولاذ المقاوم للصدأ L 316 غير المطلي (82°)، مما يدل على تحسن قابلية البلل. وأظهرت الاختبارات الكهروكيميائية أن الغشاء المحضر عند قدرة رش هدف الألمنيوم البالغة 150 واط ومع نسبة تدفق للغازات قدرها 30% يحقق أفضل أداء من حيث مقاومة التآكل. علاوة على ذلك، أظهر هذا الغشاء أعلى قيم للصلادة ومعامل يونغ.

الكلمات المفتاحية: المعالجة السطحية، الرش المهبطي المغنطوني التفاعلي، الأغشية الرقيقة متعددة الطبقات

Ti/TiN/TiAlN، فولاذ مقاوم للصدأ L316، البنية المجهرية، مقاومة التآكل، الخواص الميكانيكية، قابلية التبلل.

Table des matières

Résumé	i
Abstract	ii
ملخص	iii
Tables des matières	iv
Liste des figures	viii
Listes des tableaux	xi
Introduction générale	1
Chapitre I : Revue de la Littérature	4
I.1 Introduction	4
I.2 Les aciers inoxydables	5
I.2.1 Définition	5
I.2.2 Les différentes familles d'acier inoxydable	5
I.2.3 L'acier inoxydable austénitique 316L	6
I.2.3.1 Introduction	6
I.2.3.2 Caractéristiques mécaniques de l'acier inoxydable 316L	7
I.2.4 Corrosion et mécanisme d'oxydation des aciers inoxydables austénitiques	7
I.2.4.1 Formation et croissance de films passifs et des oxydes.....	8
I.2.4.2 L'origine des films passifs et d'oxydes	10
I.2.5 Corrosion des aciers inoxydables	11
I.2.5.1 Définition	11
I.2.5.2 Types de corrosion	12
I.3 Technologie PVD : Dépôt par phase vapeur physique	13
I.3.1 Introduction	13

I.3.2	Techniques d'obtention des couches minces par PVD	14
I.3.2.1	Méthodes de PVD par évaporation	14
I.3.2.2	Méthodes de PVD par pulvérisation cathodique	14
I.4	Croissance des couches minces obtenues par PVD.....	17
I.4.1	Croissance	17
I.4.2	Évolution microstructurale	19
I.5	Nitride de titane aluminium	21
I.5.1	Introduction	21
I.5.2	Propriétés physico-chimiques des nitrures de titane aluminium TiAlN	22
I.5.2.1	Structure cristallographique du TiN et AlN	22
I.5.2.2	Les multicouches TiN/AlN	24
I.5.2.3	Les couches minces en TiAlN	25
I.5.3	Impact des conditions d'élaboration sur les caractéristiques des films minces en TiAlN obtenues par pulvérisation cathodique	26
I.5.3.1	Effet de flux d'azote N ₂	26
I.5.3.2	Effet de la teneur en aluminium	27
I.6	Revue des films minces de TiAlN élaborés par PVD	30
I.7	Conclusion du premier chapitre	33
Chapitre II	: Matériaux et Techniques Experimentales	35
II.1	Introduction	35
II.2	Technique d'élaboration des multicouches Ti/TiN/TiAlN	36
II.2.1	Système de pulvérisation cathodique magnétron RF/DC	36
II.2.2	Nature des substrats utilisés.....	39
II.2.2.1	Choix des substrats.....	39
II.2.2.2	Préparation des échantillons.....	39

II.2.3 Montage des cibles de pulvérisation	40
II.2.4 Condition expérimentales	41
II.3 Techniques de caractérisation	47
II.3.1 Caractérisation microstructurales et morphologique	46
II.3.1.1 Système diffractif des rayons X (DRX)	46
II.3.1.2 La microscopie (MEB+FEG).....	48
II.3.1.3 la microscopie à force atomique (AFM)	51
II.3.2 Caractérisation des propriétés d'usage	53
II.3.2.1 Test de mouillabilité	53
II.3.2.2 Test de corrosion	54
II.3.2.3 Mesure de la dureté	56
II.5 Conclusion du deuxième chapitre.....	59
Chapitre III : Résultats & discussion	61
III.1 Introduction	61
III.2 Etude microstructurale et morphologique des revêtements Ti/TiN/TiAlN	62
III.2.1 Analyse microstructurale Diffraction des Rayons X	62
III.2.1.1 Analyse des phases formées	62
III.2.1.1 Analyse de la taille des cristallites	65
III.2.2 Composition et morphologie des revêtements	66
III.2.2.1 Composition	66
III.2.2.2 Morphologie.....	69
III.2.3 Topographie des revêtements Ti/TiN/TiAlN	76
III.3 Etude des propriétés d'usage des multicouches Ti/TiN/TiAlN	87
III.3.1 Mouillabilité des multicouches Ti/TiN/TiAlN.....	87
III.3.2 Résistance à la corrosion des multicouches Ti/TiN/TiAlN	92
III.3.2.1 Méthode de polarisation potentiodynamique	92

Table des Matières

III.3.2.2 Méthode de spectroscopie d'impédance électrochimiques	97
III.3.3 Dureté des revêtements Ti/TiN/TiAlN	103
III.4 Conclusion du troisième chapitre.....	107
Conclusion générale et perspectives	109
Références	112

Liste des figures

Figure I.1. Indication de la composition d'un acier inoxydable 5

Figure I.2. Déprotonation de l'eau et formation du film passif [21] 9

Figure I.3. Amorçage (a) et propagation d'une piqûre (b) [32]..... 13

Figure I.4. Mécanisme de pulvérisation magnétron [43] 16

Figure I.5. Processus de croissance des films minces [62] 17

Figure I.6. Mode de croissance des films minces [63] 18

Figure I.7. Diagramme de zone de structure de Movchan et Demchishin [64]..... 19

Figure I.8. Modèle de zone de structure de Thornton [67] 20

Figure I.9. Modélisation des mailles cristallines (a) TiN ; (b) AlN 23

Figure I.10. Photographie MEB des multicouches TiN/AlN en coupes transversales [76] 24

Figure I.11. Evolution microstructurale des revêtements TiAlN. 25

Figure I.12. Microstructure d'un film mince de TiAlN déposé à différents débits de N₂ (2sccm et 10 sccm) [94] 27

Figure I.13. Dépendance du paramètre de maille des films TiAlN par rapport à la teneur en aluminium [97]..... 28

Figure I.14. Microdureté des revêtements (Ti, Al)N [100] 29

Figure II.1. Système SNTEK PSP 5004 (09SN70) 36

Figure II.2. Schéma fonctionnel du système SYNTK [116] 38

Figure II.3. a) Emplacement des cibles dans l'enceinte, b) cible de titane 40

Figure II.4. Architecture des couches minces à élaborées Ti/TiN/TiAlN 42

Figure II.5. Système de pompage (a) pompe rotative; (b) pompe turbo moléculaire. 43

Figure II.6. Vue intérieure de l'enceinte de dépôt (Ti et TiN) 44

Figure II.7. Vue intérieure de l'enceinte de dépôt (TiAlN)..... 44

Figure II.8. Schéma de la diffraction des rayons X par des plans [119] 47

Figure II.9. Configuration Bragg-Brentano [120] 48

Figure II.10. Interactions à la surface de l'échantillon dues à l'injection du faisceau d'électrons [121]..... 49

Figure II.11. Schéma des principaux composants d'un microscope à balayage électronique (MEB) [122].....	50
Figure II.12. Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique [125].....	52
Figure II.13. Essai de la goutte posée; a) schéma illustratif, b) appareil de mesure VCA Optima	54
Figure II.14. Représentation schématique de l'installation pour les études électrochimiques à trois électrodes [127].....	56
Figure II.15. Différents types de pointes d'indenteur [128]	57
Figure II.16. Courbe charge/décharge d'indentation [129].....	58
Figure III.1. Analyses des rayons X des couches minces A, B et	62
Figure III.2. Analyses des rayons X des couches minces A',B' et C'	64
Figure III.3. Analyse de la taille des cristallites dans les multicouches Ti/TiN/TiAlN	66
Figure III.4. Analyse par EDS.....	68
Figure III.5. Morphologies des surfaces des revêtements A,B et C	70
Figure III.6. Morphologies des surfaces des revêtements A',B' et C'	71
Figure III.7. Distribution de la taille des particules des revêtements Ti/TiN/TiAlN	72
Figure III.8. Morphologies des coupes transversales des revêtements A,B et C	73
Figure III.9. Morphologies des coupes transversales des revêtements A',B' et C'	74
Figure III.10. Vitesse de déposition des couches minces Ti/TiN/TiAlN	75
Figure III.11. Topographie et rugosité linéaire du revêtement A.....	77
Figure III.12. Topographie et rugosité linéaire du revêtement B.....	78
Figure III.13. Topographie et rugosité linéaire du revêtement C.....	79
Figure III.14. La rugosité des films minces déposés à 100W en fonction du rapport de flux des gazes $N_2/(Ar+N_2)$	80
Figure III.15. Topographie et rugosité linéaire du revêtement A'	82
Figure III.16. Topographie et rugosité linéaire du revêtement B'.....	83
Figure III.17. Topographie et rugosité linéaire du revêtement C'	84
Figure III.18. La rugosité des films minces déposés à 150W en fonction du ratio $N_2/(Ar+N_2)$	85
Figure III.19. Nombre d'événements en fonction des diagrammes de topographie à différents niveaux d'azote dans le mélange gazeux	86
Figure III.20. Angle de contact de la surface de l'acier inoxydable 316L non revêtu	87

Figure III.21. Angle de contact des surface des revêtements A, B et C	88
Figure III.22. Angle de contacts des revêtements A', B' et C'	90
Figure III.23. Angles de contact entre une gouttelette d'eau et les surfaces des multicouches Ti/TiN/TiAlN	91
Figure III.24. Courbes de polarisation potentiodynamique dans une solution aqueuse de 3.5% du substrat en 316L nu et les revêtements A, B et C	93
Figure III.25. Courbes de polarisation potentiodynamique dans une solution aqueuse de 3.5% du substrat en 316L nu et les revêtements A', B' et C'	96
Figure III.26. Diagrammes de Nyquist du substrat en acier inoxydable 316L nu et les revêtements A, B et C dans une solution de NaCl à 3,5 %.	97
Figure III.27. Diagrammes de Bode (a) angle de phase vs fréquences (b) impédance vs fréquences, du substrat en acier inoxydable 316L nu et le revêtement A, B et C dans une solution de NaCl à 3,5 %.	98
Figure III.28. Diagrammes de Nyquist du substrat en acier inoxydable 316L nu et les revêtements A', B' et C' dans une solution de NaCl à 3,5 %.	99
Figure III.29. Diagrammes de Bode (a) angle de phase vs fréquences (b) impédance vs fréquences, du substrat en acier inoxydable 316L nu et le revêtement A', B' et C' dans une solution de NaCl à 3,5 %.	100
Figure III.30. Circuit equivalent utilisé pour la simulation des courbes des impédances du substrat 316L non revêtu des multicouches Ti/TiN/TiAlN	101
Figure III.31. Dureté des films minces en fonction du ratio $N_2/(N_2+Ar)$	105
Figure III.32. Module d'Young des films minces en fonction du ratio $N_2/(N_2+Ar)$	106

Liste des tableaux

Tableau I.1 Caractéristiques physico-chimiques de l'acier inoxydable 316L [18]..... 7

Tableau I.2 Caractéristiques physicochimiques des couches minces de TiN et AlN..... 23

Tableau I.3 Synthèse bibliographique sur les propriétés des revêtements TiAlN élaborés par PVD
..... 30

Tableau II.1 Spécification du système de pulvérisation cathodique magnétron RF/DC 37

Tableau II.2 Composition chimique de l'acier inoxydable 316L 39

Tableau II.3 Caractéristiques des cibles de pulvérisation 41

Tableau II.4 Paramètres expérimentaux d'élaboration des couches minces Ti/TiN/TiAlN 45

Tableau III.1 Les positions des Pics 2θ , la taille des cristallites des films minces Ti/TiN/TiAlN
..... 63

Tableau III.2 Analyse chimique par EDS des couches minces Ti/TiN/TiAlN 68

Tableau III.3 Epaisseur des couches minces et tailles des particules. 75

Tableau III.4 les valeurs de la rugosité des revêtement Ra, RMS, PV 76

Tableau III.5 Paramètres électrochimiques des revêtements A, B et C 93

Tableau III.6 Paramètres électrochimiques des revêtements A', B' et C' 96

Tableau III.7. Propriétés électrochimiques obtenues par logiciel ZSimpWin du substrat non
revêtu 316L et des échantillons revêtus en Ti/TiN/TiAlN dans une solution aqueuse à 3.5% NaCl.
..... 102

Tableau III.8. Propriétés mécaniques des multicouches Ti/TiN/TiAlN 105

Introduction Générale

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, les progrès technologiques ont considérablement élargi l'utilisation des matériaux dans divers domaines de l'ingénierie. L'innovation dans la technologie des couches minces a connu une progression significative, devenant un domaine clé dans le secteur de la mécanique. Ces couches, également connues sous le nom de revêtements, ont été initialement conçues pour résoudre les défis auxquels étaient confrontés les outils de coupe, notamment leur durée de vie limitée et leur vulnérabilité à l'oxydation et à l'usure.

L'application des couches minces va bien au-delà des outils de coupe, s'étendant à divers secteurs tels que l'aérospatial, l'énergie, l'optique, la microélectronique, les prothèses médicales, les panneaux solaires, la décoration, entre autres. Ces multiples applications démontrent leur adaptabilité et leur rôle essentiel dans l'optimisation des performances des matériaux dans une grande variété de secteurs technologiques.

La présente étude porte sur la fabrication des couches minces graduées Ti, TiN et TiAlN par la technique PVD de pulvérisation cathodique magnétron alimentée par deux sources d'énergie différentes RF et DC. L'objectif principal de cette recherche est d'explorer comment les différents paramètres de déposition impactent les caractéristiques des multicouches. Pour cela, ce mémoire de thèse comprend trois chapitres :

- Le premier chapitre propose une revue de la littérature dans laquelle nous abordons des définitions clés relatives aux aciers inoxydables, la corrosion et ses mécanismes, la technologie PVD et ses diverses méthodes de dépôt des couches minces, la croissance de ces dernières, ainsi que les couches minces en TiAlN et leurs propriétés et enfin l'application de ces revêtements dans différents domaines.
- Dans le deuxième chapitre, nous examinerons la méthode de fabrication des revêtements en utilisant la pulvérisation cathodique magnétron RF/DC par pulvérisation, en précisant les conditions de dépôt ainsi que les substrats utilisés. Une seconde partie met en lumière les diverses techniques de caractérisation appliquées.

- Les résultats obtenus après réalisation des caractérisations et leurs interprétations seront discutés dans le troisième chapitre.

En synthèse, ce travail de thèse se termine par une récapitulation générale et des recommandations visant à guider les directions futures de l'investigation scientifique.

Chapitre I

Revue de la Littérature

I. Revue de la littérature

I.1. Introduction

Les aciers inoxydables de type austénitique se distinguent par leur composition riche en chrome et en nickel, offrant des caractéristiques remarquables. Grâce à leur excellente résistance à la corrosion, ces matériaux sont privilégiés pour les environnements exigeants, tandis que leur excellente aptitude au formage facilite leur utilisation dans diverses applications industrielles nécessitant des procédés de fabrication complexes [1], e qui les rend appropriés pour une variété d'applications dans divers domaines, tels que la mécanique de précision et le domaine nucléaire [2]. Les aciers inoxydables austénitiques demeurent vulnérables dans des environnements sévères, notamment ceux riches en ions chlorure et sulfate. Ces environnements peuvent détériorer la couche protectrice présente à la surface de l'acier, Par conséquent, cela favorise l'émergence de corrosion localisée sous forme de piqûres [3]. Divers revêtements de surface ont été appliqués pour atténuer ce problème. Parmi eux, les revêtements DLC [4], les revêtements d'oxyde céramique [5], grâce à leurs remarquables caractéristiques chimiques et mécaniques.

Les nitrures de métaux de transition sont largement exploités comme revêtements fonctionnels en raison de leurs propriétés exceptionnelles, telles que leur point de fusion élevé, leur grande stabilité thermique, des propriétés tribologiques et anticorrosion. Parmi ces revêtements, les films minces de TiAlN se distinguent, suscitant davantage d'intérêt grâce à leurs propriétés mécaniques et chimiques supérieures comparées à celles du TiN. Divers procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD) ont été mis en œuvre, offrant des solutions innovantes et performantes [6]. Parmi ces procédés, la pulvérisation magnétron a connu un essor important récemment, en raison de la qualité des films produits et de leur bonne répétitivité.

I.2 Les aciers inoxydables

I.2.1 Définition

L'acier inoxydable est un alliage résistant à la corrosion composé principalement de fer et d'au moins 10,5 % de chrome, comme illustré dans la figure I.1. Leur appellation « inoxydable » ne provient pas de leur résistance à l'oxydation, mais au contraire, ces matériaux ont la particularité de s'oxyder rapidement, formant ainsi un mince film d'oxyde riche en chrome. Ce film agit comme une barrière protectrice contre la corrosion. En présence de milieux agressifs, le matériau revêtu devient « passif ».

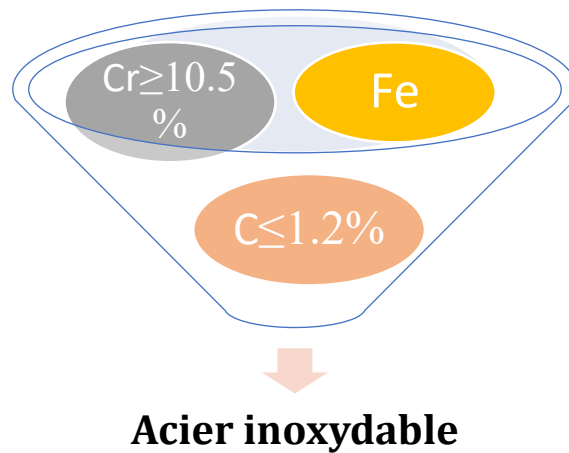


Figure I.1. Indication de la composition d'un acier inoxydable.

I.2.2 Les différentes familles d'acier inoxydable

L'acier inoxydable est divisé en quatre classes principales, chacune ayant des propriétés et des applications uniques : austénitique, ferritique, martensitique et duplex :

- **L'acier inoxydable austénitique** est le plus courant ; Il est enrichi en chrome et en nickel, comme l'AISI 304 et l'AISI 316. Les aciers sont amagnétiques, résistants à la corrosion et maintiennent une excellente formabilité et une grande résistance, même à des températures basses. Ils trouvent une application significative dans les secteurs alimentaire, médical et chimique.

- **L'acier inoxydable ferritique** contient moins de nickel et est magnétique. Bien qu'il soit moins ductile et moins facile à mettre en forme que les aciers austénitiques, il présente une résistance satisfaisante à la corrosion, surtout dans des milieux peu agressifs, ce qui le rend adapté aux systèmes d'échappement des automobiles et aux équipements industriels.
- **L'acier inoxydable martensitique** se distingue d'un taux de carbone élevé, permettant d'être durci par traitement thermique et lui confère une grande dureté.
- **L'acier inoxydable duplex** combine les structures austénitiques et ferritiques, offrant un équilibre entre haute résistance mécanique et anticorrosion, en particulier dans des environnements saturés en ions corrosifs. Les nuances duplex sont souvent utilisées dans l'industrie pétrolière et gazière.

1.2.3 L'acier inoxydable austénitique 316L

1.2.3.1 Introduction

La série 300 des aciers inoxydables austénitiques est prédominante et constitue environ 50% de la production mondiale d'acier inoxydable. L'acier inoxydable 316L est une version modifiée de la nuance 316, caractérisée par une teneur réduite en carbone. Ainsi, l'acier inoxydable 316L est composé principalement de Fe, de Cr (16-18 %), de Ni (10-14 %), de Mo (2-3 %), avec une teneur en carbone réduite à moins de 0,03 %.

1.2.3.2 Caractéristiques mécaniques

Il présente une combinaison exceptionnelle de caractéristiques mécaniques conçues pour résister à des conditions exigeantes. Sa résistance à la traction est d'environ 485 MPa, tandis que sa limite d'élasticité est de 170 MPa, ce qui lui assure une bonne résistance à la déformation lorsqu'il est soumis à une contrainte. Avec une dureté Brinell de 217 HB, il conserve une ténacité importante. Son allongement à la rupture est d'environ 40 %, ce qui lui confère une bonne ductilité. La faible teneur en carbone réduit le risque de précipitation de carbure pendant le soudage. En outre, l'AISI 316L se comporte bien à des températures élevées et conserve son intégrité structurelle dans des environnements riches en chlorures et marins.

Tableau I.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'acier inoxydable 316L.

Propriété	Acier inoxydable 316L
<i>Structure cristalline</i>	<i>C.F.C</i>
<i>Paramètre de maille (nm)</i>	<i>0,3595</i>
<i>Point de fusion (°C)</i>	<i>1440</i>
<i>Densité</i>	<i>7,9</i>
<i>Conductivité thermique (W.m-1.K-1)</i>	<i>15</i>
<i>Résistivité électrique ($\mu\Omega.cm$)</i>	<i>75</i>
<i>Dureté Vickers (HV)</i>	<i>250</i>
<i>Module d'élasticité (GPa)</i>	<i>200</i>

I.2.4 Corrosion et mécanisme d'oxydation des aciers inoxydables austénitiques

En général, la corrosion des aciers inoxydables se manifeste lors de la réaction de la surface de ce dernier avec son environnement. Quel que soit l'environnement, les surfaces de l'acier inoxydable s'oxydent très rapidement, formant une couche protectrice compacte et isolante principalement composée d'oxyde de chrome. À température ambiante, l'acier inoxydable austénitique s'oxyde pour former cette couche qui ralentit les échanges électroniques et ioniques entre le matériau et l'environnement externe. C'est pourquoi il faut choisir le type d'acier inoxydable adapter pour chaque application. En effet, dans certaines conditions, la couche passive riche en Cr peut être endommagée, ne garantissant plus la protection de l'acier inoxydable.

S'agissant des conditions d'exposition, le film passif ou couche d'oxyde se forme en réponse aux interactions de surface et d'interface qui ont lieu à différents niveaux : à l'interface **métal/oxyde interne**, à l'interface **oxyde interne/oxyde externe**, ou encore à l'interface **oxyde externe/solution**. Ces phénomènes déterminent le développement et la stabilité de cette couche protectrice.

I.2.4.1 Formation et croissance de films passifs et d'oxydes

Différents modèles ont été suggérés pour expliquer la formation d'un film passif sur les aciers inoxydables. Le plus largement utilisé est celui d'Okamoto, illustré à la figure I.2.

- **Formation des hydroxydes** : Le processus commence par l'insertion de cations métalliques dans la structure métallique de l'acier inoxydable. Les molécules d'eau à la surface du matériau réagissent en libérant des protons (H^+), formant des ions hydroxyde (OH^-).
- **Déprotonation successive** : Pour maintenir l'électroneutralité, des déprotonations successives ont lieu. Les molécules d'eau liées perdent des protons, générant des ions OH^- . Ces ions peuvent ensuite perdre d'autres protons, conduisant à la formation d'ions O_2^- .
- **Évolution de la structure du film passif** : elle évolue en raison de ces déprotonations successives, ce qui entraîne une évolution de sa structure. Initialement, le film passif peut être représenté comme H_2O-M-H_2O , où M représente le métal. Ce film passif évolue ensuite vers une structure d'hydroxyde, $OH-M-OH$, puis vers un oxyde, $O-M-O$.
- **Stades avancés de déprotonation** : Les espèces oxydées dans ce processus représentent les stades les plus avancés de la déprotonation, et elles jouent un rôle dans la création d'une couche protectrice.
- **Présence simultanée de différentes formes de liaison** : À n'importe quel moment du vieillissement, le film passif peut contenir différentes formes de liaison, notamment H_2O-M-H_2O , $OH-M-OH$, et $O-M-O$.
- **Transition 2D/3D** : En parallèle, la couche évolue d'une structure bidimensionnelle à une structure tridimensionnelle, marquée par la croissance d'îlots d'oxyde à la surface du métal [7].

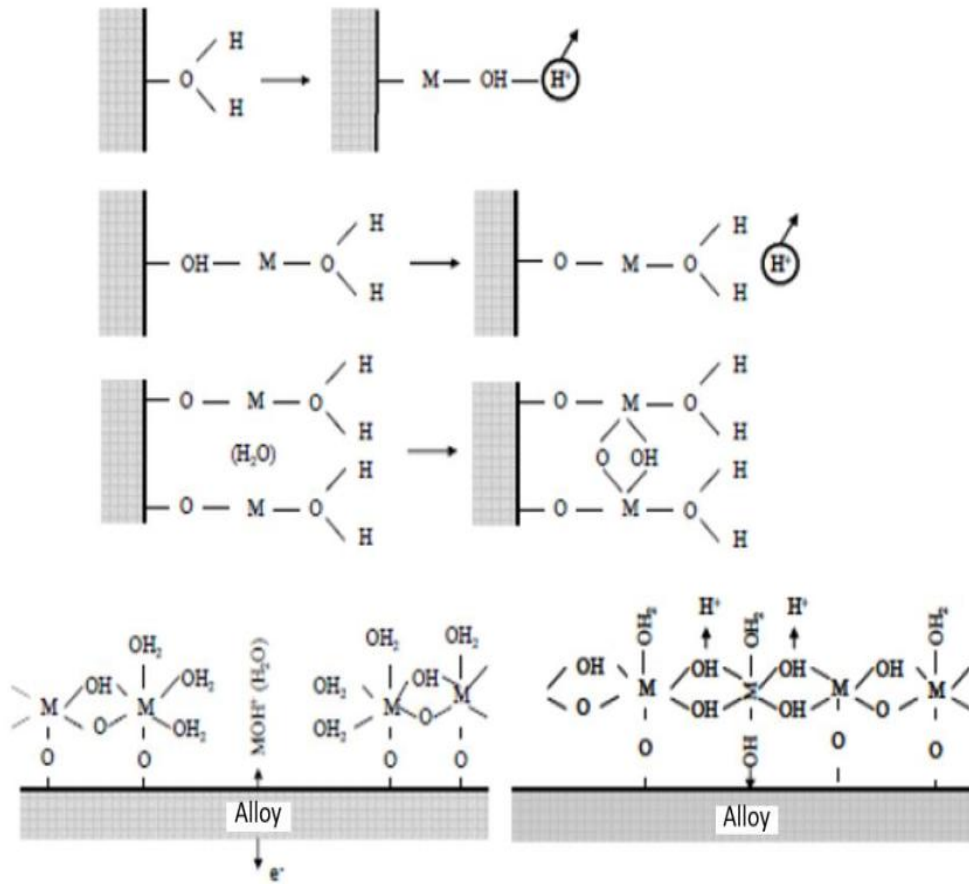


Figure I.2. Déprotonation de l'eau et formation du film passif [8].

I.2.4.2 L'origine des films passifs et d'oxydes

Nature des films passifs

Il est constitué de cations M^{Z+} de valence Z provenant du substrat, principalement Cr_3^+ , Fe_2^+ et Fe_3^+ , et de OH^- , O_2 . Les cations ont généralement une grande affinité avec l'oxygène. La déprotonation est amplifiée par le potentiel et le pouvoir oxydant, par exemple l'oxygène dissous, dans la solution. Le film passif présente une concentration élevée de défauts ponctuels, qui jouent un rôle crucial dans la migration des anions O_2^- nécessaires à son développement [9].

Des études récentes [9], [10] ont examiné la composition du film passif qui se forme sur les aciers inoxydables, comme les modèles 304L et 316L. Les analyses montrent que ce film est

majoritairement composé d'oxydes et d'hydroxydes de fer et de chrome. La concentration accrue de chrome dans cette structure s'explique par la dissolution préférentielle du fer, associée à une mobilité moindre des ions de chrome comparée à celle des ions de fer dans le film passif. Ce dernier ne contient pas seulement des ions Cr^{3+} , mais aussi des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} . C'est cet oxyde interne, compact et auto-régénérant, qui protège l'acier inoxydable des agressions extérieures. Cependant, si cet oxyde est partiellement ou totalement endommagé, la surface du matériau ne sera plus protégée. L'oxyde externe se compose principalement d'hydroxydes tels que le $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $n\text{H}_2\text{O}$, ainsi que des hydroxydes de fer. Dans la zone transpassive, l'augmentation du potentiel provoque la dissolution du chrome et du nickel, ce qui conduit à une prédominance de l'oxyde de fer au sein du film passif. Les épaisseurs observées varient entre 1,3 nm et 8 nm. Selon les recherches [11], [12], il a été constaté que la couche d'oxyde interne s'épaissit au fil du temps de polarisation, tandis que la couche d'hydroxyde externe tend à se réduire.

Le film passif est supposé se dissoudre progressivement à l'interface oxyde externe/solution et se reformer à l'interface métal/oxyde interne. Ainsi, la passivation intervient lorsque la vitesse de dissolution devient égale ou inférieure à celle de la formation du film d'oxyde.

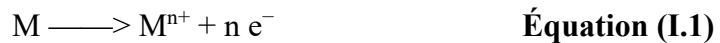
Nature des oxydes

L'oxyde formé sur l'acier inoxydable dans l'eau à haute température présente une structure duplexe. L'oxyde externe en contact avec l'environnement aqueux est constitué de précipités non uniformes de petite, moyenne et grande taille répartis sur la surface irrégulière, constituée de précipités formés principalement d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes, dont la composition est dominée par le fer, suivie de traces de nickel et de petites quantités de chrome. L'oxyde interne est continu, compact, non poreux et adhérent à la surface. Il est hautement protecteur, car il est également enrichi en chrome. Cet oxyde peut contenir des oxydes de fer et de nickel sous forme d'oxydes spinels $\text{Ni}(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$ ou sous forme de FeO , Fe_2O_3 , NiO , etc. Étant donné que l'oxyde interne est généralement non poreux (avec quelques microfissures et micropores), cela suggère que les cations et les anions migrent ou diffusent à travers cette couche via un phénomène à l'état solide. L'épaisseur de l'oxyde interne après exposition à de l'eau à haute température atteint généralement environ 200 à 500 nm, contre seulement quelques dizaines de nanomètres au maximum à température ambiante.

1.2.5 Corrosion des aciers inoxydables

1.2.5.1 Définition

La corrosion est un phénomène de dégradation des métaux, qui, à l'exception des métaux précieux comme l'or et le platine, tend à se produire lorsqu'ils sont exposés à l'atmosphère, à l'eau et à divers agents corrosifs. Ce phénomène repose essentiellement sur l'oxydation des métaux, qui implique leur retour à un état naturel. Il est crucial de comprendre que l'oxydation ne se limite pas à l'interaction avec l'oxygène, mais englobe toute réaction chimique au cours de laquelle un composé perd des électrons. Un exemple courant de ce processus est l'oxydation du fer en présence d'oxygène, conduisant à la formation d'hématite (Fe_2O_3), ce qui peut entraîner une corrosion importante. De son côté, la corrosion en milieu aquatique est due à l'oxydation des métaux dans un milieu humide. Ce phénomène repose sur deux réactions électrochimiques séparées : l'oxydation du métal a lieu à l'anode (voir équation I.2), tandis qu'une réduction associée se déroule à la surface d'un oxydant présent dans l'électrolyte (voir équation I.3), ce qui permet de consommer les électrons produits. Les deux demi-équations correspondantes peuvent être formulées comme suit :



M présente un atome métallique, M^{n+} l'ion correspondant, O_x^{z+} une espèce oxydante présente dans la solution, et Red sa forme réduite.

1.2.5.2 Types de corrosion

La corrosion se manifeste sous différentes formes, selon les conditions environnementales spécifiques, et impacte les métaux de manières variées :

- **Corrosion généralisée** : également appelée corrosion uniforme, se réfère à une détérioration homogène de la surface métallique exposée à des facteurs corrosifs tels que l'air, l'eau ou des produits chimiques. Cela conduit à une perte de matière uniforme sur toute la surface, ce qui affaiblit la structure métallique. Souvent, la prévention implique l'utilisation de couches de protection ou d'autres méthodes de protection.

- **Corrosion localisée** : elle se caractérise par une dégradation locale du métal à une vitesse considérable. Les aciers inoxydables, qui sont généralement considérés comme passifs, sont particulièrement vulnérables à ce type de corrosion. Ce phénomène peut être initié par des conditions locales corrosives, des imperfections de surface ou des contraintes mécaniques, entraînant des dégradations significatives sur des zones spécifiques. Il est crucial de comprendre ces mécanismes et de mettre en place des mesures préventives afin de préserver la longévité des matériaux dans des milieux corrosifs.
- **Corrosion galvanique** : un phénomène de dégradation des métaux causé par l'interaction entre deux métaux différents en présence d'un électrolyte. Ce phénomène électrochimique accélère la corrosion du métal le moins noble, agissant comme une anode, tandis que le métal plus noble agit comme une cathode, générant ainsi des courants électriques qui accélèrent la corrosion du premier. Pour prévenir la corrosion galvanique, il est souvent nécessaire d'isoler les métaux dissemblables ou l'utilisation de matériaux galvaniquement compatibles.
- **Corrosion par piqûres** : C'est un type de corrosion localisée déclenchée par des anions, tels que les ions chlorure (Cl^-), qui attaquent les surfaces protégées par une fine couche d'oxyde, créant ainsi de petites cavités. Figure I.3 présente le processus de corrosion par piqûres qui se déroule en deux phases : d'abord la nucléation ou l'amorçage, qui consiste en la rupture du film passif, puis la propagation, durant laquelle les piqûres se développent dans différentes directions [13]. La corrosion de ce genre survient lorsque la couche d'oxyde est endommagée à des endroits isolés. Une fois que les premières piqûres apparaissent, l'intensité de la corrosion augmente en raison de l'augmentation de l'écart de potentiel entre la zone passive autour de la piqûre et son cœur. Ce processus est amplifié en présence de solutions salines, en particulier d'ions chlorure, qui intensifient la formation et l'extension des zones corrodées. La solubilité importante des cations métalliques dans des solutions chlorées et la grande mobilité des ions Cl^- contribuent à cette corrosion. Afin de prévenir ce phénomène, on privilégie une surface lisse et moins sujette aux défauts locaux.

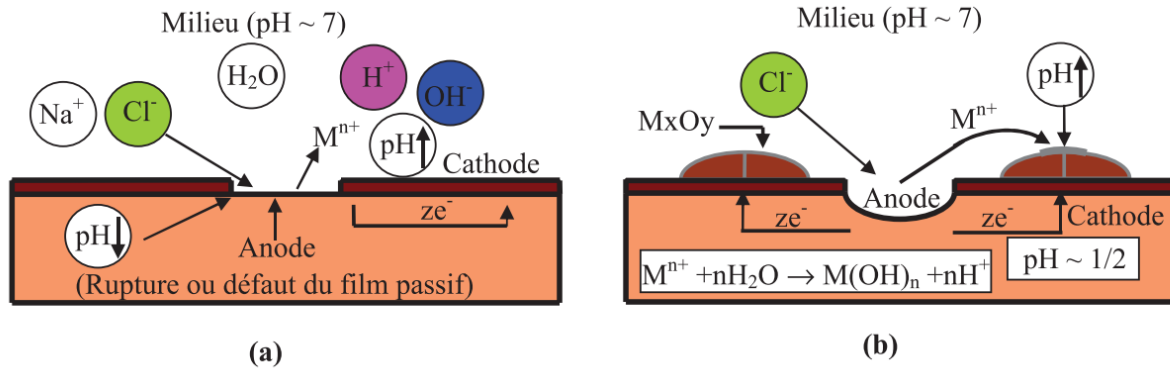


Figure I.3. Processus de la corrosion par piqure (a) Amorçage et (b) propagation d'une piqure [14].

I.3 Technologie PVD : Dépôt par phase vapeur physique

I.3.1 Introduction

Le PVD est un procédé à l'état gazeux utilisé pour produire des revêtements par atomisation ou vaporisation de matériaux à partir d'une source solide [15]. Les méthodes PVD se sont avérées plus respectueuses de l'environnement que des procédés tels que la galvanoplastie, qui est une méthode « traditionnelle » largement acceptée pour produire des revêtements métalliques durables et résistants aux agressions chimiques. Les deux principaux types génériques de méthodes de revêtement PVD sont : le PVD par évaporation et le PVD par pulvérisation [16]. Les techniques PVD peuvent être conventionnels ou assistés par plasma.

