Ministre de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA

جامعة باجي مختار- عنابه

Faculté des Sciences de l'ingéniorat
Département de Métallurgie et Génie des Matériaux

Année : 2014/2015

Thèse en vue de l'obtention d'un Diplôme de Doctorat 3ème Cycle (LMD)

Thème

Comportement à l'usure et à la corrosion dans différents milieux, de systèmes ternaires des nitrures élaborés par pulvérisation cathodiques dual Magnétron

Option

Génie des matériaux

Présenté par

BOUZID Kheireddine

DIRECTEUR DE THESE

Mr. BELIARDOUH Nasser-Eddine Professeur Université Badji Mokhtar-Annaba

CO-DIRECTEUR DE THESE

Mme. NOUVEAU Corinne Maitre de conférences HDR Arts & Métiers ParisTech de Cluny

DEVANT LE JURY

PRESIDENT

Mr. HIMOUR Abdelaziz Professeur Université Badji Mokhtar-Annaba

EXAMINATEURS

Mme. ABDERRAHMANE Sihem Professeur Université Badji Mokhtar-Annaba
Mr. CHADLI Hacène Professeur Ecole Nationale Supérieure des Mines et de la métallurgie -Annaba
Mr. HAMLAOUI Youcef M.C.A Université Chérif Messadia Souk- Ahras

Remerciements

Je tiens à remercier particulièrement mon directeur de thèse, le Professeur **Nasser-Eddine BELIARDOUH**, pour m'avoir initié à la recherche, m'avoir encadré en me faisant partager toute son expérience, pour son soutien et la confiance qu'il m a accordé tout au long de ce travail. Merci aussi pour son dynamisme, son efficacité et sa disponibilité à tout moment.

Je tiens également à remercier mon co-directeur de thèse Madame **Corinne NOUVEAU**, Maître de conférences HDR au **LaBoMaP** (**L**aboratoire **B**ourguignon des **M**atériaux et **P**rocédés ; Ecole nationale d'Arts et Métiers ParisTech de Cluny), pour sa collaboration, son soutien, sa disponibilité, son suivi et l'accueil qu'elle m'a réservé durant la période de stage au sein de son laboratoire. Qu'elle trouve dans ce mémoire l'expression de ma gratitude et de mon profond respect.

Merci beaucoup à Monsieur le Professeur, **Abdelaziz HIMOUR** pour avoir eu la gentillesse d'accepter de présider le jury du présent mémoire.

Mes sincères remerciements aux membres du jury ; Madame le **Professeur Sihem ABDERRAHMANE**, Monsieur le **Professeur Youcef HAMLAOUI,** et Monsieur le **Professeur Hacéne CHADLI,** de m'avoir fait l'honneur d'être membres du jury.

Je remercie infiniment tous les membres du laboratoire d'ingénieries de surfaces (LIS) de l'université Badji-Mokhtar Annaba.

Mes remerciements à toute l'équipe « Matériaux » du LABOMAP ; spécialement à messieurs Denis LAGADRILLERE et Romaric MASSET. Merci bien également à Monsieur Aurélien BESNARD Maitre de conférences, pour son aide et sa collaboration.

Grand merci à mes parents, que dieu les garde. A mon frère, mes amis et à tous les membres de ma famille pour leur aide et leurs encouragements.
Merci à tous

Kheireddine BOUZID

Résumé :

Le comportement à la corrosion et à l'usure des revêtements durs, utilisés pour la protection des outils d'usinage du bois, ont été étudiés dans ce travail. Les revêtements monocouches et multicouches ont été déposés par pulvérisation cathodique dual magnétron RF. Des tests tribologiques contre des billes en WC, et des tests électrochimiques dans une solution aqueuse de NaCl ont été effectués.

Une première étude a été menée sur des revêtements en monocouches, binaire (CrN) et ternaires (CrMoN, CrZrN et CrVN). Il a été constaté que le meilleur comportement tribologique a été observé dans le cas du CrN. Ce dernier présente un COF et un taux d'usure assez faible par rapport aux autres.
Les tests électrochimiques effectués dans une solution à 0,3 wt % NaCl, indique que le ternaire CrZrN présente les meilleures performances anticorrosives. La mauvaise résistance à la corrosion a été observée dans le cas du CrMoN.

Dans la seconde partie de ce travail, des systèmes de revêtements multicouches de type CrN/CrAlN et Cr/CrN/CrAlN ont été étudiés. Les couples tribologiques mis en contact, montrent des mécanismes d'usure différents. Les meilleurs comportements tribologiques face à deux partenaires statiques (Alumine et carbure de Tungstène), ont été enregistrés dans le cas du Cr/CrN/CrAlN. De la même manière, il a été constaté que les dépôts ayant une couche d'accrochage (Cr) présentaient également les meilleures performances électrochimiques dans une solution aqueuse à 3wt.% NaCl.

Mots clés : PVD, CrN, usure, corrosion.

Abstract:

The corrosion and wear behavior of hard coatings, used for protection of tools in wood machining were studied in this work. The monolayer and multilayer coatings were deposited by dual RF magnetron sputtering on Si and steel substrates. Tribological and electrochemical performances were analyzed.

Initially, studies were conducted on monolayer coatings i.e. binary and ternary CrN-based coatings. The best tribological behavior was observed in the case of CrN. It has a low COF and low wear rate compared to others against WC balls. Electrochemical tests performed in 0.3 wt% NaCl solution, indicated that CrZrN has the best anticorrosive performances. In the contrary a poor corrosion resistance was observed in the case of CrMoN.

In the second part, multilayer coatings CrN/CrAlN and Cr/CrN/CrAlN were studied. Tribological couples in contact show different wear mechanisms. The best tribological behavior against two static partners (alumina and Tungsten carbide balls) was recorded in the case of Cr/CrN/CrAlN.

It has been demonstrated that the Cr underlayer had a benefic effect and led to the best electrochemical performance in aqueous of 3wt. % NaCl.

Keywords: PVD, CrN, Wear, corrosion.

ملخص :

السلوك ضد التآكل و سلوك احتكاك الطبقات الرقيقة الصلبة المستخدمة لحماية الآلات الخشبية تمت دراستها في هذا العمل. الطبقات الرقيقة الأحادية و المتعددة الطبقات تم وضعها عن طريق الرش المغناطيسية الثنائية، تجارب الاحتكاك (كرة/ قرص) و التجارب الكهروكيميائية في محلول كلور الصوديومICaN تم استعمالها.

في البداية، أجريت الدراسة الأولى على الطبقات الرقيقة الأحادية الثنائية (CrN) و الثلاثية (CrZrN،NoMrC و NVrC).لقد لوحظ أن الطبقة الرقيقة CrN الأفضل مقاومة للاحتكاك مقارنة بالطبقات الأخرى.حيت لديها FOC و معدل احتكاك منخفضين مقارنة بالطبقات الأخرى ضد كرات WC. الاختبارات الكهروكيميائية التي أجريت في محلول كلور الصوديوم بتركيز lCaN % 0.3 تشير أن الطبقة الثلاثية CrZrN لها أداء جيد ضد التآكل. بالعكس، أسوء مقاومة للتآكل لوحظت في حالة الطبقة CrMoN.

في الجزء الثاني من هذا العمل، تم دراسة أنظمة متعددة الطبقات من نوع Cr/NrC/NlArC و CrN/NlArC، الأزواج المحتكة المتصلة أظهرت آليات احتكاك مختلفة. أحسن سلوك للاحتكاك ضد الشريكين الثابتين (الألو مينا وكبريد التنغستن) تم تسجيله في حالة Cr/NrC/NlArC. و بالمثل تبين ان الطبقات التي لديها طبقة تمهيدية (rC) لديها أيضا أحسن أداء كهر وكيميائي في محلول كلور الصوديوم بتركيز NlCa %3.

الكلمات الرئيسية:CrN, PVD , الاحتكاك, التآكل.

Liste des figures

N° Figure	Titre	page
1	*Exemple de revêtement sous forme de super réseaux constitués de huit bicouches **[21]** (8 x Cr/CrN).*	**10**
2	*Exemple de revêtements multicouches (bicouche CrN/Cr) avec une épaisseur totale de 3µm; (CrN=1µm ; Cr=2µm) ; les points 1,2 et 3 indiquent une hétérogénéité de l'épaisseur **[22].***	**10**
I.1	*Diagramme de structure des dépôts en fonction de la pression et de la température **[24]***	**15**
I.2	*(a) Dépôt PVD avec une morphologie correspondant à la zone 1 ;(b) Superposition de deux revêtements PVD (pulvérisation cathodique non réactive) avec une croissance correspondant aux zones **2** et **T** respectivement.*	**15**
I.3	*Schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron*	**17**
I.4	*Concept de triplet tribologique.*	**20**
I.5	*Les mécanismes, à l'échelle microscopique, générant la friction selon [ASTM] (a) Adhésion, (b) labourage, (c) déformation et fracture des oxydes et (d) particule d'usure piégée **[28].***	**21**
I.6	*Schéma représentant une usure adhésive.*	**22**
I.7	*Déformation des aspérités sous charge.*	**23**
I.8	*Schéma représentant une usure abrasive.*	**24**
I.9	*Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique présentant les droites de Tafel.*	**27**
I.10	*Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.*	**28**
I.11	*Déphasage α observé au niveau du diagramme de Nyquist : a) cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible ; b) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.*	**30**
I.12	*Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés : a) électrode bloquante idéalement polarisable, b) électrode bloquante avec comportement CPE, c) électrode avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel, d) modèle de Randles et e) modèle du film de peinture.*	**32**
I.13	*(a) schéma de principe du mécanisme de croissance colonnaire **[35]**. (b) Image MEB d'une coupe transverse d'un revêtement CrN déposé sur un substrat de Si montrant une structure colonnaire **[36]***	**35**
I.14	*Les différents types des nodulaires et des défauts dans les dépôts durs élaborés par PVD **[62].***	**37**
I.15	*Les types de cavités dans les dépôts durs élaborés par PVD **[62].***	**38**
I.16	*Schéma illustrant les mécanismes de la corrosion électrochimique d'un dépôt en Aluminium pur dans une solution à 3.5% NaCl **[74].***	**40**
I.17	*Micrographies MEB de surfaces de dépôts à base de CrN après des tests de corrosion dans une solution à 3.5% NaCl (a) corrosion de CrN sur substrat en verre **[104],** (b) corrosion de CrN sur substrat en acier inoxydable **[96]**.*	**42**
II.1	*Bâti de pulvérisation cathodique magnétron NORDIKO 3500 :**'1'** système de pompage, **'2'** enceinte de dépôt, **'3'** débitmètres massiques, **'4'** lecteur de pression, **'5'** alimentation DC, **'6'** générateur RF 13,56 MHz, **'7'** adaptateur d'impédance, **'8'** cadrant de contrôle, **'9'** moteur de rotation du porte-substrats (PS), **'10'** automate.*	**46**
II.2	*Intérieur de l'enceinte de dépôts :(1) porte-substrats (2) et (3) les deux porte-cibles.*	**48**
II.3	*Schéma de principe d'un nettoyage ionique*	**50**

II.4	*Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ; ER : électrode de référence et CE : contre électrode.*	**51**
II.5	*Profilomètre optique Wyko NT1100 a) Lampe halogène fournissant la lumière blanche. Sa luminosité peut être réglée avec (a*), b) Filtres pour le mode PSI : Hig Mag Filtre (orange) et Low Mag (rouge), c) Objectif,. e) Caméra CCD, f) Ecran TFT, g) levier focal permettant de lever ou de baisser la colonne optique.*	**53**
II.6	*Tribomètre rotatif CSM Instrument.*	**54**
II.7	*Détermination de l'épaisseur d'un film : Par observation de marche laissée avant l'élaboration de dépôt au profilomètre optique en 3D (a) et en 2D (b), et par observations au MEB (c).*	**59**
II.8	*Principe du calcul du volume d'usure. La surface transversale totale de la piste est une fonction somme de toutes les surfaces Ai.*	**62**
III.1	*Evolution des potentiels de corrosion des couches minces des métaux purs en fonction du temps dans un milieu à 0,3% NaCl.*	**64**
III.2	*Courbes potentiodynamiques des couches minces des métaux purs dans un milieu à 0,3% NaCl.*	**65**
III.3	*Les diagrammes d'impédance des métaux purs dans un milieu à 0,3% NaCl: a) représentation de Nyquist, b) représentation de Bode.*	**67**
III.4	*Le modèle du circuit équivalent utilisé pour la simulation des diagrammes des impédances des couches minces des métaux purs.*	**68**
III.5	*Images MEB obtenues après les tests de corrosion sur les surfaces des échantillons en Cr pur. Le pic intense de Si (le substrat) montre une faible épaisseur du dépôt.*	**70**
III.6	*Evolution des potentiels de corrosion des couches minces binaires en fonction du temps dans un milieu à 0,3% NaCl.*	**71**
III.7	*Courbes potentiodynamiques des couches minces binaires dans un milieu à 0,3% NaCl.*	**72**
III.8	*Les diagrammes des impédances électrochimiques des couches minces binaires dans un milieu à 0,3% NaCl: a) représentation de Nyquist, b) représentation de Bode.*	**74**
III.9	*Images MEB obtenues sur les surfaces des échantillons du CrN et ZrN après les essais de corrosion avec des analyses EDS sur l'échantillon du CrN à deux points différents.*	**76**
III.10	*Evolution des potentiels de corrosion des couches minces ternaires en fonction du temps dans un milieu à 0,3% NaCl.*	**77**
III.11	*Courbes potentiodynamiques des couches minces ternaires dans un milieu à 0,3% NaCl.*	**78**
III.12	*Les diagrammes des impédances électrochimiques des couches minces ternaires dans un milieu à 0,3% NaCl: a) représentation de Nyquist, b) représentation de Bode.*	**80**
III.13	*Le modèle du circuit équivalent utilisé pour la simulation des courbes des impédances des couches minces ternaires.*	**81**
III.14	*Images MEB obtenues sur les surfaces des échantillons du CrVN et CrZrN après les essais de corrosion : faible densité de défauts, présence de micropores et micro piqûres.*	**83**
III.15	*(a)Images MEB de la surface obtenue sur l'échantillon CrMoN après les tests potentiodynamiques (b) Aspect de la région notée « A » : La corrosion se localise sur les défauts.*	**84**
III.16	*Images MEB obtenues pour le dépôt CrMoN après les tests électrochimiques à 0,3%NaCl :(a-b) Vue en coupe transversale d'un dépôt montrant un droplet (c-d) Vue en coupe transversale d'un dépôt montrant un « cratère » après l'éjection du droplet.*	**85**
III.17	*Evolution des coefficients de frottement des monocouches.*	**87**
III.18	*Images MEB des pistes d'usure obtenues sur les échantillons (a) CrN (b) CrMoN ; (c) CrZrN et (d) CrVN.*	**89**
III.19	*Cartographie des éléments chimiques dans les traces d'usure du dépôt binaire :*	**90**

	exemple du CrN.	
III.20	*Cartographie des éléments (O, N, Fe, Cr, V, Mo, Zr) dans la trace d'usure des dépôts ternaires : exemple du CrVN.*	**91**
III.21	*Aspect de la piste d'usure des ternaires (a - b) CrVN et (c) CrMoN : Usure abrasive + usure adhésive. Les mêmes éléments sont détectés dans les « taches claires » (spectre 1) et dans la zone sombre. (Spectre 2 et spectre 3). Les taches claires font partie de la structure du substrat.*	**92**
III.22	*Aspect de la piste d'usure de la couche binaire CrN : Usure oxydative + adhésive. L'analyse EDS révèle la présence d'oxygène.*	**93**
III.23	*Profils des traces d'usure après les tests tribologiques contre la bille de WC : image (a) en 2D et (b) en 3D.*	**94**
III.24	*Les résultats statistiques des taux d'usure des monocouches.*	**95**
III.25	*Evolution des potentiels de corrosion des multicouches en fonction du temps dans un milieu à 3% NaCl.*	**97**
III.26	*Courbes potentiodynamiques des multicouches dans un milieu à 3% NaCl.*	**98**
III.27	*Les diagrammes de Nyquist des multicouches dans une solution à 3% NaCl.*	**99**
III.28	*Diagrammes de Bode des multicouches représentants l'angle de phase en fonction de la fréquence dans un milieu à 3% NaCl.*	**100**
III.29	*Le modèle du circuit équivalent utilisé pour la simulation des courbes des impédances des multicouches.*	**101**
III.30	*(a) Images MEB de la surface obtenue sur l'échantillon PVD-CrN/CrAlN après les tests potentiodynamiques et (b) Aspect de la région notée « A » : la corrosion se localise sur les défauts.*	**104**
III.31	*Images MEB obtenues sur le dépôt PVD4 CrN/CrAlN (substrat Si <100>) (a) et (b) : vue en coupe transversale d'un droplet et (c) et (d) : vue en coupe transversale d'un « cratère».*	**105**
III.32	*Evolution des coefficients de frottement des multicouches contre des billes en Alumine comme partenaires statiques.*	**108**
III.33	*Evolution des coefficients de frottement des multicouches contre des billes en carbure de Tungstène comme partenaires statiques.*	**109**
III.34	*Images MEB des pistes d'usure du dépôt PVD3-(Cr/CrN/CrAlN) contre la bille d'alumine.*	**111**
III.35	*Analyses EDS aux points (1), (2) et (3) de la figure III.34*	**112**
III.36	*Image MEB de la piste d'usure du dépôt PVD4-(CrN/CrAlN) contre la bille en alumine et analyses EDS aux points (1'), (2') et (3').*	**114**
III.37	*Image MEB d'une piste d'usure du dépôt PVD1-(Cr/CrN/CrAlN) contre la bille en WC-Co et analyses EDS aux points (1), (2)et (3).*	**116**
III.38	*Images MEB de la piste d'usure du dépôt (a) PVD4-(CrN/CrAlN) et (b) grossissement de la zone A montrant la couche (oxydes + éléments transférés) avec formation « d'écailles - copeaux ».*	**118**
III.39	*Micrographies optiques des traces d'usure sur des billes ayant été en contact contre le revêtement PVD1-(Cr/CrN/CrAlN): (a) - (a') état initial, (b) - (b') après les tests d'usure et (c) - (c') après le nettoyage et élimination des débris d'usure.*	**119**
III.40	*Résultats statistiques des taux d'usure des disques (les multicouches) et des billes (Al_2O_3, WC).*	**121**

Liste des tableaux

N° tableau	*Titre*	Page
1	*Quelques exemples de résultats des travaux réalisés sur les dépôts à base de CrN.*	**8**
II.1	*Conditions d'élaboration des dépôts en monocouches.*	**56**
II.2	*Composition chimique de l'acier 90CrMoV8.*	**56**
II.3	*Composition chimique des dépôts élaborés.*	**57**
II.4	*Conditions d'élaboration des dépôts en multicouches.*	**57**
II.5	*Composition chimique et caractéristiques mécaniques des multicouches.*	**58**
II.6	*Résultats des mesures des épaisseurs des dépôts.*	**59**
II.7	*Paramètres des essais tribologiques utilisés pour les dépôts en monocouches CrMeN.*	**60**
II.8	*Paramètres des essais tribologiques des dépôts multicouches.*	**61**
III.1	*Paramètres de corrosion obtenus à partir des courbes de polarisation des couches minces de métaux purs dans une solution aqueuse à 0,3% NaCl.*	**66**
III.2	*Composants du circuit électrique équivalent adopté dans le cas des monocouches en métaux purs.*	**69**
III.3	*Paramètres de corrosion obtenus à partir des courbes potentiodynamiques dans le cas des couches binaires dans une solution aqueuse à 0,3% NaCl.*	**73**
III.4	*Composants du circuit électrique équivalent adopté dans le cas des monocouches binaires.*	**75**
III.5	*Paramètres de corrosion obtenus à partir des courbes potentiodynamiques dans le cas des couches ternaires dans une solution aqueuse à 0,3% NaCl.*	**78**
III.6	*Composants du circuit électrique équivalent adopté dans le cas des monocouches ternaires.*	**82**
III.7	*Paramètres de corrosion obtenus à partir des courbes potentiodynamiques des multicouches dans une solution aqueuse à 3% NaCl.*	**98**
III.8	*Composants du circuit électrique équivalent adopté dans le cas des multicouches.*	**102**

SOMMAIRE:

INTRODUCTION GENERALE 6
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE 12
I- REVUE BIBLIOGRAPHIQUE 13
INTRODUCTION 13
I-1. GENERALITES SUR LES DEPOTS A PARTIR D'UNE PHASE GAZEUSE (PVD/CVD) 13
I.1.1 La pulvérisation cathodique 16
a)-Le procédé diode DC : 17
b)-Le procédé diode RF : 17
I-1.2 La pulvérisation cathodique magnétron 17
1.2 GENERALITES SUR LE FOTTEMENT ET L'USURE – ETUDES TRIBOLOGIQUES 18
Introduction 18
I.2.1 Notion de Surface 18
I.2.2 Notion de troisième corps 19
I.2.3 Le coefficient de frottement 20
I.2.4 Dégradation des surfaces et usure 21
a) Les mécanismes de base de la friction 21
b) Les mécanismes d'usure 22
c) - Evaluation de l'usure 25
1. 3 GENERALITES SUR LA CORROSION - ETUDES ELECTROCHIMIQUES 25
I. 3.1 Suivi de l'évolution du potentiel libre E=f(t) 26
I.3.2 Les courbes de polarisation 26
I.3.3 Méthodes transitoires : la spectroscopie d'impédance électrochimique 27
a)-Utilisation de schémas du circuit équivalents 29
b)-Définition du CPE 29
c)- Représentation traditionnelle des données : 32
I-4. MATERIAUX UTILISES DANS LES REVETEMENTS DURS SYNTHETISES PAR PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON 34
I.4.1 Structure et propriétés 34
I.4.2 Imperfections et défauts 36
I.4.3 Mécanismes de la corrosion 38

I.4.4 Corrosion du nitrure de chrome (CrN) 40
I.4.5 Résistance à l'usure du nitrure de chrome (CrN) 42
Conclusion 43
II. MATERIAUX & TECHNIQUES EXPERIMENTALES 44
Introduction 45
II.1.ELABORATION DES COUCHES MINCES 46
II.1.1 La pulvérisation cathodique magnétron 46
a)-Le système de pompage : 47
b)- L'enceinte de dépôts 47
c)- Armoire électrique de contrôle : 48
II.1.2 Protocole de nettoyage 48
a)-Substrats 48
b)- Nettoyage chimique des substrats 49
c)- Nettoyage ionique des substrats et de la cible 49
II.2.1 Techniques électrochimiques 50
II.2.2 Caractérisations morphologiques et chimiques 51
a)-Microscopie électronique à balayage (M.E.B) 51
b)-Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS) et de longueur d'onde (WDS) 52
c)-Profilométrie optique 53
II.2.3 Caractérisations tribologiques 54
II.3 ELABORATION DES DEPOTS 55
II.3.1 Déterminations des épaisseurs de couches minces élaborées 58
II.3.2 Paramètres des tests électrochimiques et tribologiques 60
a) Les Tests électrochimiques 60
Courbes potentiodynamiques 60
b)-Les tests tribologiques 60
c)- Estimation du taux d'usure 61
III-RESULTATS & DISCUSSIONS 63
III.1 LES MONOCOUCHES 64
III-1.1 Etude de la résistance à la corrosion des métaux purs : Cr, Zr et V 64
a) Evolution du potentiel de corrosion 64
b) Courbes potentiodynamiques 65
c) Diagrammes d'impédance électrochimique 66

III.1.2 Etude de la résistance à la corrosion des couches binaires: les nitrures CrN, ZrN et VN 71
a) Evolution du potentiel de corrosion 71
b) Courbes potentiodynamiques 72
c) Diagramme d'impédance électrochimique 73
d) Observation des surfaces après les essais de corrosion 75
III.1.3 Etude de la résistance à la corrosion et à l'usure des couches ternaires : les nitrures CrZrN, CrVN et CrMoN 77
III.1.3.1 Comportement à la corrosion des nitrures ternaires 77
a) Evolution du potentiel de corrosion 77
b) Courbes potentiodynamiques 77
c) Diagrammes d'impédance électrochimique (SIE) 79
d) Observation des surfaces des dépôts ternaires après les essais de corrosion 82
III-1.3.2 Comportement à l'usure des nitrures ternaires 86
a) Evolution des coefficients de frottement (μ) 86
b) Analyse de l'usure : mise en évidence des mécanismes de l'usure 88
Analyses par MEB des pistes d'usure 88
c) Analyse quantitative de l'usure (volume d'usure) 94
Les profils d'usure : 94
III.2. ETUDE DES MULTICOUCHES: 96
III.2.1 Résistance à la corrosion des multicouches 96
a) - Suivi du potentiel libre 96
b)-Courbes potentiodynamiques 97
c)- Diagrammes d'impédance électrochimique (SIE) 99
d)- Analyse des surfaces au MEB 102
III.2.2. La résistance à l'usure 106
a)- L'évolution du coefficient de frottement des multicouches 106
Partenaire statique : bille en Alumine 106
Partenaire statique : bille en WC 107
b)- Analyse des mécanismes d'usure des disques 110
Analyse des pistes d'usure sur les disques ayant eu des billes en alumine comme partenaires statiques 110
Analyse des pistes d'usure sur les disques ayant eu des billes en carbure de Tungstène comme partenaires statiques 115

c)- Analyse des mécanismes d'usure du partenaire statique 119
d)- Analyse quantitative de l'usure 120
Calcule du taux d'usure : 120
CONCLUSION 123
CONCLUSION GENERALE 127
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 130

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les deux dernières décennies ont vu une demande croissante de la protection des outils de coupe et de mise en œuvre, des pièces de machines et autres dispositifs, par les traitements de surfaces contre l'usure, l'érosion, la corrosion et dans certaines cas, contre une combinaison de deux ou plusieurs phénomènes de détérioration des matériaux. Cependant, les performances technologiques ne sont pas les seules à prendre en considération : aux considérations économiques s'ajoutent des contraintes écologiques qui doivent être également prises en compte **[1].** Par conséquent, la disponibilité d'un matériau le moins couteux, des couts de production réduits, des performances technologiques élevées et un respect total de l'environnement sont autant de défis qui se posent aux scientifiques et technologues en ce début du vingt et unième siècle pour l'obtention d'un produit de bonne qualité.

Parmi les techniques de protection des surfaces, les revêtements par dépôts s'avèrent efficaces et offrent un rapport qualité/prix acceptable. La sélection de la méthode appropriée de revêtement et un bon choix du dépôt, permettent de prolonger la durée de vie du substrat et d'accroître la valeur commerciale des produits.

De nouvelles techniques de dépôt, développées au cours des deux dernières décennies offrent des possibilités de doter les surfaces, avec plusieurs matériaux et différentes structures en même temps.

Les traitements de surfaces des outils par dépôt, en général, s'effectuent par deux techniques: Les techniques CVD (dépôt par voie chimique en phase vapeur) et les techniques PVD (dépôt par physique en phase vapeur).

Les revêtements durs tels que TiN, TiC, CrN, CrxCy et leurs combinaisons sous forme de multicouches ont été utilisés avec beaucoup de succès **[2]** et dans de nombreux domaines. Les revêtements durs des nitrures sont largement utilisés dans de nombreux types d'outils de coupe. Ils améliorent la durée de vie de l'outil et augmentent la productivité **[3]**.

Les revêtements en CrN, et leurs dérivés, nous intéressent plus particulièrement car d'une part, ils font l'objet de notre étude et d'autre part, ils sont utilisés dans de nombreux domaines industriels en raison de leurs propriétés remarquables : dureté élevée associée à une bonne résistance à la corrosion, à l'oxydation et à l'usure **[4-7].** Néanmoins, nous feront remarquer que, les revêtements en carbures de chrome Cr_xC, en carbonitrure de chrome (Cr_xCN), en oxycarbures de chrome…ont largement été étudiés et proposés pour des utilisations dans des applications tribologiques à haute température**[8-10]**.

Tableau 1 *: Quelques exemples de résultats des travaux réalisés sur les dépôts à base de CrN.*

Ref.	Revêtement	H GPa	E GPa	Partenaire statique	Taux d'usure mm^3/Nm	COF	Icor µA/c m^2	E cor mV/ECS
CH. Hsu, [6]	**CrN**	**23**	**294**	**WC**		**0,6**		
	CrN/Cr(NO)	**32**	**352**			**0,45**		
	CrN/Cr_2O_3	**35**	**346**			**0,3**		
E. Choi, [7]	**CrN**	**18**		**acier**		**0,49**		
	CrCN	**23**				**0,45**		
	CrMoN	**34**				**0,37**		
T. Polcar, [8]	**CrCN**	**25**	**305**	**Al_2O_3**	**63.10^{-6}**	**0.45**		
				Si_3N_4	**57.10^{-6}**	**0,6**		
C. Nouveau, [11]	**CrAlN**	**20**	**350**					
J. Creus, [12]	**CrN/Ni**						**0,41**	**-344**
Z.G. Zhang, [13]	**CrN**	**22**	**252**	**WC**	**1.10^{-7}**	**0,41**		
	CrN/ZrN	**28**	**256**		**$5,5 .10^{-7}$**	**0,55**		
J. Youn Kim, [14]	**CrN/CrAlN**	**37-46**	**363-406**	**100Cr6**	**2-3.2. 10^{-6}**	**0,21-0,35**		
L. Dobrzanski, [15]	**Ti/CrN**						**0,6**	**-202**
V. Grips, [16]	**Cr/CrN**						**0,371**	**−0.463**
	Cr/TiAlN						**0,162**	**−0.360**
	Cr/TiAlN/CrN						**0,035**	**−0.358**
Z. Zhang, [17]	**CrN**						**0 ,019**	**-401**
	CrZrN						**0,008**	**-420**
J. Deng, [18]	**CrN**	**16**	**360**					
	CrAlN	**29**	**502**					
	CrAlN	**30**		**Al_2O_3**	**$0,5.10^{-6}$**	**0,5**		
T. Polcar, [19]	**CrAlSiN**	**35**			**$0,25.10^{-6}$**	**0,62**		
Q. Yuexiu, [20]	**CrN**	**16**		**WC**		**0,4**		
	VN/CrN	**25**				**0,21**		

Les propriétés physiques, chimiques et mécaniques peuvent être améliorées par la modification de la composition chimique du matériau de base. Il s'agit d'introduire un ou plusieurs éléments, dans le système Cr-N*.

*(*Valable également pour le système TiN et AlN).*

La deuxième génération de CrN, sera composée de revêtements ternaires (quaternaires). Ce sont des revêtements de type CrXN, dans lesquels, X est un métal de transition (tel que Al, Mo, Si, Ti). Ces derniers, peuvent être déposés aisément par co-pulvérisation cathodique magnétron en monocouches, dans une atmosphère réactive. Ils sont connus comme des revêtements durs et présentent des propriétés mécaniques plus élevées que celles observées dans le cas du CrN, qui devient de nos jours un matériau de référence (tableau I.1).

La seconde voie pour l'amélioration des performances tribologiques et électrochimiques consiste à l'élaboration de multicouches. Ce sont des couches minces, constituées d'une superposition de monocouches, c'est le cas par exemple de TiN/CrN, CrN/ZrN, CrN/AlN etc.... Les propriétés mécaniques qui en résultent sont significativement plus élevées que les propriétés des couches constitutives (tableau I.1). D'un autre côté, en matière de résistance à la corrosion, il a été établi que la solution agressive peut passer à travers les trous et les pores formés lors de l'élaboration du dépôt, et donc attaquer le substrat. Par conséquent en augmentant le nombre d'interfaces, on obstrue un grand nombre de trous.

Les multicouches peuvent également être élaborées en une succession alternée de bicouches de quelque dizaines de nanomètres. Ce sont des « superstructures ou super-réseaux » ; en anglais : « superlattices ». Un exemple typique est illustré dans la figure 1 : le revêtement CrN / Cr a une épaisseur totale de 5 à 6 µm. Il est constitué de 8 bicouches alternées de CrN/Cr (CrN = 0.32-0.56 µm et Cr= 0.09-0.26 µm) **[21].**Un autre exemple est présenté dans la figure 2 d'un revêtement bicouches CrN/Cr **[22].**

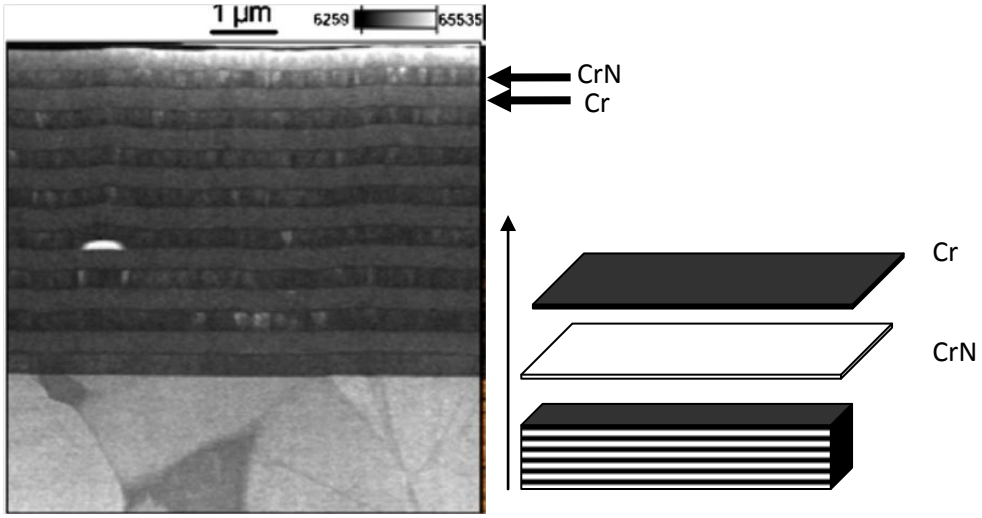


***Figure 1** : Exemple de revêtement sous forme de super réseaux constituée de huit bicouches **[21]** (8 x Cr/CrN).*

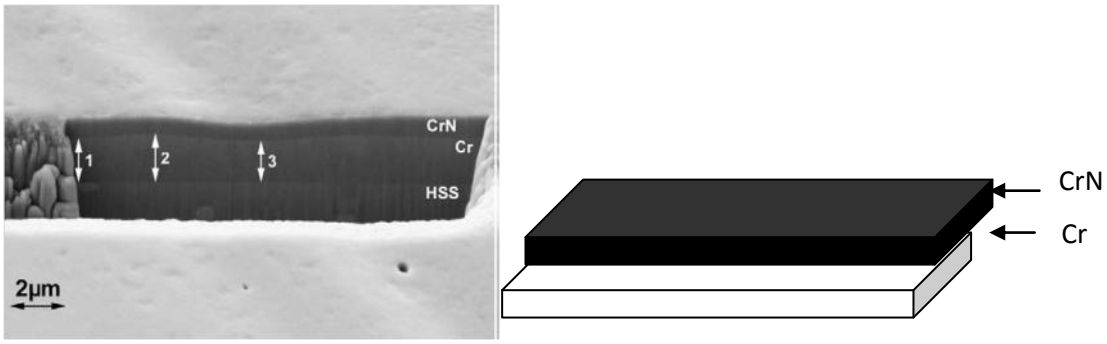


Figure 2** : Exemple de revêtement multicouches (bicouche CrN/Cr) avec une épaisseur totale de 3µm; (CrN=1µm ; Cr=2µm) ; les points 1,2, et 3 indiquent une hétérogénéité de l'épaisseur **[22].

Dans le cadre de ce travail on étudiera les deux aspects de la détérioration des revêtements appartenant à la famille du nitrure de chrome Cr-N en couches minces élaborées par pulvérisation cathodique magnétron : à savoir l'usure par frottement et la corrosion sous l'effet des ions Cl^-. Deux systèmes de revêtements feront l'objet de nos investigations: les monocouches et les multicouches.

Par conséquent le mémoire sera structuré essentiellement en trois chapitres.

Dans le premier chapitre, en plus de quelques rappels théoriques de base sur la tribologie, on présentera une synthèse bibliographique sur les revêtements, leur élaboration, les défauts de croissance, les différentes structures, ainsi que le comportement vis-à-vis de l'usure et de la corrosion.

Le deuxième chapitre sera consacré aux techniques de caractérisation et d'analyse mises en œuvre dans le cadre de ce travail. Des détails et des justificatifs sur le choix et l'adoption des paramètres expérimentaux seront également présentés.

Le troisième chapitre, qui constitue « le corps » de notre travail sera consacré aux résultats expérimentaux et à leur interprétation. Des conclusions séquentielles, seront présentées après chaque étape d'investigation.

Une conclusion générale, présentée en fin du mémoire résumera l'essentiel des résultats obtenus dans le cadre de ce travail.

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I- REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

Les revêtements ont pour rôle de substituer à la surface initiale du composant ou substrat, une autre surface ayant des propriétés plus performantes dans le but de résister aux conditions de travail « agressions » que le fonctionnement du composant lui impose. L'épaisseur du revêtement est un paramètre important qui dépend du champ de contraintes, du mode de sollicitations auxquelles sont exposées les surfaces. La liaison revêtement/substrat conditionne le maintien et la longévité du revêtement. L'élaboration des revêtements exige une préparation des surfaces bien faite car c'est l'un des éléments essentiels des performances des revêtements et de leur accrochage au substrat. Différents types de revêtements peuvent être utilisés pour remplir des fonctions bien définies tel que résistance à l'usure ou résistance à l'érosion.