I.3.2 Techniques d'obtention des couches minces par PVD

Diverses techniques PVD sont disponibles, se démarquant principalement par la sélection des sources employées et la façon dont les éléments provenant de ces sources sont transportés vers le substrat.

I.3.2.1 Méthodes de PVD par évaporation

Il s'agit de procédés de dépôt sous vide qui traitent du transfert contrôlé d'atomes d'une source chauffée vers un substrat. Le substrat est positionné à une distance spécifique de la source, ce qui

entraîne la formation et la croissance du film au niveau atomique. L'énergie thermique est introduite dans les atomes au niveau de la source de vapeur, ce qui entraîne une hausse de leur température jusqu'à ce qu'ils s'évaporent ou se subliment [17]. L'évaporation des matériaux s'effectue selon différentes méthodes. Ces méthodes sont classées en fonction du type de chaleur appliqué pour obtenir la vapeur : chauffage résistif, chauffage par faisceau d'électrons (ou PVD par faisceau d'électrons) et évaporation par arc cathodique (CAE).

I.3.2.2 Méthodes de PVD par pulvérisation cathodique

Il s'agit d'un processus de dépôt non thermique qui présente l'avantage de pouvoir appliquer des revêtements d'alliage à partir d'une cible sans modifier significativement sa composition. Les atomes sont physiquement expulsés d'une surface (cible de pulvérisation) par le transfert de momentum d'une espèce de bombardement énergétique de taille atomique/moléculaire et sont ainsi déposés sur un substrat éloigné. Le type le plus élémentaire de dépôt par pulvérisation est connu sous le nom de pulvérisation de diodes à courant continu (CC). Il existe d'autres types de pulvérisation : triode, radiofréquence (RF) et magnétron (le plus couramment utilisé de tous). Cependant, tous ces différents types de pulvérisation peuvent être utilisés en mode non réactif ou réactif.

Pulvérisation de diodes à courant continu (DC)

Dans cette méthode de pulvérisation, la vitesse de déposition est influencée par la pression et le courant utilisés. À basse pression, les ions produits sont éloignés de la cible et il y a un risque important que ces ions se perdent dans les parois. Le libre parcours moyen entre les collisions est important et les électrons collectés par l'anode ne sont pas reconstitués par l'émission d'électrons secondaires induite par l'impact des ions à la cathode. Ces facteurs entraînent une faible efficacité d'ionisation et les décharges auto-entretenues ne peuvent être maintenues en dessous de 10 mTorr (~1,33 Pa) [18]. Lorsque la pression est augmentée, tout en maintenant la tension constante, le libre parcours moyen des électrons diminue, davantage d'ions sont générés et le flux de courant est important. Cependant, si la pression est trop élevée, la diffusion collisionnelle des atomes pulvérisés augmente ; par conséquent, les atomes ne sont pas déposés efficacement.

Pulvérisation radiofréquence (RF)

Les systèmes de radiofréquence (RF) typiques fonctionnent à 13,56 MHz ou à des harmoniques de cette fréquence, avec une tension crête à crête supérieure à 1 Kv [19].

Il est possible d'utiliser les radiofréquences dans la pulvérisation parce que la cible s'auto-biaise à un potentiel négatif et, lorsque cela se produit, la cible fonctionne comme une cible à courant continu où le bombardement d'ions positifs fait que les atomes sont pulvérisés et ensuite déposés. La polarisation négative apparente de la cible résulte du fait que les électrons sont relativement plus mobiles que les ions et ont peu de difficultés à suivre les changements intermittents du champ électrique. En raison de cette mobilité accrue, les électrodes isolées à charge positive absorbent plus de courant électronique que les électrodes isolées à charge négative n'absorbent de courant ionique positif. L'objectif principal est de maintenir le plasma tout en assurant un bombardement efficace de la cathode avec des ions positifs énergétiques de l'espèce pulvérisée d'intérêt.

La pulvérisation RF s'est révélée efficace pour l'application de revêtements isolants, en particulier des oxydes. Cependant, les faibles taux de dépôt, la complexité et la difficulté de mise à l'échelle pour les applications commerciales sont quelques-uns des problèmes qui limitent l'utilisation de cette technique.

Pulvérisation magnétron

L'utilisation d'un magnétron a été introduite pour la première fois par Penning en 1936 [20] en utilisant un piège à électrons à « champ croisé » (électrique et magnétique) pour améliorer les plasmas lors de la pulvérisation à partir de magnétrons creux cylindriques, et à partir de post-magnétrons cylindriques par Penning et Mobius en 1940 [21]. Le développement de sources de pulvérisation magnétron à haute performance a rendu possible des dépôts à des vitesses accrues, sur des surfaces plus larges, avec des tensions réduites et des températures de substrat plus basses, comparé à la pulvérisation DC classique non magnétique [22], [23]. Ainsi, près d'un siècle après la première découverte du phénomène par Grove, la pulvérisation est devenue une technique adaptée à l'application industrielle des couches minces [22].

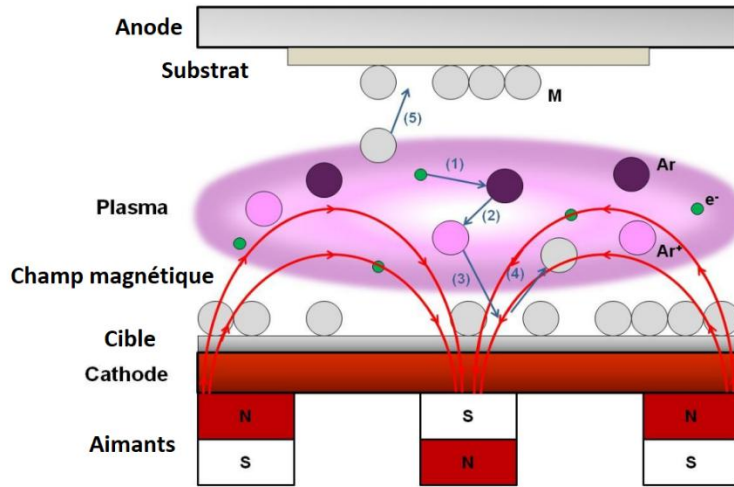


Figure I.4. Mécanisme de pulvérisation magnétron [24].

Pulvérisation réactive

Cette technique facilite le dépôt de films minces ou de revêtements composés, en utilisant des cibles généralement métalliques associées à des gaz réactifs (tels que l'azote) et d'un gaz inerte (généralement l'argon). Le film obtenu est généralement un alliage en solution solide du métal cible dopé avec l'élément réactif (par exemple $TaN_{0,01}$), un composé céramique (par exemple TiN) ou un mélange des deux. Les composés suivants sont couramment utilisés pour la pulvérisation réactive et les gaz utilisés :

- Nitrures (azote, ammoniac) - TaN, TiN, AlN, Si_3N_4 .
- Carbures (méthane, acétylène, propane) - TiC, WC, SiC.
- Oxydes (oxygène) - Al_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 , Ta_2O_5 .
- Oxynitrures et oxycarbures de Ti, Ta, Al et Si.
- Sulfures - Cu_2ZnSnS_4 , $Cu(In,Ga)S_2$.

I.4 Croissance des films minces obtenus par PVD

I.4.1 Croissance

Les caractéristiques morphologiques et microstructurales découlent d'un mode de croissance fixé dès les premières étapes du dépôt, influencé par les mécanismes fondamentaux de diffusion et la nature des interactions entre les atomes adsorbés et le substrat.

Comme l'illustre la figure I.5, dans le procédé PVD, la formation de films minces suit généralement un enchaînement précis : les atomes pulvérisés atteignent la surface du substrat, où ils peuvent soit se fixer temporairement (adatoms), soit se rediffuser. Lorsque deux adatoms interagissent, ils forment des clusters qui s'agrègent pour donner naissance à des îlots. La fusion de ces îlots conduit finalement à l'élaboration du film mince.

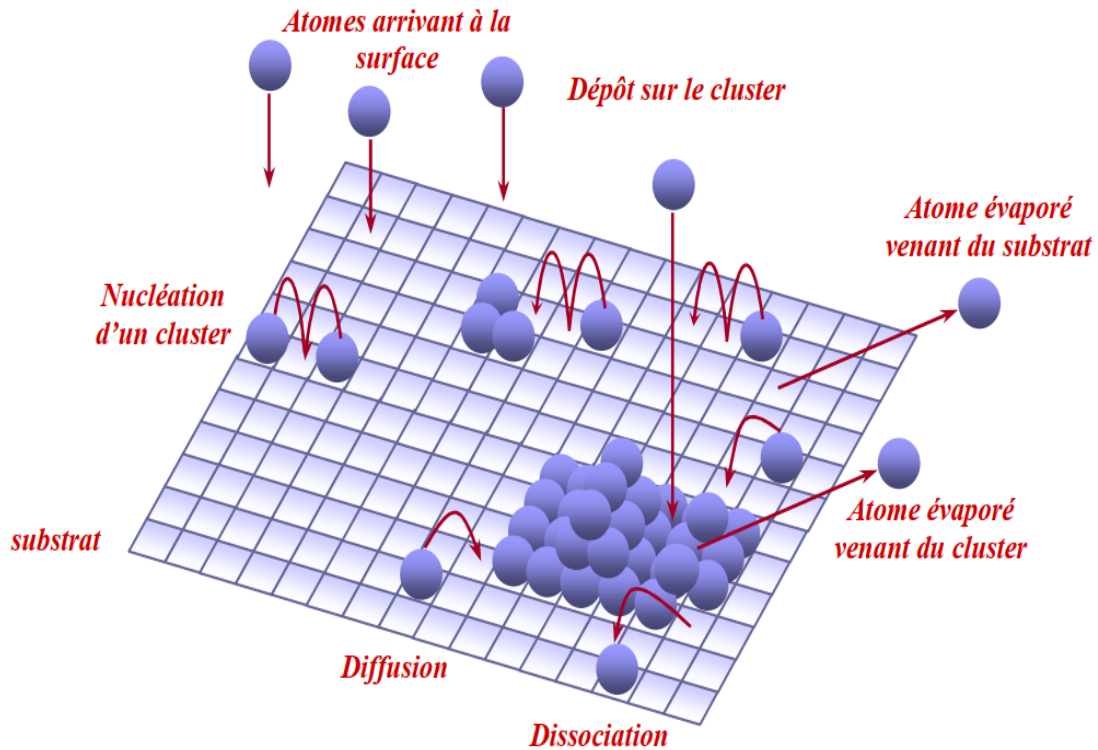


Figure I.5. Processus du croissances des films minces.

Les trois modes essentiels de croissance des films minces sont illustrés dans la figure I.6:

- Croissance bidimensionnelle (2D): ou croissance en couches, ou selon le modèle de Frank-Van der Merwe, se produit lorsque l'énergie de liaison des atomes dans la couche est comparable ou inférieure à celle des interactions entre ces atomes et le substrat.
- Croissance tridimensionnelle (3D): appelée mode de Volmer-Weber, ce processus implique la formation de petites agglomérations d'atomes qui nucléent à la surface du substrat. Ces agglomérations se développent en îlots, formant finalement une couche continue. Ce mode se produit lorsque les liaisons entre les atomes déposés sont plus fortes que celles qu'ils partagent avec les atomes du substrat.
- Croissance mixte 2D/3D: Également connue sous le modèle de Stranski-Krastanov, ce mode combine des éléments des deux premiers types de croissance.

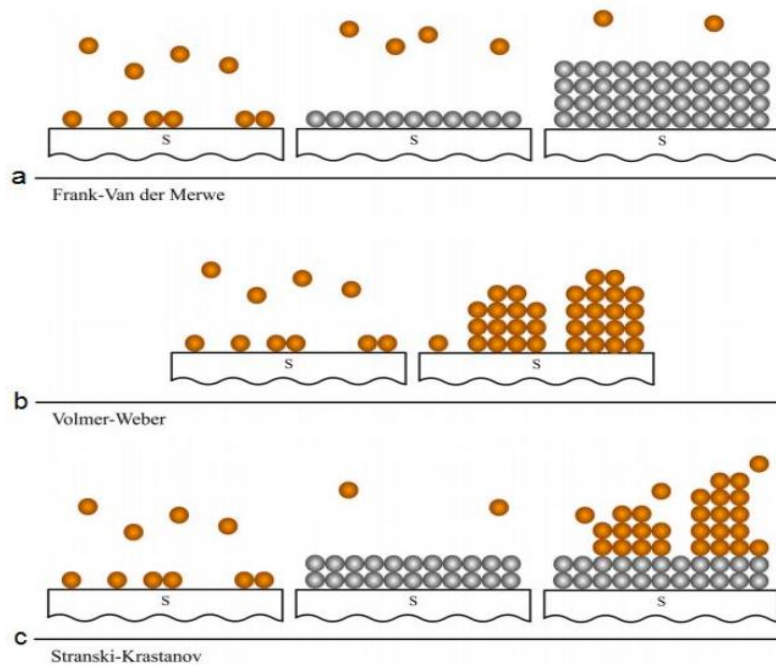


Figure I.6. Mode de croissance des films minces [25].

I.4.2 Évolution microstructurale

Une fois qu'un mode de croissance a été établi, la morphologie du film peut être décrite à l'aide d'un diagramme de zone de structure (SZD). Les premiers à classer les microstructures observées dans les films déposés en phase vapeur ont été Movchan et Demchishin, qui ont utilisé un (SZD) où les caractéristiques générales ont été schématiquement exprimées en fonction de la température de croissance normalisée, T/T_f , comme illustré dans la figure I.7. La température T du substrat et le point de fusion du matériau de revêtement sont donnés. En se basant principalement sur des études métallographiques optiques, ils ont conclu que leurs revêtements épais évaporés (0,3 à 2 mm) de Ti, Ni, W, ZrO_2 et Al_2O_3 pouvaient être représentés comme une fonction de T/T_f en termes de trois zones, chacune ayant sa propre microstructure et ses propres propriétés physiques.

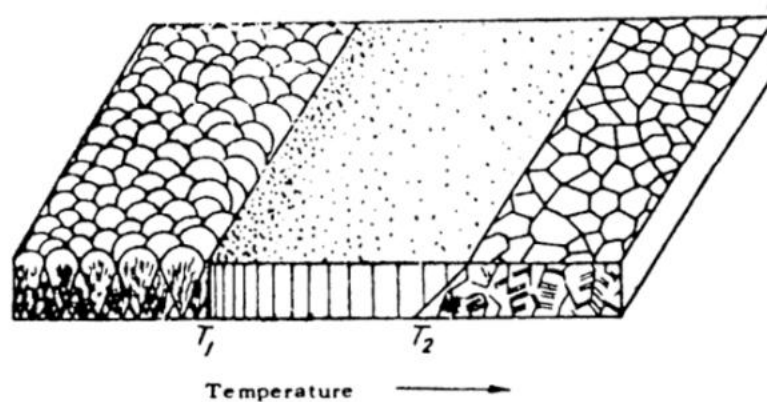


Figure I.7. Diagramme de zone de structure de Movchan et Demchishin [26].

Le diagramme de zone de structure divise l'espace des paramètres T/T_f en trois zones distinctes, chacune étant caractérisée par une microstructure et des propriétés physiques uniques.

- La zone 1 à basse température ($T/T_m < 0,2-0,3$) était colonnaire, constituée d'unités en couches définies par des limites de croissance vides.
- La zone 2 ($0,3 < T/T_f < 0,5$) elle se compose de grains colonnaires qui sont définis par des limites de grains métallurgiques.
- La zone 3 à haute température ($0,5 < T/T_f < 1$) est constituée de grains équiaxes.

La simplicité de la SZD de Movchan et Demchisin a assuré sa popularité et de nombreux chercheurs ont montré que les caractéristiques générales représentées dans le diagramme s'appliquaient également à des films d'une épaisseur de l'ordre du micromètre plutôt que du millimètre, ainsi qu'à des films déposés par d'autres techniques telles que la pulvérisation cathodique, et à des matériaux polycristallins aussi bien qu'amorphes [27].

Modèle de zone de structure de Thornton (MZS)

Un modèle de zone de structure (SZM) a été suggéré par Thornton en 1974 [28] qui, depuis lors, a été utilisé pour prédire les formes structurelles et les zones des revêtements métalliques pulvérisés. Le SZM est un diagramme schématique à deux dimensions qui prédit les formes structurelles du revêtement en fonction de la température du substrat lors du dépôt T , la température de fusion T_f du matériau constituant le revêtement et de la pression du gaz de pulvérisation, respectivement.

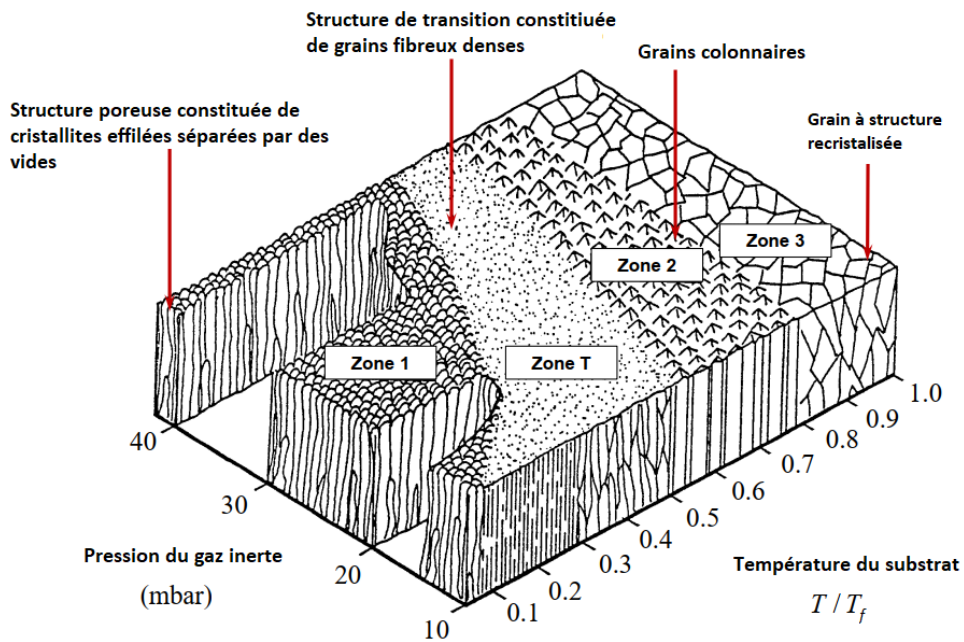


Figure I.8. Modèle de zone de structure de Thornton [29].

Quatre zones principales peuvent être identifiées:

- Zone 1 (structure poreuse): le film est constitué de fibres de petit diamètre et les joints de grains sont poreux. Ni la diffusion globale ni la diffusion de surface ne sont dominantes, et les mécanismes de croissance sont plutôt dirigés par des processus d'ombrage.
- Zone de transition : le matériau déposé n'est pas homogène sur l'épaisseur du film, il présente une structure cristalline fine dans la région proche du substrat (avec des grains en forme de V) et une structure colonnaire près de la surface extérieure. Malgré l'importance de la diffusion de surface, la migration des joints de grains est restreinte.
- Zone 2 (structure colonnaire) : les couches pulvérisées présentent une structure plutôt homogène sur toute l'épaisseur du film. Le principal mécanisme est la diffusion de surface, tandis que les températures élevées du substrat favorisent la migration des joints de grains.
- Zone 3 (recristallisation des grains) : le film est composé de grains tridimensionnels équiaxes et la croissance est dominée par la diffusion en masse.

I.5 Nitrure de titane aluminium

I.5.1 Introduction

Le nitrure de titane (TiN) est un revêtement protecteur dur, dont la résistance à l'oxydation à des températures élevées constitue une limite critique aux conditions d'utilisation. Plus spécifiquement lorsqu'on utilise des outils de coupe revêtus de TiN, la friction entraîne une augmentation de la température entre l'outil et sa contreface au niveau du contact est inévitable dans la plupart des cas. Le TiN a une tendance thermodynamique favorable au remplacement de l'azote lié par une molécule d'oxygène gazeux, suivi d'un dégagement gazeux d'azote. Ce processus d'oxydation est activé thermiquement entre 500 °C et 700 °C, laissant le titane oxydé avec une dureté réduite sur le substrat. Outre sa mauvaise résistance à l'usure et à l'adhérence, la couche d'oxyde de titane s'enlève ou se décolle rapidement, exposant le revêtement TiN frais (qui sera oxydé à plusieurs reprises) ou le substrat, ce qui entraîne la défaillance de l'outil. Afin d'améliorer le comportement à l'oxydation du TiN, au milieu des années 1980, l'aluminium (Al) a été ajouté pour former le système ternaire de nitrure de titane et d'aluminium (TiAlN) [30].

L'Al a une plus grande mobilité que le Ti, se déplaçant à travers la phase mère et les oxydes de titane et d'aluminium, ce qui fait que l'Al est plus oxydé que le Ti. L'Al oxydé forme une couche dense d'oxyde d'aluminium à la surface du revêtement, où la couche peut ralentir de manière efficace

l'accès de l'oxygène et prolonger la durée de vie par rapport au TiN pur [31]. Le nitrure de titane aluminium est un système ternaire bien étudié depuis les années 1980. La première phase signalée a été le Ti_2AlN en 1963, qui se caractérise par une résistance à l'abrasion à haute température et une bonne conductivité thermique et électrique.

D'autres avantages, en plus de la résistance à l'oxydation améliorée par l'ajout d'Al dans le TiN, ont également été signalés à la fin des années 1980. L'un d'eux était l'amélioration des propriétés mécaniques des revêtements par rapport à leurs homologues binaires TiN et AlN. Plusieurs études ont démontré une hausse de la résistance des revêtements TiAlN après un traitement thermique à plus de 700 °C [32], et vers les années 1990, des mécanismes ont été proposés pour expliquer ce comportement. Ces mécanismes étaient basés sur l'effet de durcissement par vieillissement déclenché par un phénomène thermodynamique, connu sous le nom de décomposition spinodale. La décomposition spinodale crée des domaines de compositions différentes dans les revêtements, ce qui retarde le mouvement des dislocations.

I.5.2 Propriétés physico-chimiques des nitrures de titane aluminium TiAlN

I. 5.2.1 Structure cristallographique du TiN et AlN

Les caractéristiques cristallographiques principales des solides TiN et AlN, ainsi qu'un aperçu de certaines de leurs propriétés, sont présentées dans le tableau I.2. En ce qui concerne la structure cubique de TiN, chaque atome de titane (Ti) est entouré par six atomes d'azote (N), qui sont ses voisins les plus proches. De plus, il est voisin de douze autres atomes de titane, qui sont des voisins de second ordre. Concernant la configuration hexagonale de l'AlN, quatre atomes d'azote (N) entourent chaque atome d'aluminium (Al), qui sont les voisins immédiats, tandis que douze autres atomes d'aluminium sont les voisins de second ordre.

Le nitrure d'aluminium (AlN) est un composé réfractaire reconnu pour sa capacité exceptionnelle à résister à l'oxydation, ce qui en fait un choix privilégié dans diverses applications industrielles. Grâce à ses propriétés thermiques et mécaniques, il est largement utilisé dans des environnements exigeants où la durabilité est essentielle. De plus, il se distingue par ses propriétés d'isolant électrique de qualité supérieure et une conductivité thermique élevée.

Tableau I.2. Caractéristiques physicochimiques des couches minces de TiN et AlN.

	TiN	AlN
Structure cristallographique	cfc	hexagonale
Paramètre de maille	$a_c = 4,2417 \text{ \AA}$	$a_h = 3,1114 \text{ \AA}$ $c_h = 4,9792 \text{ \AA}$
Coordination	octaédrique	tétraédrique
Température de fusion (°C)	2950	2250
Température d'oxydation (°C)	550	700
Conductivité thermique (W/(m.°C))	19,2	90
Coefficient de dilatation thermique (mm/K)	9,41	5,710

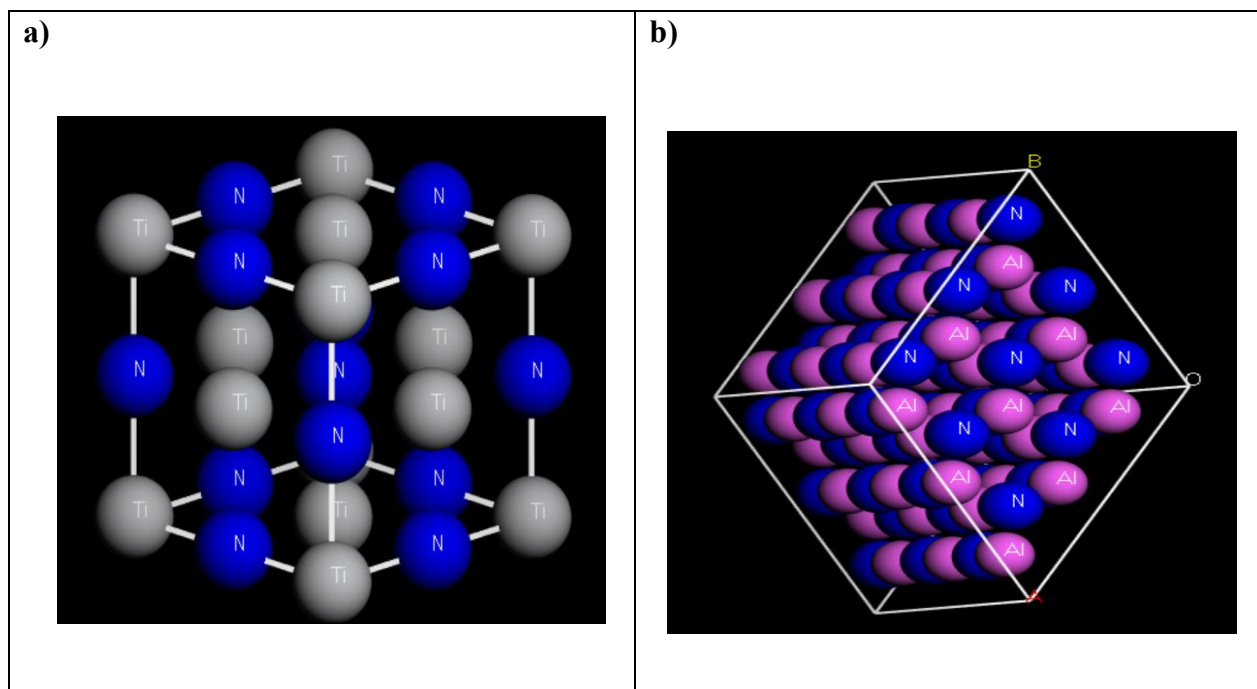


Figure I.9. Modélisation des mailles cristallines (a) TiN ; (b) AlN.

I. 5.2.2 Les multicouches TiN/AlN

Dans les structures multicouches comme TiN/AlN et autres configurations similaires, on constate des améliorations significatives en ce qui concerne la dureté, la résistance à l'usure et l'oxydation, ce qui offre des performances supérieures par rapport aux films monocouches. Plusieurs études ont été menées afin de saisir ces améliorations, en analysant l'impact des changements dans le nombre de couches de TiN et AlN et leurs épaisseurs [33].

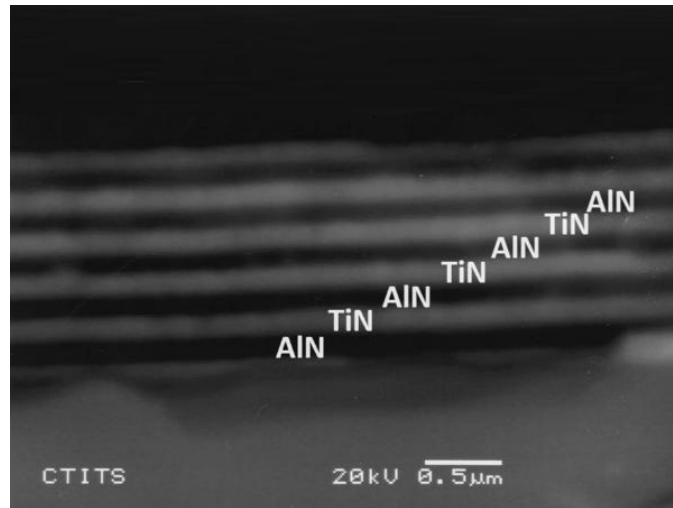


Figure I.10. Photographie MEB des multicouches TiN/AlN en coupes transversales [34].

Une corrélation significative a été notée entre l'épaisseur des couches et leur dureté. En particulier, pour les films d'AlN, la dureté maximale a été enregistrée à une épaisseur de 2,5 nm, conformément aux résultats trouvés dans l'étude de référence [35]. En outre, une étude menée sur des super-réseaux de TiN/AlN, fabriqués à 650 °C sur des substrats en MgO, a démontré que les couches d'AlN adoptent une structure cubique de type NaCl lorsque leur épaisseur est égale ou inférieure à 2 nm. Cette observation a été soigneusement documentée dans la recherche citée en référence [36].

Sous des conditions normales, l'AlN adopte une structure cristalline hexagonale de type wurtzite, tandis qu'une structure cubique analogue à celle du NaCl émerge sous haute pression. La présence de l'AlN sous forme cubique explique donc l'augmentation de la dureté dans les films

multicouches TiN/AlN. Une autre recherche, qui a examiné des super-réseaux TiN/AlN déposés à 850 °C sur un substrat de MgO, a révélé que l'AlN stabilise une phase cubique lorsque ses couches sont extrêmement minces, comme l'a montré la recherche [36].

Une étude réalisée sur des multicouches AlN/TiN explore l'évolution cohérente des nanomulticouches constituées de nitrure d'aluminium (AlN) et de nitrure de titane (TiN), ainsi que l'impact de ces structures multicouches sur des propriétés mécaniques particulières, notamment la dureté. Ils ont étudié comment les couches nanométriques alternées d'AlN et de TiN interagissent pour produire des revêtements avec des propriétés mécaniques exceptionnelles [37]. Les résultats ont révélé les points suivants:

- **Croissance cohérente** : les couches d'AlN et TiN croissent de manière cohérente, c'est-à-dire les couches se déposent et s'alignent de façon ordonnée pour former des multicouches avec des interfaces nettes et stables.
- **Propriétés de dureté** : La dureté des films multicouches AlN/TiN est supérieure à celle des couches individuelles de TiN ou AlN, ce qui entraîne un effet de super-dureté. Cette augmentation de dureté est attribuée à l'effet de la structure de super-réseau et aux interactions entre les couches.

I.5.2.3 Les couches minces en TiAlN

La figure I.11 illustre la transition cristallographique des films $Ti_{1-x}Al_xN$ en fonction de % Al. On constate un changement de la structure cubique vers une structure hexagonale entre 52 % et 70 % d'aluminium. Ce phénomène peut être partiellement attribué aux différentes méthodes de dépôt employées. L'analyse par DRX a confirmé l'existence de deux phases pour des films contenant environ 70 % d'aluminium [38].

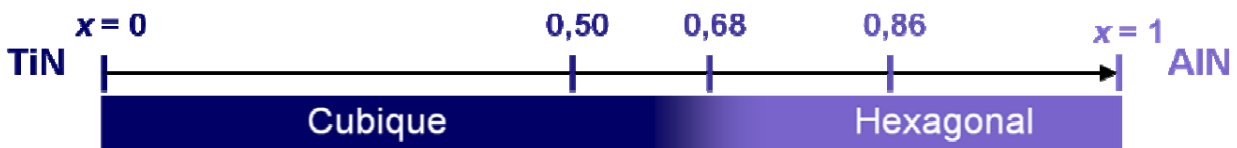


Figure I.11. Evolution microstructurale des revêtements TiAlN.

Mayrhofer et ses collègues [39] ont rapporté que $Ti_{0,34}Al_{0,66}N$ se décompose en nitrures binaires sous l'effet d'un traitement thermique. De même, Rachbauer et son équipe ont observé que cette décomposition se produit pour $Ti_{0,46}Al_{0,54}N$ lorsque la température de dépôt augmente [40]. Les calculs sur l'énergie de formation de $Ti_{1-x}Al_xN$ ont montré que la structure cubique de type NaCl reste stable tant que le taux d'aluminium ne dépasse pas environ 70 %. Au-delà de cette concentration, c'est la structure hexagonale, similaire à celle du ZnS, qui devient plus stable [41].

L'ajout d'aluminium dans les films $Ti_{1-x}Al_xN$ entraîne une hausse de la dureté et du module de Young. Cependant, cette amélioration atteint un plateau lorsqu'une concentration d'aluminium comprise entre 50 et 60 % est atteinte [42]. Toutefois, un excès d'aluminium ultérieur entraîne une détérioration de ces propriétés [43].

En plus des changements structurels et de l'amélioration de la dureté, l'ajout d'aluminium entraîne une amélioration de la résistance à l'oxydation [44].

I.5.3 Impact des conditions d'élaboration sur les caractéristiques des films minces en TiAlN obtenues par pulvérisation cathodique

I. 5.3.1 Effet de flux d'azote N_2

Analyser l'influence du flux et de la pression de l'azote durant le dépôt est essentiel pour sélectionner et optimiser les propriétés des couches obtenues par pulvérisation cathodique, en vue de leur adaptation à des applications spécifiques. En dépit de sa sous-exploitation relative, l'impact de l'azote se révèle particulièrement significatif, influant de manière substantielle sur la morphologie, la dureté et la structure des couches de TiAlN.

Chaiyakun et al. [45] ont réalisé des films minces de TiAlN par pulvérisation magnétron réactive (PMR), en variant les débits de N_2 et en utilisant deux cibles, l'une en Ti et l'autre en Al, sur des substrats en silicium.

Les films minces de TiAlN ont présenté un changement de structure cristalline de l'orientation (111) à (200) confirmé par DRX. La taille des cristaux, calculée par l'équation de Scherrer, variait de 13,8 à 35,6 nm, tandis que la rugosité des films déposés dépendait de la cristallinité et oscillait entre 1,8 et 4,3 nm. La constante de réseau de TiAlN (4,209 à 4,219 Å) inférieure à celle du TiN (4,241 Å) indiquait la formation d'une solution solide.

L'analyse par MEB a montré que l'épaisseur du film et la morphologie de surface évoluaient de 381 nm à 131 nm avec une augmentation du débit de N₂ de 2 à 10 sccm. Cette transformation a révélé une structure en colonnes et un motif équiaxe, typiques de la zone 2.

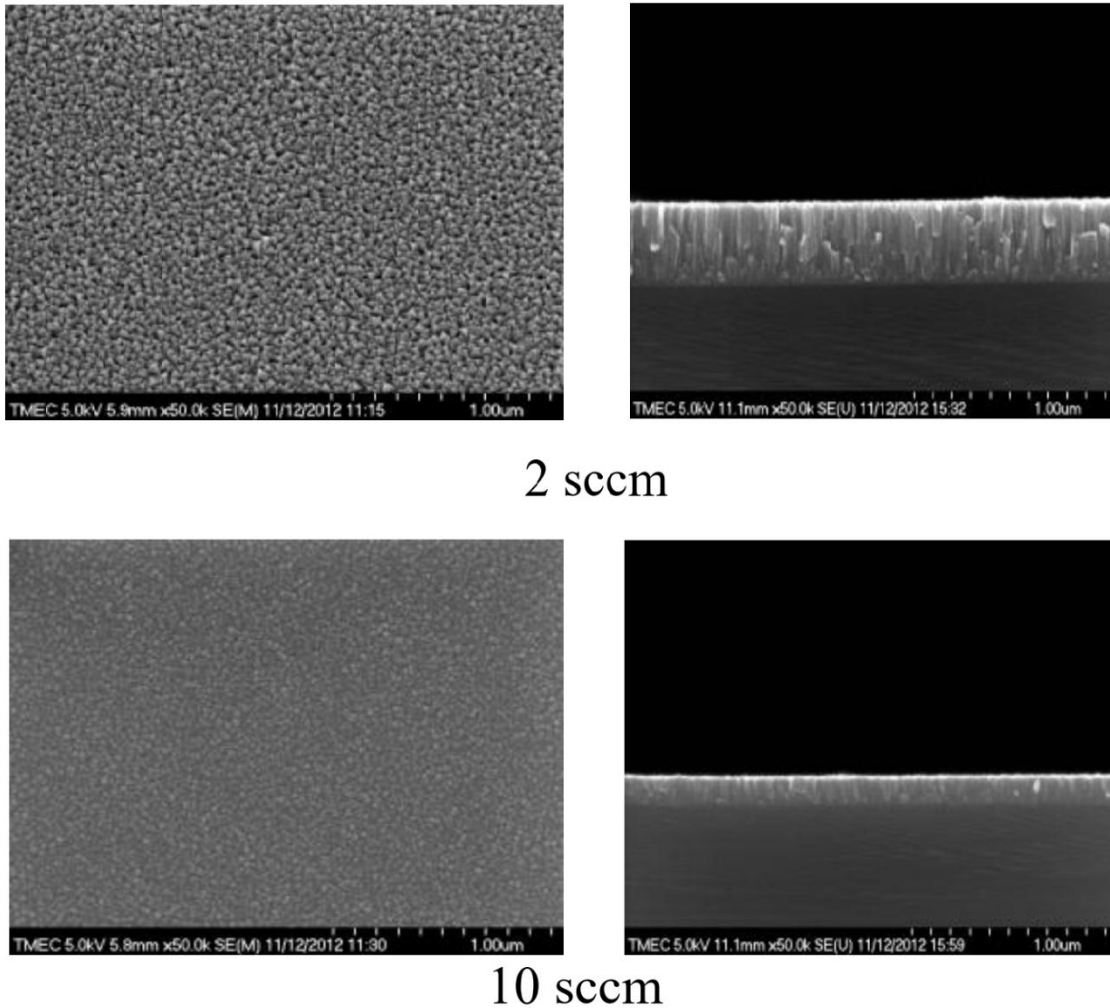


Figure I.12. Microstructure d'un film mince de TiAlN déposé à différents débits de N₂ (2 Scm et 10 Scm) [45].

I. 5.3.2 Effet de la teneur en aluminium

La pulvérisation cathodique est essentiellement basée sur l'effet balistique des particules projetées depuis la cible et leur interaction avec les particules présentes dans le plasma. L'ajustement de la puissance utilisée pour la pulvérisation de la cible joue un rôle clé dans la modulation du taux de pulvérisation, ce qui affecte la concentration d'aluminium dans les films minces déposés. De nombreuses études ont porté sur les effets de cette puissance sur plusieurs caractéristiques des films,

telles que leur morphologie de surface, leur structure cristalline, leur composition chimique, ainsi que leurs propriétés mécaniques. Ces recherches ont permis de mieux comprendre comment ce paramètre influence les films à différentes étapes du processus de dépôt, offrant ainsi des pistes pour l'optimisation des propriétés des revêtements.

Effet sur le paramètre de la maille

Lorsque le système $Ti_{1-x}Al_xN$ présente une structure cubique, et que la valeur de x se rapproche de 0,5, il a été observé que les valeurs du paramètre de la maille se situent autour de 4,18 Å ($\pm 0,10$ Å) [95] à $4,22 \pm 0,01$ Å [46].

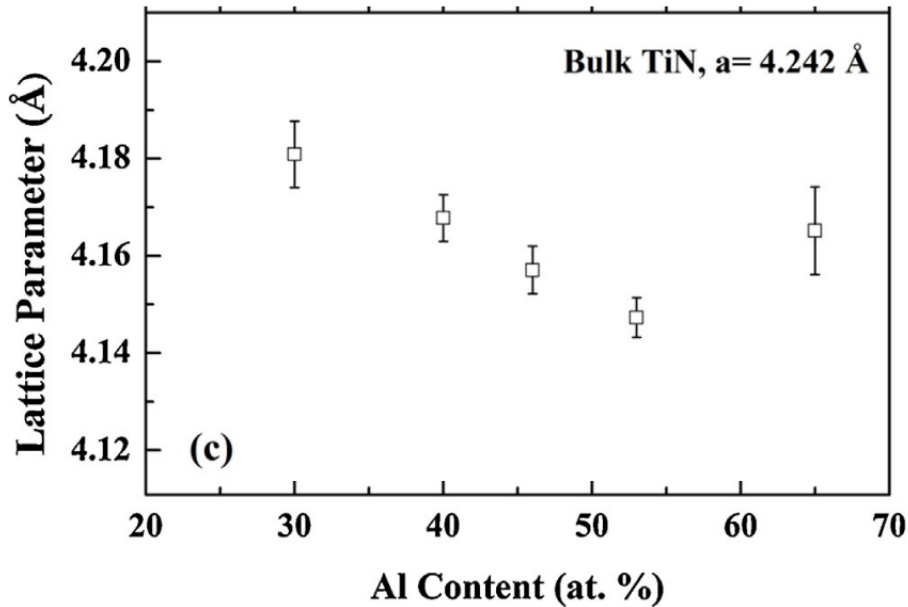


Figure I.13. Dépendance du paramètre de maille des films TiAlN par rapport à la teneur en aluminium [47].

En outre, une réduction progressive du paramètre de maille est constatée en relation avec l'augmentation de X . Cette observation est en accord avec les résultats rapportés par Tuilier et al. [48], qui ont mis en évidence une diminution du paramètre de maille lorsque X passe de 0 à 0,57 (Figure I.13).

Effet sur les propriétés mécaniques

Z. Chao et ses collaborateurs [49] ont étudié l'influence de l'énergie de pulvérisation de la cible d'aluminium sur les propriétés morphologiques des revêtements TiAlN appliqués sur des substrats en acier M2 et leurs performances tribologiques. Les résultats ont mis en évidence une corrélation directe entre les propriétés tribologiques des revêtements et la densité de puissance de la cible en aluminium. À mesure que cette densité augmentait progressivement, une amélioration notable de la microdureté a été constatée, passant de 1324,7 HV à 2819,2 HV. De plus, lorsque la densité de puissance de la cible atteignait 7,9 W/cm², les revêtements obtenaient leur coefficient de frottement le plus bas (COF = 0,23). Il a été observé que les revêtements (Ti, Al)N présentaient une surface homogène et lisse, une structure colonnaire densifiée de manière uniforme, ainsi que des grains de taille réduite, attribués à l'incorporation d'atomes d'aluminium. Les revêtements (Ti,Al)N présentaient une microstructure unique qui déterminait leurs excellentes propriétés tribologiques.

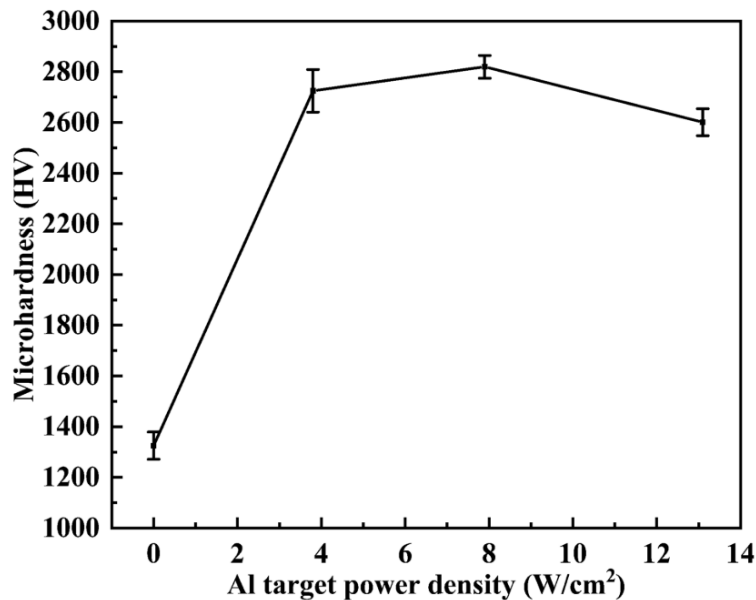


Figure I.14. Microdureté des revêtements (Ti, Al)N déposés sous différentes puissances de pulvérisation de la cible Al [50].

I.6. Revue des couches minces de TiAlN élaborées par PVD

Ces dernières années, les couches minces de TiAlN ont éveillé un grand intérêt grâce à leur combinaison exceptionnelle de propriétés mécaniques, thermiques et chimiques, cela les rend attrayants pour un large éventail d'applications industrielles. Dans l'exploration de pointe des couches minces de TiAlN, les chercheurs ont axé leurs travaux sur la compréhension et l'amélioration des performances de ces matériaux, notamment en termes de dureté, de résistance à l'usure, à la corrosion et de stabilité thermique. Le tableau I.3 présente une synthèse des résultats qui existent dans la littérature des revêtements TiAlN obtenus par PVD.

Tableau I.3. Synthèse bibliographique sur les propriétés des revêtements TiAlN élaborés par PVD.

Ref.	Revêtement	Substrat	Procédé	Condition de déposition	Résultats
[51]	Ti _{x-1} Al _x N x=0.41	Si	close-field unbalanced magnetron sputtering	-Température: ambiante -Polarisation: -50V -Angle de déposition: 0°	-Rugosité RMS= 2.4 nm -Dureté= 31.4 GPa -Modul d'Young= 315.2 GPa
[52]	TiAlN	Austempered ductile iron	DCMS	-Température: 300°C -Polarisation: -150V -Courant de pulvérisation: TiAl= 50 A	-Dureté= 1742 HV Solution NaCl 3.5% : -E _{cor} = -0,38 V -I _{cor} = 1.8x10 ⁻⁸ A/cm ²
[53]	TiAlN	HSS	BPDCUMS	-Température: 350°C -Polarisation: -75 V - Puissance de pulvérisation: Ti:550 W/ Al: 300W - Rapport de flux: N ₂ /Ar=9:35	-Dureté= 3700 Kg/mm ² Solution NaCl 3.5%: -E _{cor} = -0,493 V -I _{cor} = 2.8 μA/cm ²

[54]	TiAlN	AISI 316L	EBPVD	-Température: 500°C	-Dureté= 26±3 GPa -Modul d'Young= 294±5.2 GPa Solution 1 M H ₂ SO ₄ -E _{cor} = -0.36 V -I _{cor} = 18.6 (μA/cm ²)
[55]	Ti ₆₀ Al ₄₀ N	Si	pulsed-DC magnetron sputtering	-Température: 650°C -Polarisation: -80 V -Puissance de pulvérisation: 150 W	-Dureté= 32 GPa -Modul d'Young= 425 GPa
[56]	TiAlN	AISI O1	triode magnetron sputtering technique	-Polarisation: -40 V -Densité de puissance de pulvérisation: 40KW	-Dureté= 32 ±2 GPa -Modul d'Young= 280±10 GPa
[57]	Ti _{1-x} Al _x N	Acier inoxydable	RF / DC magnetron co-sputtering	-Température: 200°C -Tension de polarisation: -50 V - Puissance de pulvérisation: Ti 5(DC):300 W/ Al (RF): 150W - Rapport de flux: N ₂ /Ar=4:6	Solution NaCl 3.5% -E _{cor} = -45,5 mV -I _{cor} = 1.45 μA/cm ²
[58]	TiAlN	AISI 316L	CAPS	-Température: 300°C -Polarisation: -150V - Courant de pulvérisation: Ti=55 A - Courant de pulvérisation: Al=45 A	-Dureté= 36 Gpa Solution 1 M H ₂ SO ₄ + 2 ppm F ⁻) -E _{cor} =164 mV -I _{cor} = 0.7 μA/cm ²
[59]	(Ti,Al)N en multicouches TiN/AlN 300 Cycles	AISI 304	Pulvérisation cathodique magnétron	-Température: 600°C -Polarisation: -70 V - Courant de pulvérisation: Ti=0.2 A -Puissance de pulvérisation RF: Al=150 W -Flux N ₂ / Ar:4Sccm/30Sccm	-Dureté= 33 Gpa -Modul d'Young= 298 GPa

[60]	TiAlN en multicouches	Ti6Al4V	CFUBMSIP	-Tension de polarisation: -60 V - Courant de pulvérisation: Ti: 8A/Al: 6A	-Dureté= 37.2 Gpa -Modul d'Young= 409.6 GPa - COF= 0.28 Solution Ringer: -E _{cor} = 0.21 (-V vs. SCE) -I _{cor} = 5.36x 10 ⁻⁹ A/cm ²
[61]	TiN/TiAlN en multicouches (12 bicouches)	Acier inoxydable martensitique AISI 410	ISEHAIP	-Température: 450°C -Polarisation: -80 V - Courant de pulvérisation: Ti= 140A - Courant de pulvérisation:TiAl=150 A -Flux N ₂ =400Scm	-Dureté= 3800HK _{0.25} -COF= 0.46 Solution NaCl 3.5%: -E _{cor} ()= -0.28 V -I _{cor} = 2.08 μA/cm ²
[62]	TiAlN	Cermet NX2525	Reactive magnetron sputtering	-Température: 200°C -Tension de polarisation: -50 V - Puissance de pulvérisation: Ti:120 W/Al: 60 W - Rapport de flux: N ₂ /(N ₂ + Ar)=30%	-Dureté= 25.61 GPa -Modul d'Young= 221.1 Gpa -COF= 0.46
[63]	Ti _{0.5} Al _{0.5} N	HSS	C-HPMS	-Température: 300°C -Polarisation: -100 V -Puissance de pulvérisation: 40KW	-Rugosité RMS= 23.2 nm -Dureté= 34.4 Gpa - COF= 0.63 -E _{cor} = -0.49 V -I _{cor} = 0.72 μA/cm ²
[64]	Ti _{0.22} Al _{0.28} N _{0.50}	AISI 304	DOMS	-Température: 250°C -Polarisation: 0 V -Densité de puissance de pulvérisation: 90.2 KW	-Dureté= 28.3 GPa -Modul d'Young= 330 GPa
[65]	Ti _{0.16} Al _{0.32} N _{0.52}	AISI 304L	FCVA	-Température: 300°C -Polarisation: -100 V -Flux d'azote: 60 Scm	-Dureté= 46.4 ±1.8 GPa -Modul d'Young= 505.5±13.3 Gpa -COF= 0.433

I.7 Conclusion du premier chapitre

Ce chapitre présente une revue de la littérature couvrant les définitions de l'acier inoxydable et de sa corrosion, des films minces ainsi que des diverses méthodes de fabrication. L'analyse de la corrosion de l'acier inoxydable met en évidence l'importance cruciale de comprendre les mécanismes sous-jacents et l'influence déterminante des facteurs environnementaux. Ces informations sont fondamentales pour la conception de matériaux et de revêtements offrant une résistance accrue à la corrosion.

En outre, la discussion a porté sur les couches minces, mettant en lumière leurs diverses applications et le rôle essentiel qu'elles jouent dans l'amélioration des performances de matériaux tels que l'acier inoxydable. L'accent mis sur les différentes techniques de fabrication a mis en évidence les subtilités liées à l'adaptation des couches minces à des exigences spécifiques, soulignant la nécessité d'une approche méticuleuse dans leur production.

L'exploration des couches minces de TiAlN a apporté une dimension fascinante au chapitre, mettant en évidence leurs propriétés remarquables, telles qu'une dureté élevée, une excellente résistance à l'usure et une stabilité thermique exceptionnelle. Ces caractéristiques font des films minces de TiAlN des candidats idéaux pour une large gamme d'applications, notamment pour la protection contre la corrosion des matériaux comme l'acier inoxydable.

Dans la section finale de ce chapitre, l'impact des paramètres de dépôt sur les propriétés des films minces a été examiné. Il a été clairement établi que des modifications minutieuses de variables telles que la température de dépôt, la pression et la nature du substrat peuvent considérablement affecter les propriétés des films obtenus. Cela souligne l'importance d'une approche systématique dans l'optimisation des processus de dépôt afin d'obtenir les propriétés souhaitées dans les films minces de TiAlN pour une protection efficace contre la corrosion.

Chapitre II

Matériaux et Techniques Expérimentales

II: Matériaux et techniques expérimentales

II.1 Introduction

Ce chapitre examine en détail le système utilisé pour le dépôt de films minces, en mettant l'accent sur les spécifications des substrats employés. Il fournit également une analyse approfondie des paramètres de dépôt des films minces, en plus de décrire les méthodes de caractérisation appliquées pour évaluer et mettre en lumière les diverses propriétés des films produits.

L'étude des propriétés microscopiques et morphologiques des films sera réalisée à l'aide de techniques de pointe telles que la DRX, la MEB (FESEM) et l'AFM, chacune fournissant une perspective unique sur la structure et la topographie des films. Par ailleurs, les performances des films, notamment leurs propriétés électrochimiques, leur mouillabilité et leurs caractéristiques mécaniques, seront analysées à travers des tests de corrosion, des mesures de l'angle de contact pour la mouillabilité, ainsi que des essais de nanoindentation pour évaluer la dureté et la résistance mécanique des films.

Les revêtements multicouches Ti/TiN/TiAlN ont été élaborés au sein du centre de recherche en microélectronique et nanotechnologie (MiNT/SRC) de l'Université Tun Hussein Onn en Malaisie (UTHM). Les caractérisations des films ont été réalisées dans des laboratoires spécialisés tels que le LMGM, le MiNT/SRC et le CDTA, chacun contribuant à l'analyse des films selon différentes techniques et approches expérimentales

II.2 Technique d'élaboration des couches minces Ti/TiN/TiAlN

Cette section fournira une explication détaillée du dispositif expérimental et des outils utilisés pour la déposition des multicouches Ti/TiN/TiAlN. Nous accorderons également une attention particulière à la préparation des substrats ainsi qu'aux conditions expérimentales mises en œuvre

II.2.1 Système de pulvérisation cathodique magnétron RF/DC

Cette technique se distingue comme une méthode couramment utilisée. Cette technique est appréciée pour sa capacité à créer des films avec des propriétés spécifiques et uniformes, tout en offrant la possibilité de déposer une variété de matériaux.

Description du dispositif expérimental SNTEK PSP 5004 509SN70

Dans ce travail, nous avons utilisé l'équipement de pulvérisation cathodique magnétron RF/DC SNTEK PSP 5004 509SN70 (*Fig. II.1*), implanté au centre de recherche (MiNT-SRC)



Figure II.1. Système de pulvérisation cathodique magnétron RF/DC SNTEK PSP 5004 (09SN70).

Le système SNTEK dispose de deux sources d'alimentation, une source de courant alternative ou à radiofréquence (RF) et une source de courant continu (DC). La disponibilité des deux sources d'énergie permet la pulvérisation des matériaux conducteurs et diélectriques.

Tableau II.1. Spécification du système de pulvérisation cathodique magnétron RF/DC.

Système	Pulvérisateur cathodique
Model(S/N)	PSP 5004 (09SN70)
Fournisseur	SNTEK
Distace Cible-Echantillon	12 cm
Source d'énergie	AC, 415 V, 3 phase, 30 A
Gaz	Ar, N ₂ , O ₂
Système de pompage	Turbo-V 2K-G (969-8871)
Pompe à vide rotative	E2M80S
Alimentation électrique	DC generator Marque: PSPLASMA Puissance Max : 600W
	RF generator Marque : Advance Energy Mode : RF mode, pulse mode Puissance Max : 600W

Le bâti SNTEK est composé de trois unités principales : une unité de contrôle et de commande, une chambre d'élaboration et un système de pompage. La figure II.2 présente un schéma fonctionnel du bâti SNTEK.

Unité de contrôle: elle permet de contrôler totalement le processus, à savoir le vide au sein de la chambre de déposition, les débits des gaz (argon, azote ou oxygen) , l'ouverture et la fermeture du shutter principale et les shutters des cibles.

Chambre de dépôt : de forme cylindrique, cette enceinte est fabriquée en acier inoxydable, équipée d'un système chiler pour le refroidissement, elle dispose de deux portes cibles dont l'un est alimenté par source d'énergie à courant alternative ayant une fréquence similaire des radios généralement fixée à 13.56 MHz, et l'autre est alimentée par source d'énergie à courant continu DC. Les deux sources d'alimentation peuvent atteindre une puissance maximale de 600 W. Les cibles sont protégées par un volet automatisé, ce qui confère au système la possibilité de pulvériser une cible et d'arrêter l'autre. L'enceinte dispose aussi d'une porte substrat, ce dernier est protégé aussi par un volet automatisé. La rotation de porte substrat est contrôlée par l'unité de commande.

Système de pompage: Le système de pompage intègre une pompe primaire rotative (E2M80S) ainsi qu'une pompe turbo-moléculaire (Turbo-V 2K-G 969-8871) permettant d'atteindre un vide allant jusqu'à 5×10^{-6} mbar en 4 heures. Les niveaux de sont mesurés par des jauges de la marque BARATRON.

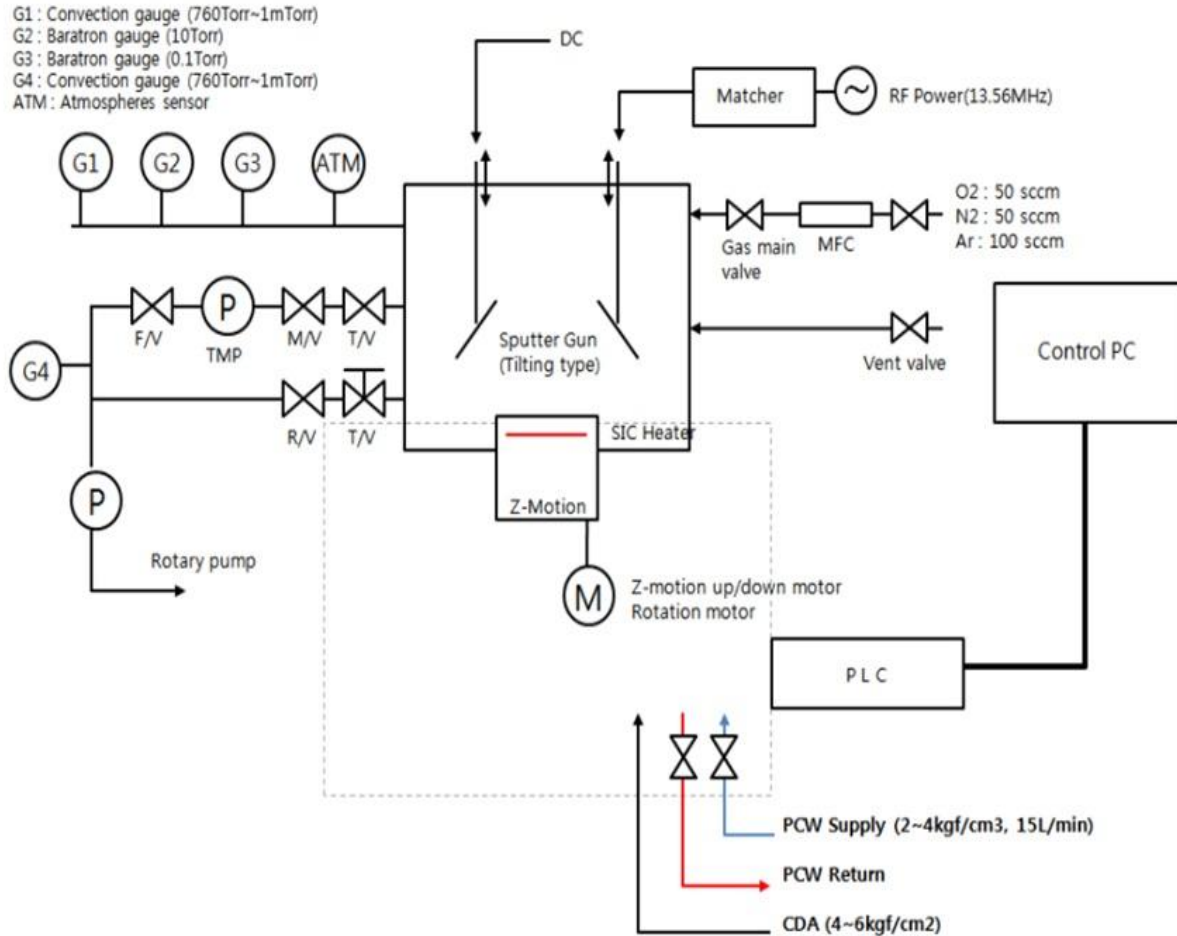


Figure II.2. Schéma fonctionnel du systeme SYNTK.

II.2.2 Nature des substrats utilisés

II.2.2.1 Choix des matériaux de substrat

Différents substrats ont été utilisés comme support de nos multicouches. Le choix de ces derniers dépend de la technique de caractérisation à réaliser. L'acier inoxydable 316 L, les wafers de silicium et les lames de verre amorphe constituent les substrats qui seront utilisés. L'acier inoxydable 316 L est le substrat principal pour l'étude des comportements électrochimiques et les tests de mouillabilité à l'état brut ainsi qu'après la déposition des couches minces. Les Wafers de silicium seront utilisés pour l'examen microstructural et morphologique. Les substrats en verre amorphe seront employés pour mesurer la dureté des revêtements à travers des tests de nano-indentation.

Tableau II.2. Composition chimique de l'acier inoxydable 316L.

Substrat	Composition chimique (at%)							
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	S
316L	0,021	18,2	11,4	2,2	2	0,9	0,04	0,03

II.2.2.2 Préparation des substrats

La préparation des substrats pour une opération de déposition des couches minces est nécessaire pour avoir une uniformité avec moins de défauts dans la surface.

L'acier inoxydable 316 L, le Wafer de silicium et le verre ordinaire ont été préparés avant la déposition des couches minces :

- 1- Les substrats en acier inoxydable 316 L ont été préparés en découpant une barre ronde de diamètre 14 mm, avec une épaisseur des échantillons d'environ 7 mm. Ensuite, les substrats ont été polis en utilisant une polisseuse mécanique et des papiers abrasifs en SiC gradués de 120 jusqu'à 4000. Par la suite, une pâte diamantée de 6 μm et 1 μm a été utilisée pour assurer une surface miroir des échantillons. Les échantillons furent immergés dans l'acétone afin d'éliminer toute trace de contamination présente à leur surface.
- 2- Les substrats en wafer de silicium ont été découpés en 1.5x1.5 cm à partir d'un disque de 15 cm et d'une épaisseur d'environ 327 μm . Ces substrats ont ensuite immergés dans un bain d'acide hydrofluorique (HF) à 5 % pendant 1 minute pour éliminer la couche d'oxyde.

- 3- Les substrats en verre amorphe ont été sectionnés en morceaux mesurant 1.5x2 cm, puis nettoyés à l'acétone et séchés à l'air chaud.

II.2.3 Montage des cibles de pulvérisation

Nous avons employé deux cibles de pulvérisation séparées pour l'élaboration de nos couches Ti/TiN/TiAlN. L'équipement utilisé (SYNTK) comporte deux portes-cibles alimentés différemment par des sources d'énergie DC et RF.

Dans ce travail, nous avons préféré d'alimenter la cible Ti par la source RF et la cible d'Al par la source DC. Cette décision découle de la recherche bibliographique et de l'expertise des collaborateurs du Centre de Recherche MINT-SRC.

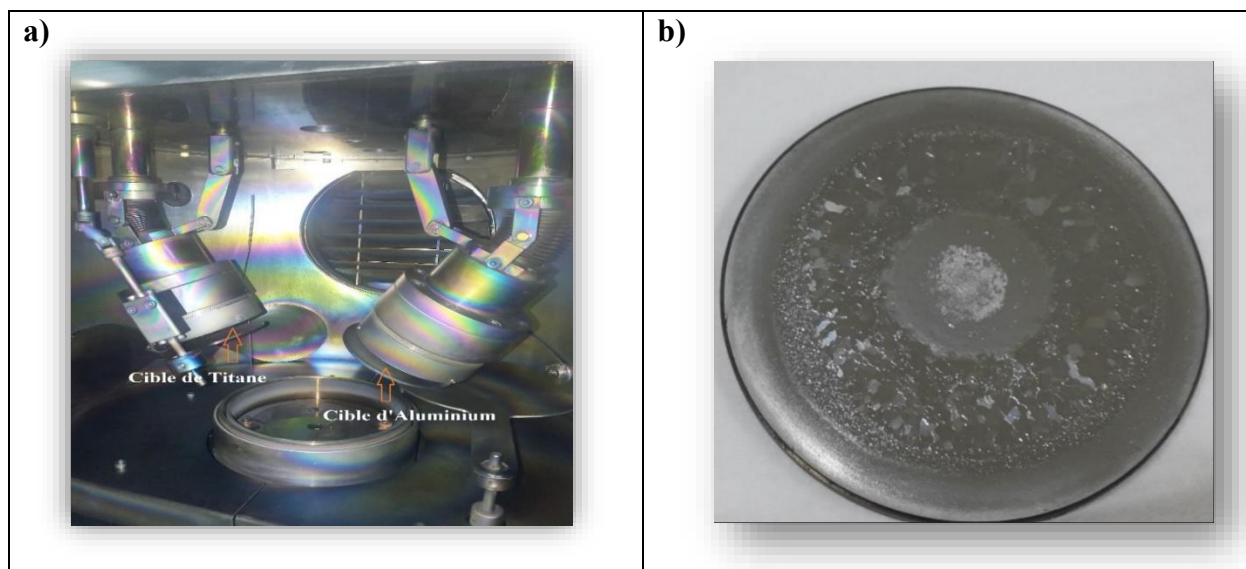


Figure II.3. a) Emplacement des cibles dans l'enceinte, b) cible de titane.

Avant chaque opération de dépôt, il est impératif d'effectuer un nettoyage ionique à l'Argon afin d'assurer une surface propre des cibles. Des oxydes natifs se forment sur la cible pendant le stockage et également si elle a été utilisée précédemment dans le cadre d'un dépôt par gaz réactif. Un composé de nitrure ou de carbure peut se former à la surface, ce qui nuit à l'efficacité de la pulvérisation de la cible et peut entraîner l'inclusion d'éléments indésirables en phase gazeuse dans le revêtement en cours de croissance.

Tableau II.3. Caractéristiques des cibles de pulvérisation.

Cible	Pureté (%)	Diamètre (cm)	Epaisseur (cm)	Puissance de nettoyage sous Argon (W)
Ti	99,995 (Tasco)	7.62	0.635	100
Al	99,999% (Tasco)	7.62	0.635	100

II.2.4 Conditions d'élaboration des multicouches Ti/TiN/TiAlN

Divers paramètres peuvent influencer les propriétés des couches minces obtenues par pulvérisation cathodique magnétron. Parmi ceux-ci, on peut citer les éléments suivants :

Matériau cible : Le matériau utilisé comme cible peut affecter les propriétés du film mince déposé. Par exemple, l'utilisation d'une cible différentes cibles peut entraîner un changement sur les propriétés microstructurales et morphologiques des revêtements obtenus.

Pression du gaz : elle joue un rôle crucial dans le processus d'ionisation des gazes introduits, qui est par conséquent influence l'accélération des ions vers la surface de la cible. Une pression appropriée peut influencer l'efficacité de l'ionisation, en modifiant le comportement des particules et leur interaction avec la cible. Cela peut, à son tour, affecter la qualité et les caractéristiques des couches minces déposées.

Température du substrat : Elle a la capacité d'influencer la structure cristalline, l'adhérence et la forme de la couche mince déposée. La modification de la température du substrat permet d'avoir un impact et d'améliorer les caractéristiques du film déposé.

Densité de puissance de pulvérisation : La densité de puissance du magnétron peut affecter l'ionisation du gaz inerte et l'éjection des atomes du matériau cible. Une densité de puissance plus élevée peut augmenter la vitesse de dépôt, mais elle peut aussi entraîner des défauts dans le film.

La distance Cible-Substrat : elle peut affecter le flux des atomes éjectés et du gaz ionisé vers le substrat, ce qui peut affecter l'épaisseur et l'uniformité du film.

Configuration du magnétron : La configuration du magnétron peut affecter l'intensité du champ magnétique ainsi que sur la distribution des électrons à proximité de la cible, ce qui peut avoir un impact sur l'efficacité de la pulvérisation et les caractéristiques du film mince déposé.

Il est crucial d'optimiser ces paramètres afin d'assurer la croissance d'une couche mince présentant les propriétés souhaitées, mais cette étape peut être compliquée, car l'interdépendance de certains paramètres complique l'approche d'optimisation systématique des couches minces qui consiste à ne changer qu'un paramètre à la fois.

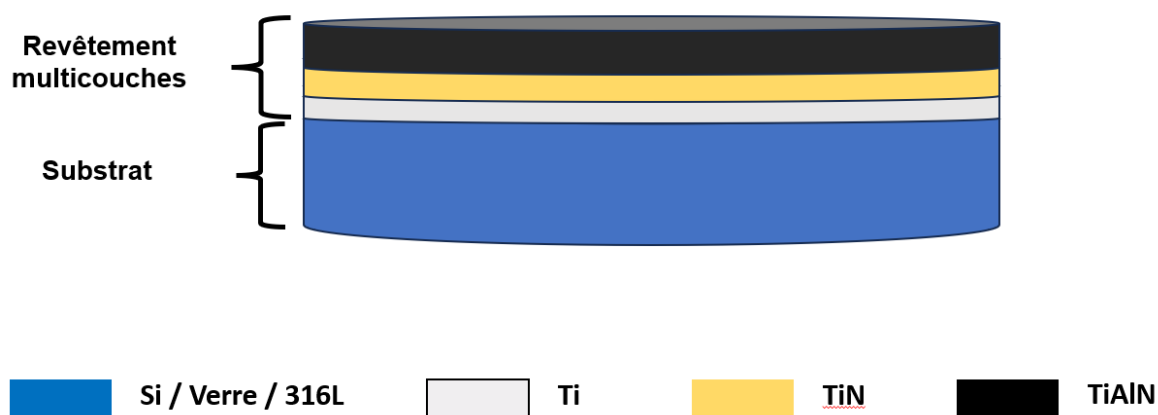


Figure II.4. Architecture des couches minces à élaborées Ti/TiN/TiAlN.

Les couches minces en Ti/TiN/TiAlN élaborées par pulvérisation cathodique magnétron RF/DC ont été préparées selon les conditions suivantes :

Vide à l'enceinte de dépôt: le vide est assuré par la combinaison de deux pompes, pompe à vide rotative et pompe à vide turbo-moléculaire. Cette étape assure que la chambre de dépôt atteint un vide de l'ordre de 7×10^{-6} mbar, ce qui constitue la pression de base nécessaire pour un dépôt efficace. Un tel niveau de vide est crucial pour minimiser les contaminants et garantir la qualité des couches minces déposées.

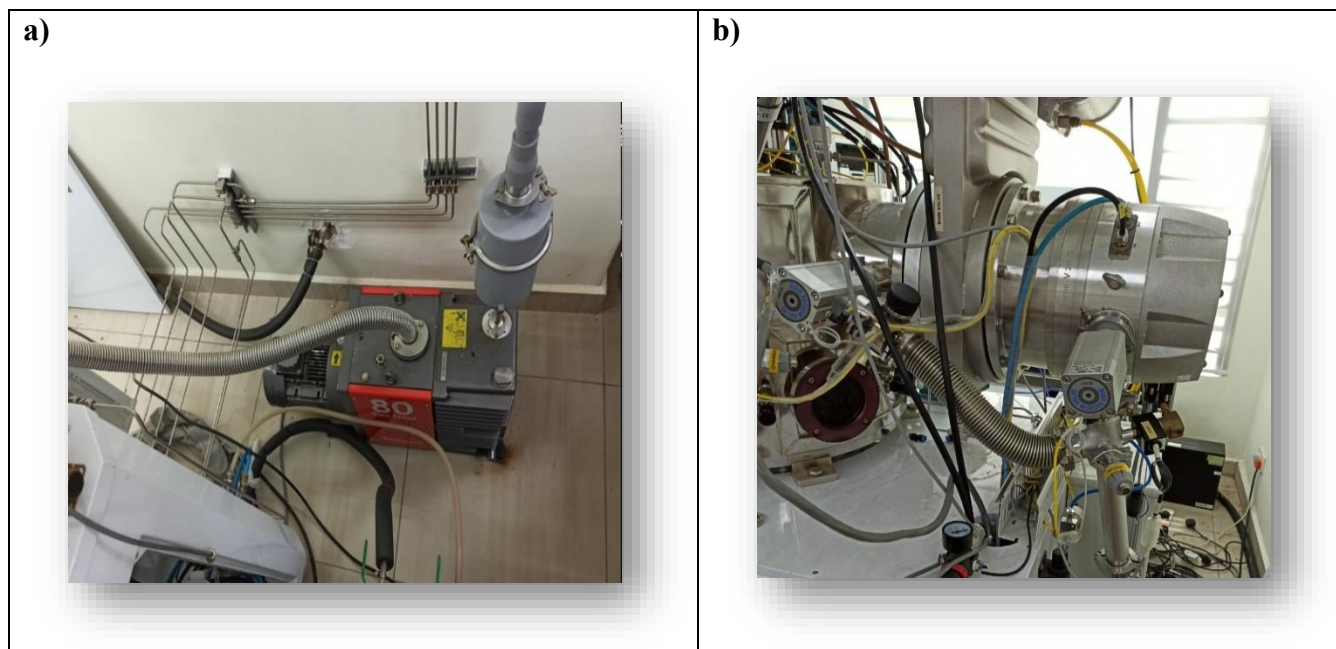


Figure II.5. Système de pompage: (a) pompe rotative; (b) pompe turbomoléculaire.