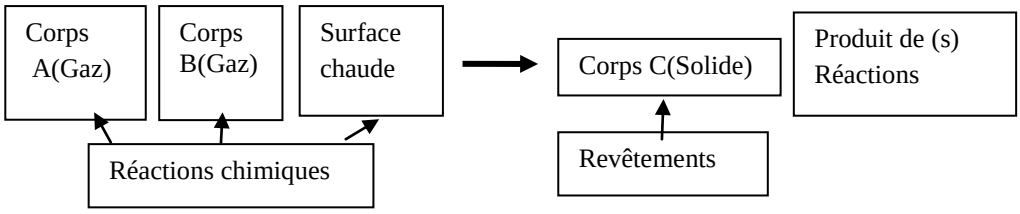
Une vaste gamme de documentation, sur les détails et les précisions concernant les techniques de dépôt, est disponible de nos jours. Par conséquent nous ne donnerons qu'un bref aperçu de ces techniques. Un rappel des théories sur le frottement et l'usure, une recherche bibliographique sur les performances de couches minces obtenues par d'autres chercheurs seront également traités dans ce chapitre.

I-1. GENERALITES SUR LES DEPOTS A PARTIR D'UNE PHASE GAZEUSE (PVD/CVD)

On distingue traditionnellement deux méthodes de déposition [**23],** à partir d'une phase vapeur: le dépôt physique en phase vapeur (*physical vapor deposition* = PVD) et le dépôt chimique en phase vapeur (*chemical vapor deposition* = CVD). De nos jours, on assiste à un développement d'un nombre grandissant de procédés, combinant les deux processus PVD/CVD, ou en y ajoutant un autre facteur « assisté plasma » par exemple, fait disparaître cette distinction. Dans le cas des PVD, les évaporateurs sont montés à l'intérieur du four de dépôt (réacteur), tandis que pour le CVD ils sont montés à l'extérieur du four.

Le procédé CVD

Dans le procédé CVD, on utilise une ou plusieurs vapeurs (Gaz) réagissant entre elles sur une surface pour former un composé défini et des produits de réaction généralement sous forme de gaz:



En général les procédés CVD produisent toujours une émission de produits de réaction.

Le procédé PVD

Tous les procédés PVD utilisent une mise en vapeur d'un des réactifs dans le réacteur. On recourt à l'évaporation, la sublimation ou la pulvérisation par bombardement ionique pour transformer la matière à déposer en phase vapeur. Ces vapeurs sont condensées, puis déposées sur les surfaces.

Le procédé peut se résumer par la formule:

$$\text{Corps A}_{(\text{Solide chaud})} \longrightarrow \text{Corps A}_{\text{Gaz}} \longrightarrow \text{Corps A}_{(\text{Solide froid})}$$

L'absence d'une réaction chimique a donné la désignation: déposition par voie physique.

Le procédé PVD peut être considéré comme un transfert de la matière d'un corps chaud vers un corps froid.

Les structures de dépôts, rencontrées en fonction de la pression et de la température de déposition, peuvent être représentées sous forme d'un diagramme dit de Thornton **[24].** Dans ce diagramme tridimensionnel, (Structure du dépôt- Température du substrat - Pression de travail), quatre (04) zones sont mises en évidence en fonction du rapport : température de surface (Ts) / la température de fusion (Tf).

La figure I.1 montre ce type de diagramme

• Zone 1 ($T_S/T_F < 0,3$) : C'est une zone de croissance nodulaire ou colonnaire: la mobilité de surface est négligeable: les revêtements sont peu denses avec une porosité ouverte. La croissance des cristaux se fait par compétition de cônes. Cette structure est représentée dans la figure I.2 (a).

• Zone T ($0,3 < T_S/T_F < 0,5$): Zone de transition où l'on observe une croissance dite nano-fibreuse: Le dépôt est dense et la structure est à la limite de l'amorphe.

• Zone 2 ($0,5 < T_S/T_F < 0,72$): Structure avec une croissance microcristalline orientée: croissance à partir de germes microniques. Les cristaux, sous forme de prismes, dont la longueur correspond à l'épaisseur du dépôt, s'étendent jusqu'à la surface.

La figure I.2 (b) donne un exemple d'un dépôt de la zone 2 qui surplombe la zone T.

• Zone 3: ou zone de croissance isotrope. Les atomes de la source sont éjectés avec une grande énergie ~ 100 eV.

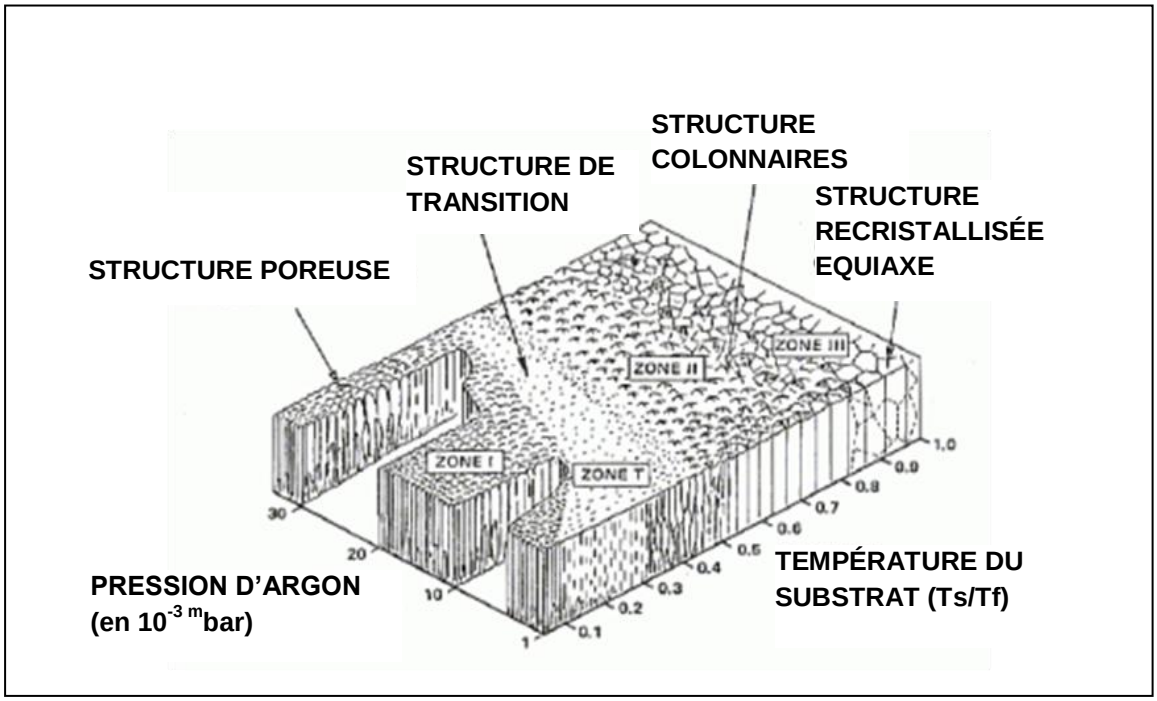


Figure I.1 : *Diagramme de structure des dépôts en fonction de la pression et de la température* **[24]**

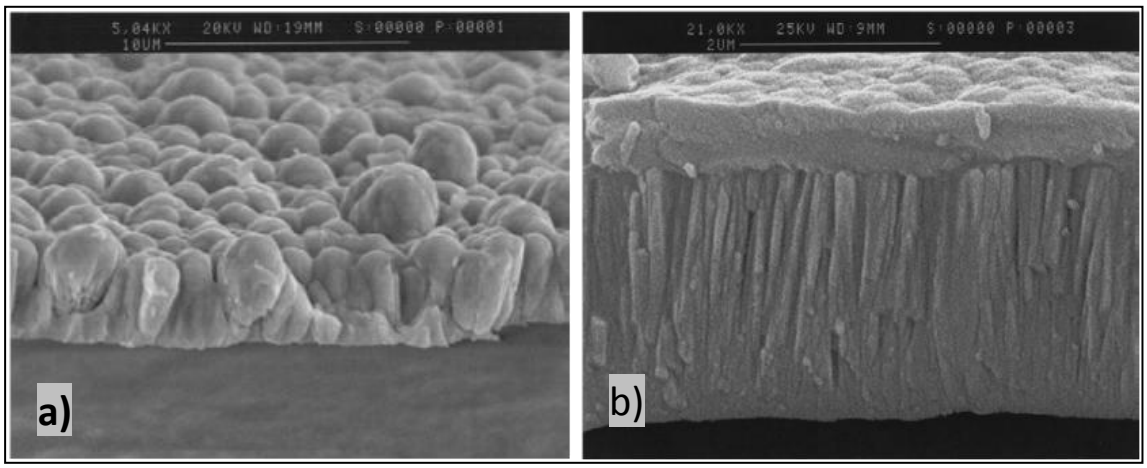


Figure I.2: (a) *Dépôt PVD avec une morphologie correspondant à la zone 1 ;(b) Superposition de deux revêtements PVD (pulvérisation cathodique non réactive) avec une croissance correspondant aux zones* ***2*** *et* ***T*** *respectivement.*

I.1.1 La pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique avec des alimentations en courant direct ou en radiofréquence, est une technique de dépôt très répandue. Une vaste gamme de matériaux métalliques (TiN, TiB_2, ZrC, VN, CrN…), ioniques (Al_2TiO_5, TiO_2, MgO…) et covalents (B_4C, SiC..) peuvent être déposés et trouvent leurs applications dans des domaines aussi divers que la mécanique, l'optique, l'électronique, les industries chimiques et l'aéronautique.

Les revêtements sont réalisés (synthétisés) suivant trois étapes : la création d'une vapeur métallique à partir d'une source (ou cible), son transport au sein d'un réacteur et sa condensation à la surface d'un substrat à revêtir. D'une manière générale, un gaz inerte, l'argon, est injecté dans une enceinte (réacteur) sous atmosphère raréfiée (< 10 Pa). Un gaz pur est considéré comme un isolant parfait, car il ne contient aucune particule chargée libre (électrons ou ions positifs). Les électrons libres et les ions positifs peuvent apparaître si on soumet un gaz à un champ électrique de forte intensité ou à des températures suffisamment élevées, si on le bombarde de particules ou s'il est soumis à un champ électromagnétique très intense. Les particules de gaz interagissent avec des électrons libres à l'intérieur de l'enceinte et une faible portion de gaz se trouve ainsi ionisée. Lorsque l'ionisation est assez importante, le gaz devient alors un fluide très conducteur qu'on appelle plasma.

Une polarisation négative (1 - 3 kV) d'une électrode (cible) conduit à l'établissement d'une décharge électrique diode luminescente (ou anormale) avec les parois du réacteur reliées à la masse (anode). Par conséquent, sous l'effet du champ électrique, les espèces positives du plasma se trouvent attirées par la cathode (cible).

Dans la figure I.3. Les ions Ar^+ créés et accélérés dans l'enceinte libèrent l'énergie acquise lors de leur impact à la surface de la cible. Cette énergie peut entraîner l'éjection d'un atome par transfert de quantité de mouvement, l'implantation de l'ion incident, la réflexion de l'ion incident neutralisé par transfert de charge ou l'émission d'électrons qui serviront à entretenir la décharge.

Une quantité importante de matière peut ainsi être transférée depuis la cible sur le substrat quelle que soit la nature de ce dernier.

En termes d'alimentation électrique, la pulvérisation peut être déclenchée en utilisant une alimentation selon deux procédés :

a)-Le procédé diode DC :

La tension d'alimentation de la cible est continue et par conséquent, le procédé ne permet de pulvériser que des matériaux conducteurs.

b)-Le procédé diode RF :

La source de tension utilisée pour générer le plasma est une source radiofréquence. La pulvérisation cathodique RF est largement utilisée pour déposer différents types de matériaux conducteurs, semi-conducteurs, ainsi que des revêtements isolants.

I-1.2 La pulvérisation cathodique magnétron

La densité ionique au voisinage de la cible peut être augmentée en équipant celle-ci d'un dispositif magnétron. Ce dernier est constitué d'aimants, situés sous la cible, qui crée un champ magnétique à la surface de la cible. La combinaison de ces deux champs donne naissance à des lignes de champ qui piègent les électrons secondaires. La force de Lorentz induite provoque un mouvement hélicoïdal des électrons augmentant ainsi leur trajectoire et, de ce fait, leur efficacité d'ionisation. L'effet magnétron permet donc d'entretenir la décharge pour de plus faibles pressions de travail, améliorant par conséquent la qualité des revêtements. Ce principe est devenu le procédé de pulvérisation le plus utilisé.

Le problème de l'érosion concentrée du matériau de la cible, aux zones où la composante du champ magnétique est maximale, conduisant à une utilisation incomplète est entièrement résolu avec des magnétrons à champ magnétique variable. Ce champ est réalisé par une rotation d'aimants permanents.

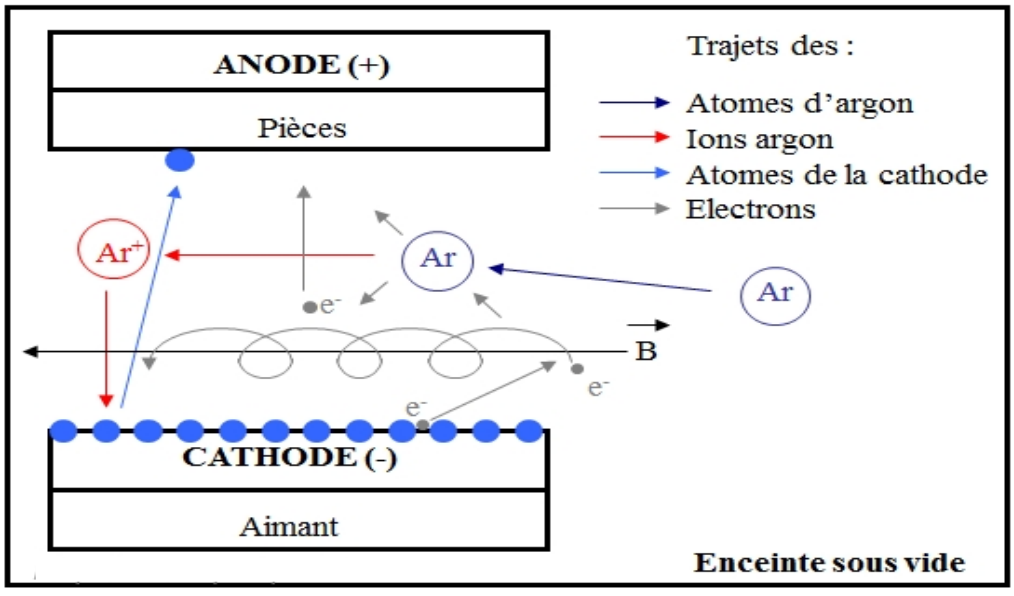


Figure I.3 : *Schéma du principe de la pulvérisation cathodique magnétron.*

1.2 GENERALITES SUR LE FOTTEMENT ET L'USURE – ETUDES TRIBOLOGIQUES

Introduction

La tribologie, est une science qui se concentre sur le frottement, l'usure et la lubrification de mise en contact de surfaces. Étymologiquement, le mot « tribologie » dérive du grec **tribo** « τριβειν, tribein,» qui signifie « frotter » et « **logie** - logos» qui signifie « étude », « science ».
Le mécanicien, s'est heurté aux problèmes liés à la tribologie depuis l'antiquité : des fresques pharaoniques en témoignent. Au début du vingtième siècle, la tribologie s'appuyait sur l'étude des volumes, avec une domination des concepts de la mécanique permettant d'établir des lois de comportement. Au milieu du vingtième siècle, la tribologie s'est tournée vers l'étude des surfaces grâce aux concepts de la physique des surfaces introduites par F. Bowden et D. Tabor **[25]** qui furent les premiers à émettre des idées claires sur le sujet.

Le **frottement** peut être défini comme étant l'action qui tend à s'opposer au déplacement relatif de deux solides en contact. **L'usure** est une conséquence du frottement, de l'abrasion…etc. Elle peut donc prendre de très nombreuses formes qui correspondent à la détérioration des surfaces au cours de leur utilisation. L'usure se caractérise par une perte progressive de forme et de matière par émission de débris.
Expérimentalement, la quantification de l'usure se fait soit par la mesure de la perte de poids, soit par la mesure des variations dimensionnelles, soit par la mesure de la modification géométrique de la trace d'usure. Les phénomènes de frottement ne sont pas décrits par des propriétés intrinsèques des matériaux, ce qui rend leur prédiction particulièrement délicate. En outre, le frottement et l'usure sont des phénomènes indépendants.
Théoriquement, il n'existe pas de bon ni de mauvais « matériau de frottement ». Cependant, il existe des couples de matériaux qui, pour des conditions données, forment des troisièmes corps compatibles (ou non) avec les caractéristiques de frottement et d'usure souhaitées.

I.2.1 Notion de Surface

La notion de surface est définie par l'ensemble des propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux en présence, mais aussi par les caractéristiques géométriques du contact. La topographie par exemple est une caractéristique géométrique de grande importance. En effet la rugosité joue un rôle essentiel puisqu'elle détermine l'aire effective de contact et donc la distribution des pressions superficielles.

Quelle que soit la discipline, la surface est communément considérée comme la partie ou la limite externe d'un solide. Compte tenu du fait que tout matériau est généralement utilisé dans un environnement donné (air, gaz, milieu aqueux, phase condensée, lubrifiant, etc), la surface doit être considérée comme une **interface** : solide – gaz, solide – liquide, voire solide – solide.
Actuellement, le cadre le plus général pour analyser et structurer une situation tribologique est l'approche de la tribologie à travers le contact à trois corps.

I.2.2 Notion de troisième corps

Un système tribologique ou **tribo-système** est un ensemble, composé d'éléments en interaction statique ou dynamique généralement organisé en fonction d'un but: transmission d'énergie, étanchéité statique ou dynamique, freinage, guidage.
Un tribo-système se caractérisera par un ou plusieurs contacts par lesquels transiteront les efforts, la chaleur et éventuellement, l'électricité.
Le concept du triplet tribologique a été introduit par M. Godet **[26]** et prévoit :

- ✓ *Un mécanisme de contact* : Tout le système (Charge; dynamique du mouvement, l'environnement)
- ✓ Les deux (premiers) corps : *les surfaces en contact*
- ✓ Un troisième corps : l'intermédiaire (intercalaire) qui transmet la charge d'un corps à l'autre. Il est constitué de films superficiels (molécules absorbées, films d'oxydes...) et de particules issues du mécanisme (frottement) ; ce sont les produits d'usure.

L'ensemble des détériorations de la surface et la perte de matière sont caractéristiques de l'usure pour un système donné. Le processus, c'est-à-dire l'enchaînement d'événements liés à la présence du troisième corps : détachement des particules (débit de source interne), piégeage et formation de débris (débit de source externe), conduit à l'établissement d'un régime stationnaire traduisant l'équilibre entre détachement et élimination des particules. Si aucun lubrifiant n'est apporté au contact le terme de débit de source ne représente que le débit de source interne.

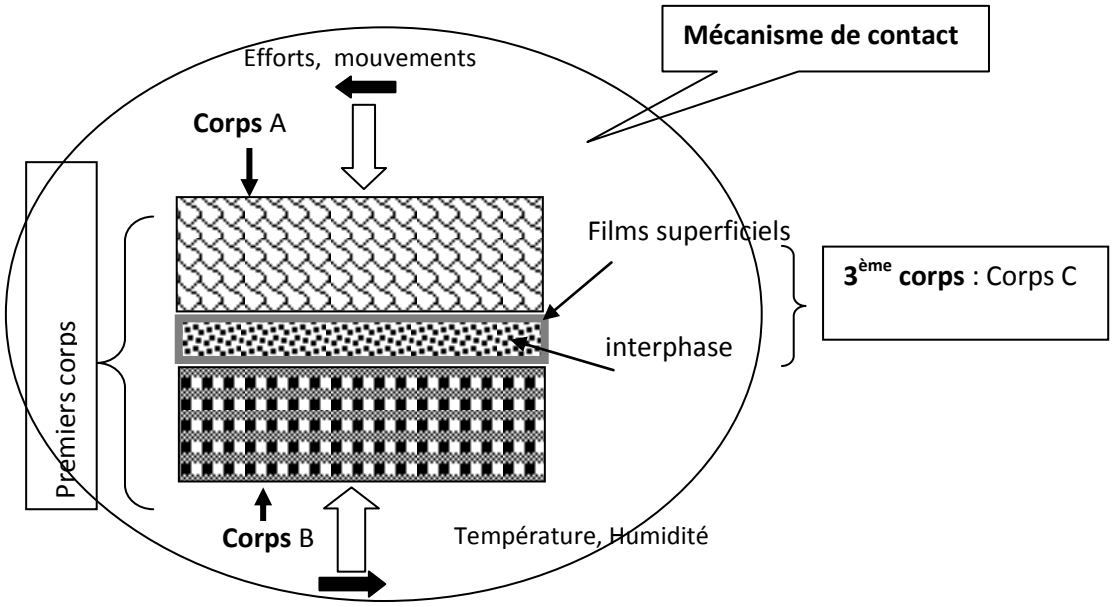


Figure I.4 : *Concept de triplet tribologique.*

I.2.3 Le coefficient de frottement

Lorsque deux solides immobiles sont en contact, il existe une « adhérence » qui correspond à la force nécessaire pour mettre le système en mouvement. Le coefficient de frottement est défini dans la norme ASTM G 40 **[27]** comme le rapport sans dimension, de la **force de frottement** (tangentielle) (Ft) à la **force normale** (Fn) entre deux corps pressés l'un contre l'autre.

Le coefficient de frottement statique est défini comme le « coefficient de frottement correspondant **à la force maximale** qui doit être surmonté pour initier le mouvement macroscopique entre deux corps (ASTM G 40) ».

$$\mu = \frac{\mathbf{Ft}}{\boldsymbol{Fn}} \qquad \textbf{(1)}$$

La force tangentielle (Ft) nécessaire au déplacement est due aux régularités microscopiques des deux surfaces en contact (rugosité) et aux interactions entre deux corps.

Ce coefficient est révélateur de l'intensité de l'interaction entre les deux corps. En général une interaction forte entraîne un échauffement accompagné d'une modification et d'une détérioration de l'état de surface de l'un des deux corps. Un coefficient de frottement élevé implique une augmentation de l'usure et de la défaillance de l'interface des deux corps.

Réduire le coefficient de frottement est donc devenu un axe d'étude scientifique aux enjeux industriels importants. La réduction du coefficient de frottement permet d'une part d'augmenter la duré de vie des composants soumis aux contraintes mécaniques (les outils de coupe, par exemple), et d'autre part de réduire la dissipation d'énergie **[23].**

I.2.4 Dégradation des surfaces et usure

a) Les mécanismes de base de la friction

Les systèmes microscopiques concernés, à des degrés divers, dans la genèse de la friction sont résumés dans la référence **[28] :**

(1) L'adhésion, (2) Les interactions mécaniques des aspérités, (3) Le labourage d'une surface par les aspérités de l'autre, (4) Déformation et/ou fracture des couches superficielles tel que les couches d'oxydes, (5) L'intrusion et la déformation plastique causé par un troisième corps essentiellement des agglomérations de particules d'usure piégées au milieu des surfaces en mouvement.

La figure I.5 schématise les différents mécanismes de friction à l'échelle microscopique.

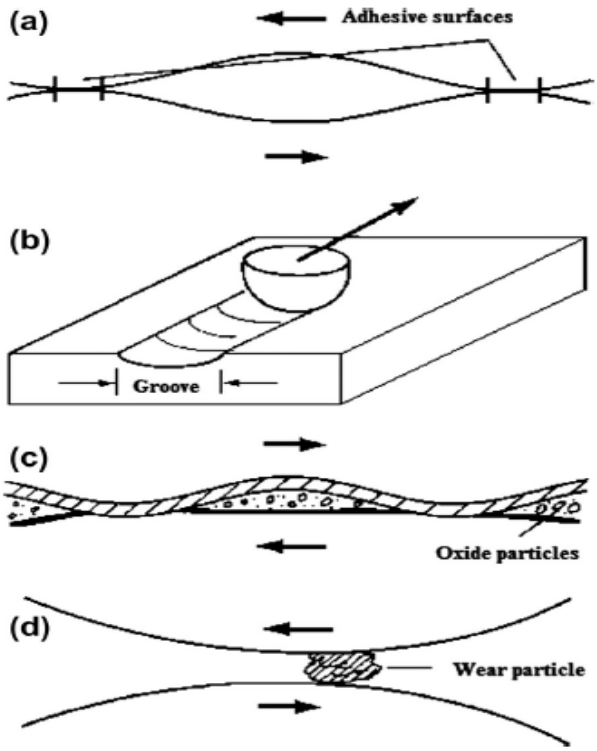


Figure I.5 : *Les mécanismes, à l'échelle microscopique, générant la friction selon [ASTM] (a) Adhésion, (b) labourage, (c) déformation et fracture des oxydes et (d) particule d'usure piégée* ***[28].***

b) Les mécanismes d'usure

Les mécanismes d'usure sont des mécanismes de transformations tribologiques de surface avec ou sans détachement de particules (émission de débris d'usure).

L'usure est un phénomène complexe, généré par de nombreux processus physiques, chimiques et mécaniques.

Usure adhésive : due à la création de liaisons entre les deux corps en contact. Plus précisément, il s'agit de la jonction des aspérités de rugosité des deux surfaces. Les jonctions peuvent être :

- ✓ mécaniques : par enchâssement des aspérités,
- ✓ électriques : par transfert d'électrons à travers l'interface,
- ✓ chimique ou physique : par absorption,
- ✓ thermochimique : par diffusion atomique à travers l'interface.

Le phénomène d'usure intervient lors de la rupture de ces jonctions. La matière de l'un ou des deux corps est alors arrachée de la surface (figure I.6). Les paramètres principaux ayant une influence sur l'usure adhésive sont la charge, la vitesse de glissement relative, les propriétés des surfaces, la température et l'environnement. Ce type d'usure est commun lors du glissement d'une pièce sur une autre.

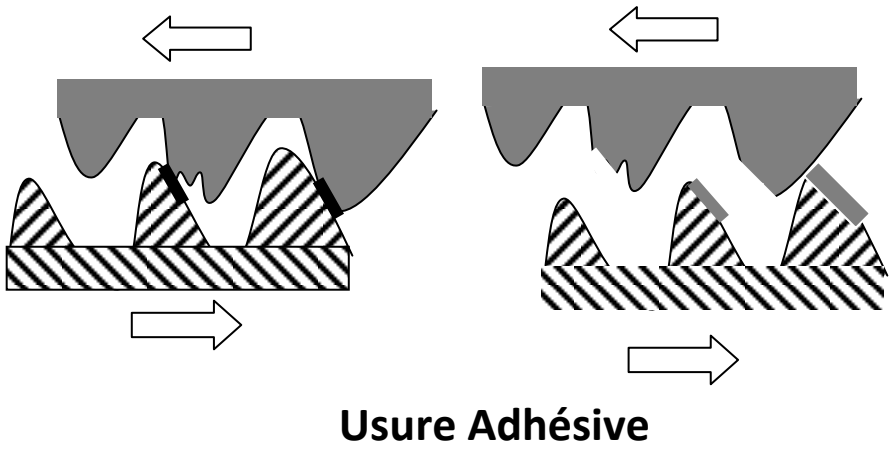


Figure. I.6 : *Schéma représentant une usure adhésive.*

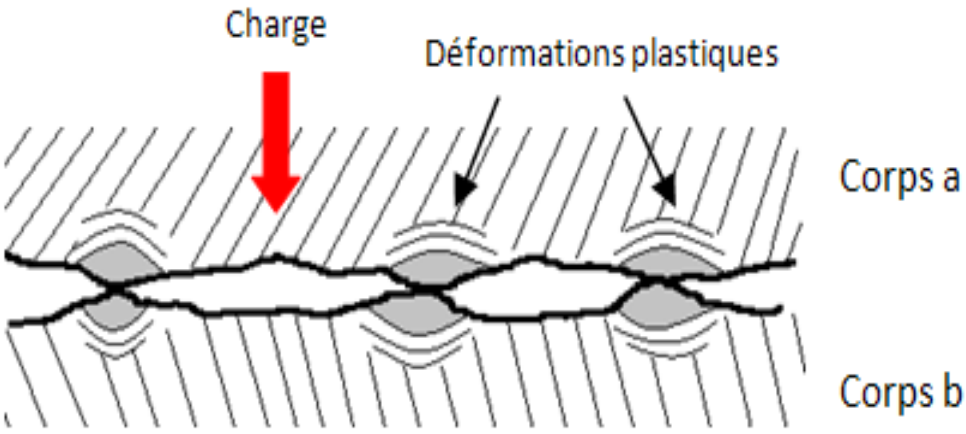


***Figure. 0.7** : Déformation des aspérités sous charge*

La charge a pour conséquence de faire varier le nombre et la taille des jonctions. Plus la charge est élevée et plus il y a de jonctions. En effet, sous la charge, les aspérités sont déformées plastiquement (figure I.7) et des liaisons se forment. La vitesse relative d'un corps par rapport à l'autre a une influence sur la température locale des aspérités. Ainsi, des soudures se forment si la température de fusion de l'élément qui a le plus bas point de fusion est atteinte.

La température a un effet sur la diffusion des éléments. L'usure adhésive par diffusion est un phénomène thermiquement activé. A température élevée, des atomes peuvent être transférés d'un corps à l'autre.

La structure et les **propriétés des matériaux** : les propriétés mécaniques ont de l'influence sur la déformation plastique des aspérités et la rupture des liaisons. Lorsqu'elle se brise, une liaison aura tendance à le faire sous l'interface entre les deux corps du côté du matériau avec les plus faibles caractéristiques mécaniques, une partie de ce matériau restant donc collée sur l'autre. Ainsi, une plus grande dureté et une moindre ductilité réduisent les déformations plastiques et l'usure.

L'humidité : selon le matériau l'effet peut être positif, réduisant le coefficient de frottement, ou négatif, augmentant l'usure.

La lubrification réduit évidemment l'usure adhésive en formant un film « isolant » entre les deux matériaux.

Usure abrasive : L'usure abrasive est la conséquence du glissement d'éléments durs contre une surface plus tendre. Si les éléments durs font partie de l'un des deux corps en contact, il s'agit alors d'usure abrasive à deux corps, s'ils sont situés entre les deux corps se déplaçant l'un par rapport à l'autre, il s'agit alors d'usure abrasive à trois corps (figure I.8)

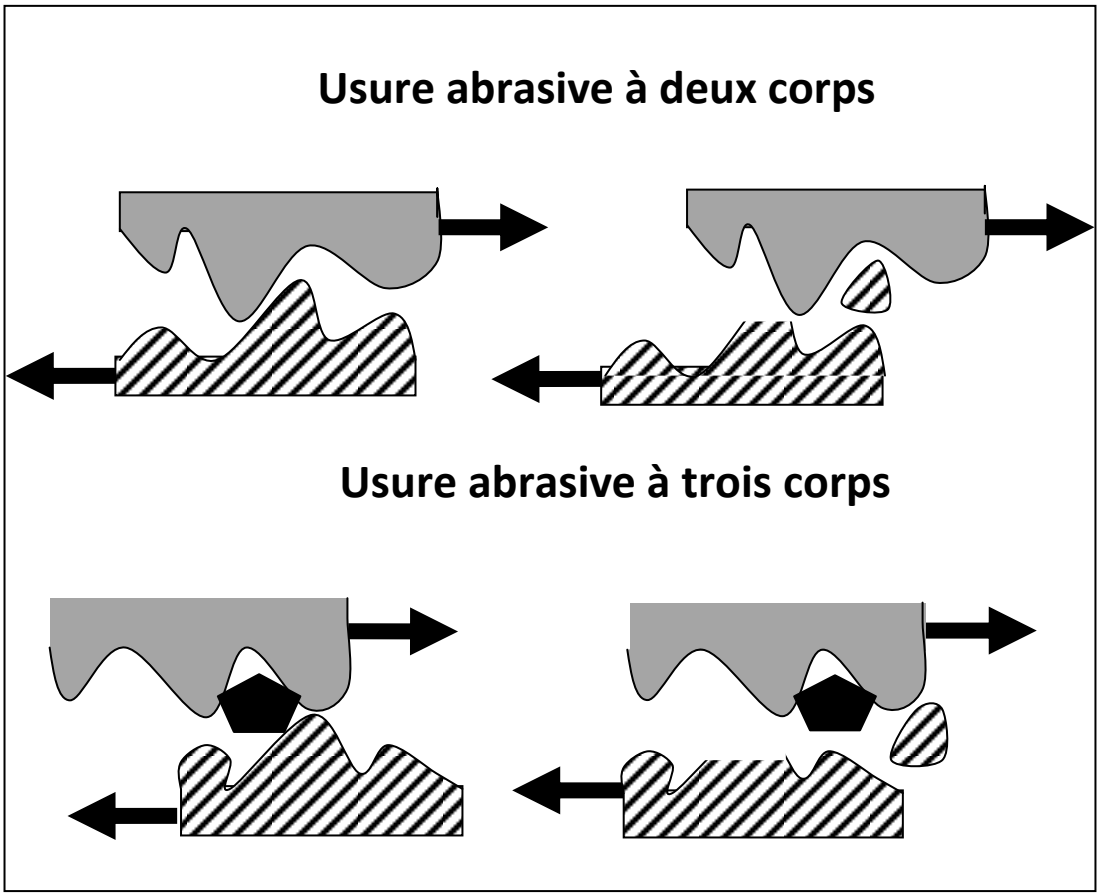


Figure. I.8 : *Schéma représentant une usure abrasive.*

Les éléments durs agissent comme des micro-outils qui déforment et coupent des particules du corps tendre. Les paramètres influents sont pour les éléments abrasifs leur taille, leur forme, leur dureté et leur quantité, la charge qui les presse sur la surface tendre, leur vitesse de déplacement et pour le corps tendre sa dureté et sa structure atomique.

Dans le cas de l'usure abrasive à deux corps, la rugosité du corps le plus dur a une importance primordiale et il faut veiller à réduire cette rugosité pour réduire l'usure.

Autres mécanismes d'usure :

- *L'usure par fatigue* dite « usure lente ». Elle est la conséquence d'un chargement cyclique. L'alternance de contraintes de tension et de compression pendant le contact, est à l'origine de la détérioration.

- *L'usure par fracturation*, dite « usure rapide ». Elle est due au dépassement de la résistance mécanique par la pression de Hertz suite à un chargement trop important causant la formation des fissures sous la surface.

- *L'usure tribochimique* : elle se manifeste sous des conditions sévères d'environnement, de pression et de température. Les phénomènes qui conduisent à l'usure tribochimique sont une interaction entre corrosion, usure par fissuration et usure par abrasion. Le cas spécifique de la tribooxydation a lieu en présence d'oxygène. Des études montrent que les oxydes issus de la tribooxydation peuvent, selon les conditions opératoires et l'environnement, soit augmenter l'usure en agissant comme particules abrasives, soit réduire l'usure en agissant comme une couche protectrice.

c) - Evaluation de l'usure

De nombreux modèles d'évaluation de l'usure (estimation quantitative de l'usure) et des relations empiriques, basées sur la loi d'Archard **[29]**, ont été proposés.
De manière générale ils se présentent sous la forme:

$$V = \mathrm{K}.\frac{\mathbf{F\,L}}{\mathbf{H}} \qquad (2)$$

V- Le volume de matière enlevée ($mm^{3)}$,
K - Coefficient d'usure,
L - Distance de glissement (m),
F- La charge normale appliquée (N),
H- La dureté du matériau (Gpa).

Cependant dans un couple frottant, la substitution d'un matériau de dureté H par un autre matériau ayant la même dureté ne conduit pas forcément à un volume d'usure identique. De plus la perte de volume V n'est pas une fonction linéaire de la distance de glissement. Ce qui est loin d'être le cas simple décrit par la relation (2) et donc loin de représenter l'ensemble des paramètres prépondérants agissant dans un contact. Néanmoins, ces modèles ont cependant l'avantage d'introduire des grandeurs facilement identifiables et mesurables.

1. 3 GENERALITES SUR LA CORROSION - ETUDES ELECTROCHIMIQUES

Les techniques électrochimiques ont permis d'appréhender l'étude selon deux points de vue. D'un point de *vue phénoménologique* d'abord, la caractérisation de l'adsorption est possible par le suivi dans le temps, du potentiel en circuit ouvert, caractéristique de la modification de

l'interface entre un métal et son environnement. L'autre point de vue est l'aspect quantitatif : les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance…). Il permet, quant à lui, d'accéder à des vitesses de réaction et à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de double-couche, résistance de transfert, capacité du film…).
Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

I. 3.1 Suivi de l'évolution du potentiel libre E=f(t)

Le suivi du potentiel libre dans le temps, renseigne sur l'évolution de la noblesse des échantillons et sur les phénomènes qui se déroulent à l'interface électrode de travail/électrolyte. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique. La valeur du potentiel à l'équilibre est le potentiel de corrosion.

Dans le cas des revêtements monocouches le temps d'immersion est de 1 h, et pour les revêtements multicouches de l'ordre de 2h.
Cette mesure ne renseigne cependant pas sur la cinétique et ne permet donc pas d'accéder à la vitesse de corrosion. Pour ce faire, des tracés potentiodynamiques (ou tracés de courbes de polarisation) doivent être réalisés.

I.3.2 Les courbes de polarisation

Le métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence.

Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes intensité-potentiel E=f(I) ou I=f(E) ainsi obtenues constituent les courbes de polarisation.

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique globale de la corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode…).

Etant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, de la droite de Tafel cathodique ou anodique (ou bien les deux) fournit le courant de corrosion comme il est présenté dans la figure I.9.