Prépulvérisation: c'est l'étape de nettoyage des cibles de pulvérisation. Une fois que le vide au sein de l'enceinte est atteint, nous procédons à l'injection de gaz d'argon (100 Scm) tout en appliquant une puissance de 100 W sur les cibles pendant une période de 15 min . Le volet principal de porte substrat reste fermé afin d'éviter la déposition des particules contaminantes.

Déposition de la couche Ti: Afin d'optimiser la fixation et l'adhérence des couches minces de nitrure de titane au substrat, une couche de titane d'environ 80 nm a été appliquée en pulvérisant la cible de titane avec une puissance de 200 W. Pendant cette période, le volet de la cible d'aluminium reste fermé afin d'éviter sa contamination. Le débit de gaz d'azote est fixée à 100 Scm à une pression de travail de 5×10^{-3} mbar. La rotation de porte substrat a été fixé à 5 tours/min.

Déposition de la couche TiN: La couche extérieure de TiAlN est soutenue par la couche de nitrure de titane. Les revêtements en TiN se distinguent par leurs caractéristiques physicochimiques captivantes. La pulvérisation cathodique magnétron réactive a été effectuée en ajoutant de l'azote pendant la pulvérisation de la cible en titane. Le nitrure de titane est formé par la réaction entre les atomes de titane pulvérisés et les atomes d'azote, qui se déposera également sur les substrats.

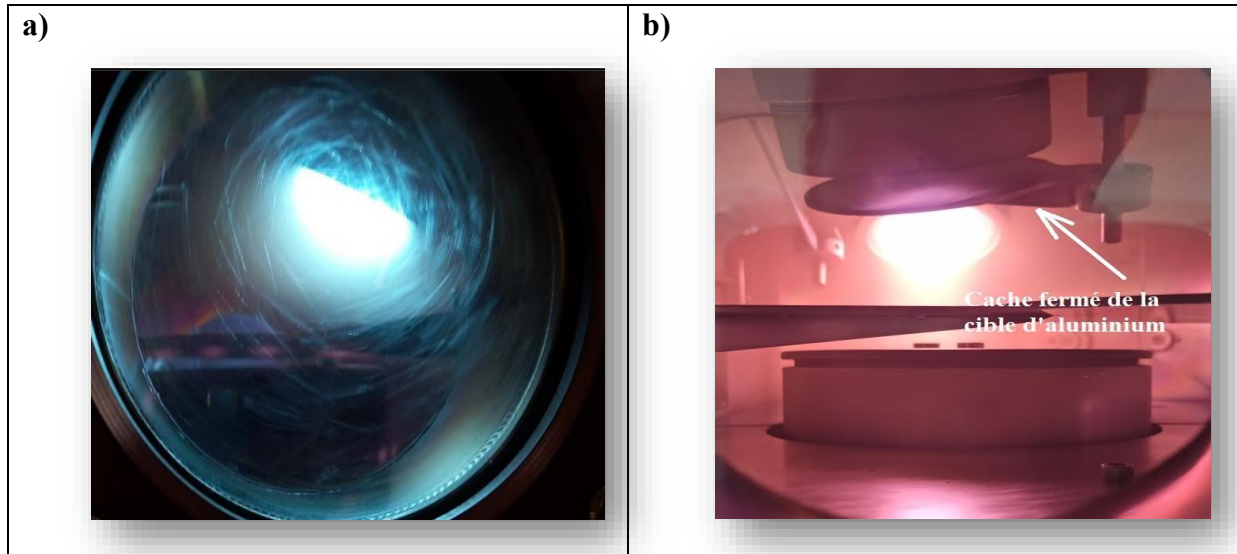


Figure II.6. Vue intérieure de l'enceinte de dépôt pendant la déposition de: a) la couche Ti, b) la couche de TiN.

Déposition de la couche TiAlN: à ce stade, le cache de la cible d'aluminium est ouvert. Deux séries de films minces seront préparées en variant la puissance imposée sur la cible d'aluminium et la rapport du mélange gazeux (argon+azote).

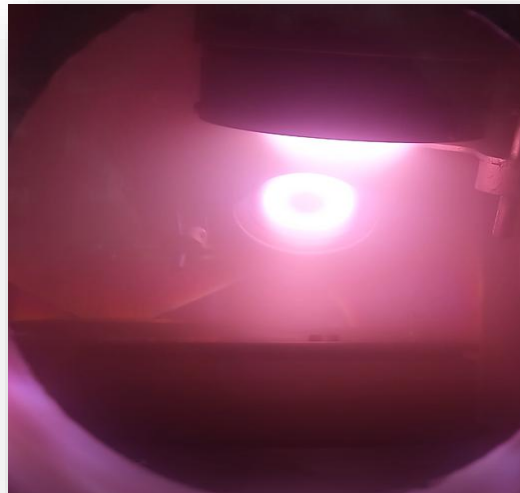


Figure II.7. Vue intérieure de l'enceinte de dépôt pendant la déposition de la couche TiAlN.

Le tableau II.4 résume les conditions expérimentales appliquées pour la fabrication de ces deux séries de films minces Ti/TiN/TiAlN. Le choix de ces paramètres s'appuie sur une analyse approfondie des publications existantes, ainsi que sur les conseils dispensés par les experts du centre de recherche Mint-SRC, à savoir les puissances maximales à appliquer (risque de fissuration des cibles), le temps de maintien et la pression de travail.

Un autre paramètre qui conditionne les propriétés des films minces élaborés par pulvérisation cathodique magnétron est la polarisation du substrat. Nous avons fixé la polarisation du substrat à -75V.

Tableau II.4. Paramètres expérimentaux d'élaboration des couches minces Ti/TiN/TiAlN.

Films minces		Puissance RF (W)	Puissance DC (W)	Temps (min)	Débit Ar (Sccm)	Débit N ₂ (Sccm)	Polarisation des substrats
Pour tous les revêtements	Ti	200	-	15	100	0	-75
	TiN	200	-	60	70	30	-75
A	TiAlN	200	100	120	90	10	-75
B	TiAlN	200	100	120	80	20	-75
C	TiAlN	200	100	120	70	30	-75
A'	TiAlN	200	150	120	90	10	-75
B'	TiAlN	200	150	120	80	20	-75
C'	TiAlN	200	150	120	70	30	-75

II.3 Techniques de caractérisation

En règle générale, les méthodes d'analyse des revêtements sont classées en fonction des caractéristiques particulières étudiées. Pour déterminer les différentes phases présentes dans les couches de revêtement et analyser leurs structures ainsi que leurs morphologies, plusieurs techniques ont été employées, notamment la DRX, la MEB (FESEM) et l'AFM. Les bases théoriques de ces techniques seront présentées dans cette section.

II.3.1 Caractérisations microstructurales et morphologiques

II.3.1.1 La diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X sont considérés comme un rayonnement électromagnétique à très haute énergie photonique (c'est-à-dire une longueur d'onde très courte de quelques angströms). Grâce à ces très courtes longueurs d'onde, qui sont comparables aux dimensions des atomes, les rayons X sont adaptés pour sonder l'arrangement structurel des atomes et des molécules dans un large éventail de matériaux.

Lorsque les rayons arrivent sur un matériau, certains photons sont élastiquement dispersés et déviés (diffractés) de leur direction initiale. Ces rayons X diffractés sont porteurs d'informations sur l'arrangement atomique dans le matériau. Les ondes diffractées provenant de différents atomes peuvent interférer, et la distribution spatiale de l'intensité qui en résulte est contrôlée par l'arrangement atomique. Ainsi, la technique de la DRX est considérée comme un outil puissant pour explorer la structure cristalline des matériaux.

L'espacement atomique d'un matériau cristallin peut également être extrait des données (DRX). En outre, la forme, l'intensité, la largeur du pic et la position du signal DRX peuvent être exploitées afin d'obtenir des données sur la taille des cristaux et les contraintes internes présentes dans l'échantillon. La DRX repose sur le principe de la diffraction de Bragg. La loi de Bragg est appliquée à la répartition des ondes diffractées:

$$2d \sin\theta = n \lambda \qquad \text{Équation (II.1)}$$

(d : distance interplanaire, λ : longueur d'onde du rayon X, θ l'angle de diffusion, et n un nombre entier représentant l'ordre du pic de diffraction).

L'interférence constructive des rayons diffractés se produit lorsque la condition de Bragg précédente (équation II.2) est valide. On peut alors estimer la distance interplanaire pour des plans cristallographiques spécifiques d .

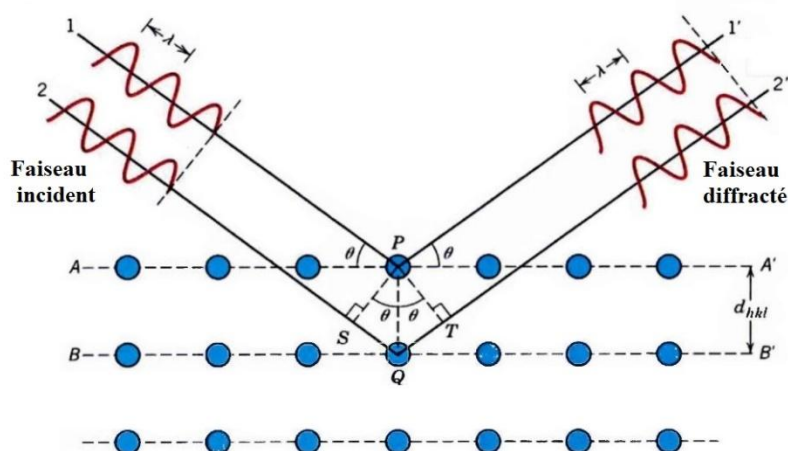


Figure II.8. Schéma de la diffraction des rayons X par des plans atomiques [66].

La construction de base d'un appareil de DRX (diffractomètre) consiste en une source de rayonnement (tube à rayons X) suivie d'un monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde des rayons X. On utilise un ensemble de fentes pour ajuster la forme et la taille du faisceau de rayons X afin d'éclairer l'échantillon avec un faisceau de rayons X segmenté. Un porte-échantillon est placé sur un cercle goniométrique pour contrôler la position centrale de l'échantillon par rapport à la position du rayon X incident et du détecteur. Ceci permet d'accéder à différentes configurations géométriques des mesures.

Dans cette étude, nous avons identifié les phases et l'orientation de croissance des films par DRX dans un système Panalytical Xpert3 Powder avec une source de radiation $\text{Cu K}\alpha 1$ ($\lambda = 0.15406$ nm) en géométrie Bragg-Brentano et avec des réglages de générateur de 40 mA et 40 kV. La largeur de la fente de réception a été réglée sur la fente $\frac{1}{4} \Omega$ à $0,5^\circ$. L'axe de balayage a été collecté dans la plage d'angle de 2θ degrés en partant de 20° jusqu'à 80° . L'analyse XRD a été obtenue par le logiciel High Score, qui a aidé à identifier la structure cristalline des matériaux inconnus en comparant les résultats des données obtenues à partir des films minces avec la base de données des structures cristallines inorganiques (ICSD).

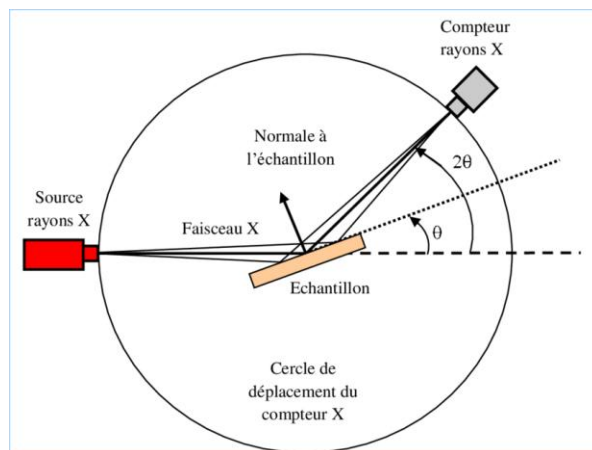


Figure II.9. Configuration Bragg-Brentano.

II.3.1.2 La microscopie électronique à balayage à émission de champs

On utilise fréquemment cette technique pour étudier la topographie et la morphologie des surfaces en générant des images à haute résolution. Le MEB fonctionne à des énergies d'électrons élevées (généralement de 5 à 100 keV) et c'est ce faisceau hautement focalisé qui balaie la surface d'un échantillon. Lorsque les électrons frappent les atomes à la surface de l'échantillon, ils émettent des signaux qui révèlent des informations variées. Depuis leur développement au début des années 1950, le MEB a développé de nouveaux domaines d'étude dans les communautés médicales et de sciences physiques. Le MEB a permis aux chercheurs d'examiner une variété beaucoup plus grande de spécimens, puisque ses grossissements peuvent aller jusqu'à plus de 300 000 fois.

En MEB, un faisceau d'électrons est dirigé vers une zone spécifique de la surface de l'échantillon, provoquant un transfert d'énergie à ce point précis. Quand le rayonnement touche l'échantillon, des électrons et des rayons X sont éjectés de celui-ci (voir figure II.10). Les électrons de l'échantillon lui-même sont délogés par les électrons incidents, également connus sous le nom d'électrons primaires. Les électrons qui sont délogés, connus sous le nom d'« électrons secondaires », sont attirés et recueillis par un détecteur, puis convertis en signal.

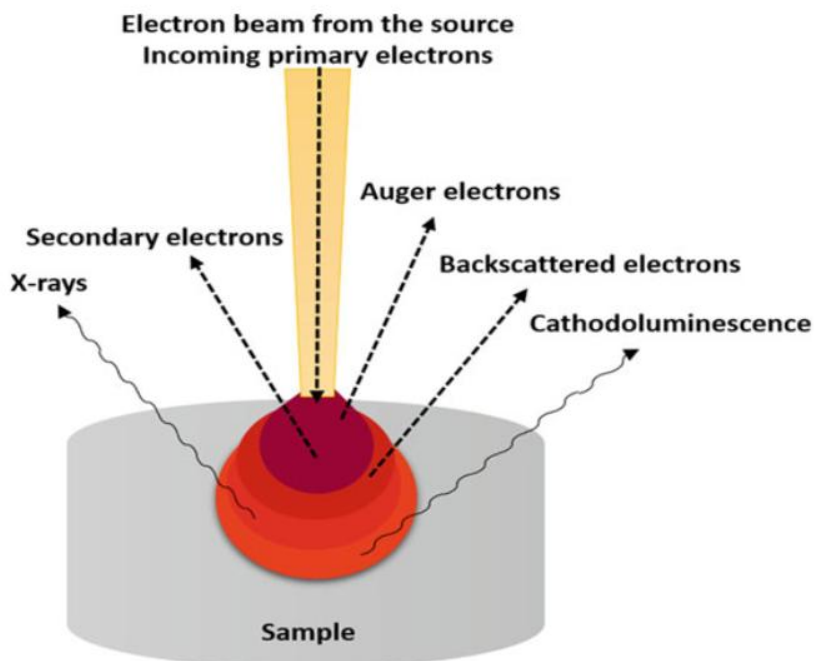


Figure II.10. Interactions à la surface de l'échantillon dues à l'injection du faisceau d'électrons [67].

Pour produire l'image MEB, le faisceau d'électrons est balayé à travers la zone inspectée, produisant un grand nombre de ces signaux. Ces signaux sont ensuite amplifiés, analysés et traduits en images de la topographie inspectée. Les principaux composants d'un MEB typique sont illustrés à la figure II.11.

En plus des électrons secondaires, le faisceau des électrons primaires produit également l'émission d'électrons rétrodiffusés (ou réfléchis) par la surface de l'échantillon. Ces électrons sont souvent utilisés en MEB analytique avec les spectres réalisés à partir des rayons X caractéristiques. En effet, l'intensité du signal donné par l'électron rétrodiffusé est fortement liée au numéro atomique de l'échantillon, et donc les images d'électrons rétrodiffusés peuvent fournir des informations sur la distribution des différents éléments dans l'échantillon.

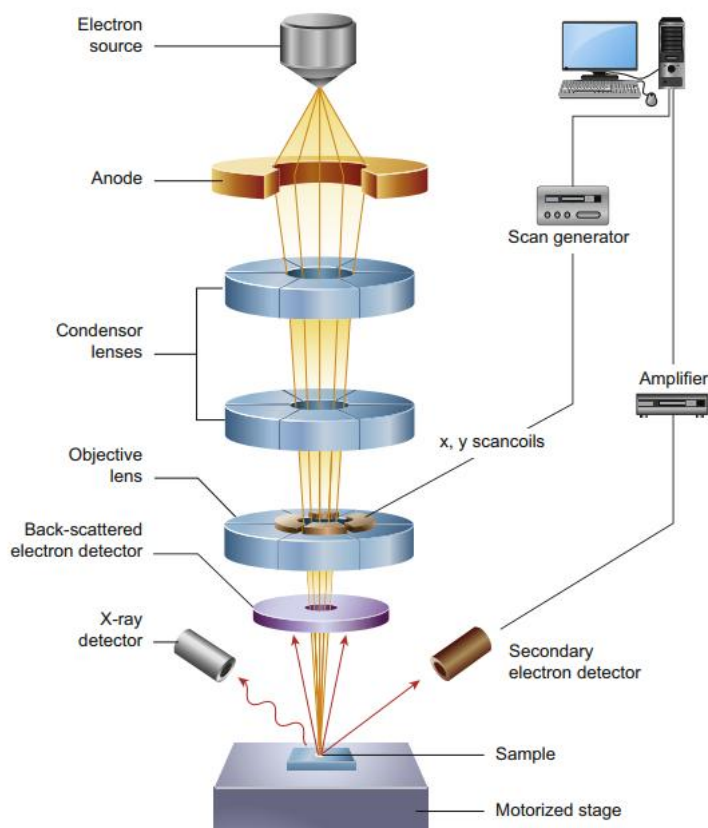


Figure II.11. Principaux composants d'un MEB [68].

Le MEB offre plusieurs avantages distincts par rapport aux microscopes conventionnels. Grâce à sa profondeur de champ accrue, le MEB permet de mettre au point plusieurs spécimens simultanément. Il a également une résolution beaucoup plus élevée, ainsi, des spécimens très proches les uns des autres peuvent être agrandis à des niveaux beaucoup plus élevés. En outre, le MEB permet un meilleur contrôle du degré d'agrandissement puisque des électro-aimants plutôt que des lentilles sont utilisés. Grâce à ces avantages, le microscope électronique à balayage devient l'un des instruments de recherche les plus utiles aujourd'hui.

Nous avons utilisé la MEB (FESEM) du modèle JEOL JSM-7600F pour étudier la structure de surface et la taille des particules des multicouches dans le cadre de cette étude. Chaque échantillon a été soumis à une analyse sous vide poussé ($\sim 10^{-6}$ Pa) avec une tension d'accélération variant de 15 kV. Les grossissements de la zone de balayage ont été ajustés à 50 000 et 100 000.

Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

C'est une technique d'analyse chimique utilisée conjointement avec le MEB à effet de champs pour caractériser la composition élémentaire qui existe à l'intérieur des matériaux. Pour ce faire, En utilisant la technique EDS, il est possible de détecter les rayons X émis par l'échantillon lorsqu'il est exposé à un faisceau d'électrons. Le logiciel INCA a été utilisé pour analyser les données obtenues à partir de l'instrument EDS pour ce projet. Le logiciel INCA fournit des données sur le pourcentage atomique (at %) ou le pourcentage pondéral (wt %), exprimées en termes de composition. Les tensions d'accélération peuvent aller de 1 kV à 15 kV en fonction de l'élément spécifique à mesurer.

II.3.1.3 La Microscopie à Force Atomique (AFM)

Il s'agit d'un outil qui permet d'examiner et de définir la surface des échantillons, en particulier pour imager la topographie de surface à des échelles micro et nanométriques. Le premier AFM a été développé par Binnig, Quate et Gerber en 1986 [69], pour surmonter une limitation du microscope à effet tunnel (STM) inventé par Binnig et Rohrer en 1981 [70]. Le STM ne permet de visualiser que les matériaux qui conduisent un courant par effet tunnel, tandis que l'AFM a ouvert la porte à l'imagerie d'autres matériaux, tels que les polymères et les échantillons biologiques.

Comme le montre la figure II.12, l'AFM se compose d'une pointe aiguë (sonde) située à l'extrémité libre d'un cantilever de 100 à 200 μm de longueur. Cette pointe a généralement une longueur de quelques microns et un diamètre inférieur à 10 nm. La déviation du cantilever est mesurée à l'aide d'un spot laser réfléchi par la surface supérieure du cantilever dans un réseau de photodiodes, donnant la force de contact totale entre la pointe et l'échantillon.

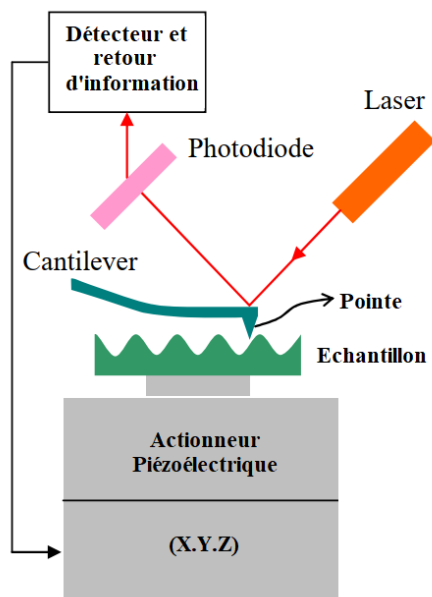


Figure II.12. Illustration du fonctionnement d'un AFM [71].

Lorsque la pointe est balayée à une même hauteur, elle peut heurter la surface de l'échantillon et l'endommager. Dans la plupart des cas, la distance entre la pointe et l'échantillon est ajustée pour assurer une force constante entre les deux. En général, l'échantillon est placé sur un tube piézoélectrique, permettant de le déplacer dans la direction verticale (z) afin de garantir une force constante, et les directions x et y (horizontale) pour balayer l'échantillon. La carte résultante de z en fonction de (x, y) représente la topographie de la surface de l'échantillon.

L'AFM peut être utilisé dans différents modes [72], en fonction de l'application, tels que mode contact, mode sans contact.

Dans notre étude, la topographie de la surface des échantillons a été examinée par un AFM de type (Hitachi, XE-Series SPM Controller). Cet instrument peut générer des images 3D et 2D. La rugosité a été mesurée par le même équipement. Les dimensions de la surface balayée sont $1 \times 1 \mu\text{m}$.

II.3.2 Caractérisation des propriétés d'usage

II.3.2.1 Test de mouillabilité

Méthode de la goutte posée

L'évaluation de la mouillabilité d'un matériau repose sur une méthode qui implique le dépôt d'une goutte de liquide sur une surface solide. Ce processus entraîne la formation d'un angle de contact θ (également appelé angle de Young ou angle de contact statique) à l'interface qui se situe entre le solide, le liquide et l'air ambiant. Cet angle de contact est un indicateur clé, car il reflète l'interaction entre le liquide et la surface solide, fournissant ainsi des informations cruciales sur la capacité du liquide à mouiller le matériau. Cette méthode est essentielle pour comprendre les propriétés de surface et les comportements des matériaux dans diverses applications.

Le système VCA Optima, illustré à la figure II.13, est conçu pour mesurer l'angle de contact statique. Cet appareil permet d'évaluer l'angle de contact avec l'eau sur des surfaces allant jusqu'à 15 cm de diamètre, offrant un outil précieux pour évaluer la qualité des traitements de surface.

La technique utilisée est appelée « technique de la goutte posée » et se compose des étapes suivantes. Tout d'abord, une petite gouttelette (2 μL) est déposée par une seringue pointée verticalement vers le bas sur la surface de l'échantillon. Ensuite, l'image de la gouttelette est capturée (figure II.13.a). L'image capturée est ensuite analysée par le logiciel AutoFast de VCA Optima pour déterminer le contour de la goutte et sa ligne de base (la ligne de contact entre la goutte et la surface de l'échantillon). L'angle de contact statique est ainsi déterminé.

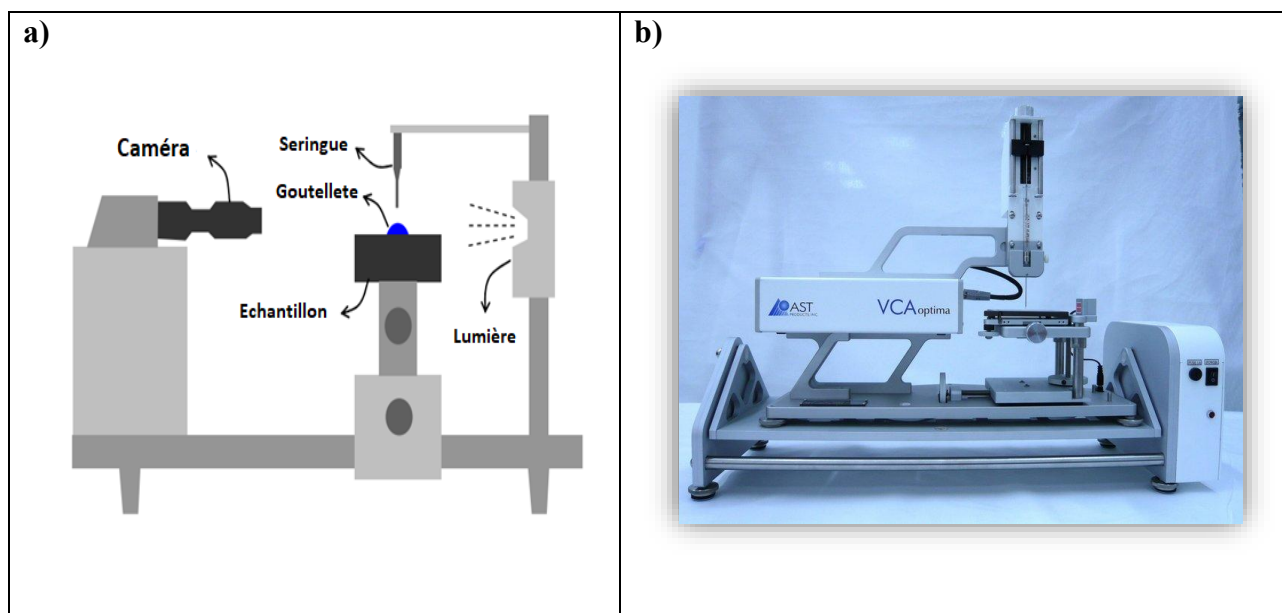


Figure II.13. Essai de la goutte posée; a) schéma illustratif, b) appareil de mesure VCA Optima.

II.3.2.2 Test de corrosion par les méthodes électrochimiques

Afin d'examiner le phénomène de corrosion, deux techniques électrochimiques conventionnelles ont été appliquées.

Méthodes stationnaires (courbes de polarisation potentiodynamique)

La courbe de polarisation potentiodynamique, un outil fondamental en électrochimie, est obtenue en appliquant différents potentiels entre une électrode de travail et une électrode de référence, cette dernière servant de point de comparaison stable. Cette configuration permet de mesurer précisément le potentiel en utilisant un potentiostat. Très utilisée dans l'étude de la corrosion, cette technique permet de mesurer avec précision des paramètres cinétiques, tels que la vitesse de corrosion instantanée, le potentiel de corrosion, la résistance de polarisation, les courants limites de diffusion, ainsi que les pentes de Tafel, tout en offrant l'avantage d'une exécution rapide et efficace.

Méthodes transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimique)

L'SIE est une méthode non stationnaire puissante utilisée pour étudier le comportement dynamique des systèmes électrochimiques. Contrairement aux méthodes stationnaires traditionnelles, la spectroscopie d'impédance électrochimique implique l'application d'un courant alternatif de faible amplitude ou d'un signal de tension au système sur une plage de fréquences. La réponse d'impédance qui en résulte est ensuite analysée pour extraire des informations sur les processus électrochimiques qui se produisent à l'interface.

Dans l'EIS, le système est sondé à différentes fréquences, ce qui permet aux chercheurs d'étudier les changements d'impédance, de capacité et de résistance en fonction du temps. Cette méthode s'avère particulièrement efficace pour analyser des phénomènes évoluant à des vitesses variables, tels que la corrosion, les réactions d'électrodes et la diffusion d'ions.

Conditions expérimentales

Pour toutes les expériences électrochimiques menées, une cellule à trois électrodes classiques a été employée. La cellule électrochimique employée dans cette étude est constituée d'un récipient en verre PYREX d'une capacité de 75 ml. Elle contient une solution électrolytique composée de 3,5 % de NaCl, utilisée pour simuler un environnement corrosif. Trois électrodes sont immergées dans cette solution : une électrode de travail, une électrode auxiliaire, et une électrode de référence, comme illustré à la figure II.14.

La conception de la cellule comprend une double paroi pour assurer une meilleure isolation thermique. Le couvercle en verre comporte quatre ouvertures, permettant l'insertion des électrodes :

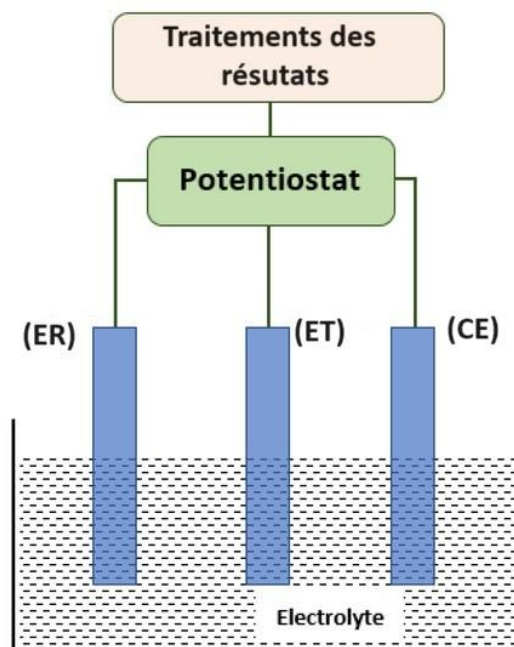


Figure II.14. Représentation schématique de l'installation pour les études électrochimiques à trois électrodes[73].

Dans ce travail, un Potentiostat/Galvanostat/ZRA de la marque GAMRY 42075 (600+) commandé par ordinateur a été employé pour les mesures électrochimiques. Les résultats sont ensuite analysés à l'aide d'un logiciel GAMRY FRAMEWORK.

II.3.2.3 Mesure de la dureté

La nanoindentation est particulièrement intéressante, car elle peut mesurer les propriétés mécaniques de matériaux de faible volume et de couches minces.

L'essai de traction ou de compression traditionnel utilisé pour déterminer le module d'élasticité ou de dureté est complètement différent de cette technique. La relation **contrainte/déformation** dans la nanoindentation est assez complexe, car, pour la plupart des cas d'indentation, la zone de contact **pénétrateur/matériau** sous charge n'est pas constante.

De nombreux types d'indentation ont été standardisés selon la forme de la pointe de l'indenteur. En règle générale, les indenteurs en diamant de forme pyramidale sont les plus courants

(pointe Berkovitch). Toutefois, il est également possible d'employer des indenteurs sphériques ou cylindriques avec une base plane.

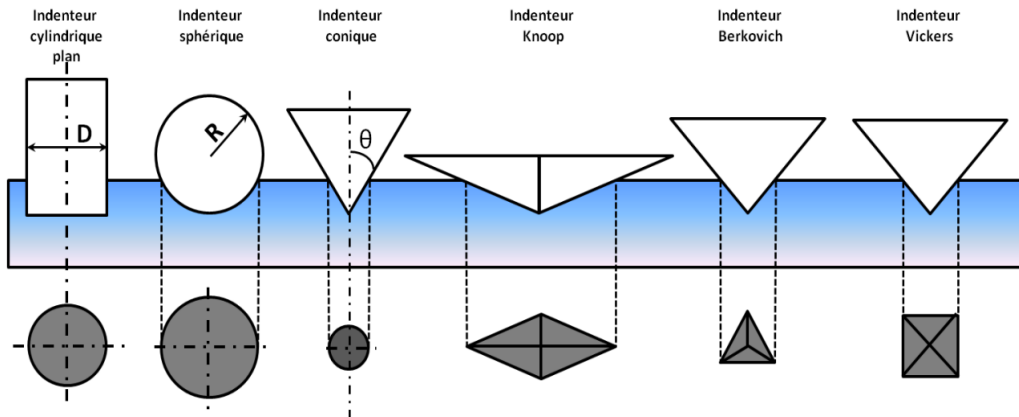


Figure II.15. Différents types de pointes d'indenteur [74].

Principe de nanoindentation

La nanoindentation repose sur l'application d'une force normale F à un indenteur, qui pénètre dans la surface de l'échantillon. Grâce aux avancées technologiques, cette méthode permet de mesurer en continu la profondeur d'indentation en rapport avec la charge exercée.

Le cycle de charge et de décharge appliqué à l'échantillon est représenté à la figure III.16. Pendant l'application de la charge d'indentation, l'indenteur suit progressivement l'évolution de l'enfoncement de la pointe, permettant ainsi d'analyser le comportement élastique et plastique du matériau.

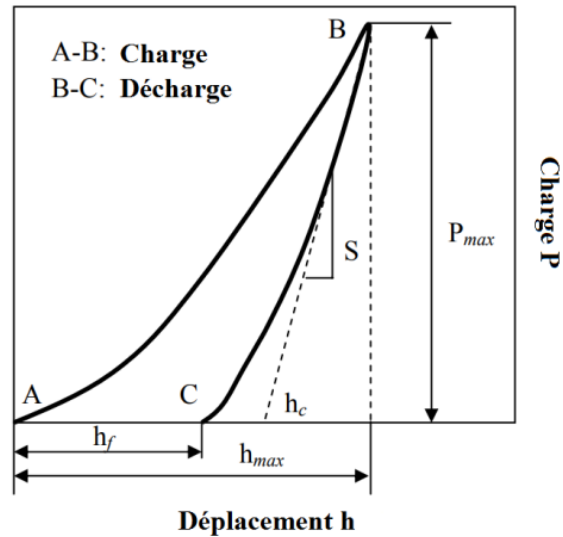


Figure II.16. Courbe charge/décharge d'indentation [75].

Les mesures de dureté des revêtements déposés ont été déterminées à l'aide d'un appareil de nano-indentation CSM, selon la méthode Oliver-Pharr [75]. Un pénétrateur de type Berkovich a été utilisé pour effectuer les mesures en appliquant une charge de 3 mN. On a calculé la force appliquée de façon à ce que la profondeur maximale de l'indentation reste inférieure à 10 % de l'épaisseur des revêtements, afin d'éviter que le substrat ne perturbe les mesures de dureté. La charge a ensuite été progressivement retirée jusqu'à ce qu'une relaxation partielle ou complète du matériau se produise.

II.4 Conclusion du deuxième chapitre

Dans le second chapitre de cette thèse, nous avons présenté la technique de pulvérisation cathodique par magnétron RF/DC utilisée pour élaborer les films minces Ti/TiN/TiAlN. Cette méthode de dépôt est reconnue pour produire des films aux propriétés mécaniques et microstructurales optimisées.

L'étude des films a impliqué plusieurs méthodes de caractérisation, permettant d'obtenir des informations détaillées sur leur structure et leurs propriétés. La diffraction des rayons X (DRX) a servi à analyser la structure cristalline des films, tandis que la microscopie électronique à balayage (MEB) a permis d'étudier la surface et la morphologie avec une précision élevée. En complément, la microscopie à force atomique (AFM) a été utilisée pour explorer les propriétés topographiques des films à l'échelle nanométrique. Sur le plan fonctionnel, des tests de mouillabilité ont permis d'évaluer l'interaction entre les films et les liquides, et des tests électrochimiques ont étudié leur comportement en milieu corrosif. Enfin, les propriétés mécaniques des films ont été évaluées à l'aide de tests de dureté par nanoindentation.

Chapitre III

Resultats et Discussion

Chapitre III: Résultats & Discussion

III.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude de la fabrication des multicouches Ti/TiN/TiAlN par pulvérisation cathodique magnétron RF/DC. L'objectif principal est d'analyser en détail les propriétés microstructurales et morphologiques des films, ainsi que leurs performances fonctionnelles, y compris la mouillabilité, le comportement électrochimique et les propriétés mécaniques. Pour ce faire, nous modifions le rapport des flux gazeux $N_2/(N_2+Ar)$ et ajustons la puissance de pulvérisation de la cible d'aluminium. Parallèlement, nous veillons à maintenir constantes toutes les autres conditions de dépôt, telles que la pression de travail, la température, la vitesse de rotation des substrats, ainsi que la puissance de pulvérisation de la cible de titane, afin de garantir la reproductibilité des résultats et d'isoler l'effet des paramètres choisis sur les performances des multicouches Ti/TiN/TiAlN.

III.2. Etude microstructurale et morphologique des revêtements Ti/TiN/TiAlN

III.2.1 Analyses microstructurales par DRX

Nous avons effectué une analyse des spectres des rayons X sur des substrats en silicium pour examiner l'impact du rapport de flux des gaz $N_2/(N_2+Ar)$ et de la puissance de pulvérisation de la cible d'aluminium sur la structure cristalline, l'orientation des plans cristallographiques et la taille des cristallites des multicouches déposées par pulvérisation cathodique magnétron RF/DC.

III.2.1.1 Analyse des phases formées

Les spectres diffractométriques des multicouches A, B et C sont présentés dans la figure III.1, avec des ratios $N_2/(N_2+Ar)$ de 10 %, 20 % et 30 % respectivement, et une puissance de pulvérisation de 100 W appliquée sur la cible d'aluminium.

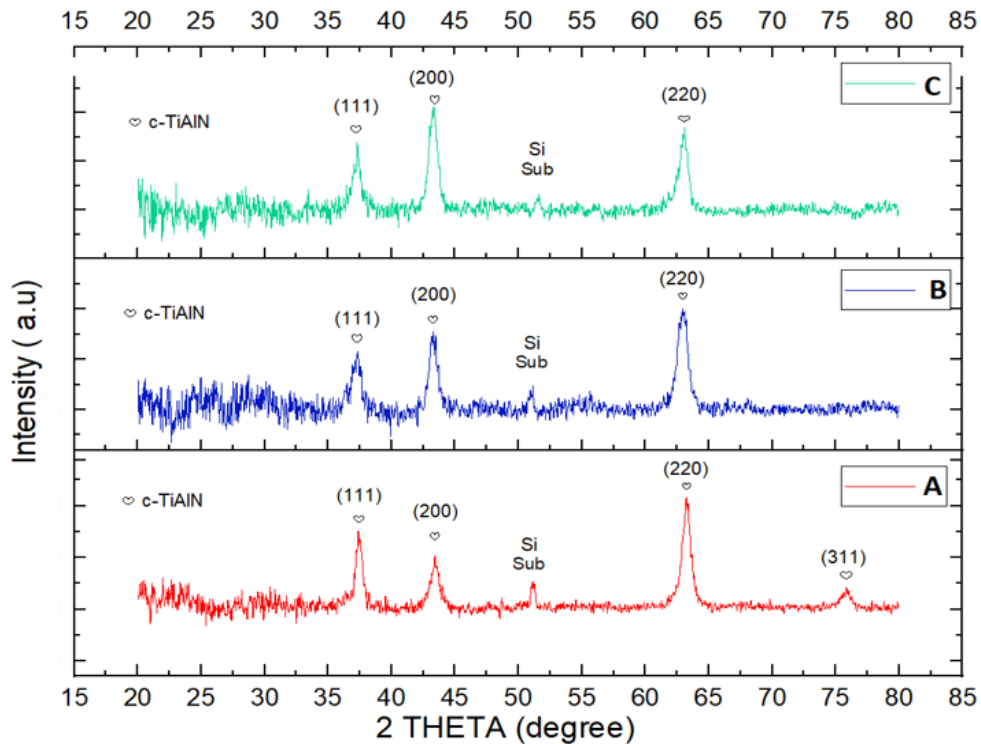


Figure III.1. Spectres de diffraction des rayons X des couches minces A, B et C.

Les spectres de diffraction des multicouches A, B et C présentés dans la figure III.1 révèlent une structure cubique à face centrée dans les couches supérieures de TiAlN, orientée suivant les plans (111), (200) et (220). Un pic supplémentaire correspondant au plan de diffraction (311) est apparu aussi pour le revêtement A. Ait-Djafer et al. [76] ont remarqué l'apparition du pic (311) lors de l'élaboration d'une couche mince TiAlN à faible rapport des gazes N₂/Ar. Les pics observés sont attribuables à leur prédominance et à leur stabilité énergétique au sein de la structure cristalline cubique à faces centrées (cfc) de TiAlN. Cette observation est cohérente avec l'occurrence commune de ces motifs XRD dans les films minces de TiAlN [77].

Le revêtement A a montré une croissance préférentielle le long de la direction (220) lorsqu'il est déposé à un débit de N₂ de 10 Scm et à un débit d'Ar de 90 Scm. Cependant, l'augmentation du rapport de flux N₂/(N₂+Ar) a diminué l'intensité du pic du plan (220) et a augmenté l'intensité du pic de la direction de croissance (200). Ces résultats concordent avec ceux de Kwon et al [78], qui ont noté une compétition similaire entre les plans diffractés (220) et (200) avec une augmentation du rapport de flux N₂/(N₂+Ar).

Tableau III.1. Les positions des Pics 2θ et la taille des cristallites des films minces Ti/TiN/TiAlN

Revêtement	Position des Pics 2θ(°)							Taille des Cristallites D (nm)
	c-TiAlN (111)	c-TiAlN (200)	c-TiAlN (220)	c-TiAlN (311)	w-AlN (100)	w-AlN (200)	w-AlN (112)	
A	37,43	43,43	63,23	75,82	-	-	-	9.68
B	37,14	43,28	62,93	-	-	-	-	8.72
C	37,20	43,27	62,98	-	-	-	-	8.84
A'	36,89	43,15	-	-	32,31	57,65	70,177	8.03
B'	37,02	43,11	-	-	32,42	-	-	9.62
C'	36,49	43,24	62,54	-	32,36	-	-	6.9

Les résultats présentés dans la figure III.2 révèlent la coexistence des phases fcc-TiAlN et w-AlN dans les films minces. Dans le revêtement A', un plan de croissance privilégié le long de l'axe a (100) de la phase w-AlN a été observé, ainsi que des plans cristallographiques (200) et (112) de la phase w-AlN, et des plans de croissance (111) et (200) de fcc-TiAlN. Ces observations ont été liées à l'augmentation de la puissance DC de la cible d'aluminium, conduisant à une augmentation de la teneur en Al dans le film. Une étude précédente menée par Man et al.[79] a noté qu'au fur et à mesure que la teneur en Al augmentait, le pic TiN disparaissait, et la dominance du pic de phase AlN devenait évidente. Pour les revêtements B' et C', une augmentation du rapport de débit $N_2/(N_2+Ar)$ a entraîné une réduction significative de l'intensité du pic w-AlN le long du plan cristallographique (100). Le pic de diffraction correspondant à w-AlN (112) a disparu, et un nouveau pic faible correspondant au fcc-TiAlN (220) est apparu.

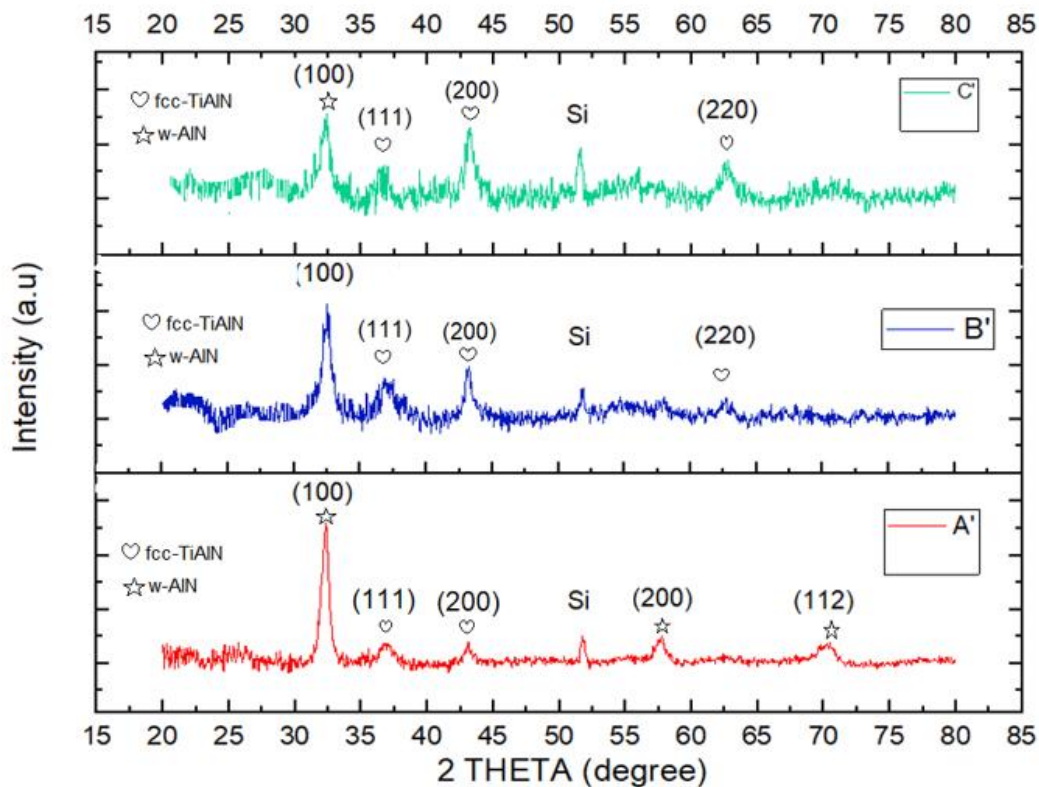


Figure III.2. Spectres de diffraction des rayons X des couches minces A', B' et C'.

III.2.1.2 Analyse de la taille des cristallites

Nous avons estimé la taille des cristallites des revêtements Ti/TiN/TiAlN en utilisant l'équation de Scherrer [80]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Pour les revêtements A, B et C, les tailles des cristallites (D) calculées se situent toujours en dessous de 10 nm (tableau III.1).

En augmentant la puissance de pulvérisation de la cible d'aluminium à 150 W pour les revêtements A', B' et C', la concentration d'aluminium dans la couche supérieure de TiAlN augmente, tandis que la taille des cristallites diminue. Cette réduction s'explique par le remplacement des atomes de titane, plus grands, par des atomes d'aluminium, plus petits [81]. Ces derniers occupent les sites de la maille cristalline du titane ou comblent les vides interstitiels, ce qui génère des tensions internes dans la structure en raison des différences de taille et de propriétés chimiques entre le titane et l'aluminium. Ces tensions internes, assimilées à une pression accrue dans la maille cristalline, peuvent entraîner une réorganisation ou une migration des joints de grains. Ces modifications influencent la microstructure du matériau, provoquant un raffinement des grains ou des variations de leur taille.

La figure III.3 montre l'évolution de la taille des cristallites en fonction du rapport $N_2/(N_2 + Ar)$. On remarque clairement qu'une augmentation de ce rapport conduit à une diminution de la taille des cristallites, ce qui pourrait indiquer une amélioration de la dureté du revêtement [82].

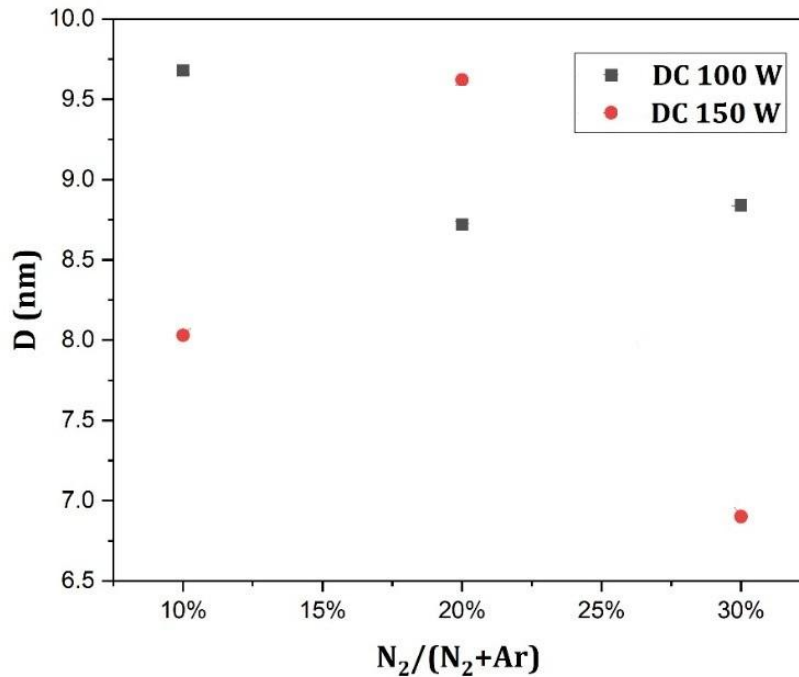


Figure III.3. Taille des cristallites des multicouches Ti/TiN/TiAlN.

III.2.2 Composition et la morphologie

III.2.2.1 Composition

La composition chimique des multicouches a été analysée à l'aide de la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), dans trois (03) positions différentes du revêtement afin de déterminer sa composition chimique. Les mesures ont révélé une différence minimale, suggérant une homogénéité dans la concentration des éléments titane, aluminium et azote au sein de nos revêtements.

Les pourcentages atomiques correspondants sont répertoriés dans le tableau III.2. Nous nous intéressons à la couche extérieure TiAlN, deux puissances de pulvérisation de la cible d'aluminium ont été utilisées (100 W et 150 W) et en variant le rapport de flux $N_2/(N_2+Ar)$ pour chaque puissance de pulvérisation (10 %, 20 % et 30 %).

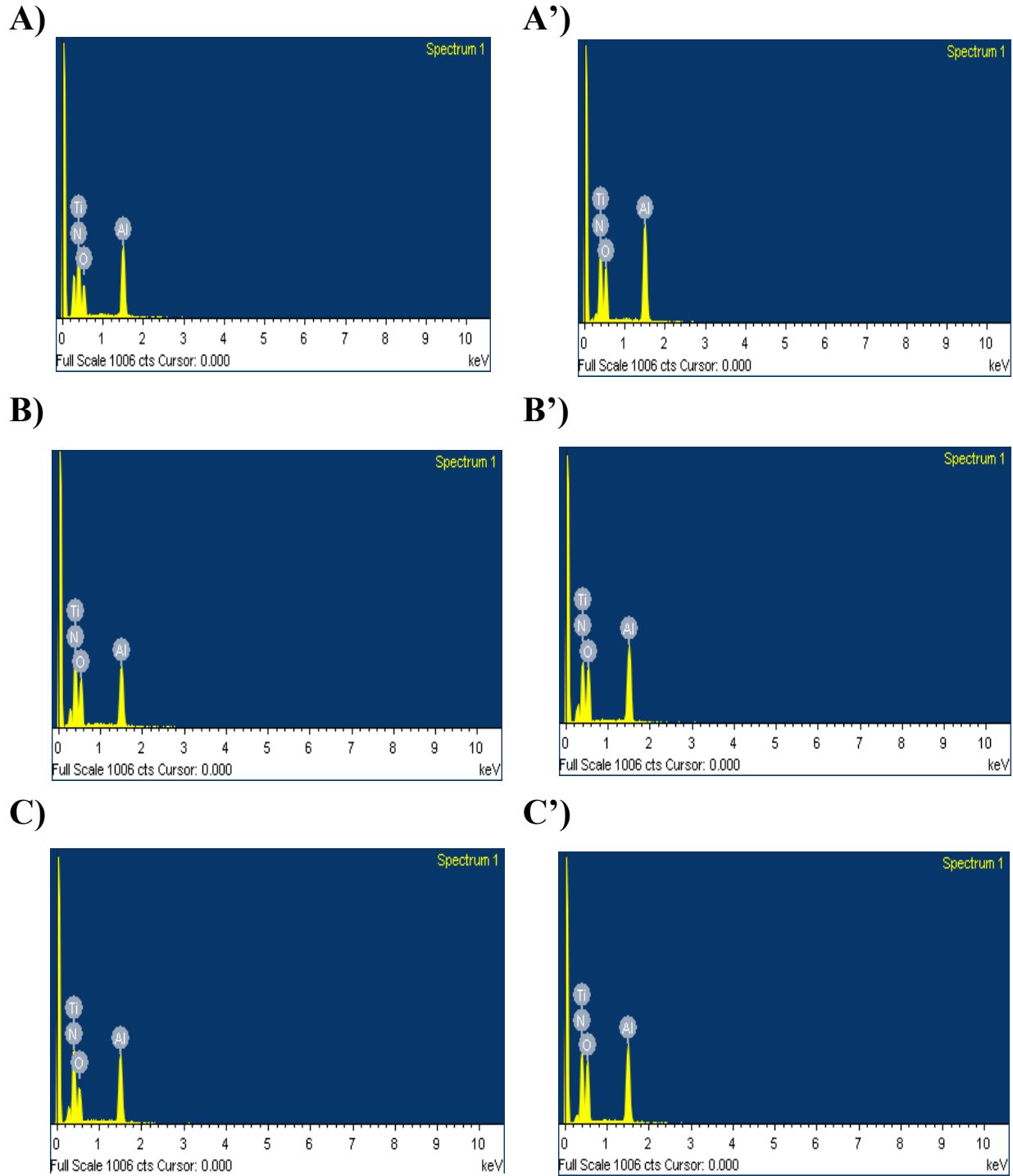


Figure III.4. Analyse par EDS des surfaces des revêtements multicouches Ti/TiN/TiAlN.

Figure III.4 montre des spectres EDS des couches minces élaborées en mettant une évidence sur la présence des éléments chimiques Ti, Al, N constituant la couche extérieure TiAlN. Parallèlement, l'oxygène présenté dans les spectres EDS montre l'existence des impuretés dans la couches TiAlN. La présence de l'oxygène dans nos couches est considérée comme impuretés. Aucune trace de pics de diffraction associés aux phases d'oxyde n'a été observée dans les analyses de diffraction des rayons X. Par conséquent, la surface du film doit être constituée d'un mélange d'une petite quantité de phase nitrure amorphe et d'une plus grande quantité de phase oxyde amorphe. La composition chimique des multicouches A, B et C est directement impactée par le rapport de flux $N_2/(N_2+Ar)$, et une augmentation de ce rapport a un effet significatif sur le taux de pulvérisation. Nous remarquons une réduction de la concentration de titane et d'aluminium en augmentant le ratio $N_2/(N_2+Ar)$. Cette diminution est attribuable à la réduction du flux d'argon. En effet, les ions Ar^+ jouent un rôle crucial dans le bombardement atomique des cibles de titane et d'aluminium. En conséquence, une diminution du flux d'argon conduit à une réduction des ions responsables de la pulvérisation, ce qui impacte la composition finale des couches déposées. Par ailleurs, une augmentation de la teneur en azote dans la composition des films a été observée. L'élévation du flux d'azote favorise sa réactivité avec les atomes de titane et d'aluminium pulvérisés.

Lorsque la puissance de pulvérisation de la cible d'aluminium est augmentée à 150 W pour les revêtements A', B' et C', une augmentation notable de la concentration d'aluminium dans le film est constatée. Cette élévation de la puissance favorise l'ionisation de l'argon près de la cible d'aluminium, ce qui conduit à une teneur plus élevée en aluminium dans les films minces.

Tableau III.2. Analyse chimique par EDS des couches minces Ti/TiN/TiAlN

Revêtement	Composition chimique (%at)			
	Ti	Al	N	O
A	59,61	11,40	21,03	7,95
B	53,47	10,48	24,28	11,78
C	54,53	11,46	28,07	5,94
A'	43,12	15,95	29,44	11,50
B'	53,16	12,42	24,05	10,37
C'	47,91	11,74	29,84	10,51

III.2.2.2 Morphologie

On examine les diverses morphologies de surface et de coupe transversale des films minces Ti/TiN/TiAlN déposés en utilisant différents rapports $N_2/(N_2+Ar)$ et des puissances DC de pulvérisation de 100 W et 150 W sur la cible d'aluminium.

a. Morphologie superficielle

Les figures III.5 et III.6 montrent les morphologies de surface des revêtements. Les revêtements déposés à une puissance DC cible en aluminium de 100 W ont été étiquetés A, B et C, le revêtement A ayant été déposé à un faible rapport $N_2/(N_2+Ar)= 10 \%$, le revêtement B ayant été déposé à un rapport $N_2/(N_2+Ar)= 20 \%$ et le revêtement C ayant été déposé à un rapport $N_2/(N_2+Ar)= 30 \%$.

Le revêtement A présentait une structure pyramidale séparée par des vides ou des pores, tandis que les revêtements B et C présentaient une structure dense et lisse en forme de chou-fleur. Le changement dans les morphologies de surface des revêtements indique l'importance du rapport $N_2/(N_2+Ar)$ dans le processus de dépôt pour produire la morphologie souhaitée. D'après la littérature, il a été démontré que l'obtention de surfaces plus lisses et plus denses diminue le coefficient de frottement et améliore la résistance à l'usure [83]. En outre, le changement de morphologie de la surface peut être attribué à la croissance préférentielle des revêtements A le long des directions (220) et (111), et des revêtements B et C selon l'orientation cristallographique (200) [78], [84], qui fournissent des explications plus détaillées sur les directions cristallographiques impliquées dans la croissance des revêtements.

À une puissance de décharge de 150 W, le revêtement A' présentait une structure en chou-fleur, tandis que l'augmentation du ratio $N_2/(N_2+Ar)$ modifiait la morphologie des revêtements B' et C' en une structure compacte en forme de feuille. La présence de la phase AlN à un rapport $N_2/(N_2+Ar)$ élevé peut être responsable de ce changement de morphologie. Les diagrammes XRD des revêtements ont confirmé la présence des phases AlN.

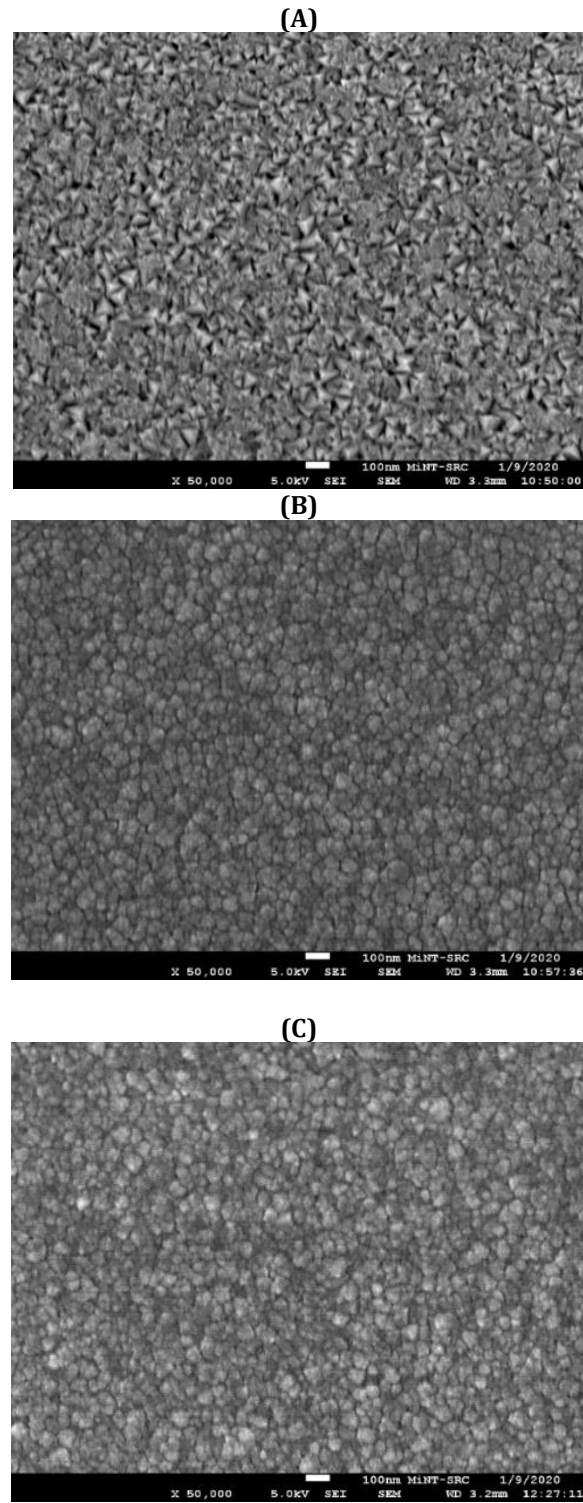
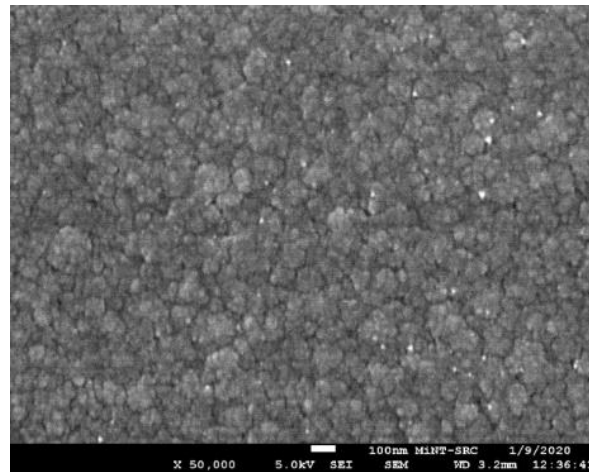
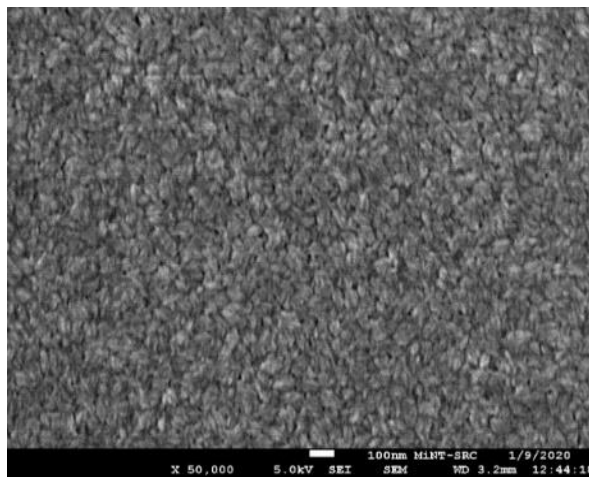


Figure III.5. Morphologies des surfaces des revêtements A,B et C.

(A')



(B')



(C')

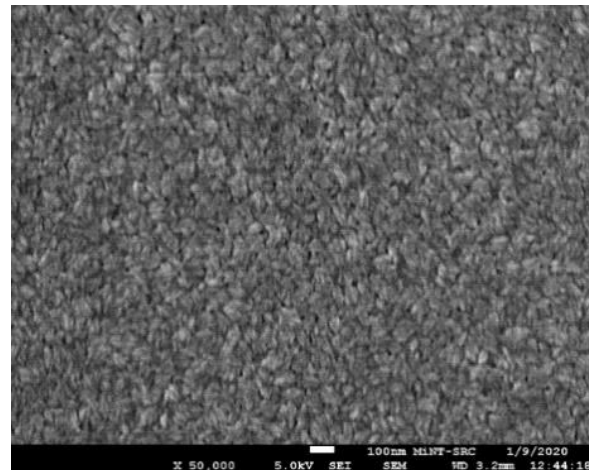


Figure III.6. Morphologies des surfaces des revêtements A', B' et C'.

Nous avons estimé la répartition de la taille des particules en utilisant le logiciel ImageJ. Les tailles moyennes des particules des couches minces fabriquées sur des substrats en silicium sont présentées dans le tableau III.3

Les résultats montrent que la taille des particules diminue lorsque le rapport de flux $N_2/(N_2+Ar)$ augmente, quel que soit le niveau de puissance de pulvérisation (100 W ou 150 W), comme l'illustre la figure III.7.

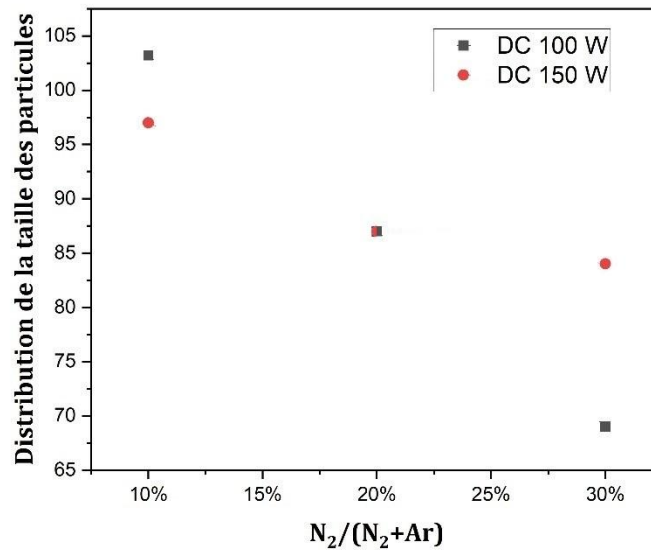


Figure III.7. Distribution de la taille des particules des revêtements Ti/TiN/TiAlN.

b. Analyse de l'épaisseur des revêtements

Les images MEB-FEG (figure III.8 et III.9) ont été utilisées pour étudier la morphologie transversale des revêtements. Les résultats ont montré une structure colonnaire pour tous les revêtements c'est la structure typique des revêtements TiN et TiAlN [85].

Le tableau III.3 répertorie les épaisseurs des multicouches Ti/TiN/TiAlN. L'épaisseur totale des revêtements a diminué après l'augmentation du rapport $N_2/(N_2+Ar)$ de 770 nm pour le revêtement A à 647 nm et 347 nm pour les revêtements B et C, respectivement. La réduction de l'épaisseur peut être attribuée à la diminution de la quantité d'atomes de pulvérisation Ar^+ disponibles pour interagir avec les cibles de titane et d'aluminium, car la densité d'ions Ar^+ diminue avec l'augmentation du rapport $N_2/(N_2+Ar)$. De l'autre côté, l'augmentation de flux d'azote diminue le libre parcours moyen de la mobilité des ions, ce qui influence la vitesse de déposition.

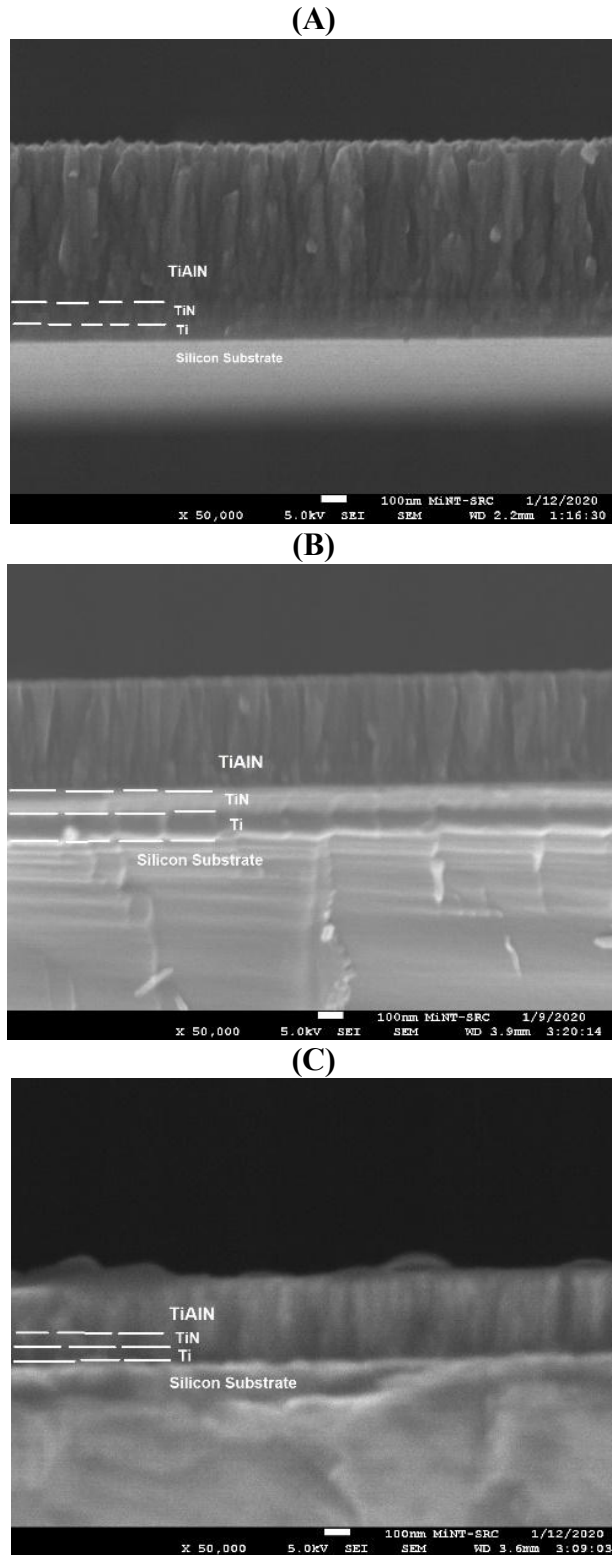


Figure III.8. Morphologies des coupes transversales des revêtements A,B et C.

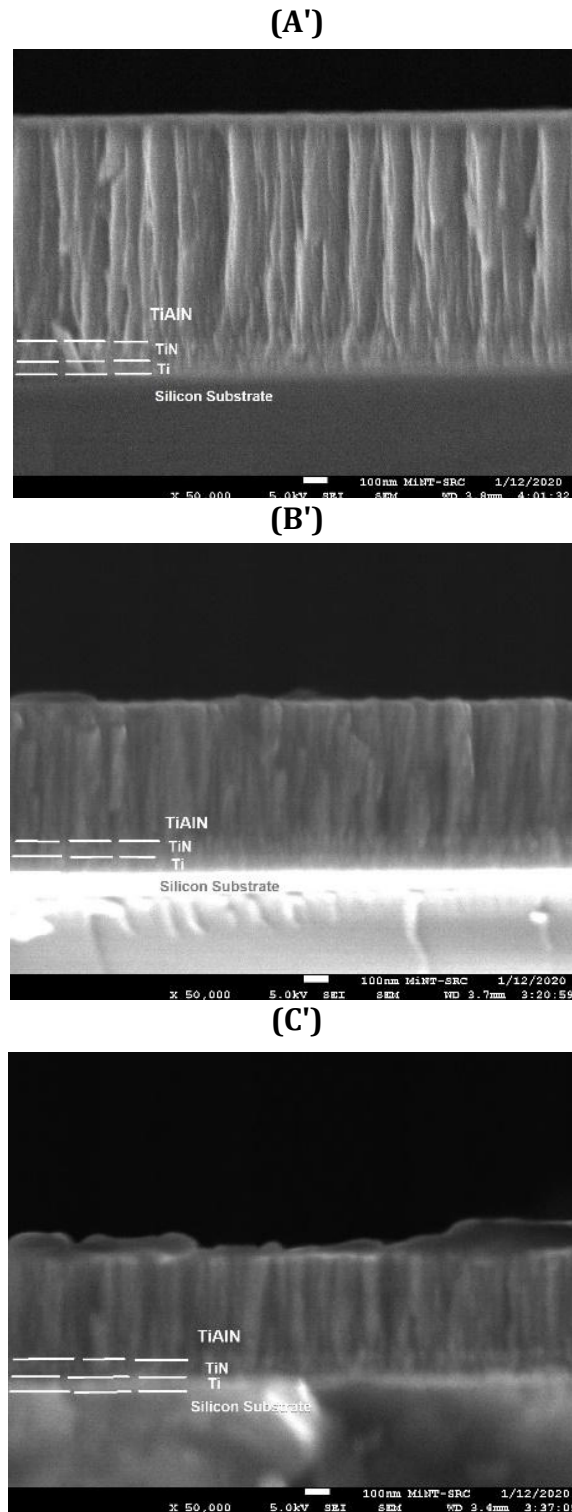


Figure III.9. Morphologies des coupes transversales des revêtements A', B' et C'.

Selon le tableau III.3, on observe une augmentation de l'épaisseur totale des revêtements déposés à une puissance de pulvérisation de 150 W (A', B' et C') par rapport à celles déposées à une puissance de pulvérisation de 100 W (A, B et C). Cela suggère qu'une densité de puissance plus élevée de la cible d'aluminium entraîne une vitesse de dépôt plus élevée.

Tableau III.3. Epaisseur des couches minces et tailles des particules.