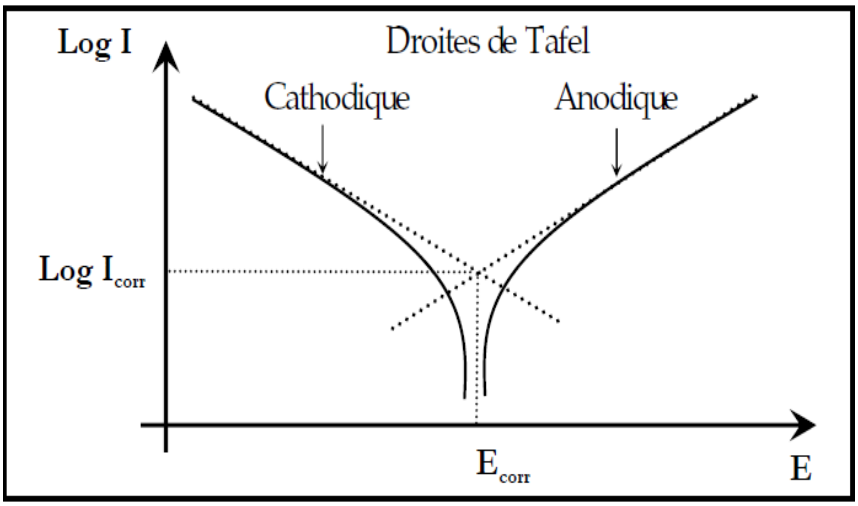


Figure I.9 : *Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmiques présentant les droites de Tafel.*

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes. L'utilisation des techniques transitoires (non stationnaire) devient alors indispensable.

I.3.3 Méthodes transitoires : la spectroscopie d'impédance électrochimique

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps. Ces techniques ont été développées afin de pallier un certain nombre de contraintes apparues lorsqu'on veut calculer la vitesse de corrosion d'un métal, ou lorsqu'on étudie les mécanismes réactionnels mis en jeu.

Le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle Ø par rapport au potentiel. Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré (figure I.10).

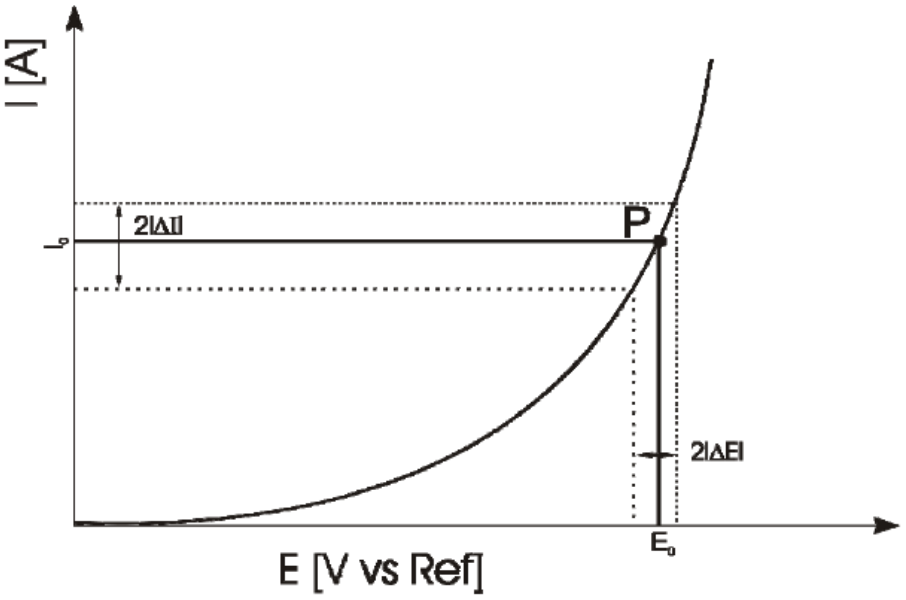


Figure I.10 : *Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale.*

Le choix du type de régulation dépend du système électrochimique et notamment de l'allure de la courbe courant-tension **[30]**. En régulation potentiostatiques, la perturbation suit l'équation :

$$E(t) = Es + \Delta E \sin(\omega t) \qquad (3)$$

Avec $\omega = 2\pi f$, f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

Si $|\Delta E|$, désignant l'amplitude, reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité, la réponse en courant du système est du type :

$$I(t) = Is + \Delta I \sin(w\,t + Ø) \qquad (4)$$

En calculant la fonction de transfert H (w) du système qui est la transformation de Fourier (F), on obtient l'impédance électrochimique Z (w) qui est un nombre complexe :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta E| \exp(j\omega t + Ø)} = |Z| \exp(j\,Ø) \qquad (5)$$

Dans l'équation (5), ΔE (w) et ΔI (w) correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles ΔE (t) et ΔI (t), $|Z|$ représente le module de l'impédance et Ø l'angle de déphasage.

a)-Utilisation de schémas du circuit équivalents

Les différents processus, se déroulant à l'interface électrode/électrolyte, peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en séries ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle est suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable. Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance R, la capacité C ou même l'inductance L dont l'impédance est donnée par la relation suivante :

$$Z_L(\omega) = j\,L\,\omega \qquad (6)$$

Qui peut servir dans le cadre d'impédance mesurée sur des systèmes complexes. D'autres composants sont spécifiques aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg ou le CPE (constant phase element)

b)-Définition du CPE

Dans des plusieurs cas le spectre d'impédance est représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplanie, pouvant présenter un déphasage α par rapport à l'axe des réels (figure I.11).

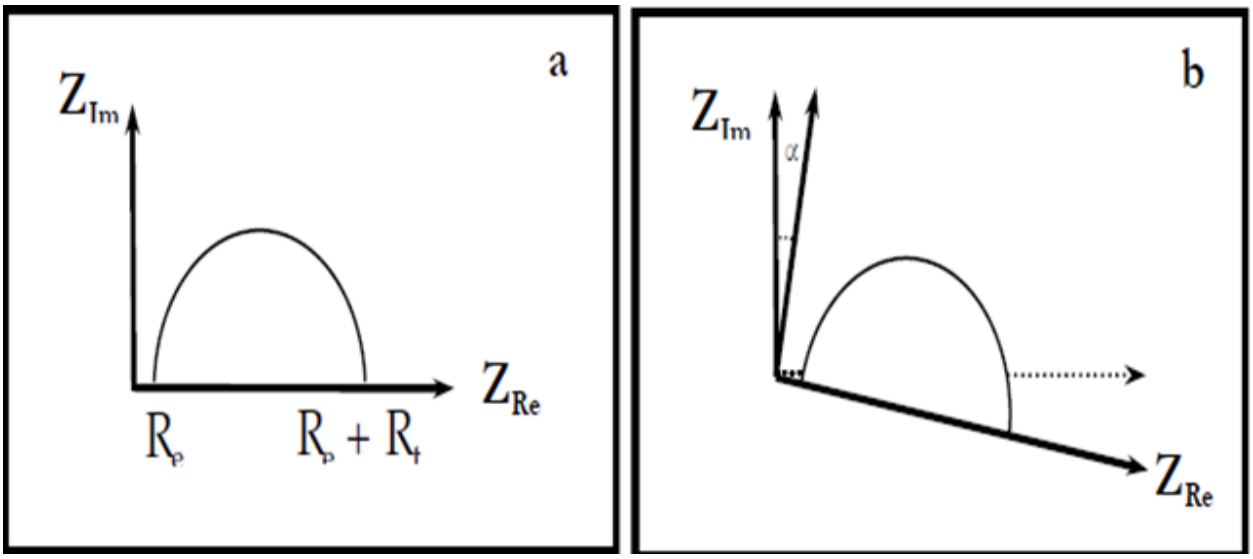


Figure I.11 : *Déphasage α observé au niveau du diagramme de Nyquist :*
a) cas idéal, en théorie pour une surface uniformément accessible ;
b) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques.

Le déphasage α, est attribué, dans la majorité des travaux, à des inhomogénéités de la surface de l'électrode (formation de produits de la corrosion, rugosité, présence d'impuretés, variations d'épaisseur ou de composition d'un film ou revêtement à la surface métallique) qui induisent une modification de la surface active de l'électrode. C'est par un élément à phase constante CPE (Q) que l'on rend compte de ces inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient n (compris entre 0 et 1).

L'impédance d'un tel élément est donnée par : $Z_{CPE} = \frac{1}{Q\,(j\omega)^n}$ (7)

où Q est une constante réelle. Dans le cas idéal d'uniformité d'accès à la surface active (cas de l'électrode de mercure par exemple qui tout comme un liquide, est parfaitement lisse à l'échelle atomique), le coefficient n vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.

Il existe plusieurs modèles de circuits équivalents fréquemment rencontrés. Le plus simple sert à modéliser le comportement d'électrodes bloquantes, c'est-à-dire que l'électrode est placée dans des conditions telles qu'il ne se produit pas de réaction faradique. Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte, Re, branchée en série avec une capacité inter-faciale, C

ou un CPE (Q) si le comportement est non idéal (figure I.12 (a et b)). Selon le type d'échantillon, cette capacité peut être une capacité de double couche ou de film d'oxyde.

Quand il y a réaction faradique, le modèle devient plus complexe. Ainsi, s'il n'y a pas de contrôle diffusionnel, le schéma classiquement utilisé est celui présenté sur la figure I.12 (c).
C'est une évolution de modèle de l'électrode bloquante où une résistance Rtc traduisant le transfert de charge est branchée en parallèle avec la capacité de double couche. Par contre, en cas de contrôle diffusionnel, il faut ajouter, en série avec la résistance de transfert de charge, une impédance de Warburg « W » comme indiqué sur la figure I.12 (d). Ce circuit est connu sous le nom de modèle de Randles. Le choix du type d'impédance de Warburg se fait en fonction des conditions expérimentales.

Dans l'étude d'électrodes recouvertes par un film polymère (peinture), le modèle le plus répandu est le modèle proposé par Beaunier **[31],** (figure I.12 (e)). Ici, un premier groupe de composants est associé aux caractéristiques du film avec R_{pore} (résistance de pore) et Cf (capacité de film), et un second groupe traduit les processus se déroulant à l'interface métal/peinture (Rtc et Cdc cités précédemment).

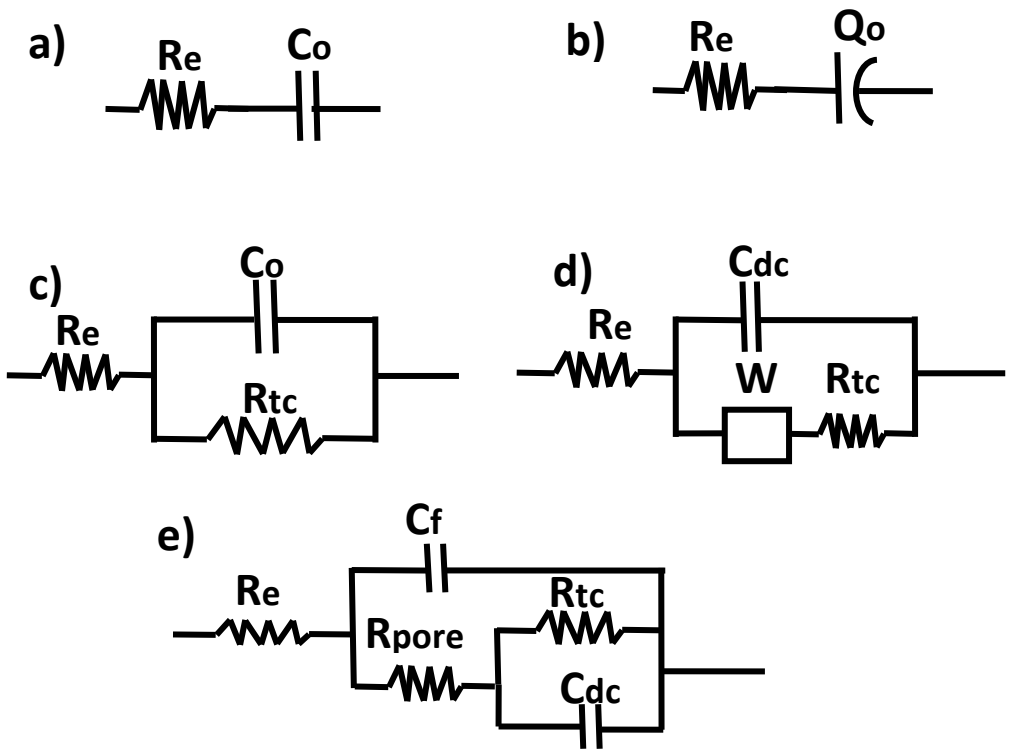


Figure I.12 : *Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés : a) électrode bloquante idéalement polarisable, b) électrode bloquante avec comportement CPE, c) électrode avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel, d) modèle de Randles et e) modèle du film de peinture.*

Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle. Il faut suivre la logique physique du système : les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

c)- Représentation traditionnelle des données :

Habituellement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. Ils peuvent être tracés en coordonnées cartésiennes dans le plan complexe de Nyquist en plaçant les valeurs Zr(w) en abscisse et −Zi(w) en ordonnée. Pour cette représentation, il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés, sans quoi les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée.

La représentation de Bode est l'autre représentation classique pour visualiser les diagrammes. Dans ce cas, le module de l'impédance |Z| (représenté en échelle logarithmique) et le déphasage f sont tracés en fonction de la fréquence en échelle logarithmique.

Ces deux visions différentes d'un même résultat ne sont pas en compétition, elles sont complémentaires ; chacune d'entre-elles montre un aspect particulier du diagramme d'impédance. La représentation de Nyquist permet de voir les différentes «boucles et droites» du diagramme mais masque les résultats aux hautes fréquences alors que la représentation de Bode offre la vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins parlant pour identifier certains phénomènes caractéristiques. Les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus dans cette étude seront généralement présentés en coordonnées de Nyquist et Bode.

I-4. MATERIAUX UTILISES DANS LES REVETEMENTS DURS SYNTHETISES PAR PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON

Des nitrures, carbures, carbonitrures, oxynitrures…ont été appliqués avec succès comme revêtements durs résistants à l'usure et à la corrosion au cours des trente dernières années. Ils ont fait preuve d'une remarquable efficacité dans des applications telle que la protection des outils au cours de l'usinage à sec et à grande vitesse, la protection de conteneurs pour transport de produits hautement corrosifs, les prothèses, les décorations etc…

On distingue traditionnellement deux types de dépôts :

- Dépôt en monocouche : revêtement constitué d'une seule couche unique, individuelle, ayant des propriétés chimiques et physiques homogènes dans tout son ensemble.
- Dépôt en multicouches : revêtement constitué de plusieurs couches ayant des propriétés chimiques et physiques différentes les unes des autres.

I.4.1 Structure et propriétés

Les revêtements monocouches admettent souvent une croissance de type colonnaire. La figure I.13 (a), montre un dépôt CrN synthétisé par pulvérisation cathodique magnétron. Ce type de microstructure est généralement attribué à des mécanismes compétitifs entre direction et vitesse de croissance **[12,32-33].**

Le mécanisme de développement d'une telle structure a été décrit par Karr et *al.* **[34]** puis reprit par P. Hones**[35].** Il débuterait par une phase de nucléation ensuite, à partir de cette phase, la surface serait recouverte de germes caractérisés par différentes orientations cristallographiques. Par conséquent, une grande mobilité des atomes adsorbés sur les plans (100), couplée à la forte énergie de liaison des plans (111), favoriseraient une croissance préférentielle selon la perpendiculaire au substrat. La figure I.13 (b) schématise les premiers instants de la croissance d'un dépôt donnant une microstructure colonnaire.

La conséquence directe est la formation de grains allongés et l'apparition d'espaces entre ces colonnes. Les joints de grains, qui séparent les colonnes, deviennent alors des chemins privilégiés pour la diffusion d'espèces jusqu'au substrat. Cette microstructure est de ce fait inadaptée à des applications qui nécessitent une résistance physico-chimique (corrosion, oxydation hautes températures).

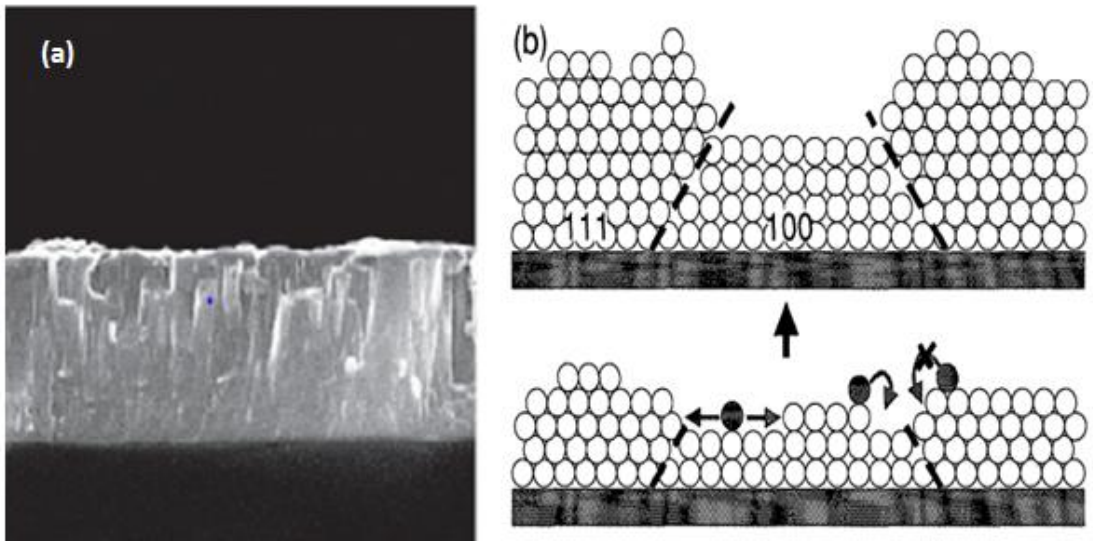


Figure I.13 : *(a) schéma de principe du mécanisme de croissance colonnaire* ***[35]****. (b) Image MEB d'une coupe transverse d'un revêtement CrN déposé sur un substrat de Si montrant une structure colonnaire* ***[36],***

Les revêtements multicouches, ont été développés au cours de cette dernière décennie, afin de compenser « les lacunes » ou défaillances, observées dans les performances des couches individuelles ou « monocouches ». Ils peuvent être classés de différentes façons en tenant compte:

(a) du nombre de composés ou de phases,

(b) de la composition (uniforme ou non) des composés et des phases,

(c) du nombre de couches simples qui les constituent.

En général, chaque revêtement multicouche est adapté pour des applications spécifiques.

Actuellement une large variété de revêtements durs est disponible dans le commerce; citons comme exemples les revêtements TiN/ZrN, TiN/CrN, CrN/NbN **[37-42].** Ces derniers peuvent combiner les propriétés des dépôts binaires alternés, ce qui conduit à un renforcement de la résistance à l'usure et à la corrosion. Un autre exemple peut être cité : celui du dépôt CrN/ZrN qui montre une dureté élevée et d'excellentes propriétés tribologiques à haute température **[13, 43-45].** De la même manière et dans les mêmes objectifs, le système basé sur une structure multicouche CrAlYN/CrN a été développé et appliqué sur des substrats de γ-TiAl **[46-47].**

D'une manière générale, les structures des multicouches sont constituées de trois principales « couches » ou zones selon Burakowski *et al.* **[48]** :

- Une couche extérieure : responsable à l'intérieur de l'aire de contact de l'interaction avec l'environnement (matériau antagoniste, lubrifiant, atmosphère environnante),
- Une couche intermédiaire : qui assure les propriétés comme la dureté, solidité et résistance à la fissuration,
- Une couche interne : responsable de l'interaction à l'interface substrat/revêtement.

De par leur structure le plus souvent colonnaire, les dépôts obtenus par PVD présentent un taux de défauts non négligeable. Par conséquent, en termes de résistance à la corrosion, il est nécessaire de diminuer leur porosité. De nombreux auteurs attribuent l'amélioration de la résistance à la corrosion des dépôts multicouches à une diminution de la porosité **[49].** D'autres études **[50-53]** montrent que la combinaison de plusieurs couches alternées de Cr et CrN, conduit à une bonne résistance à l'usure abrasive en plus d'une bonne résistance à la corrosion.

I.4.2 Imperfections et défauts

Les défauts des revêtements durs proviennent de l'irrégularité des surfaces des substrats (aspérités, rayures….) et des différentes particules qui restent, malgré toutes les précautions, accrochées à la surface du substrat. Ce sont les résidus du polissage, débris et impuretés. Une mauvaise préparation du substrat (défaut de polissage) peut conduire à un défaut d'empilement des couches. Selon McIntyre *et al.* **[54]** la porosité du revêtement augmente avec l'augmentation de la rugosité initiale du substrat.

Le générateur intensif des particules est le système de dépôt lui-même. Il serait responsable de la formation et de la croissance des germes d'imperfection du type « droplets » **[55-58].** Certaines de ces particules préexistant, se forment au cours de la phase de pompage rapide **[59],** avant le dépôt lui-même ; ils ont pour origine l'élaboration d'un précédent lot d'échantillons.
D'autres « germes » peuvent être générés au cours de l'étape de chauffage; la dilatation thermique des surfaces revêtues dans la chambre à vide peut générer des « flocons » et des « particules ». Dans l'étape d'attaque ionique du substrat d'autres sites de défauts peuvent se former. Cependant la plupart des germes sont produits pendant le processus de l'élaboration du dépôt. A noter également que la rotation des substrats produit des particules qui peuvent être implantées dans le revêtement. Toute contamination de la surface de la cible ou des inclusions non conductrices dans le substrat, provoque la formation de « microgouttelettes » **[60-61]**. La

formation des pores est fortement favorisée par la croissance colonnaire observée souvent dans cette technique d'élaboration.

La figure I.14 montre la formation des défauts pour différents types de grains (germes) **[62].**

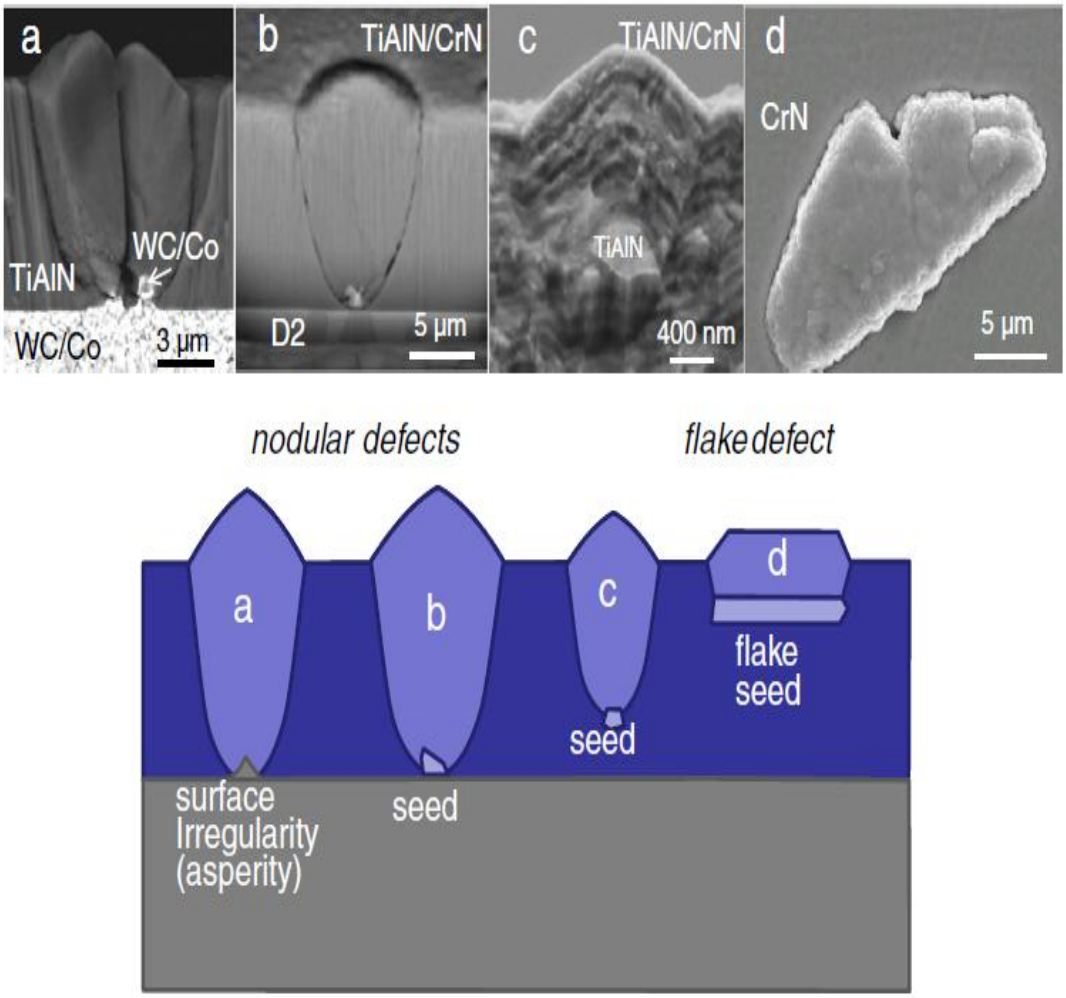


Figure I.14 : *Les différents types de nodulaires et défauts dans les dépôts durs élaborés par PVD* ***[62].***

La formation des piqûres et des cratères typiques est schématisée dans la figure I.15. Les défauts de croissance causent de grands problèmes dans de nombreuses applications telle que l'optique par exemple (diffusion de la lumière) **[63-69].**

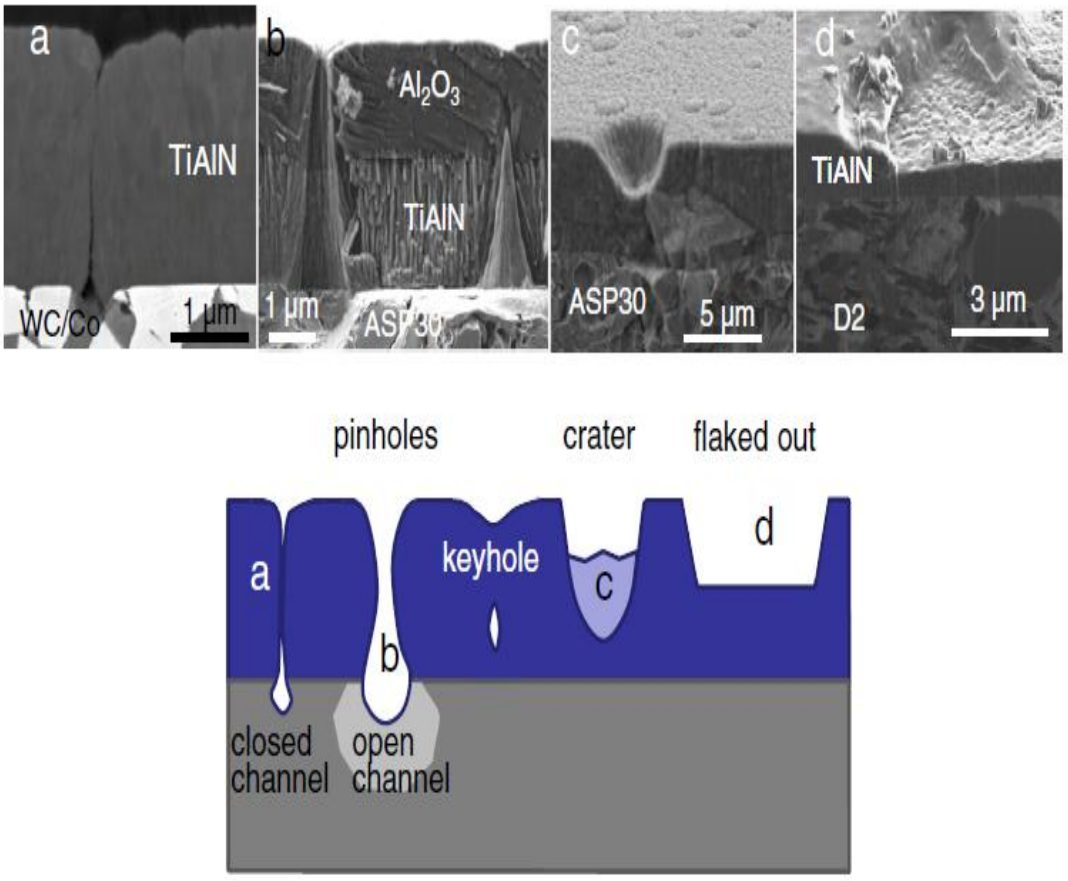


Figure I.15** : Les types de cavités dans les dépôts durs élaborés par PVD **[62].

I.4.3 Mécanismes de la corrosion

Les revêtements doivent permettre au matériau du substrat de garder ses propriétés mécaniques, tout en le protégeant contre l'usure, la corrosion et l'oxydation **[67].** La capacité de protection contre la corrosion des revêtements est largement rapportée dans la littérature **[70-73].** Les pièces revêtues sont souvent exposées à un environnement de travail agressif ; c'est le cas par exemple, des milieux contenant des ions Cl^-. Ces derniers sont à l'origine de la corrosion localisée constatée sur de nombreux matériaux.

Il est important de mentionner qu'il est presque impossible d'éviter totalement la formation des défauts dans les revêtements. Ainsi, quelques petits défauts structurels (pores et fissures) à l'intérieur du revêtement peuvent agir en tant que canaux pour la conduite des matériaux corrosifs vers le substrat et peuvent facilement former des cellules galvaniques avec des défauts près de l'interface. Par conséquent, ces défauts doivent être minimisés pendant le processus de revêtement.

Pour mieux comprendre les mécanismes de corrosion des dépôts en présence des ions Cl^-, un schéma expliquant les différentes étapes selon une étude de M. Daroonparvar *et al* **[74]** est présenté sur la figure I.16. Cette étude porte sur l'Aluminium pur déposé sur un alliage de Mg–Zn–Ce–La : lorsque la solution agressive atteint l'interface entre le revêtement et le substrat, le revêtement peut former des cellules galvaniques aux sites des défauts proches de l'interface. Ces sites de défauts peuvent être considérés comme des canaux dans le revêtement. Dans cette cellule galvanique, le substrat agirait comme anode et peut être rapidement corrodé. La formation d'oxyde est suivie par la formation d'hydroxyde et peut s'étendre à l'interface. Ce mécanisme peut être attribué à l'étape 1 des courbes de polarisation (branches cathodiques dans les courbes de Tafel) **[75-77]**. La réaction cathodique conduit au dégagement d'hydrogène.

Une fois que les ions agressifs (les chlorures) pénètrent dans le revêtement à travers ces petits canaux, des composés de chlorure, $MgCl_2$ par exemple, peuvent se former facilement à l'interface. Ainsi, le film de surface sera facilement dissous et la surface active nouvellement exposée, ce qui va conduire à la nucléation de la cavité. Cette étape 2 est accompagnée également d'un dégagement d'hydrogène. Les puits ainsi créés vont être interconnectés, et on assiste à une augmentation de la pression du gaz au-dessous du revêtement.

Dans les sites de revêtement, où ont eu lieu les deux précédentes étapes, il y aurait formation de fissures sous l'action de la pression (force) exercée par des bulles d'hydrogène sous forme de gaz et qui augmenterait de plus en plus (étape 3).

D'autre part, les contraintes de compression intrinsèques qui se sont formées dans le revêtement au cours de la synthèse (pulvérisation cathodique), jouent un rôle important dans l'accélération de la formation de microfissures dans le revêtement **[78-81].** Ainsi, le revêtement va se décoller du substrat, il y a alors rupture de l'interface et par conséquent on assiste à une chute de la résistance à la corrosion de l'alliage revêtu, comme le montre la figure I.16.

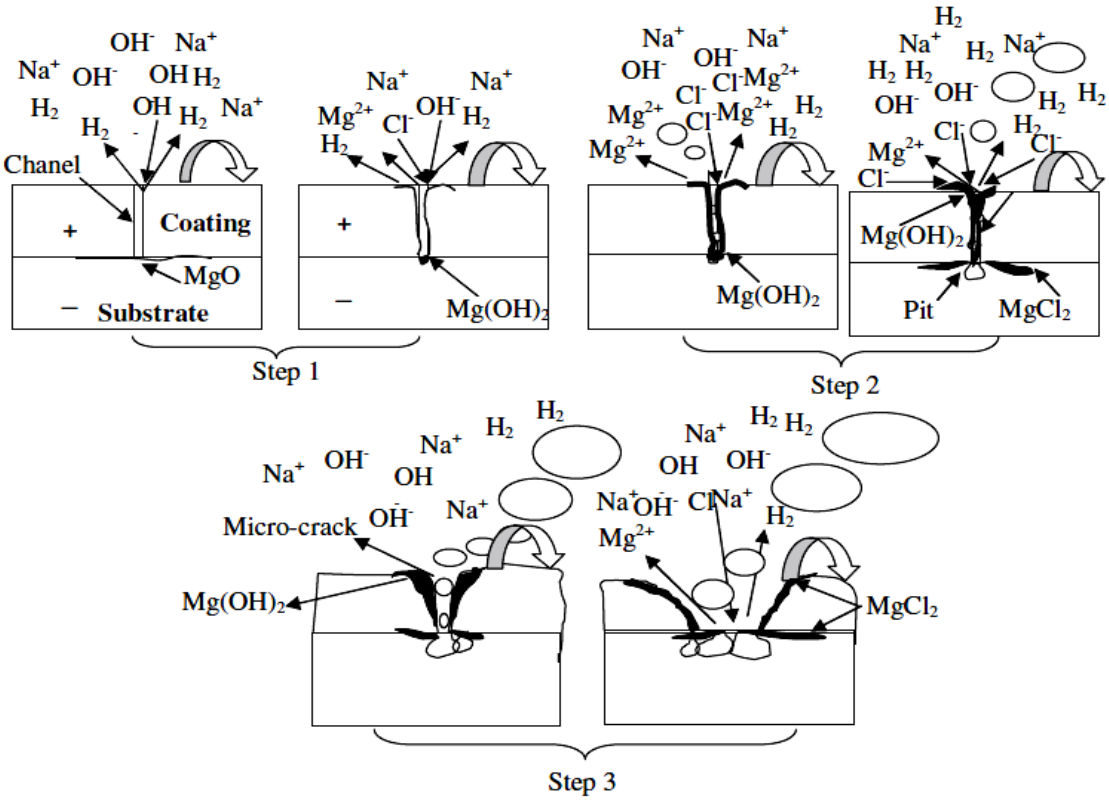


Figure I.16 : *Schéma illustrant les mécanismes de la corrosion électrochimique d'un dépôt en Aluminium pur dans une solution à 3.5% NaCl* ***[74].***

I.4.4 Corrosion du nitrure de chrome (CrN)

Le revêtement CrN a été largement utilisé dans de nombreux domaines en raison de son excellente résistance à l'usure, sa grande ductilité, son faible coefficient de frottement, sa ténacité et une stabilité à haute température **[16,82].** En plus ce nitrure fait preuve d'une bonne résistance à la corrosion en particulier contre la corrosion par piqûres et la corrosion par érosion **[83].** Le film de CrN a été largement utilisé dans la conception de structures de nouveaux matériaux pour améliorer leur durée de vie dans des environnements très agressifs **[84-86].**

Au cours des dernières années, un intérêt croissant a été porté sur la caractérisation des films de CrN et l'évaluation de leur résistance à la corrosion. Mais les mécanismes de corrosion électrochimique des revêtements de CrN sont encore mal connus et controversés **[87-95].**

Milosev *et al.* **[87]** ont montré que le mélange d'oxynitrures avec la couche d'oxydes qui pourrait se former sur le dépôt de CrN est bénéfique à la résistance à la corrosion. Ruden *et al.* **[88]** ont également remarqué une grande étape de passivation de l'acier AISI 304 revêtu de CrN et que la

présence des ions de Cl^- peut accélérer la dissolution de film passif. Par contre, Nordina *et al*. **[89]** affirment que le CrN ne peut pas former de film passif. Il serait oxydé et se dissout en chromate. Lee *et al.* **[90]** ont enregistré un courant passif et ont mis en évidence le fait que le dépôt de CrN peut passiver et re-passiver au lieu de se dissoudre ou être oxydé.
La figure I.17 montre un exemple de surfaces de dépôts à base de CrN après des essais de corrosion dans une solution à 3,5% NaCl et où la corrosion par piqûres a été clairement observée.