Revêtement	Epaisseur (nm)	Taille des particules (nm)
A	770	103.2
B	647	87
C	347	69
A'	1102	97
B'	705	87
C'	495	84

La vitesse de déposition des revêtements Ti/TiN/TiAlN est influencée par le ratio $N_2/(Ar+N_2)$ et la puissance de pulvérisation, comme illustré dans la Figure III.10. On peut estimer la vitesse de déposition en mesurant les épaisseurs en se basant sur les images MEB de la coupe transversale.

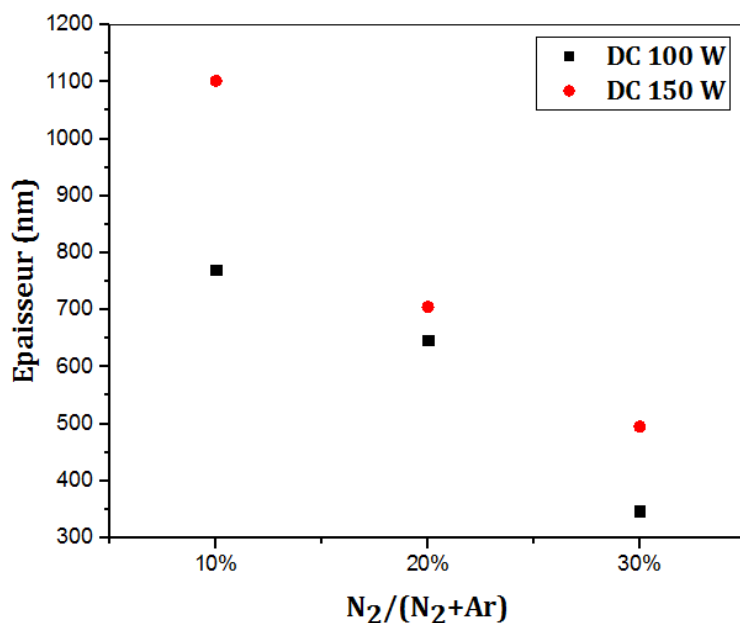


Figure III.10. Variation de l'épaisseur des revêtements Ti/TiN/TiAlN en fonction du ratio $N_2/(N_2+Ar)$.

III.2.3 Topographie des revêtements Ti/TiN/TiAlN

L'AFM a été employée pour examiner l'effet du ratio $N_2 / (N_2 + Ar)$ sur la rugosité des films minces déposés. Les figures III.11, III.12 et III.13 illustrent les topographies en 2D, 3D et les profils de rugosité des surfaces des films minces A, B et C respectivement. La surface des films minces se compose essentiellement de nanoparticules sous forme de dômes, avec des pores. L'augmentation du ratio $N_2 / (N_2 + Ar)$ a accru la densité des revêtements et réduit les valeurs du pic-à-vallée (PV). Ces changements correspondent clairement à l'effet de la quantité de N_2 dans le mélange gazeux réactif N_2/Ar qui influence la croissance des films et les mécanismes de nucléation.

Tableau III.4 les valeurs de rugosité Ra, RMS, PV des revêtement Ti/TiN/TiAlN.

Revêtement	Rugosité (nm)		Peak-to-Valley PV (nm)
	Ra	RMS	
A	6.61	8.29	34.48
B	3.96	4.92	23.08
C	3.49	4.34	19.27
A'	3.5	4.39	21.47
B'	3.43	4.31	17.82
C'	3.18	3.97	18.19

(A)

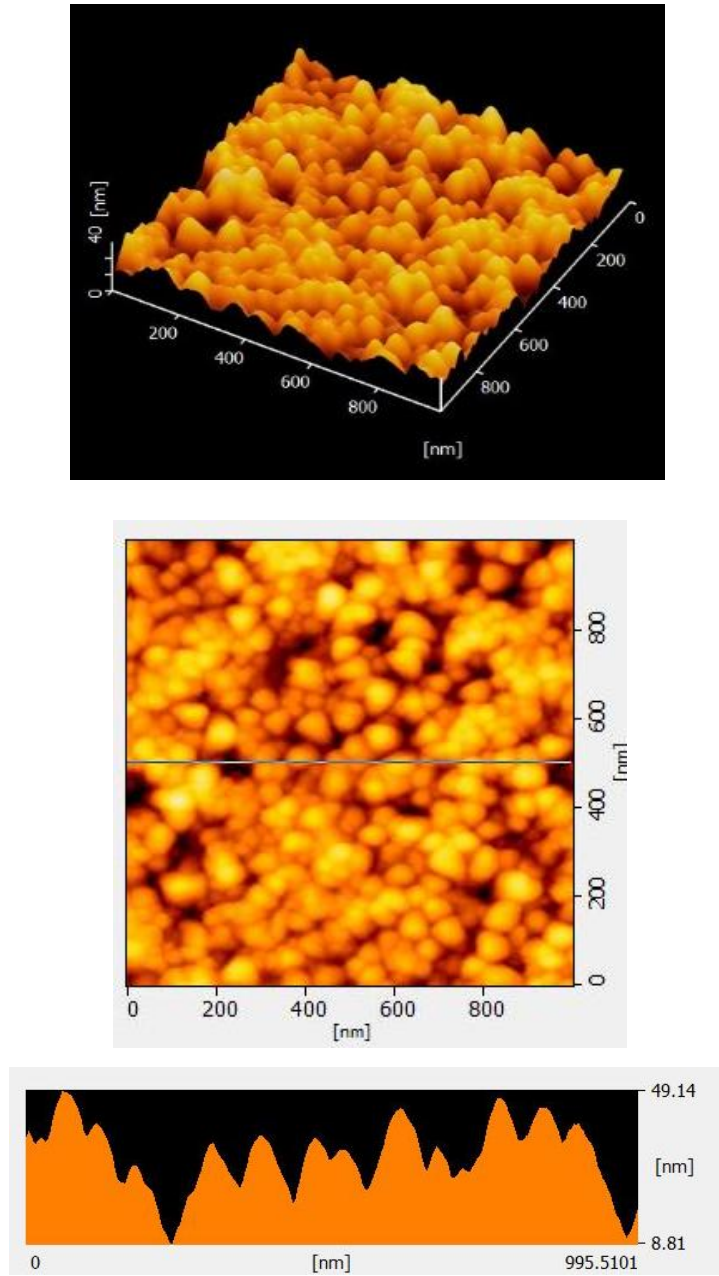


Figure III.11. Topographie et rugosité linéaire du revêtement A.

(B)

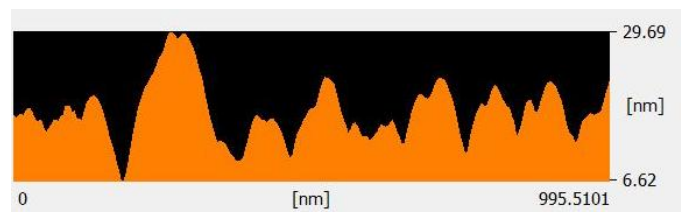
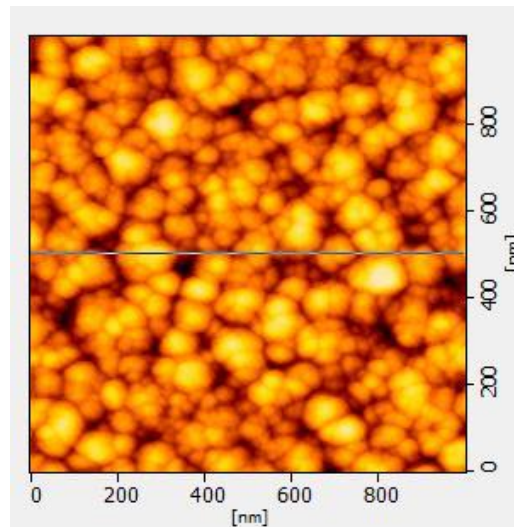
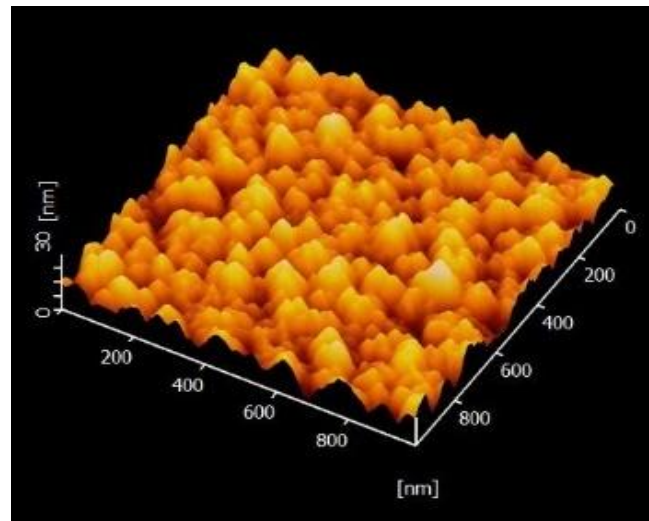


Figure III.12. Topographie et rugosité linéaire du revêtement B.

(C)

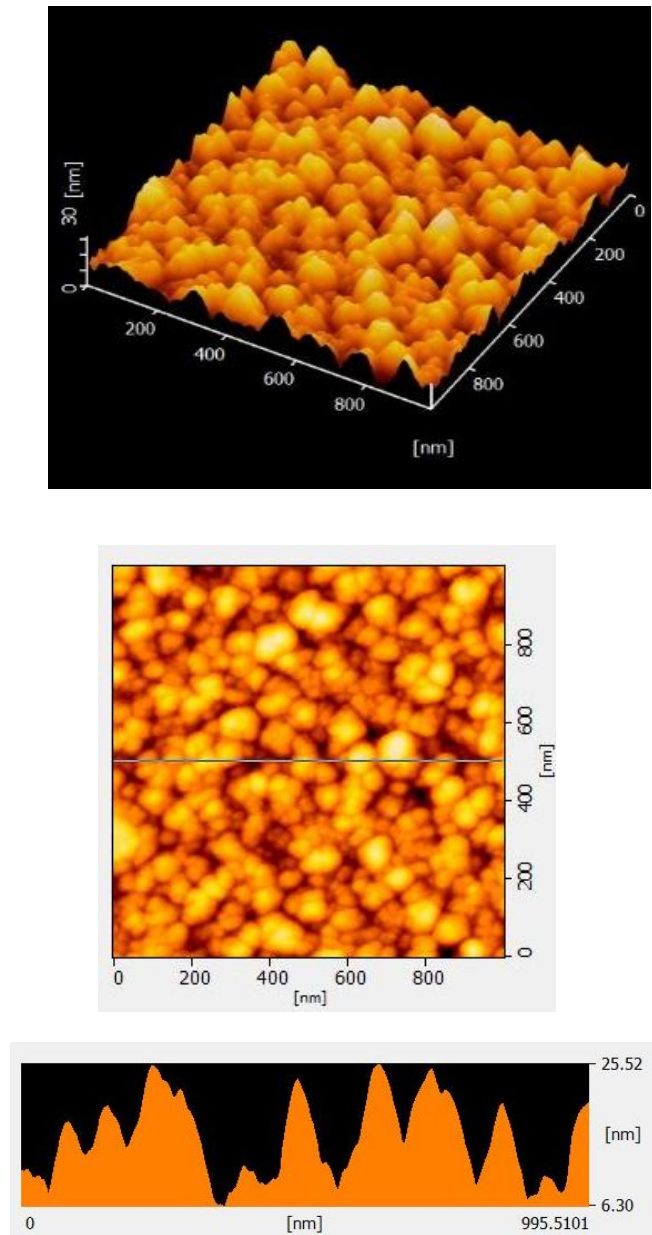


Figure III.13. Topographie et rugosité linéaire du revêtement C.

Dans le tableau III.4, on peut observer les données sur la rugosité arithmétique moyenne (Ra), la valeur moyenne quadratique (RMS) et les valeurs du sommet à la vallée (PV) des films minces déposés à une puissance de pulvérisation de 100 W pour la cible d'aluminium. Il est observé que les surfaces de tous les revêtements sont plutôt lisses, et une réduction de la rugosité de surface des revêtements a été constatée lorsque le ratio $N_2/(Ar+N_2)$ augmente, ce qui est en accord avec les images MEB-FEG. On peut expliquer cette diminution de la rugosité lorsque le ratio $N_2/(Ar+N_2)$ augmente par un flux/ énergie ionique faible ce qui entraîne une surface lisse avec moins de défauts [86].

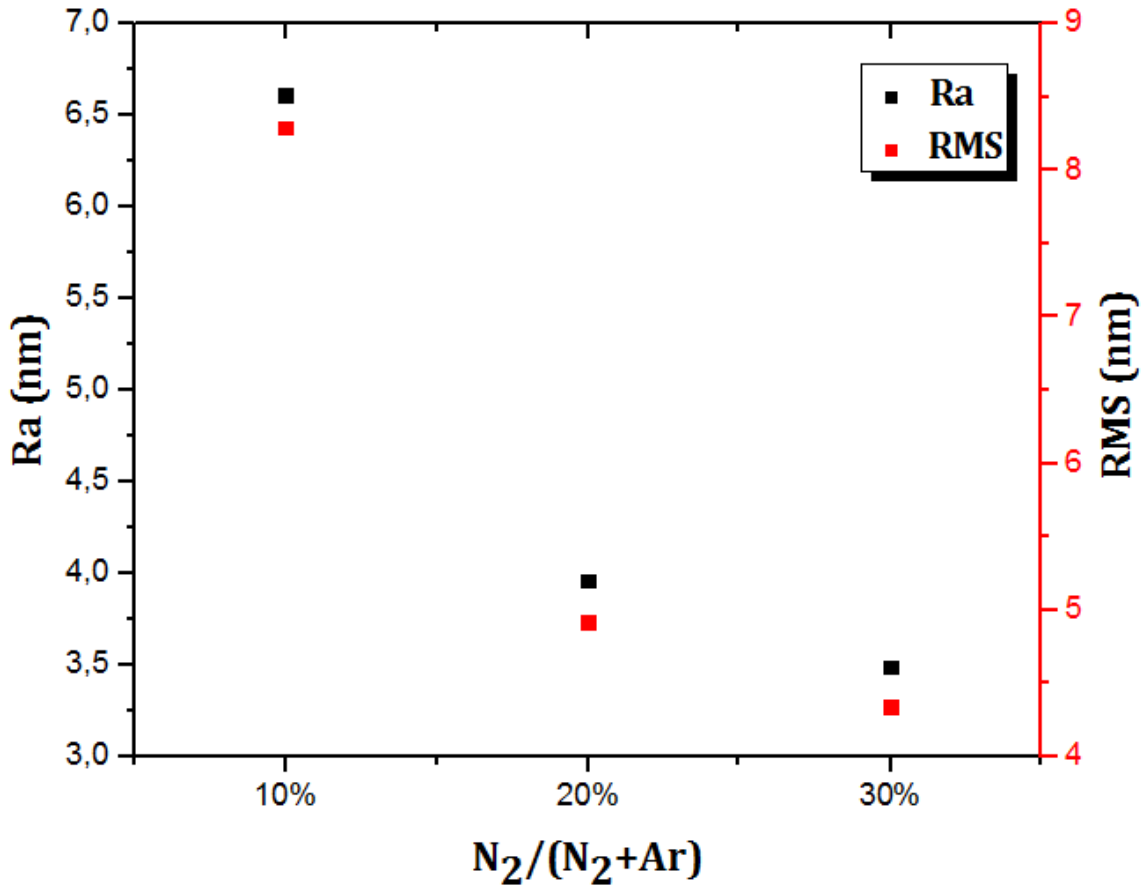


Figure III.14. La rugosité des films minces déposés à 100W en fonction du ratio $N_2/(Ar+N_2)$

Les images AFM en 2D, 3D et les profils de rugosité des films minces A', B' et C' sont présentés respectivement dans les figures III.15, III.16 et III.17. L'augmentation de la puissance de pulvérisation de la cible d'aluminium à 150 W a influencé la topographie des films minces. Les revêtements A', B' et C' ont présenté une tendance similaire à celle des films déposés à une puissance de 100 W, avec une densité accrue et une réduction du taux de porosité à mesure que le ratio $N_2/(N_2+Ar)$ augmentait.

La figure III.18 présente la variation Ra et RMS des films minces déposés en fonction du ratio $N_2/(N_2+Ar)$. Il est clair que la rugosité diminue avec l'augmentation du ratio $N_2/(N_2+Ar)$, en montrant des surfaces plus lisses.

De plus, en comparant les valeurs Ra et RMS des revêtements déposés à une puissance DC de 100 W et 150 W (tableau III.4), il a été observé que la surface devenait plus lisse à mesure que la quantité d'aluminium dans le revêtement augmentait. Les valeurs du PV sont cohérentes avec les valeurs Ra et RMS, les valeurs PV les plus élevées correspondant aux valeurs Ra et RMS les plus élevées. Cette tendance a également été signalée par des études antérieures [87].

(A')

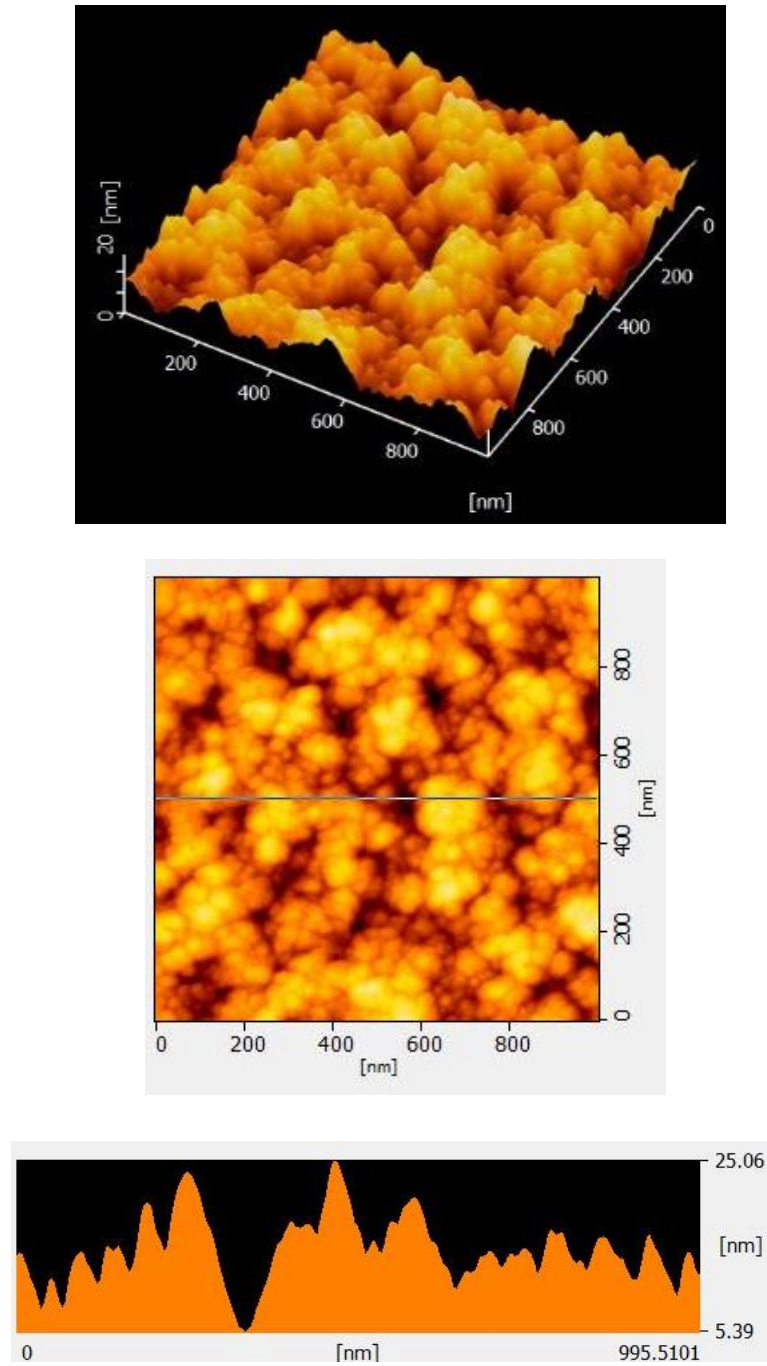


Figure III.15. Topographie et rugosité linéaire du revêtement A'.

(B')

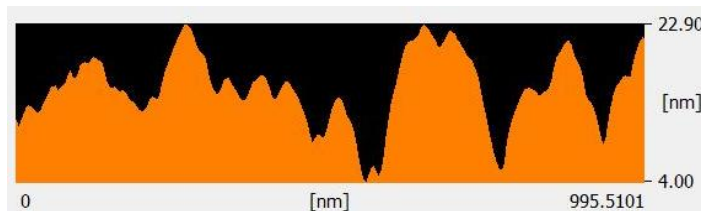
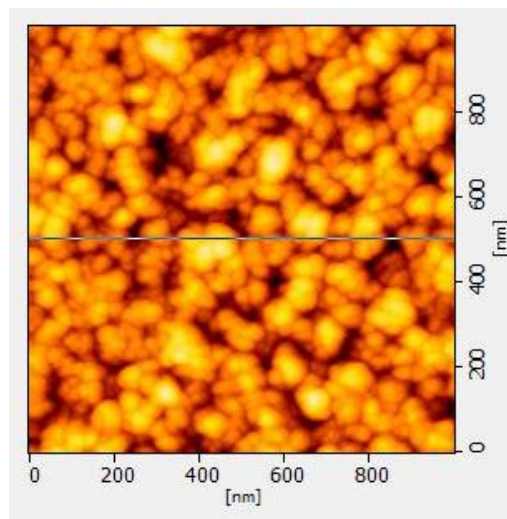
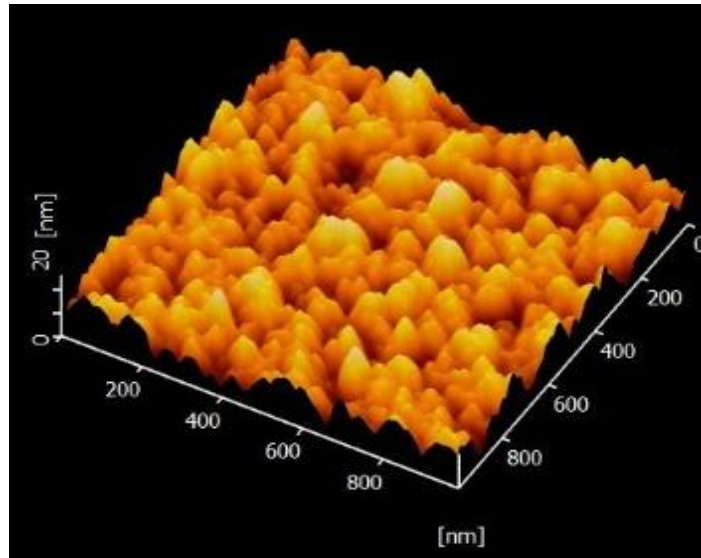


Figure III.16. Topographie et rugosité linéaire du revêtement B'.

(C')

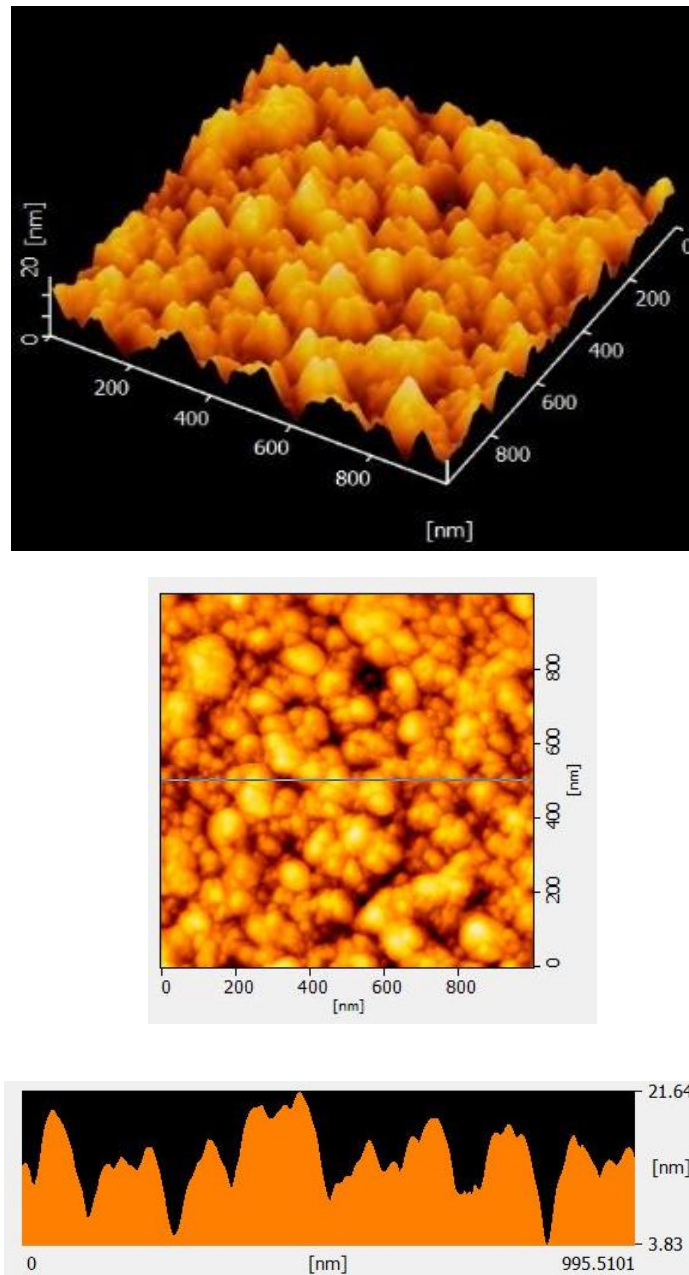


Figure III.17. Topographie et rugosité linéaire du revêtement C'.

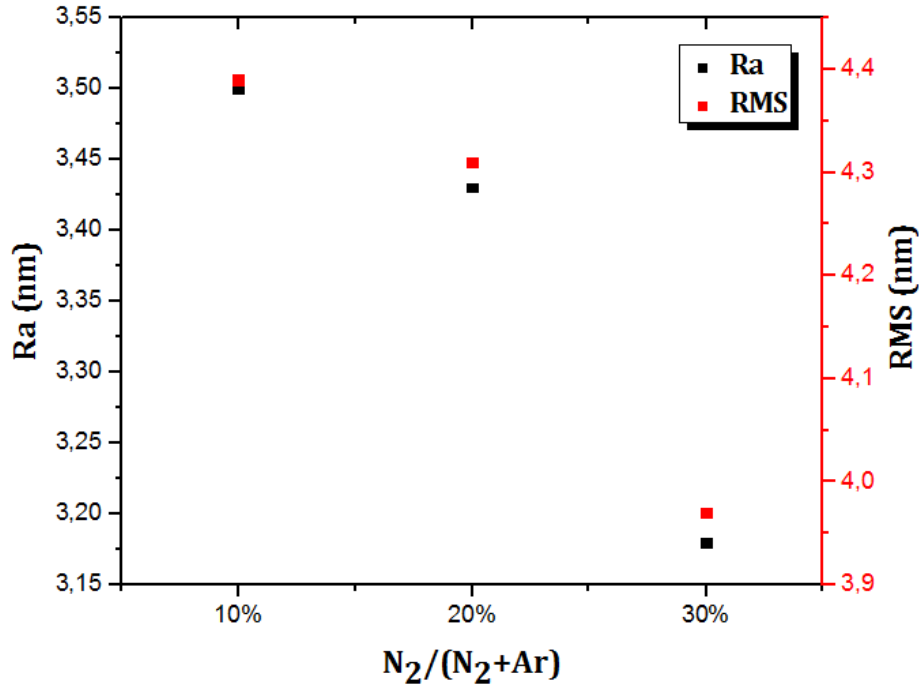


Figure III.18. La rugosité des films minces déposés à 150W en fonction du ratio $N_2/(Ar+N_2)$

Les graphes des nombres d'événements sont présentés dans la Figure III.19, qui montre les diagrammes topographiques des deux groupes de revêtements réalisés avec des rapports de flux variés du mélange gazeux $N_2/(Ar+N_2)$, à des puissances de pulvérisation de 100 W (A, B et C) et 150 W (A', B' et C'). La distribution de la taille des particules est analysée à travers les histogrammes de la topographie. Les graphes montrent une répartition gaussienne des collines hautes pour tous les revêtements. Une distribution normale ou gaussienne peut entraîner une nucléation homogène. Les histogrammes de la topographie montrent l'abondance des hautes collines pour tous les échantillons, ce qui implique que les hautes collines dominent toute la surface des couches minces TiAlN.

Le rapport de flux des gazes $N_2/(Ar+N_2)$ a affecté les hautes collines pour les deux groupes des revêtements. Pour le revêtement A, la majorité des particules ont une taille comprise entre 35 et 55 nm. L'augmentation du flux d'azote dans le mélange gazeux a réduit la taille des particules à un intervalle entre 12 et 25 nm. On constate que la meilleure distribution de la taille des particules correspond à un mélange gazeux contenant 20 % de N_2 correspond aux revêtements B et B'.

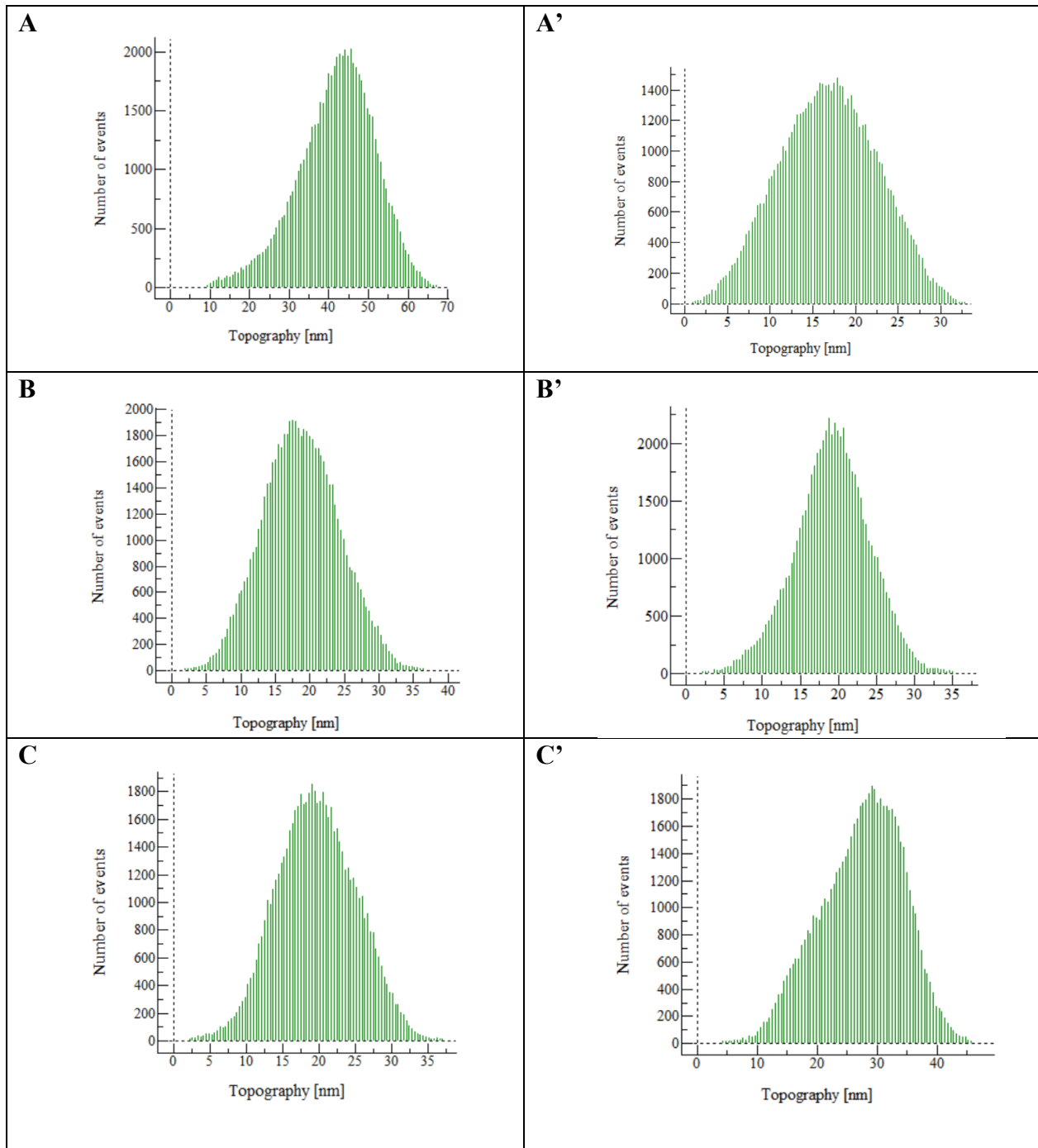


Figure III.19. Nombre d'événements en fonction des diagrammes de topographie à différents niveaux d'azote dans le mélange gazeux

III.3. Analyse des propriétés d'usage

III.3.1 Mouillabilité des revêtements Ti/TiN/TiAlN

On a étudié l'hydrophobie des revêtements minces multicouches Ti/TiN/TiAlN en utilisant des mesures de l'angle de contact. La surface des substrats en acier inoxydable est appliquée avec 0,2 μ L d'eau désionisée. Dans la figure III.20, une gouttelette d'eau est déposée sur un substrat en acier inoxydable 316 L qui n'est pas recouvert. L'angle de contact mesuré est de 82°, ce qui est inférieur à 90°, ce qui montre un comportement hydrophile du substrat.

La figure III.21 présente des images typiques des gouttelettes d'eau déposées sur les revêtements multicouches A, B et C, appliquées sur des substrats en acier inoxydable 316. Le revêtement A déposé avec un ratio $N_2/(N_2+Ar)=10\%$ présente une valeur d'angle de contact de 114°, supérieure à 90°, ce qui montre un caractère hydrophobe du revêtement. Le caractère hydrophobe des couches minces B et C est également observé avec des angles de contact de 100° et 95° respectivement. Il est clair que l'angle de contact diminue lorsque le rapport $N_2/(N_2+Ar)$ augmente. Cette mesure est également associée à la texture rugueuse des surfaces des revêtements. Les résultats obtenus démontrent une amélioration significative de l'hydrophobie des revêtements multicouches synthétisés en comparant avec ceux rapportés dans la littérature pour les revêtements monocouches TiAlN [88], [89].



Figure III.20. Angle de contact de la surface de l'acier inoxydable 316 L non revêtu.

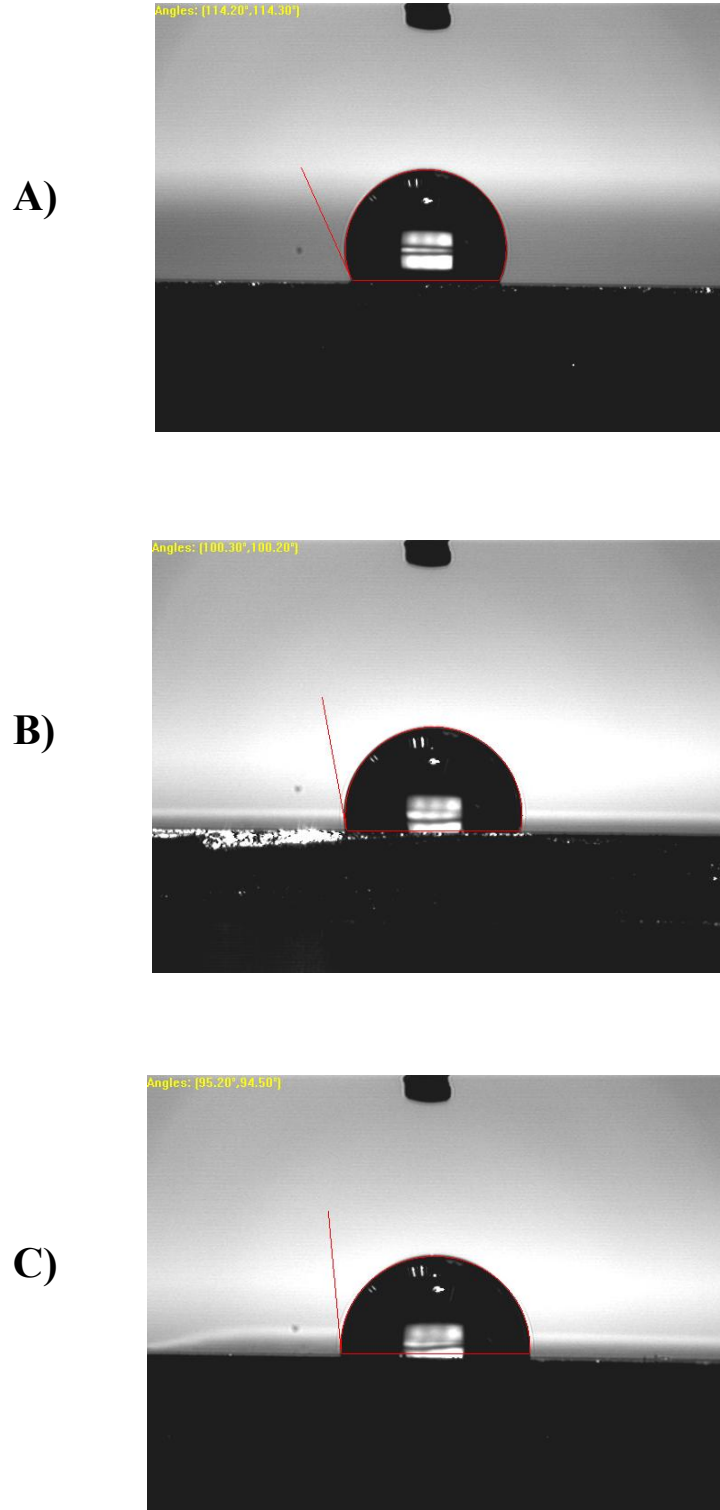


Figure III.21. Angle de contact des surface des revêtements A, B et C.