Selon Zhang *et al***. [17]** la faible densité de courant de corrosion fait que la corrosion ne peut pas se produire sur toute la surface de l'échantillon, mais seulement dans certaines zones particulières. Dans la figure I.17, deux défauts structurels peuvent être identifiés: des petits pores et des défauts de croissance. Tous les deux sont distribués à la surface de l'échantillon d'une manière aléatoire. D'après Purushotham *et al.* **[96],** les produits inactifs de corrosion à base de Cr (Cr_2O_3) bloquent le passage de l'électrolyte via les pores et les défauts et par conséquent diminuent la progression de la corrosion. D'autre part, les processus de corrosion peuvent être bloqués lorsque les défauts de croissance ne sont pas présents à travers toute l'épaisseur **[97].** Donc la faible densité de courant de corrosion connue pour les dépôts à base de CrN indique que la plupart des défauts de croissance n'ont pas complètement traversé l'épaisseur.
De nombreux chercheurs ont essayé d'explorer d'autres voies dans le but d'améliorer la résistance à la corrosion des dépôts à base de CrN. Ainsi des films en multicouches et divers traitements de surfaces furent proposés **[98-103].**

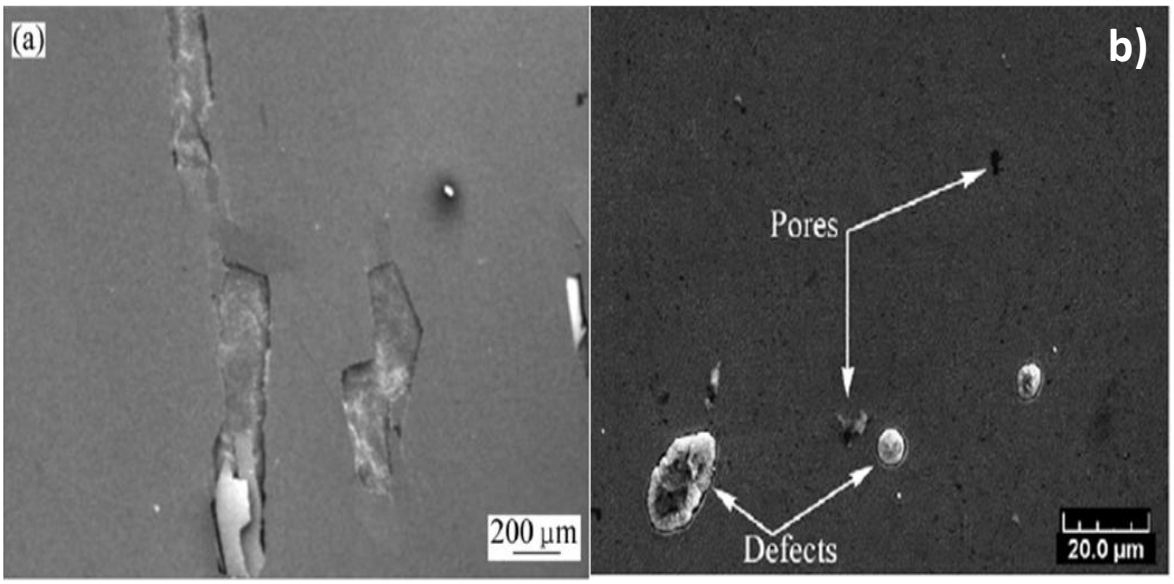


Figure I.17: *Images MEB de surfaces de dépôts à base de CrN après des tests de corrosion dans une solution à 3.5% NaCl (a) corrosion de CrN sur substrat en verre* ***[104],*** *(b) corrosion de CrN sur substrat en acier inoxydable* ***[96]***

I.4.5 Résistance à l'usure du nitrure de chrome (CrN)

La résistance à l'usure des dépôts de CrN est limitée. L'ajout d'éléments métalliques dans ce nitrure conduit à la formation de dépôts ternaires, ce qui a pour conséquence une plus grande dureté et une bonne résistance à l'usure **[18].** De l'incorporation de l'Aluminium et de Silicium dans le nitrure de chrome, résultent une dureté plus élevée et une plus grande stabilité thermique et chimique **[19].**

A noter également que l'incorporation du carbone dans ce nitrure a un effet important sur la microstructure et les propriétés physiques. Le courant de pulvérisation des cibles et le rapport du débit de gaz d'hydrocarbures sont les principaux paramètres affectant la teneur du C dans le dépôt Cr-C-N. Une étude **[105]** montre que l'addition entre 5 à 20 at. % de carbone dans le CrN réduit le coefficient de frottement de 0,55 à 0,40 et le taux d'usure de $6{,}10^{-7}$ à $4{,}10^{-7}$ mm^3/Nm. Gilewicz *et al.* **[106]** affirment que le dépôt multicouches CrCN/CrN présente une bonne adhérence au substrat et bonne résistance à l'usure comparativement à CrN et CrCN en monocouche. De la même façon, la combinaison entre les deux dépôts CrN et VN fait augmenter la dureté de 16,7 GPa pour le dépôt CrN en monocouche à 25 GPa, pour le dépôt en

multicouches CrN/VN. D'un autre côté le coefficient de frottement passe de 0,4 (CrN) à 0,21 (CrN/VN) **[20].**

Conclusion

Les couches minces sont largement employées de nos jours en raison de leurs propriétés mécaniques et physico-chimiques telle que la résistance à l'usure frottement et la résistance à la corrosion, pour ne citer que les plus recherchées. Les couches minces ont des domaines d'applications très variés telle que les outils de coupe, l'isolation thermique, les piles solaires, différentes pièces de machine, la décoration et autres. Les couches minces dites « dures » sont conçues pour être spécialement résistantes à l'usure. Elles constituent une part importante du point de vue technologique, industriel et en recherche.

Parmi les différentes méthodes d'élaboration des couches minces existantes, la pulvérisation cathodique magnétron occupe une place importante entre les différentes méthodes de dépôts physiques en phase vapeur (PVD). De nos jours, elle est considérée comme la technique de dépôt par voie atomique la plus employée dans l'industrie et dans les laboratoires de recherche.

La bibliographie sur le sujet du mémoire, est très abondante, de part son importance. Cependant, il a été constaté que l'effet des paramètres de dépôt sur les morphologies de croissance des couches, sur la structure et par conséquent, sur les propriétés physico-chimiques, mécaniques, n'est pas encore bien établi. En effet, les résultats sont loin d'être convergents. Une comparaison de ces résultats n'est pas aisée car les conditions d'élaboration et les paramètres des tests (mécaniques, tribologiques et chimiques) sont différents.

La recherche bibliographique détaillée de ce premier chapitre nous a également permis d'avoir une idée sur les systèmes développés récemment, de justifier le choix des systèmes binaires et ternaires montrant des propriétés intéressantes pour des applications en usure et en corrosion. Ce choix a également été fait dans le but d'assurer une continuité du travail entamé au sein du LaBoMaP où des couches binaires, ternaires et des multicouches, basées sur le système Cr-N, ont été développées pour être testées en usinage du bois.

II. MATERIAUX & TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'ensemble des techniques d'élaboration des couches minces et de caractérisation mises en œuvre dans le cadre de ce travail. Les paramètres d'élaboration des revêtements ont été adoptés suite aux nombreuses expériences d'élaboration de couches minces réalisées dans le laboratoire LaBoMaP. Les tests électrochimiques ont été notre outil principal de caractérisation. Néanmoins, les tests tribologiques ont eu une part importante lors de l'étude réalisée sur quelques échantillons en monocouches et en multicouches.

Dans ce chapitre, nous donnerons une description détaillée des essais et des analyses ce qui permettra de mettre en évidence les objectifs de ce travail et de mieux le situer par rapport aux travaux réalisés par d'autres chercheurs, portant sur le même thème.

Dans un premier temps, nous avons cerné tous les paramètres expérimentaux, ce qui permet une bonne reproductibilité des résultats. Ensuite, nous avons adopté une démarche expérimentale c'est-à-dire un protocole d'investigations permettant une comparaison aisée des performances obtenues pour chaque échantillon.

II.1.ELABORATION DES COUCHES MINCES

II.1.1 La pulvérisation cathodique magnétron

Le dispositif expérimental pour l'élaboration des couches minces utilisé, est un système dual magnétron RF modèle NORDIKO type 3500-13,56 MHz (figure II.1).

Ce système est constitué d' :

- Un système de pompage,
- Une enceinte sous vide,
- Une armoire électrique..

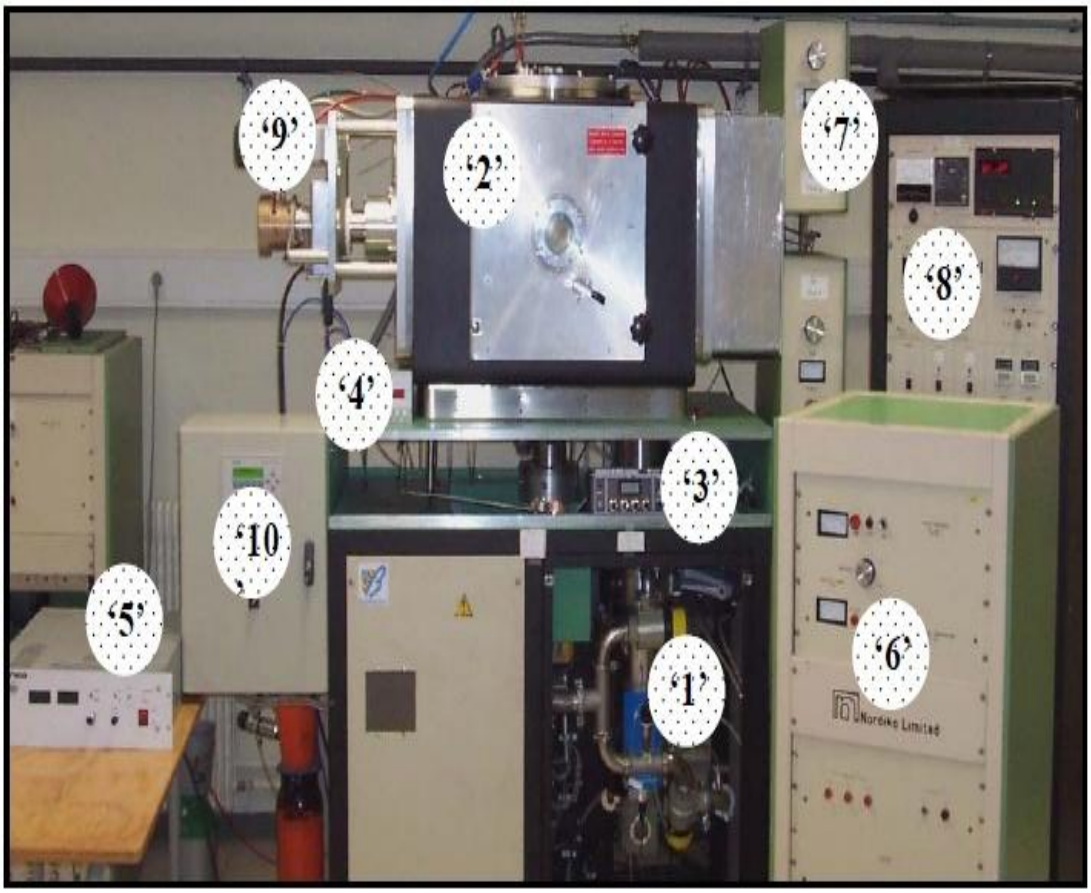


Figure II.1 : *Bâti de pulvérisation cathodique magnétron NORDIKO 3500 :* ***'1'*** *système de pompage,* ***'2'*** *enceinte de dépôt,* ***'3'*** *débitmètres massiques,* ***'4'*** *lecteur de pression,* ***'5'*** *alimentation DC,* ***'6'*** *générateur RF 13,56 MHz,* ***'7'*** *adaptateur d'impédance,* ***'8'*** *cadrant de contrôle,* ***'9'*** *moteur de rotation du porte-substrats (PS),* ***'10'*** *automate*

a)-Le système de pompage :

Constitué de deux pompes '**1'**, il permet d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-5} Pa. Après la mise en place des substrats à revêtir, une pompe à palettes assure un vide de l'ordre de 1 Pa. Un système automatisé permet à une électrovanne, placée sur le conduit de pompage, de passer le relais à une pompe cryogénique qui assure l'obtention du vide secondaire.
Dû à l'absence d'un sas d'introduction des échantillons, un pompage de 24 h est nécessaire pour atteindre un vide résiduel satisfaisant ($1\text{-}2\times10^{-4}$ Pa) ce qui réduit la cadence de travail à un (01) dépôt/jour.

b)- L'enceinte de dépôts

C'est un cube en acier inoxydable (figure II.1), dont les parois sont refroidies par une circulation d'eau sur lesquelles viennent se condenser les gaz à évacuer. Le vide dans l'enceinte est estimé grâce à un ensemble de jauges de Pirani et Penning. Des débitmètres massiques **'3'** permettent de réguler le flux d'introduction des gaz.
Avant l'élaboration des films, de l'argon pur est introduit pour nettoyer les substrats par décapage ionique. L'azote sera admis par la suite pour réaliser des dépôts en atmosphère réactive, par exemple les nitrures.
Le contrôle des pressions partielles et des pressions de travail se fait à l'aide d'une jauge capacitive Baratron **'4'**. Un porte-substrats (PS) sur lequel sont placés les échantillons, est relié à une alimentation DC **'5'** afin d'assurer leur polarisation lors de leur nettoyage ou lors du dépôt.
La cible, constituée du matériau à pulvériser, est reliée à un générateur R.F (13,56 MHz) de puissance variable de 0 à 1250 W **'6'.** Un aimant permanent est placé au dos de la cible afin d'augmenter la trajectoire des électrons au voisinage de celle-ci pour maintenir une décharge plasma stable (effet magnétron).
Grâce à des circuits d'accord **'7'** (adaptateurs de l'impédance du générateur à celle du plasma) placés entre la cible et le générateur, la puissance réfléchie sera maintenue en-dessous de 10% de la puissance incidente.
La création d'un plasma autour de la cible magnétron suite à l'application de la puissance RF induit une tension d'auto-polarisation. Un cache en inox adjacent à la cible permet d'une part de l'isoler durant le nettoyage et d'autre part de bien contrôler le temps de dépôt. Un hublot situé au centre de la porte de l'enceinte permet une observation du plasma.

L'enceinte du bâti dual magnétron est constituée essentiellement de deux cathodes indépendantes (générateurs et caches) (figure. II.2).

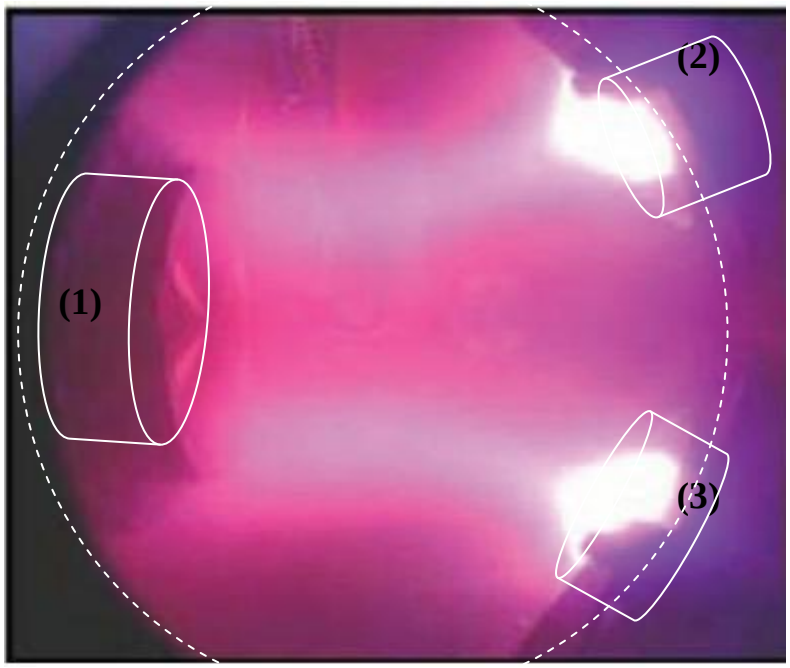


Figure II.2 *: Intérieur de l'enceinte de dépôts :(1) porte-substrats (2) et (3) les deux porte-cibles.*

c)- Armoire électrique de contrôle :

Cet automate est l'interface qui permet l'amorçage ou l'arrêt du pompage, l'introduction des gaz, la régénération périodique de la pompe cryogénique, la lecture de la pression dans l'enceinte et dans la gorge de la pompe secondaire ainsi que la température de cette dernière.

II.1.2 Protocole de nettoyage

a)-Substrats

Les dépôts ont été réalisés sur différents substrats selon les besoins et en fonction de la destination. Des substrats en silicium monocristallin <100> polis sur deux faces ou « wafers » ont été utilisés afin de disposer de surfaces propres et de s'affranchir de l'effet de la rugosité de surface. Ainsi des échantillons de 10×10 mm^2 ont été clivés (épaisseur de 370 µm ± 20 µm).

La découpe par clivage a été réalisée minutieusement à l'aide d'une pointe diamant de façon à ce que l'on ne crée pas de substrats trop contraints avant dépôt. Le substrat en Silicium est caractérisé par un état de surface micro géométrique lisse sans défaut particulier. Ce type d'échantillon sera destiné à l'analyse aux rayons X (DRX ; XPS…) et éventuellement à la mesure des contraintes résiduelles.

Des substrats en acier ont été utilisés, pour des caractérisations en tribologie.

Dans ce cas, avant dépôt, un polissage au papier abrasif (P 800) a permis de leur conférer une rugosité R_a de 0,5 μm.

b)- Nettoyage chimique des substrats

Quels que soient les substrats utilisés, leur nettoyage est identique. Une succession de passages dans des bains de solvant permet d'éliminer toutes les impuretés qu'elles soient de nature organique (résine, graisses, hydrocarbures…) ou bien solide (poussière, morceaux de silicium, métaux,…). En effet, toute impureté se trouvant à la surface de l'échantillon peut générer une mauvaise adhérence du film, des contraintes interfaciales etc.

Les échantillons sont nettoyés selon la séquence suivante **[1]**:

- Trichloréthylène (à 99,5%),
- Acétone pure (99,5%),
- Ethanol (99,5%).

Toutes les séquences ont été effectuées dans un bac à ultrasons sous vibrations pendant cinq minutes. A la fin de chaque étape, les substrats sont rincés à l'eau dé-ionisée et stockés dans des piluliers contenant de l'éthanol absolu jusqu'à leur utilisation.

c)- Nettoyage ionique des substrats et de la cible

Ce nettoyage consiste à bombarder le substrat puis la cible par des ions argon Ar^+ (figure II.3**)** pour enlever les nitrures et les oxydes formés lors de dépôts précédents ou lors de l'ouverture de l'enceinte pour le chargement de nouveaux substrats..

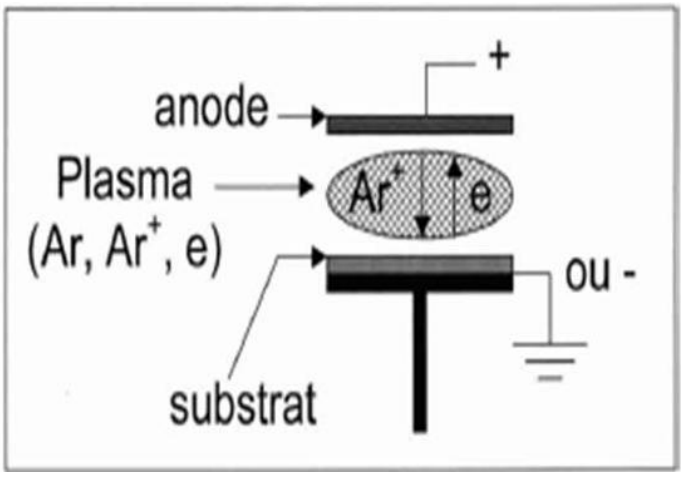


Figure II.3 *: Schéma de principe d'un nettoyage ionique*

Le rôle des ions Ar^+ est non seulement de nettoyer la surface par désorption d'impuretés et élimination d'oxydes, mais aussi son activation qui a pour effet d'accroître les sites de germination ou « etching».