La figure III.22 illustre des captures d'images des gouttellettes d'eau désionisée posées sur des revêtements A', B' et C' déposés sur des substrats en acier inoxydable 316L. Les valeurs d'angle de contact des revêtements A', B' et C' étaient compris entre 90,10°, 88,60° et 86,20 respectivement. En général, tous les revêtements ont présenté des valeurs d'angle de contact supérieure à celle du substrat en acier inoxydable 316L (82°). La valeur de l'angle de contact des revêtements est influencée par le ratio $N_2/(N_2+Ar)$. Il est évident qu'une hausse du ratio $N_2/(N_2+Ar)$ entraîne une réduction de l'angle de contact jusqu'à ce qu'une surface hydrophobe devienne une surface hydrophile. La puissance de pulvérisation augmentée à 150 W a eu un impact sur la rugosité des surfaces des revêtements A', B' et C'. Les surfaces ont été plus lisses par rapport à celles déposées à 100 W.

Par ailleurs, à partir des valeurs de rugosité, on peut tirer la conclusion que l'angle de contact est positivement lié à la rugosité de la surface. Les surfaces plus rugueuses présentent des angles de contact plus élevés [90].

A')



B')



C')



Figure III.22. Angle de contacts des revêtements A', B' et C'.

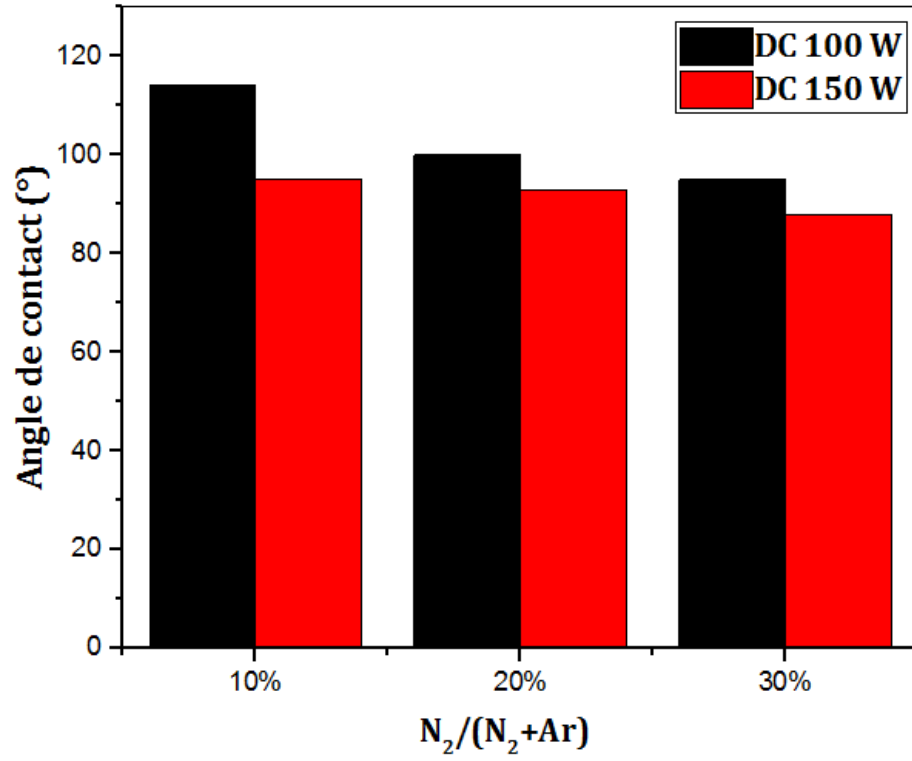


Figure III.23. Angles de contact entre une gouttelette d'eau et les surfaces des multicouches Ti/TiN/TiAlN.

III.3.2 Résistance à la corrosion des films minces Ti/TiN/TiAlN déposés sur l'acier inoxydable 316L

Grace à leur inertie chimique, les revêtements en nitrure de titane aluminium ont été efficaces pour résoudre de nombreux défis techniques, notamment en termes de résistance chimique. Une étude électrochimique a été effectuée pour évaluer la résistance à la corrosion des couches minces déposées par pulvérisation cathodique magnétron RF/DC. Cette analyse a examiné le comportement de deux types d'aciers inoxydables 316L: l'un non revêtu et l'autre revêtu de couches minces Ti/TiN/TiAlN, ces dernières étant fabriquées dans diverses conditions. Cette étude a été réalisée dans une solution de NaCl à 3,5 % de concentration, qui simule l'eau de mer, à une température de 25°C.

III.3.2.1. Méthode potentiodynamiques

Comportement électrochimique des multicouches A, B et C

La figure III.24 présente les courbes de polarisation potentiodynamiques du substrat non revêtu ainsi que les revêtements A, B et C. Les courbes de polarisation ont été utilisées pour extraire les densités de courant de corrosion (I_{corr}) et les potentiels de corrosion (E_{corr}) à partir de l'intersection des pentes cathodiques (β_c) et anodiques (β_a) en utilisant une analyse de Tafel standard (EC-LAB). On peut évaluer l'efficacité de protection E (%) des multicouches en utilisant l'équation (III.1)[91].

$$E(\%) = (1 - I_{corr}/I_{corr}^0) \times 100 \quad \text{(Equation III.1)}$$

I_{corr} : densité de courant de corrosion du revêtement.

I_{corr}^0 : densité de courant de corrosion du substrat.

les valeurs de E_{corr} , I_{corr} , la résistance de polarisation R_p et l'efficacité de protection E (%) sont présentés dans le tableau III.5.

Tableau III.5. Paramètres électrochimiques des revêtements A, B et C.

	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	E_{Corr} (V)	I_{Corr} ($\mu A/cm^2$). 10^{-6}	R_p ($\Omega.cm^2$)	E (%)
316L SS	0.230	0.1248	-0.450	0.675	67 345.15	-
A	0.457	0.147	-0.233	0.152	115 730.62	77%
B	0.222	0.320	-0.197	0.049	225 415.06	92,74
C	0.288	0.139	-0.191	0.091	188 786.43	86,51

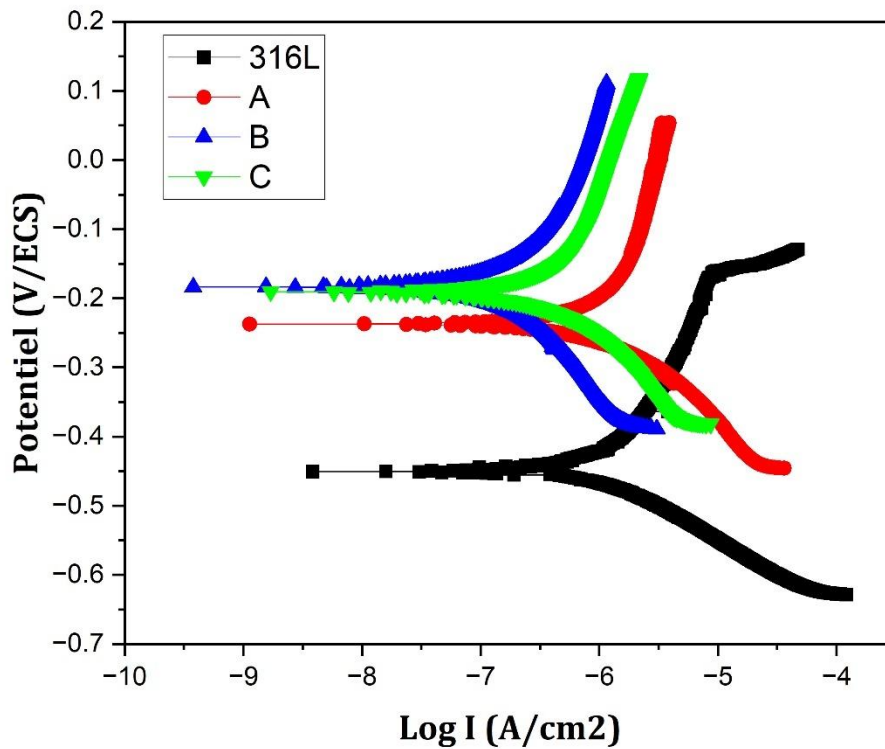


Fig III.24. Courbes de polarisation potentiodynamique dans une solution aqueuse de 3.5% du substrat en 316L nu et les revêtements A, B et C.

Comme il est possible de le constater, tous les échantillons ont montré une disparité importante en ce qui concerne les valeurs de E_{corr} et I_{corr} . Le potentiel de corrosion E_{corr} de l'échantillon non revêtu est de **0,450 V** et la densité de courant I_{corr} est de **0,675 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$** . Les substrats revêtus de couches minces de Ti/TiN/TiAlN ont un impact important sur la détermination du potentiel de corrosion E_{corr} et de la densité de courant I_{corr} en raison du rapport de flux des gazes $\text{N}_2/(\text{N}_2+\text{Ar})$.

Selon les résultats de E_{corr} et I_{corr} , il est démontré que les échantillons revêtus ont des potentiels de corrosion libres qui sont transférés vers une direction plus noble, avec des densités de courant de corrosion plus faibles. La densité de courant de corrosion a souvent été utilisée comme un indicateur essentiel pour évaluer la rapidité des réactions de corrosion. La vitesse de corrosion augmente généralement en fonction de la densité du courant de corrosion, qui est évaluée lors de la polarisation.

La densité de courant des revêtements diminue de **0.152 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$** pour le revêtement A déposé à un rapport de flux de 10% à **0.049 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$** pour le revêtement B déposé à un rapport de flux des gazes de 20% avec une résistance de polarisation la plus grande **225 415.06 ($\Omega.\text{cm}^2$)** et une efficacité de protection de l'ordre de **92%**, puis elle augmente à **0.091 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$** pour le revêtement C, cette augmentation peut être justifiée par la diminution de l'épaisseur des couches minces avec l'augmentation du rapport de flux du mélange gazeux.

Selon les images MEB (figure III.5), l'augmentation de la quantité d'azote dans le mélange gazeux a affecté la morphologie des revêtements. L'augmentation du rapport du mélange gazeux entraîne une transformation de la surface des revêtements, entraînant une réduction de la porosité et du vide. Il est connu que la résistance à la corrosion est inversement proportionnelle au degré de porosité de la surface du revêtement. Plus la morphologie est dense, plus elle empêche la pénétration des ions corrosifs aux substrats. Ceci explique la forte résistance de polarisation du revêtement B qui a présenté une structure plus dense que celle du revêtement A et une épaisseur de la couche plus grande que celle du revêtement C. Les revêtements les plus denses avec une épaisseur plus grande sont favorables à une meilleure résistance à la corrosion, car ils présentent des voies de pénétration de la solution aqueuse corrosive dans le film et jusqu'à la surface du substrat. Les valeurs des paramètres de corrosion E_{corr} et I_{corr} sont en bon accord avec la littérature [92]–[94].

Comportement électrochimique des multicouches A', B' et C'

Nous avons réalisé des tests sur des revêtements fabriqués avec une puissance de pulvérisation de 150 W pour la cible en aluminium dans cette partie. La figure III.25 présente les courbes de polarisation des revêtements A', B' et C' en fonction du rapport $N_2/(N_2+Ar)$. Les paramètres électrochimiques des substrats testés sont exposés dans le tableau III.6.

Le tableau III.6 montre que les densités de courant de corrosion des substrats 316L revêtus de Ti/TiN/TiAlN sont significativement plus faibles que celles du substrat non revêtu ($0.102 \mu A/cm^2$ pour le revêtement A', $0.056 \mu A/cm^2$ pour le revêtement B' et $0.034 \mu A/cm^2$ pour le revêtement C'), ce qui laisse supposer une résistance accrue à la corrosion dans une solution de NaCl à 3,5% grâce aux revêtements déposés à 150 W. En outre, il y a une différence importante entre les valeurs de densité de courant et de potentiel de corrosion pour les multicouches A', B' et C' déposées à 150 W et celles déposées à 100 W, cela est dû à une évolution de la composition chimique, notamment à une augmentation de la concentration en aluminium, comme le montre l'EDS (tableau III.2). La hausse de l'aluminium a eu un impact sur la microstructure, la morphologie, l'épaisseur et la rugosité des films minces A', B' et C', qui ont été fabriqués à des taux de mélange gazeux de 10 %, 20 % et 30 % réciproquement. D'après les images MEB, nous constatons une diminution du taux de porosité et une augmentation de l'épaisseurs par rapport aux couches minces A, B et C. Selon Chang et ses collègues [158], une augmentation de la quantité d'aluminium dans la couche TiAlN déposée sur un substrat en acier inoxydable SUS304 a permis d'améliorer la résistance à la corrosion. L'incorporation d'Al dans la phase TiN améliore la résistance à la corrosion, car elle forme une couche passive d' Al_2O_3 sur le revêtement pendant l'attaque chimique.

Les valeurs d'efficacité de protection **E (%)** des revêtements A', B' et C' présentées dans le tableau III.6 ont montré que le revêtement C' présente une excellente résistance à la corrosion, soit 95 %.

Tableau III.6. Paramètres électrochimiques des revêtements A', B' et C'.

	β_a (V/dec)	β_c (V/dec)	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$). 10^{-6}	R_p ($\Omega.cm^2$)	E (%)
316L SS	0.230	0.0948	-0.450	0.675	67 345.15	-
A'	0.457	0.147	-0.151	0.102	167 730.62	93
B'	0.222	0.320	-0.135	0.056	234 541.06	94
C'	0.288	0.139	-0.115	0.034	330 786.43	95

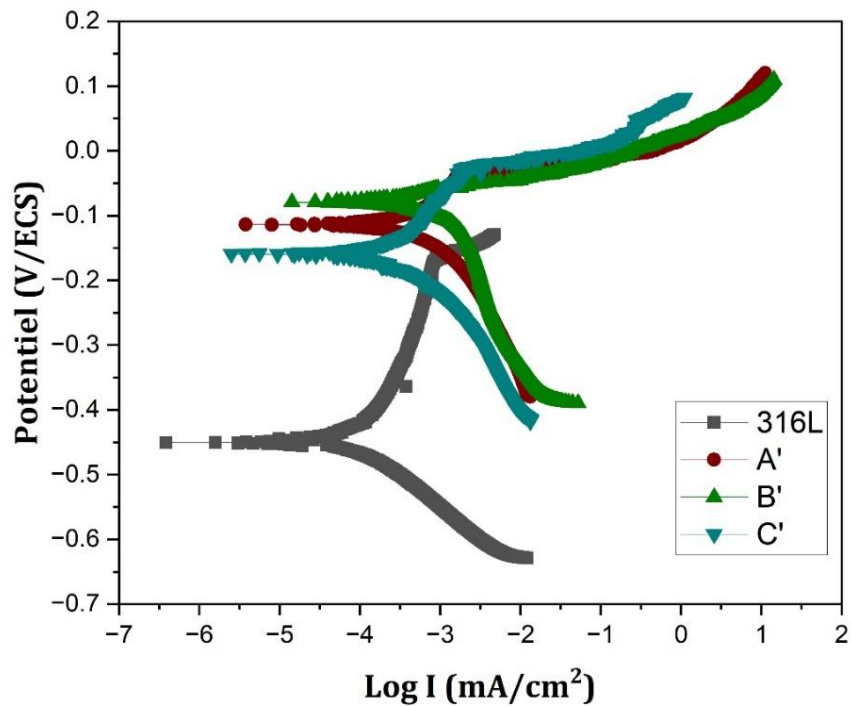


Fig III.25. Courbes de polarisation potentiodynamique dans une solution aqueuse de 3.5% du substrat en 316L nu et les revêtements A', B' et C'.

III.3.2.2. Mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique SIE

Cette analyse non destructive a été menée dans une solution aqueuse NaCl à 3,5% à une température ambiante après une mesure du potentiel en circuit ouvert, En utilisant une perturbation sinusoïdale de 10 mV sur une plage de fréquences allant de 100 kHz à 10 MHz, l'SIE a été utilisée afin d'obtenir certains paramètres essentiels concernant la réaction de corrosion, le transfert de masse et les caractéristiques de transfert de charge électrique des revêtements fabriqués en solution saline [95].

Les diagrammes de Nyquist et de Bode obtenus ont été ajustés en utilisant le logiciel ZSimpWin. Les diagrammes de Nyquist et de Bode du substrat nu et des revêtements élaborés sont illustrés dans les figures III.26 et III.27, avec une puissance de pulvérisation de 100 W pour la cible d'aluminium. Les figures III.26 présentent les diagrammes de Nyquist sous la forme d'arcs capacitifs aplatis, avec des diamètres de demi-cercles des revêtements plus grands que celui du substrat non revêtu sur toute la gamme de fréquences, ce qui implique une plus grande résistance à la corrosion pour les substrats revêtus [96]. En outre, le diamètre de l'arc capacitif du revêtement B est le plus grand, ce qui suggère que l'impédance des ions passant à travers le film est plus élevée, en indiquant une microstructure plus dense et plus uniforme et une propriété diélectrique supérieure de la multicouche B. Ce qui confère une meilleure résistance à la corrosion dans un milieu salin.

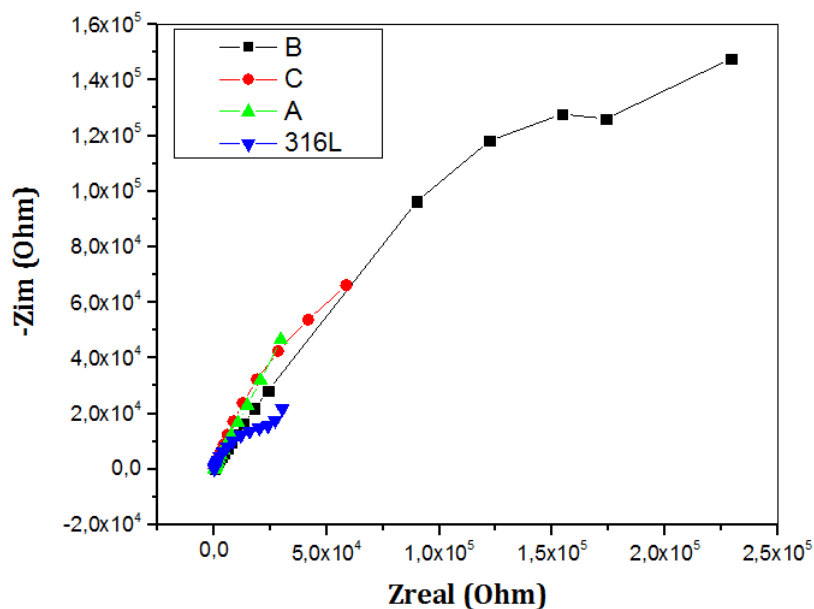


Figure III.26. Diagrammes de Nyquist du substrat en acier inoxydable 316L nu et les revêtements A, B et C dans une solution de NaCl à 3,5 %.

La réponse électrochimique des substrats dans les diagrammes de Bode (Figure III.27) montre une tendance similaire avec tous les revêtements, principalement en raison de la formation spontanée d'un film passif dense et homogène sur le substrat en acier inoxydable non revêtu et d'un temps d'immersion insuffisant pour corroder le substrat. Le diagramme de Bode du revêtement B présente un angle de phase et une pente légèrement plus élevée par rapport aux autres revêtements, ce qui implique la compacité et la passivité stable du revêtement multicouches B.

Dans les diagrammes de Nyquist ou de Bode, les caractéristiques électrochimiques de tous les échantillons indiquent que la corrosion s'est produite à l'interface entre la solution et la surface du revêtement ou le film d'oxyde pour le substrat [97].

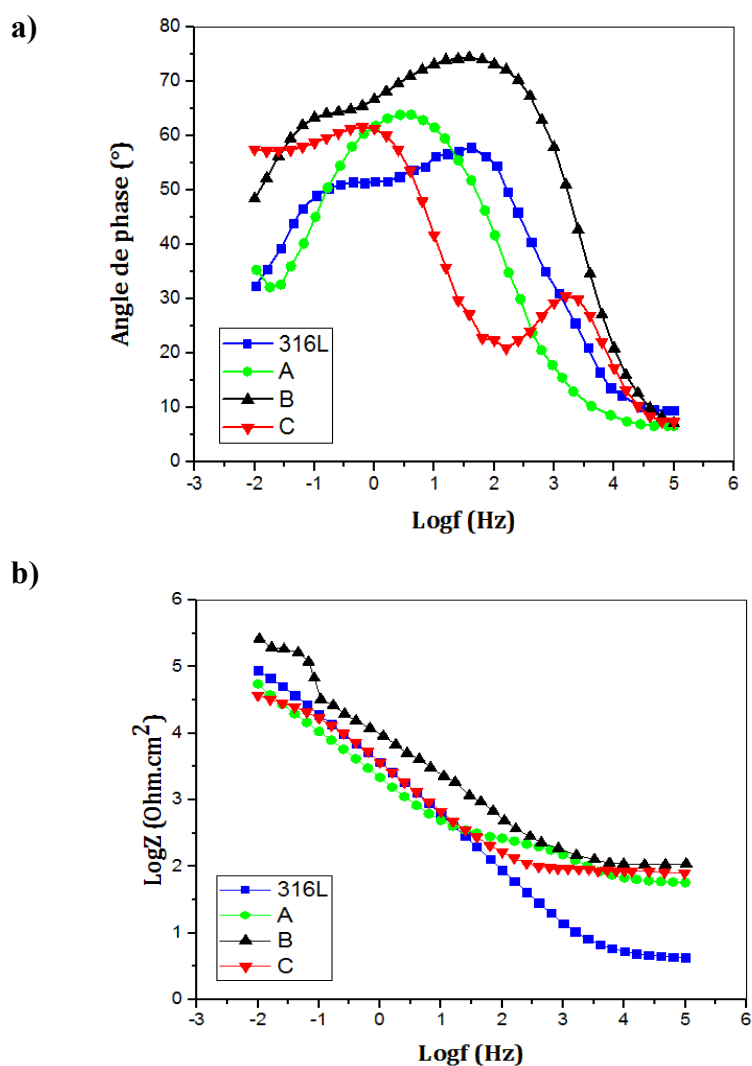


Figure III.27. Diagrammes de Bode (a) angle de phase vs fréquences (b) impédance vs fréquences, du substrat nu et le revêtement A, B et C.

Les digrammes de Nyquist et de Bode des revêtements élaborés à une puissance de pulvérisation de 150 W sont illustrés dans les figures III.28 et III.29.

La réponse des revêtements A', B' et C' étudiés dans les diagrammes de Nyquist (figure III.28) révèle la présence de deux demi-cercles plus grands que ceux du substrat nu. En particulier, le revêtement C' se distingue par des boucles dont le diamètre dépasse celui des autres substrats, conférant ainsi la résistance à la corrosion la plus élevée, suivi par B' et A'. Cette observation est liée principalement au rapport de flux du mélange gazeux $N_2/(N_2+Ar)$, lorsque le flux d'azote augmente et que le flux d'argon diminue, cela entraîne une densification de la surface des revêtements et une diminution des défauts de croissance, comme c'est le cas pour le revêtement C'.

D'autre part, tous les graphiques sont composés de deux boucles capacitives. Une boucle de faible diamètre aux fréquences élevées, puis une boucle de plus grand diamètre aux fréquences basses, ce qui indique que la corrosion interfaciale s'est produite au niveau du revêtement/substrat, et se réfère d'une part à la nature diélectrique des revêtements ou de la couche d'oxyde, et d'autre part de l'échange des charges provoquée par l'activité de corrosion électrochimique sur la surface de l'acier inoxydable, à travers les piqures et les pores [98].

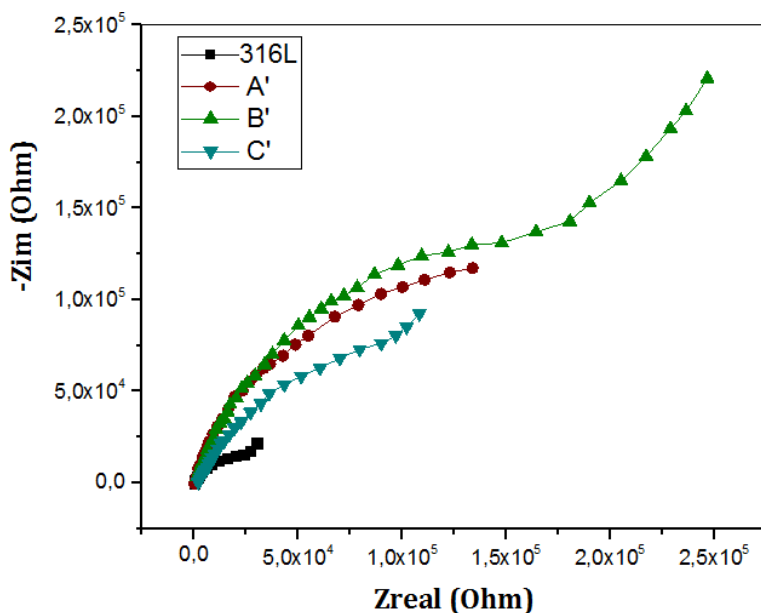


Figure III.28. Diagrammes de Nyquist du substrat en acier inoxydable 316L nu et les revêtements A', B' et C' dans une solution de NaCl à 3,5 %.

Les résultats présentés par les diagrammes de Nyquist sont confirmés par les diagrammes de Bode (figure III.29). Dans une large plage de fréquences, les revêtements A', B' et C' ont démontré un angle de phase de près de -80° et une pente proche de -1 , ce qui suggère un comportement capacitif évident pour tous les échantillons. En général, l'angle de phase est associé à la résistance de la solution et du revêtement. Pour une même résistance à la solution, un revêtement plus homogène et plus dense produit un angle de phase plus élevé, ce qui implique une plus grande résistance à la corrosion [99]. La figure III.27 montre que le revêtement C' présente l'angle de phase le plus élevé, ce qui est principalement attribué à la résistance à la corrosion.

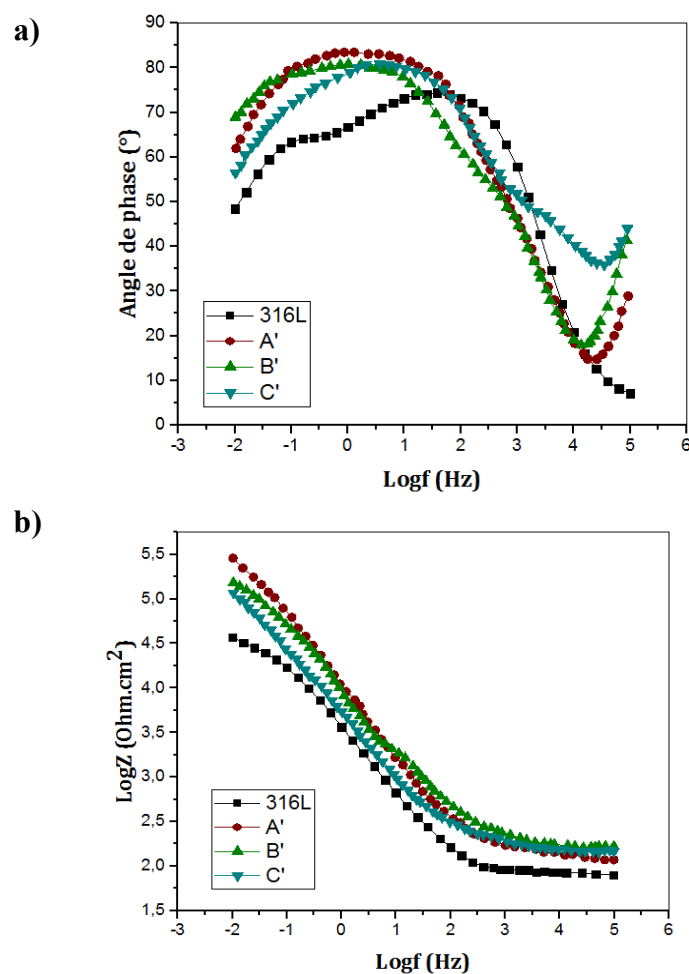


Figure III.29. Diagrammes de Bode (a) angle de phase vs fréquences (b) impédance vs fréquences, du substrat nu et les revêtements A', B' et C'.

Les caractéristiques d'impédance de tous les échantillons testés ont pu être ajustées avec un modèle de circuit équivalent. Nous avons utilisé le logiciel et ZSimpWin pour déterminer les paramètres et le fitting des courbes des mesures SIE.

Le choix d'un modèle standard d'impédance électrochimique et l'ajustement des diagrammes d'impédance sur la base d'un circuit équivalent ont permis d'interpréter les résultats expérimentaux. Généralement, le modèle de circuit proposé est employé dans la littérature pour des situations similaires [94]. Le tableau III.7 présente les valeurs des paramètres d'ajustement obtenus.

La figure III.30 illustre un circuit équivalent pour ajuster les données de spectroscopie d'impédance des substrats en acier inoxydable nu et revêtus en multicouches Ti/TiN/TiAlN. Le circuit équivalent correspond aux mesures SIE et est composé d'une résistance de solution R_s entre l'électrode de référence et l'électrode de travail (substrats), Q_{ct} et R_{pore} en parallèle représentent le comportement diélectrique de l'interface électrolyte/couche d'oxyde (cas du substrat nu) ou électrolyte/dépôt (cas des multicouches Ti/TiN/TiAlN), le transfert de charges à l'interface solution/substrat a été décrit par Q_{dl} et R_{ct} en parallèle.

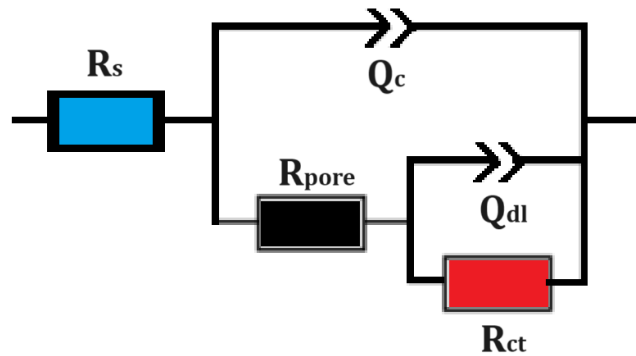


Figure III.30. Circuit équivalent des substrats nu et revetus.

Les données d'impédance des éléments physiques dans les circuits équivalents obtenues après ajustement sont résumées dans le tableau III.7.

En général, il est admis que le paramètre R_{pore} est inversement proportionnel à la quantité de porosité dans le revêtement et peut évaluer dans une certaine mesure la densité du revêtement. D'après le tableau III.7, on remarque que la valeur de la résistance R_{pore} du revêtement **B** est plus

grande que celle des autres substrats. On peut déduire que le revêtement multicouche **B** possède moins de défauts de perméabilité et une microstructure plus dense, ce qui pourrait réduire le degré de pénétration du milieu corrosif dans le substrat.

La résistance de polarisation R_p des revêtements est calculée en étudiant la somme de R_{pore} et R_{ct} . En outre, une résistance R_p élevée et une capacité faible sont associées à une résistance accrue à la corrosion[96].

De plus, le revêtement multicouche C' présentait le Q_{dl} le plus faible et le R_{ct} le plus élevé dans tous les échantillons considérés, démontrant une résistance à la corrosion satisfaisante à l'interface solution/substrat. Le revêtement C' présente la résistance R_p la plus grande (645 482 $\Omega.cm^2$) et la capacité Q_{dl} la plus faible ($6,72 S^n. \Omega^{-1} \times 10^{-6}$), ce qui indique une meilleure résistance à la corrosion dans un milieu salin.

Tableau III.7 Propriétés électrochimiques obtenues par logiciel ZSimpWin du substrat non revêtu 316L et des échantillons revêtus en Ti/TiN/TiAlN dans une solution aqueuse à 3.5% NaCl.

	R_s ($\Omega.cm^2$)	Q_c ($S^n. \Omega^{-1} \times 10^{-6}$)	n_c	R_{pore} ($\Omega.cm^2$)	Q_{dl} ($S^n. \Omega^{-1} \times 10^{-6}$)	n_{dl}	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	χ^2 $\times 10^{-3}$
Acier 316L	74.352	66.15	0.80	319.4	64.49	0.84	165 465	2.5
Revêtement A	55.87	97.93	0.75	824.6	19.54	0.94	259 000	5
Revêtement B	84.24	25.17	0.68	40 633	12.29	0.75	425 644	2.2
Revêtement C	72.86	69.96	0.74	36 310	32.52	0.67	31 027	2.5
Revêtement A'	64.37	34.76	0.82	44 210	9.66	0.81	78 364	1.5
Revêtement B'	67.84	30.28	0.78	68 760	7.54	0.78	185 377	3
Revêtement C'	70.28	35.54	0.74	55 810	6.76	0.80	589 672	2

En conclusion, les mesures par SIE montrent une concordance avec les résultats des mesures potentiodynamiques. L'analyse électrochimique des multicouches par les deux méthodes (potentiodynamique et SIE) a montré l'efficacité des deux revêtements B et C'.

III.3.3. Dureté des revêtements Ti/TiN/TiAlN

Le nitrure de titane aluminium obtenu par PVD est connu par sa dureté élevée. Cette propriété est fortement dépendante des conditions d'élaboration.

Nous présentons, dans ce qui suit, l'effet du ratio $N_2/(N_2+Ar)$ et la puissance de pulvérisation de la cible d'aluminium sur la dureté et le module d'élasticité (module d'Young) des couches minces Ti/TiN/TiAlN fabriquées par pulvérisation cathodique magnétron RF/DC.

Les résultats obtenus lors des tests de nanoindentation sont présentés dans le tableau III.8, qui récapitule les valeurs des propriétés mécaniques des multicouches fabriquées par pulvérisation cathodique magnétron RF/DC. L'évolution de la dureté et du module de Young en fonction du rapport de flux des gaz $N_2/(N_2+Ar)$ est détaillée dans les figures III.31 et III.32, pour des puissances de pulvérisation de 100 W et 150 W appliquées à la cible d'aluminium.

En ce qui concerne les revêtements A, B et C, il a été constaté qu'une augmentation du flux d'azote dans le mélange gazeux a conduit à une élévation significative de la dureté et du module de Young des multicouches. Le revêtement C a atteint des valeurs maximales de dureté de 23,5 GPa et de module de Young de 170 GPa. Cette amélioration peut être attribuée à la densification accrue de la structure des revêtements, accompagnée d'une réduction du taux de porosité, ce qui confère aux films une plus grande résistance mécanique. Selon les images illustrées par MEB (Fig III.), nous observons une transformation de la morphologie avec l'augmentation de flux d'azote dans le mélange gazeux d'une structure pyramidale poreuse pour le revêtement A, qui présente une faible dureté, à une morphologie du chou-fleur dense pour les films minces B et C qui ont une dureté supérieure. Asgary et al.[100] ont rapporté le même comportement de dureté avec une augmentation du pourcentage de N_2 inférieure à 40 %.

De plus, la réduction de la taille des cristaux entraîne une amélioration significative de la dureté et du module de Young, comme le souligne Mehr et al. [101]. En effet, une diminution de la taille des cristaux favorise l'augmentation de la dureté des films minces, un phénomène bien documenté dans la littérature. L'incorporation d'atomes d'azote dans la structure TiAlN a également joué un rôle crucial dans l'amélioration de la morphologie des revêtements, leur conférant une meilleure stabilité et performance. Par ailleurs, des facteurs tels que l'orientation cristalline, la rugosité de surface, la taille des grains et les contraintes résiduelles ont une influence directe sur la

dureté des films. En particulier, il existe une relation inverse entre la dureté et la rugosité de la surface des revêtements, ce qui suggère que des surfaces plus lisses tendent à être plus dures. La rugosité d'une surface signifie une faible dureté, tandis que la rugosité faible signifie une dureté élevée. En ce qui concerne notre situation, le revêtement A présente une rugosité supérieure à celle des revêtements B et C, à la différence de la dureté.

La figure III.32 illustre comment le ratio de flux des gaz influence la dureté et le module d'élasticité des couches minces A', B' et C' en augmentant la puissance de pulvérisation de la cible d'aluminium à 150 W. L'augmentation de cette dernière influence ces propriétés mécaniques, améliorant notamment la dureté par rapport aux films déposés à 100 W. Cette amélioration est attribuée à la hausse de la teneur en aluminium, un facteur reconnu pour accroître la dureté des revêtements TiAlN.

D'après les diagrammes des rayons X des revêtements A', B' et C' nous avons remarqué une décomposition de la phase c-TiAlN et une deuxième phase w-AlN est apparue. Selon la littérature [102], la phase w-AlN n'apparaît qu'à de fortes teneurs en aluminium, ce qui diminue la dureté des revêtements TiAlN. Cependant, ce n'est pas le cas ici. L'augmentation de la dureté, malgré la formation de la phase w-AlN, peut être expliquée par sa possible localisation aux joints de grains, ce qui favorise le blocage des dislocations. En outre, l'élévation de la puissance de pulvérisation de la cible d'aluminium a entraîné une réduction de la taille des cristallites pour les revêtements A', B' et C'.

Il semble que les valeurs de dureté obtenues présentent une tendance à être inférieures à celles mentionnées dans la littérature [103]. Plusieurs facteurs peuvent influencer ces valeurs, notamment la température de dépôt. Les revêtements déposés à des températures basses ou à température ambiante ont souvent affiché une dureté d'environ **25 GPa** [104]. C'est le cas de nos revêtements déposés sans chauffage du substrat.

Tableau III.8. Propriétés mécaniques des multicouches Ti/TiN/TiAlN

Revêtement	Dureté H (GPa)	Module d'élasticité (GPa)	Indice de plasticité H/E	Resistance à la déformation plastique H^3/E^2 (GPa)
A	13.8	122±5.3	0.113	0,176
B	16.2	135±2.1	0.12	0,233
C	23.5	170±3.4	0.138	0,449
A'	17.2	132±2.2	0.130	0,292
B'	20.1	152±4.1	0.132	0,351
C'	26.2±1.2	202±1.2	0.129	0,440

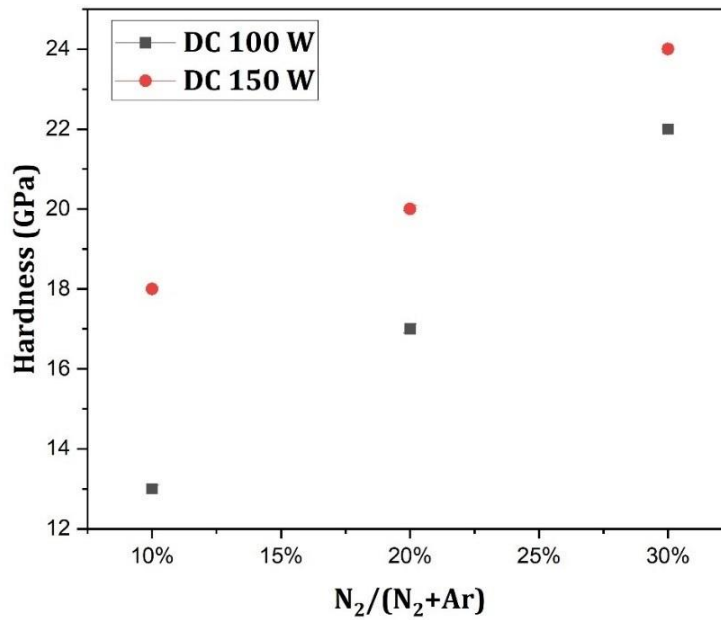


Figure III.31. Dureté des films minces en fonction du ratio $N_2/(N_2+Ar)$.

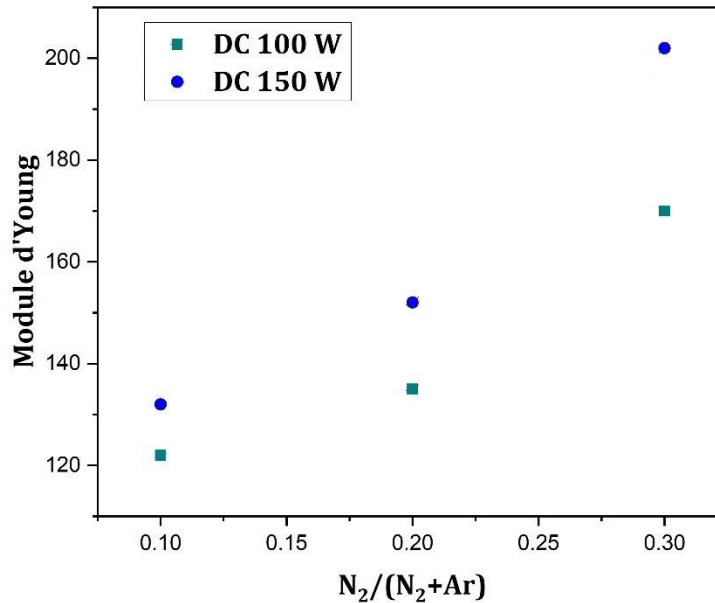


Figure III.32. Module d'Young des films minces en fonction du ratio $N_2/(N_2+Ar)$

Afin d'analyser la ténacité et la résistance à la déformation plastique des films minces, les rapports H/E et H^3/E^2 ont été calculés.

L'indice de plasticité H/E a été trouvé supérieur à 0.1 pour tous les revêtements Ti/TiN/TiAlN déposés sur des substrats en verre amorphe. L'indice de plasticité augmente proportionnellement à la dureté du matériau. L'ajout d'azote dans le film, ainsi que la densification de la microstructure, ont contribué à améliorer cet indice de plasticité. D'après Jaros et al. [105], lorsque l'indice de plasticité est supérieur à 0,1 et le module d'Young est faibles, le film présente une résistance à la fissuration. De cela, on peut dire que nos revêtements présentent une bonne ténacité.

Le rapport H^3/E^2 est un indicateur clé de la résistance des films à la déformation plastique. Selon le tableau III.8, on remarque une augmentation de ce rapport avec l'augmentation de flux d'azote dans le mélange gazeux. L'augmentation du rapport H^3/E^2 augmente la résistance au fluage au point de contact [106].

III.4 Conclusion du troisième chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus par caractérisation microstructurale, morphologique et des propriétés d'usages des couches minces Ti/TiN/TiAlN élaborées par pulvérisation cathodique magnétron RF/DC.

Nous avons étudié l'effet du rapport de flux des gazes $N_2/(N_2+Ar)$ sur les phases formées et l'orientation préférentielles, le paramètre de la maille et la tailles des cristallites. Il a été observé une forte relation entre le rapport $N_2/(N_2+Ar)$ sur les propriétés microstructurales.

La morphologie des revêtements déposé sur des substrats en silicium a pu révéler différente forme de grains, une structure pyramidale poreuse a été obtenue pour le revêtement A. L'augmentation du rapport de flux des gazes à 20% et 30% a influencé la morphologie des couches minces B et C, elles devient denses et lisses sous forme de chou-fleur. Tandis que les revetements A', B' et C' présente une structure compacte sous forme de feuilles.

Nous avons par la suite étudié la topographie des revêtements, ils ont présenté une rugosité faible ce qui peut améliorer le coefficient de frottement et diminium le taux d'usure.

Les mesures de l'angles de contact des revêtements a montré un effet important des paramètres de déposition. En générale, les multicouches ont présenté un caractère hydrophobe.

Les test électrochimiques ont présenté une nette amélioration de la résistance à la corrosion des substrats revetus dans le milieu aqueux à 3.5% NaCl. Le revêtement B a démontré la résistance la plus élevée à la corrosion.

Enfin, la mesure de la dureté par nanoindentation a fourni des informations essentielles sur les propriétés mécaniques, notamment la dureté et l'élasticité. L'optimisation des paramètres est essentielle pour obtenir des duretés plus élevées.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Cette thèse porte sur l'élaboration de multicouches Ti/Ti/TiAlN pour améliorer les propriétés de résistance à la corrosion et de dureté de l'acier inoxydable austénitique 316L, utilisé principalement dans les stations de dessalement d'eau. Les multicouches ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron RF/DC, utilisant des cibles de titane et d'aluminium. L'objectif était d'optimiser ces traitements pour augmenter la durabilité de l'acier inoxydable dans des environnements corrosifs.

L'étude bibliographique a révélé que les revêtements ternaires tels que le nitrure de titane aluminium (TiAlN) sont susceptibles de répondre à nos exigences. Ils sont souvent employés comme revêtements pour les outils de coupe dans l'usinage, les appareils biomédicaux et d'autres usages.

En nous basant sur la littérature et l'expérience des chercheurs du centre MINT-SRC en Malaisie, nous avons optimisé certains paramètres, réduisant ainsi le nombre d'expériences nécessaires. Nous avons varié la proportion de gaz d'azote et d'argon tout en maintenant une pression constante de 5 mbar et choisi deux puissances de pulvérisation de la cible d'aluminium (100 W et 150 W) pour fabriquer la couche TiAlN. L'objectif était d'étudier l'impact de ces paramètres sur les propriétés des multicouches Ti/Ti/TiAlN, notamment la structure cristalline, la morphologie de surface, ainsi que les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques.

L'analyse des résultats obtenue nous a permis de tirer les conclusions suivantes:

- ❖ Les multicouches Ti/TiN/TiAlN élaborés à une puissance de pulvérisation de la cible d'aluminium de 100 W ont révélé une structure cristalline fcc-TiAlN selon différentes orientations cristallographiques. De plus, une augmentation de la puissance de pulvérisation de la cible d'aluminium à 150 W a entraîné l'apparition d'une deuxième phase, le w-AlN.
- ❖ L'étude par MEB/EDS montre la présence significative d'oxygène dans le film, suggérant la présence d'une phase amorphe d'oxynitrures de titane aluminium. Les morphologies des multicouches varient suivant le rapport de flux de mélange gazeux $N_2/(N_2+Ar)$ et de la puissance de pulvérisation de la cible d'aluminium.

- ❖ L'analyse des revêtements par AFM permet la distinction de l'apparition d'une structure colonnaire, se présentant sous formes des dômes. La rugosité des surfaces est étroitement contrôlée par les paramètres de déposition.
- ❖ Les tests de mouillabilité a montré un caractère hydrophobe des revêtements, cette dernière varie en fonction de la rugosité des surfaces des revêtements obtenue.
- ❖ Les analyses des tests de corrosion par polarisation potentiodynamique ont été confirmées par SIE des multicouches. Ces analyses ont mis en évidence la haute résistance à la corrosion des revêtements, offrant aussi une protection efficace à l'acier inoxydable 316L dans un milieu aqueux à 3.5% NaCl. Le comportement optimal a été observée dans le cas du revêtement C' élaboré à une puissance de pulvérisation de la cible d'aluminium de 100 W et un rapport de flux du mélange gazeux de 30%.
- ❖ Les mesures de la dureté par nanoindentation des multicouche Ti/TiN/TiAlN ont révélé des valeurs situées entre 13,8 et 26 GPa. Le module d'Young est en corrélation étroite avec les valeurs de dureté, se situant entre 122 et 202 GPa. Le revêtement C' se distingue par une dureté supérieure et un module d'Young élevé.

Perspectives

- ✚ Il est crucial de comprendre les mécanismes régissant le plasma formé lors de la pulvérisation cathodique magnétron. Il est nécessaire de procéder à un diagnostic du plasma pour assurer un contrôle précis et optimal des paramètres de dépôt.
- ✚ Réaliser des essais pour vérifier l'adhérence des multicouches et s'assurer de leur fixation optimale sur le substrat.
- ✚ Effectuer des évaluations en tribocorrosion afin de mieux cerner la réponse des films minces face à l'usure et à la corrosion simultanées.
- ✚ Intégrer des métaux de transition tels que le molybdène et le vanadium dans la conception de revêtements à base de nitrures quaternaires afin d'augmenter leur dureté de façon significative.

Références

Références

- [1] E. K. Brooks, R. P. Brooks, and M. T. Ehrensberger, “Effects of simulated inflammation on the corrosion of 316L stainless steel,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 71, pp. 200–205, Feb. 2017.
- [2] C. Morsiya, “A review on parameters affecting properties of biomaterial SS 316L,” *Aust. J. Mech. Eng.*, vol. 20, no. 3, pp. 803–813, May 2022.
- [3] C. Örnek, C. Leygraf, and J. Pan, “Passive film characterisation of duplex stainless steel using scanning Kelvin probe force microscopy in combination with electrochemical measurements,” *Npj Mater. Degrad.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–8, Feb. 2019.
- [4] M. Łępicka, M. Grądzka-Dahlke, D. Pieniak, K. Pasierbiewicz, and A. Niewczas, “Effect of mechanical properties of substrate and coating on wear performance of TiN- or DLC-coated 316LVM stainless steel,” *Wear*, vol. 382–383, pp. 62–70, Jul. 2017.
- [5] G. S. Kaliaraj, V. Vishwakarma, K. Alagarsamy, and A. M. Kamalan Kirubaharan, “Biological and corrosion behavior of *m*-ZrO₂ and *t*-ZrO₂ coated 316L SS for potential biomedical applications,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 12, pp. 14940–14946, Aug. 2018.
- [6] X.-Z. Ding, M. K. Samani, and G. Chen, “Thermal conductivity of PVD TiAlN films using pulsed photothermal reflectance technique,” *Appl. Phys. A*, vol. 101, no. 3, pp. 573–577, Nov. 2010.
- [7] F. P. Fehlner and N. F. Mott, “Low-temperature oxidation,” *Oxid. Met.*, vol. 2, no. 1, pp. 59–99, Mar. 1970.
- [8] W. Y. Lai, W. Z. Zhao, Z. F. Yin, and J. Zhang, “EIS and XPS studies on passive film of AISI 304 stainless steel in dilute sulfuric acid solution,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 44, no. 4, pp. 418–425, 2012.
- [9] M. Oyaidzu, K. Isobe, and T. Hayashi, “Comparison of passivation behavior of SS316L with that of SS304 in tritiated water solution,” *Nucl. Mater. Energy*, vol. 9, pp. 508–511, Dec. 2016.
- [10] B. Diawara, Y.-A. Beh, and P. Marcus, “Nucleation and Growth of Oxide Layers on Stainless Steels (FeCr) Using a Virtual Oxide Layer Model,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 45, pp. 19299–19307, Nov. 2010.
- [11] P. Marcus, *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. CRC Press, 2011.
- [12] E. Hamada *et al.*, “Direct imaging of native passive film on stainless steel by aberration corrected STEM,” *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 12, pp. 3851–3854, Dec. 2010.
- [13] W. Tian, N. Du, S. Li, S. Chen, and Q. Wu, “Metastable pitting corrosion of 304 stainless steel in 3.5% NaCl solution,” *Corros. Sci.*, vol. 85, pp. 372–379, Aug. 2014.
- [14] W. Wei, K. Wu, X. Zhang, J. Liu, P. Qiu, and L. Cheng, “In-situ characterization of initial marine corrosion induced by rare-earth elements modified inclusions in Zr-Ti deoxidized low-alloy steels,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 9, no. 2, pp. 1412–1424, Mar. 2020.

- [15] J. S. Colligon, "Chapter 9 Physical vapor deposition," in *Pergamon Materials Series*, vol. 2, C. Suryanarayana, Ed., in *Non-equilibrium Processing of Materials*, vol. 2. , Pergamon, 1999, pp. 225–253.
- [16] H. Oettel, R. Wiedemann, and S. Preißler, "Residual stresses in nitride hard coatings prepared by magnetron sputtering and arc evaporation," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 74–75, pp. 273–278, Sep. 1995.
- [17] S. I. Shah, G. H. Jaffari, E. Yassitepe, and B. Ali, "Chapter 4 - Evaporation: Processes, Bulk Microstructures, and Mechanical Properties," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, P. M. Martin, Ed., Boston: William Andrew Publishing, 2010, pp. 135–252.
- [18] G. Bräuer, B. Szyszka, M. Vergöhl, and R. Bandorf, "Magnetron sputtering – Milestones of 30 years," *Vacuum*, vol. 84, no. 12, pp. 1354–1359, Jun. 2010.
- [19] M. S. Raven, "Radio frequency sputtering and the deposition of high-temperature superconductors," *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, vol. 5, pp. 129–146, 1994.
- [20] J. E. Greene, "Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 35, no. 5, 2017.
- [21] A. S. Penfold, "Early days of magnetron sputtering—an enigma," *Thin Solid Films*, vol. 171, no. 1, pp. 99–108, 1989.
- [22] Y. Xiang, W. Chengbiao, L. Yang, Y. Deyang, and X. Tingyan, "Recent Developments in Magnetron Sputtering," *Plasma Sci. Technol.*, vol. 8, no. 3, p. 337, May 2006.
- [23] R. Kukla, "Magnetron sputtering on large scale substrates: an overview on the state of the art," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 93, no. 1, pp. 1–6, Aug. 1997.
- [24] H. Gleiter, "Nanoglasses: a new kind of noncrystalline materials," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 1, pp. 517–533, Sep. 2013.
- [25] J. W. Evans *et al.*, "From initial to late stages of epitaxial thin film growth: STM analysis and atomistic or coarse-grained modeling," in *AIP Conf. Proc.*, vol. 1270, no. 1, pp. 26–44, Jul. 2010.
- [26] Y. Suchikova *et al.*, "Wet Chemical Synthesis of Al_xGa_{1-x}As Nanostructures: Investigation of Properties and Growth Mechanisms," *Crystals*, vol. 14, no. 7, Art. no. 7, Jul. 2024.
- [27] M. Higo, K. Fujita, Y. Tanaka, M. Mitsushio, and T. Yoshidome, "Surface morphology of metal films deposited on mica at various temperatures observed by atomic force microscopy," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 14, pp. 5083–5099, May 2006.
- [28] H. A. Jehn, "Nucleation and Growth of Thin Films," in *Advanced Techniques for Surface Engineering*, W. Gissler and H. A. Jehn, Eds., Dordrecht: Springer Netherlands, 1992, pp. 5–29.
- [29] J. H. E. Cartwright, B. Escribano, and C. I. Sainz-Díaz, "Ice films follow structure zone model morphologies," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 12, pp. 3422–3427, Apr. 2010.

- [30] M. Ahlgren and H. Blomqvist, "Influence of bias variation on residual stress and texture in TiAlN PVD coatings," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, no. 1, pp. 157–160, Oct. 2005.
- [31] S. Brust, A. Röttger, and W. Theisen, "High-temperature stability and interfacial reactions of Ti and TiN thin films on Al₂O₃ and ZrO₂," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 307, pp. 47–55, Dec. 2016.
- [32] E. Vancoille, J. P. Celis, and J. R. Roos, "Mechanical properties of heat treated and worn PVD TiN, (Ti, Al)N, (Ti, Nb)N and Ti(C, N) coatings as measured by nanoindentation," *Thin Solid Films*, vol. 224, no. 2, pp. 168–176, Mar. 1993.
- [33] S. H. Yao, "Evaluation of TiN/AlN nano-multilayer coatings on drills used for micro-drilling," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 197, no. 2, pp. 351–357, Jul. 2005.
- [34] H. Jensen, J. Sobota, and G. Sorensen, "Multilayer film deposition of TiN/AlN on a rotating substrate holder from reactive sputtering of elemental targets of titanium and aluminum," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 15, no. 3, pp. 941–945, May 1997.
- [35] A. Madan, I. W. Kim, S. C. Cheng, P. Yashar, V. P. Dravid, and S. A. Barnett, "Stabilization of Cubic AlN in Epitaxial AlN/TiN Superlattices," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 9, pp. 1743–1746, Mar. 1997.
- [36] M. Bernard, A. Deneuve, O. Thomas, P. Gergaud, P. Sandstrom, and J. Birch, "Raman spectra of TiN/AlN superlattices," *Thin Solid Films*, vol. 380, no. 1, pp. 252–255, Dec. 2000.
- [37] F. H. Mei, N. Shao, J. W. Dai, and G. Y. Li, "Coherent growth and superhardness effect of AlN/TiN nanomultilayers," *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 27, pp. 3477–3480, Nov. 2004.
- [38] C. Saringer, M. Tkadletz, J. Thurner, C. Czettel, and N. Schalk, "Influence of deposition parameters on microstructure and mechanical properties of chemical vapor deposited Ti_{1-x}Al_xN coatings," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 113, p. 106203, Jun. 2023.
- [39] P. H. Mayrhofer, D. Music, and J. M. Schneider, "Influence of the Al distribution on the structure, elastic properties, and phase stability of supersaturated Ti_{1-x}Al_xN," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 9, p. 094906, Nov. 2006.
- [40] R. Rachbauer *et al.*, "Decomposition pathways in age hardening of Ti-Al-N films," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 2, p. 023515, Jul. 2011.
- [41] R. Gago, A. Redondo-Cubero, J. L. Endrino, I. Jiménez, and N. Shevchenko, "Aluminum incorporation in Ti_{1-x}Al_xN films studied by x-ray absorption near-edge structure," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, no. 11, p. 113521, Jun. 2009.
- [42] A. Hemmati, J. Paiva, and S. C. Veldhuis, "Thermal stability and machining performance of arc evaporated Ti_{1-x}Al_xN hard PVD coatings with $x=0.5 - 0.73$ ratios using an integrative approach," *Materialia*, vol. 17, p. 101132, Jun. 2021.
- [43] H. Ohnuma, N. Nihira, A. Mitsuo, K. Toyoda, K. Kubota, and T. Aizawa, "Effect of aluminum concentration on friction and wear properties of titanium aluminum nitride films," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 177–178, pp. 623–626, Jan. 2004.

- [44] B. Grossmann, N. Schalk, C. Czettl, M. Pohler, and C. Mitterer, "Phase composition and thermal stability of arc evaporated Ti_{1-x}Al_xN hard coatings with $0.4 \leq x \leq 0.67$," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 309, pp. 687–693, Jan. 2017.
- [45] S. Chaiyakun, A. Somwangsakul, A. Buranawong, J. Kaewkhao, and N. Witit-Anun, "Effect of N₂ Flow Rates on Properties of Nanostructured TiAlN Thin Films Prepared by Reactive Magnetron Co-Sputtering," *Adv. Mater. Res.*, vol. 770, pp. 161–164, 2013.
- [46] X. Li, C. Li, Y. Zhang, H. Tang, G. Li, and C. Mo, "Tribological properties of the Ti–Al–N thin films with different components fabricated by double-targeted co-sputtering," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 13, pp. 4272–4279, Apr. 2010.
- [47] M.-R. Alhafian *et al.*, "Comparison on the structural, mechanical and tribological properties of TiAlN coatings deposited by HiPIMS and Cathodic Arc Evaporation," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 423, p. 127529, Oct. 2021.
- [48] M.-H. Tuilier *et al.*, "Electronic and atomic structures of Ti_{1-x}Al_xN thin films related to their damage behavior," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 8, p. 083524, Apr. 2008.
- [49] C. Zhang *et al.*, "Effect of Al target power density on tribological properties of (Ti, Al)N coatings," *AIP Adv.*, vol. 12, no. 7, p. 075013, Jul. 2022.
- [50] S. P. Pemmasani *et al.*, "Effect of microstructure and phase constitution on mechanical properties of Ti_{1-x}Al_xN coatings," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 313, pp. 936–946, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.06.112.
- [51] P. W. Shum, K. Y. Li, Z. F. Zhou, and Y. G. Shen, "Structural and mechanical properties of titanium–aluminium–nitride films deposited by reactive close-field unbalanced magnetron sputtering," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 185, no. 2–3, pp. 245–253, 2004.
- [52] C. H. Hsu, M. L. Chen, and K. L. Lai, "Corrosion resistance of TiN/TiAlN-coated ADI by cathodic arc deposition," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 421, no. 1–2, pp. 182–190, 2006.
- [53] H. C. Barshilia, K. Yogesh, and K. S. Rajam, "Deposition of TiAlN coatings using reactive bipolar-pulsed direct current unbalanced magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 83, no. 2, pp. 427–434, 2008.
- [54] L. Wang *et al.*, "Corrosion properties and contact resistance of TiN, TiAlN and CrN coatings in simulated proton exchange membrane fuel cell environments," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 12, pp. 3814–3821, 2010.
- [55] A. R. Shetty, A. Karimi, and M. Cantoni, "Effect of deposition angle on the structure and properties of pulsed-DC magnetron sputtered TiAlN thin films," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 13, pp. 4262–4270, 2011.
- [56] D. M. Devia, E. Restrepo-Parra, P. J. Arango, A. P. Tschiptschin, and J. M. Vélez, "TiAlN coatings deposited by triode magnetron sputtering varying the bias voltage," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 14, pp. 6181–6185, 2011.

- [57] A. K. Singh, N. Kumari, S. K. Mukherjee, and P. K. Barhai, “Atomic force microscopy analysis of effect of RF/DC power ratio on the properties of co-sputtered $Ti_xAl_{1-x}N$ thin films,” *Int. J. Res. Rev. Appl. Sci.*, vol. 14, no. 3, pp. 603–611, 2013.
- [58] N. D. Nam, M. Vaka, and N. T. Hung, “Corrosion behavior of TiN, TiAlN, TiAlSiN-coated 316L stainless steel in simulated proton exchange membrane fuel cell environment,” *J. Power Sources*, vol. 268, pp. 240–245, 2014.
- [59] C. He *et al.*, “Microstructure and mechanical properties of reactive sputtered nanocrystalline (Ti,Al)N films,” *Thin Solid Films*, vol. 584, pp. 192–197, 2015.
- [60] P. Yi, L. Peng, and J. Huang, “Multilayered TiAlN films on Ti6Al4V alloy for biomedical applications by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 59, pp. 669–676, 2016.
- [61] G. Li *et al.*, “Characterization and corrosion behaviors of TiN/TiAlN multilayer coatings by ion source enhanced hybrid arc ion plating,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 366, pp. 355–365, 2019.
- [62] H. Huang *et al.*, “Structure and mechanical performance for TiAlN films grown with low Al composition,” *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 8, p. 086401, 2020.
- [63] L. Liu *et al.*, “Study of TiAlN coatings deposited by continuous high power magnetron sputtering,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 402, p. 126315, 2020.
- [64] Z. T. Jiang and M. K. Lei, “Structure and fracture toughness of TiAlN thin films deposited by deep oscillation magnetron sputtering,” *Thin Solid Films*, vol. 754, p. 139306, 2022.
- [65] Z. Zhang *et al.*, “Tribological behaviors of super-hard TiAlN coatings deposited by filtered cathode vacuum arc deposition,” *Materials*, vol. 15, no. 6, p. 2236, 2022.
- [66] U. B. Gawas, V. K. Mandrekar, and M. S. Majik, “Structural analysis of proteins using X-ray diffraction technique,” in *Advances in Biological Science Research*, Elsevier, 2019, pp. 69–84. doi: 10.1016/B978-0-12-817497-5.00005-7.
- [67] K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan, and A. M. Asiri, “Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization,” in *Handbook of Materials Characterization*, S. K. Sharma, Ed., Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 113–145.
- [68] B. J. Inkson, “Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization,” in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Elsevier, 2016, pp. 17–43.
- [69] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, “Atomic Force Microscope,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, no. 9, pp. 930–933, Mar. 1986.
- [70] G. Binnig and H. Rohrer, “Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 59, no. 3, pp. 615–625, Jul. 1987.
- [71] H. T. Phan, “Effects of Nano- and Micro-surface Treatments on Boiling Heat Transfer,” UNIVERSITE DE GRENOBLE, 2010.

- [72] F. SALVAN and F. THIBAUDAU, “Microscopie à sonde locale.” Techniques de l’Ingénieur.
- [73] H. S. Abdo, A. H. Seikh, U. Abdus Samad, A. Fouly, and J. A. Mohammed, “Electrochemical Corrosion Behavior of Laser Welded 2205 Duplex Stainless-Steel in Artificial Seawater Environment under Different Acidity and Alkalinity Conditions,” *Crystals*, vol. 11, no. 9, p. 1025, Aug. 2021.
- [74] G. GUILLONNEAU, “Nouvelles techniques de nano-indentation pour des conditions expérimentales difficiles : très faibles enfoncements, surfaces rugueuses, température,” Université de Lyon, 2012.
- [75] W. C. Oliver and G. M. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,” *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583, Jun. 1992.
- [76] A. Z. Ait-djafer, N. Saoula, H. Aknouche, B. Guedouar, and N. Madaoui, “Deposition and Characterization of Titanium Aluminum Nitride coatings prepared by RF magnetron sputtering,” *Appl. Surf. Sci.*, pp. 1–17, 2015.
- [77] S. Das, M. Gupta, A. Sharma, and B. P. Swain, “Micro-structural and bonding structure analysis of TiAlN thin films deposited with varying N₂ flow rate via ion beam sputtering technique,” *Mater. Sci. Pol.*, vol. 38, no. 1, pp. 122–131, 2020.
- [78] J. Kwon, C. Park, J. Choi, C. Lee, S. Sohn, and H. Kim, “Preparation and Characterization of the Sputtered TiAlN Coatings Using a Ti – Al Alloy Metal Target,” vol. 19, no. 10, pp. 6493–6498, 2019.
- [79] B. Y. Man, L. Guzman, A. Miotello, and M. Adami, “Microstructure , oxidation and H₂ - permeation resistance of TiAlN films deposited by DC magnetron sputtering technique,” vol. 181, pp. 9–14, 2004.
- [80] D. Nath, F. Singh, and R. Das, “X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 239, no. July 2019, p. 122021, 2020.
- [81] A. A. Matei, R. N. Turcu, I. Pencea, E. Herghelegiu, M. I. Petrescu, and F. Niculescu, “Comparative Characterization of the TiN and TiAlN Coatings Deposited on a New WC-Co Tool Using a CAE-PVD Technique,” *Crystals*, vol. 13, no. 1, pp. 1–13, 2023.
- [82] L. Chen, Y. Du, A. J. Wang, S. Q. Wang, and S. Z. Zhou, “Effect of Al content on microstructure and mechanical properties of Ti-Al-Si-N nanocomposite coatings,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 27, no. 4, pp. 718–721, 2009.
- [83] P. T. Selvam, R. Pugazhenthii, C. Dhanasekaran, M. Chandrasekaran, and S. Sivaganesan, “Experimental investigation on the frictional wear behaviour of TiAlN-coated brake pads,” *Mater. Today Proc.*, 2020.
- [84] M. Du *et al.*, “Microstructure and thermal stability of Ti_{1-x}Al_xN coatings deposited by reactive magnetron co-sputtering,” *Phys. Procedia*, vol. 18, pp. 222–226, 2011.
- [85] M. R. Alhafian *et al.*, “Comparison on the structural, mechanical and tribological properties

of TiAlN coatings deposited by HiPIMS and Cathodic Arc Evaporation,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 423, no. June, p. 127529, 2021.

[86] W. Zhou, J. Liang, F. Zhang, J. Mu, and H. Zhao, “A comparative research on TiAlN coatings reactively sputtered from powder and from smelting TiAl targets at various nitrogen flow rates,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 313, pp. 10–18, 2014.

[87] H. Huang, Z. Li, M. Wang, and C. Xie, “Microstructural and Mechanical Properties of TiAlN and Ti₃AlN Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 816, pp. 283–288, 2015.

[88] P. S. Souza, A. J. Santos, M. A. P. Cotrim, A. M. Abr, and A. C. Marcelo, “Tribology International Analysis of the surface energy interactions in the tribological behavior of AlCrN and TiAlN coatings,” *Tribol. Int.*, vol. 146, pp. 1–13, 2020.

[89] M. HUSSEIN, M. KUMAR, N. ANKAH, and A. ABDELAAL, “Surface, mechanical, and in vitro corrosion properties of arc-deposited TiAlN ceramic coating on biomedical Ti6Al4V alloy,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 33, no. 2, pp. 494–506, 2023.

[90] M. Abbas and A. Zaini, *Proceedings of the 3rd Malaysian International Tribology Conference*. 2022.

[91] W. Chen, X. Meng, D. Wu, D. Yao, and D. Zhang, “The effect of vacuum annealing on microstructure, adhesion strength and electrochemical behaviors of multilayered AlCrTiSiN coatings,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 467–468, pp. 391–401, 2019.

[92] B. Abdallah, M. Kakhia, and W. Alsadat, “Deposition of TiN and TiAlVN thin films by DC magnetron sputtering Composition, corrosion and mechanical study,” *Int. J. Struct. Integr.*, pp. 1–13, 2019.

[93] R. Ananthakumar, B. Subramanian, A. Kobayashi, and M. Jayachandran, “Electrochemical corrosion and materials properties of reactively sputtered TiN/TiAlN multilayer coatings,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 1, pp. 477–485, 2012.

[94] O. Çomaklı, “Improved structural, mechanical, corrosion and tribocorrosion properties of Ti₄₅Nb alloys by TiN, TiAlN monolayers, and TiAlN/TiN multilayer ceramic films,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 3, pp. 4149–4156, 2021.

[95] B. Diaz *et al.*, “Low-temperature atomic layer deposition of Al₂O₃ thin coatings for corrosion protection of steel: Surface and electrochemical analysis,” *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 6, pp. 2168–2175, 2011.

[96] H. Elmkhah, A. Fattah-alhosseini, K. Babaei, A. Abdollah-Zadeh, and F. Mahboubi, “Correlation between the Al content and corrosion resistance of TiAlN coatings applied using a PACVD technique,” *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 8, no. 1, pp. 72–80, 2020.

[97] E. Machnikova, M. Pazderova, M. Bazzaoui, and N. Hackerman, “Corrosion study of PVD coatings and conductive polymer deposited on mild steel. Part I: Polypyrrole,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 8, pp. 1543–1550, 2008.

[98] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, and A. Matthews, “An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II. EIS

interpretation of corrosion behaviour,” *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 6, pp. 1257–1273, 2003.

[99] J. Y. Wang, C. M. Liu, W. K. Chen, Y. M. Liu, and M. Der Ger, “Microstructure and corrosion resistance of anodized Mg-9 mass % Li-1 mass % Zn alloy,” *Mater. Trans.*, vol. 49, no. 6, pp. 1355–1358, 2008.

[100] S. Asgary, M. Ghoranneviss, A. Mahmoodi, and S. Zarein-dolab, “Evolution of Structural, Morphological, Mechanical and Optical properties of TiAlN coatings by Variation of N and Al amount,” *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 28, no. 2, pp. 428–438, 2018.

[101] A. Kosari Mehr, M. R. Zamani Meymian, and A. Kosari Mehr, “Nanoindentation and nanoscratch studies of submicron nanostructured Ti/TiCrN bilayer films deposited by RF-DC co-sputtering method,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 17, pp. 21825–21834, 2018.

[102] V. Godinho *et al.*, “Microstructural characterization of hydrophobic Ti 1-xAl xN coatings with moth-eye-like surface morphology,” *J. Alloys Compd.*, vol. 536, no. SUPPL.1, pp. S398–S406, 2012.

[103] A. Grenadyorov *et al.*, “Properties of TiAlN Coatings Obtained by Dual-HiPIMS with Short Pulses,” *Materials (Basel)*, vol. 16, no. 4, 2023.

[104] K. Shukla, R. Rane, J. Alphonsa, P. Maity, and S. Mukherjee, “Structural, mechanical and corrosion resistance properties of Ti/TiN bilayers deposited by magnetron sputtering on AISI 316L,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 324, pp. 167–174, 2017.

[105] M. Jaroš, J. Musil, and S. Haviar, “Interrelationships among macrostress, microstructure and mechanical behavior of sputtered hard Ti(Al,V)N films,” *Mater. Lett.*, vol. 235, pp. 92–96, 2019.

[106] J. Musil, “Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 207, pp. 50–65, 2012.