II.2.1 Techniques électrochimiques

Tous les tests électrochimiques ont été effectués dans une cellule conventionnelle à trois électrodes :

- Une électrode de platine comme électrode auxiliaire,
- Une électrode au calomel saturé (ECS) comme électrode de référence,
- Une électrode de travail : sont les dépôts élaborés. Les surfaces actives étudiées des électrodes de travail sont maintenues égales à 0,5 ± 0,02 cm^2.

Les mesures électrochimiques sont réalisées selon le montage présenté dans la figure II.4 comprenant un potentiostat/galvanostat type Gamry6 00 associé au logiciel Gamry Framwork.

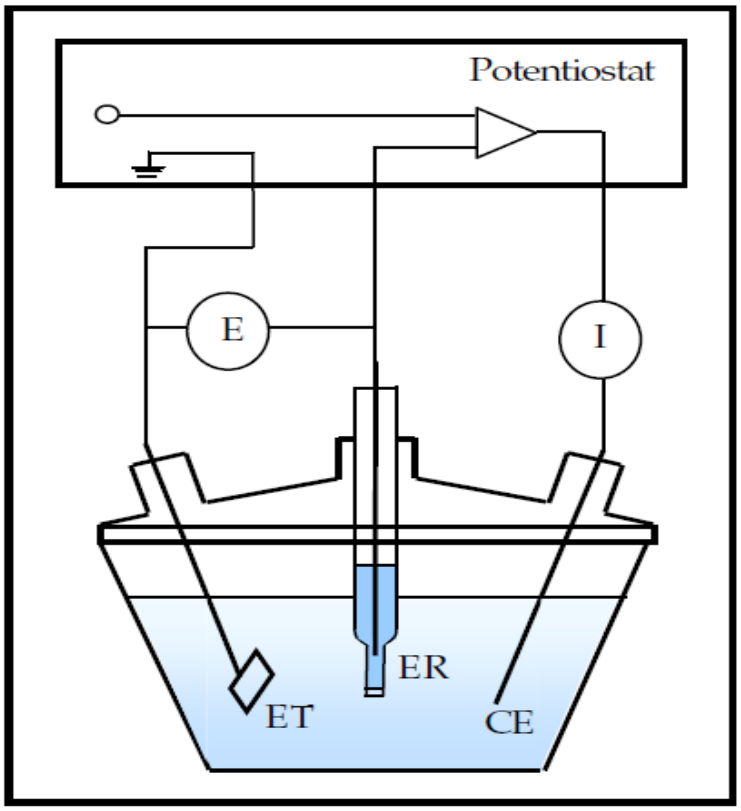


Figure II.4 : *Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ; ER :*
Figure II.4 : *Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail ; ER :*
électrode de référence et CE : contre électrode.

II.2.2 Caractérisations morphologiques et chimiques

a)-Microscopie électronique à balayage (M.E.B)

Le principe général consiste à envoyer un faisceau d'électrons qui interagit avec l'échantillon. En réponse, l'échantillon renvoie plusieurs rayonnements spécifiques qui sont détectés et analysés selon la technique choisie. En microscope électronique à balayage (MEB) on travaille sous vide primaire de l'ordre de 1,3 Pa avec toutes sortes d'échantillons sans préparation particulière. Le dépôt d'un film conducteur d'or ou de carbone est parfois nécessaire si l'on veut observer des échantillons isolants. Un faisceau d'électrons est produit au sommet de l'appareil à l'aide d'un canon à électrons. Ce canon est placé dans une colonne maintenue sous vide et les électrons sont obtenus en chauffant un filament de tungstène. Le faisceau d'électrons primaire ainsi formé suit un chemin vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques et des bobines déflectrices.

Lorsque le faisceau entre en interaction avec l'échantillon, les électrons secondaires sont recueillis par les détecteurs placés à cet effet et le signal obtenu est ensuite analysé et transformé en signal visuel. La microscopie électronique à balayage est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la morphologie des films minces (en coupe transverse obtenue après clivage du substrat) et pour mesurer leur épaisseur. Ces observations apportent également des compléments d'informations sur le mode de croissance des couches. On peut observer des images de surface pratiquement pour tous les matériaux avec une grande profondeur de champ.
Le MEB « Jeol-JSM 5900LV» du CER Arts et Métiers ParisTech de Cluny a permis de réaliser des observations surfaciques ou en coupe transverse des couches élaborées. Des mesures d'épaisseur ont été réalisées en prenant des images de la coupe transverse des couches déposées sur substrat de silicium.

b)-Spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS) et de longueur d'onde (WDS)

Le spectre X émis par un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons peut être analysé grâce à deux techniques: la spectroscopie à dispersion de longueur d'onde WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy) et la spectroscopie à dispersion d'énergie EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Couplés au MEB, les détecteurs EDS et WDS permettent de faire des analyses chimiques de surface, qualitatives et quantitatives avec une pénétration d'environ quelques micromètres variant selon l'énergie du faisceau d'électrons incidents et le matériau étudié.

Le détecteur EDS se présente sous forme d'un monocristal de silicium dopé partiellement au lithium. Son positionnement adéquat permet de récolter un maximum de photons X caractéristiques, émis lors du changement de niveau d'énergie des électrons (désexcitation).

Dans un spectromètre WDS, les rayons X provenant de l'échantillon sont recueillis sur un cristal monochromateur. En fonction de l'angle entre le cristal et l'échantillon, un rayonnement sera diffracté. La connaissance de l'angle de diffraction permet de calculer la longueur d'onde de ce rayonnement.

Pour les deux techniques WDS et EDS, chaque raie d'émission est une réponse de l'élément excité. Un logiciel permet de traiter le spectre obtenu et de déterminer les proportions massiques et atomiques des éléments détectés. Ainsi avec cette analyse, la composition des films peut être calculée.
Des analyses par EDS ont été systématiquement réalisées après chaque dépôt. Cette analyse est particulièrement nécessaire pour l'analyse des pistes d'usure après les tests d'usure.

c)-Profilométrie optique

Le profilomètre optique Wyko NT-1100 de la société Veeco est un outil polyvalent qui permet de caractériser une grande variété de surfaces. Les mesures sont effectuées suivant deux processus, PSI « Phase Shift interférence » (Rt < 150 nm) et VSI « Vertical Shift Interférence » (Rt ≥ 150 nm). Le mode PSI, basé sur les déphasages optiques, est consacré aux mesures de la rugosité Rt de 150 nm maximum. Le système est capable de fonctionner en assemblage automatique pour saisir de plus larges champs. Le mode VSI, basé sur l'interférométrie en lumière blanche à balayage vertical, est relié à la mesure de l'appareil. La rugosité maximale mesurable est de 1 mm et il y a certaines restrictions pour mesurer les pentes en fonction de l'ouverture optique numérique et de la rugosité de surface.

La figure II.5, présente l'appareil que nous avons utilisé. Il se compose d'une base, d'un porte-échantillons avec inclinaison possible et translation suivant les deux axes x et y motorisés, des objectifs et une tête de mesure montée sur un axe z manuel. L'équipement comprend également un ordinateur muni du logiciel Wyko Vision 32, un boîtier de commande d'éclairage, des étalons et une table anti-vibrations stabilisée à l'air comprimé.

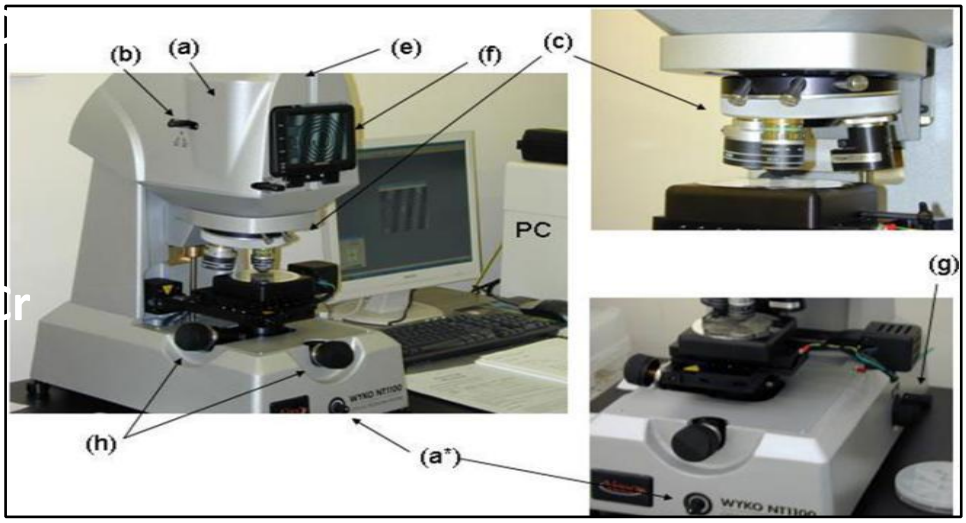


Figure II.5 : *Profilomètre optique Wyko NT-1100*
a) Lampe halogène fournissant la lumière blanche. Sa luminosité peut être réglée avec (a)*
b) Filtres pour le mode PSI : Hig Mag Filtre (orange) et Low Mag (rouge).
c) Objectifs.
e) Caméra CCD.
f) Ecran TFT.
g) Levier focal permettant de lever ou de baisser la colonne optique.

II.2.3 Caractérisations tribologiques

Le comportement tribologique n'est pas une propriété intrinsèque des matériaux mais dépend des caractéristiques mécaniques et structurales de deux matériaux en contact.
Les essais d'usure ont été réalisés à l'aide d'un tribomètre rotatif CSM Instrument en configuration bille – disque (figure. II.6).

Les résultats exploitables sont la courbe du coefficient de frottement correspondant aux matériaux du couple bille – disque, le disque et la bille usés qui vont être le point de départ pour l'étude de l'usure. La courbe du coefficient de frottement donnée par le logiciel renseigne notamment sur les variations au cours de l'essai, ce qui doit permettre d'identifier différentes phases de l'essai, le taux et le volume d'usure en utilisant en parallèle un profilomètre optique.

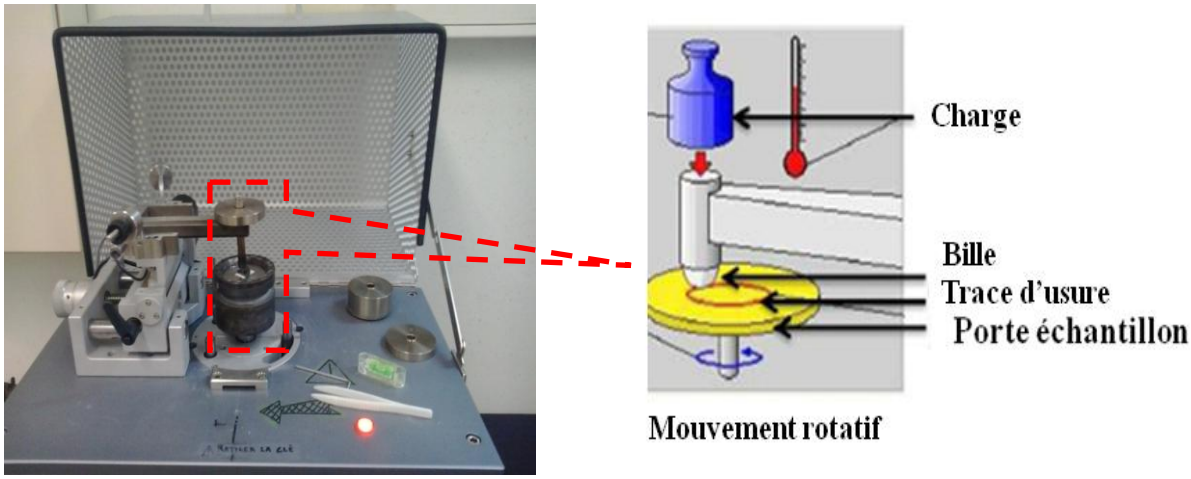


Figure. II.6 : *Tribomètre rotatif CSM Instrument*

II.3 ELABORATION DES DEPOTS

Les conditions d'élaboration sont résumées dans le tableau II.1. Les autres paramètres ont été maintenus fixes: pression de travail : 0.4 Pa, rapport N_2/Ar : 20/80.

Nous avons gardé les mêmes conditions optimales pour la pression partielle, le pourcentage d'azote dans le plasma et le temps des dépôts suite aux résultats obtenus dans le cadre de travaux antérieurs.

Substrats utilisés dans le cadre de ce travail

- Substrats en silicium monocristallin (100) : ces échantillons feront l'objet de caractérisations par rayons X, et quelques essais de corrosion.
- Substrats en acier faiblement allié de type (DIN 42CrMo4) utilisé après trempe (à 840°C) et revenu (à 500°C) de manière à obtenir une structure ayant une bonne résilience. Il a été utilisé dans le cas des dépôts en monocouche : binaires (CrN, ZrN et VN), et ternaires (CrMoN, CrZrN et CrVN).
- Substrats en acier DIN 90CrMoV8 a été utilisé pour les dépôts en multicouches.

Tableau II.1 : *Conditions de dépôts des revêtements monocouches.*

Dépôts	Tension de cibles (V)				Pression du travail (µbar)	Temps de dépôt (mn)	Gaz	
	Cr	Zr	Mo	V			A_r (%)	N_2 (%)
Cr	**-900**	**0**	**0**	**0**	**4**	**30**	**100**	**/**
V	**0**	**0**	**0**	**-900**	**//**	**//**	**100**	**/**
Zr	**0**	**-900**	**0**	**0**	**//**	**//**	**100**	**/**
VN	**0**	**0**	**0**	**-900**	**//**	**//**	**80**	**20**
ZrN	**0**	**-900**	**0**	**0**	**//**	**//**	**80**	**20**
CrN	**-900**	**0**	**0**	**0**	**//**	**//**	**80**	**20**
CrZrN	**-900**	**-300**	**0**	**0**	**//**	**90**	**80**	**20**
CrVN	**-900**	**0**	**0**	**-300**	**//**	**//**	**80**	**20**
CrMoN	**-900**	**0**	**-300**	**0**	**//**	**//**	**80**	**20**

Tableau II.2 : *Composition chimique de l'acier DIN 90CrMoV8. (Pd. %)*

C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Fe
0,5	1	0,5	8	1,5	0,5	*Bal.*

Tableau II.3 *Compositions chimiques des dépôts élaborées (at%).*

Dépôts	Eléments					
	Cr	O	N	Mo	V	Zr
Zr	/	2,3	/	/	/	97,7
V	/	2,1	/	/	97,9	/
Cr	97,8	2,2	/	/	/	/
ZrN	/	2,1	21.4	/	/	76,5
VN	/	2,9	9,9	/	87,2	/
CrN	85,2	0,9	13,8	/	/	/
CrMoN	55,4	4,1	18,9	21,6	/	/
CrVN	60,3	7,4	17,8	/	14,5	/
CrZrN	66	5,6	21,3	/	/	7,1

Tableau II.4 *: Conditions d'élaboration des dépôts en multicouches.*

Revêtements multicouches	Tension de cibles (V)		Temps de dépôt (mn)	Gaz	
	Al	Cr		Ar	N_2
Cr/CrN/CrAlN PVD 1	-300	-900	8,5/30,5/60	100/80/80	0/20/20
CrN/CrAlN PVD2	//	//	18/10	80/80	20/20
Cr/CrN/CrAlN PVD 3	//	//	4/12,5/10	100/80/80	0/20/20
CrN/CrAlN PVD 4	//	//	40,5/60	80/80	20/20

***Tableau II.5** : Compositions chimiques et caractéristiques mécaniques des multicouches.*

PVDi	Epaisseur des multicouches (nm)	Dureté (GPa)	Adhérence L_{C1} (N)	Composition chimique (% at.)		
				N		Cr
PVD1	PVD1 (Cr/CrN/CrAlN) (~132/~368/~1000)	26	78	51.8	4.2	42.9
PVD2	CrN/CrAlN (~150/~150)	22	40	50.8	4	43.1
PVD3	Cr/CrN/CrAlN (~45/~106/~150)	32	56	50.5	4.7	42.5
PVD4	CrN/CrAlN (~500/~1000)	17	40	52	5	41.3

II.3.1 Déterminations des épaisseurs de couches minces élaborées

Expérimentalement, la mesure des épaisseurs est obtenue en employant deux méthodes différentes (figure II.7) :

- Observation au MEB de coupes transversales,
- Observation au profilomètre optique 3D de la « marche » laissée sur un substrat de silicium après l'élaboration du dépôt.

Les résultats des mesures sont représentés dans le tableau II.6.

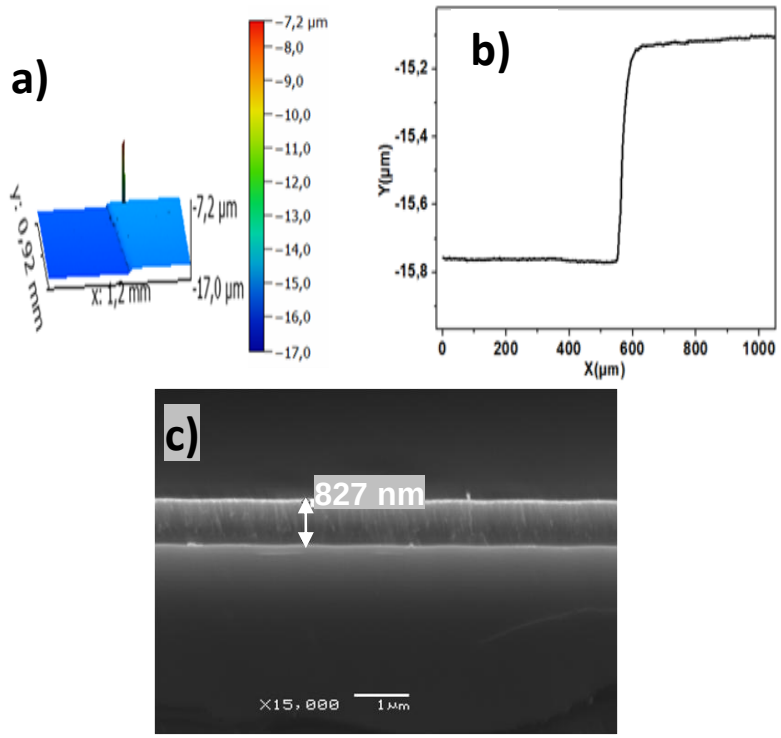


Figure II.7 : *Détermination de l'épaisseur d'un film : Par observation de marche laissée après l'élaboration du dépôt au profilomètre optique en 3D (a) et en 2D (b), et par observation d'une coupe transverse auMEB (c).*

Tableau II.6 : *Résultats des mesures d'épaisseurs des dépôts.*

Dépôts	Epaisseurs (nm)
CrN	**650**
CrMoN	**827**
CrVN	**713**
CrZrN	**787**

II.3.2 Paramètres des tests électrochimiques et tribologiques

a) Les Tests électrochimiques

Courbes potentiodynamiques

Les courbes intensité-potentiel de l'interface métal/solution sont obtenues en mode potentiodynamiques ; le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue de -400 à +400 mV avec une vitesse de balayage de 30 mV/mn.

Nous avons choisi une vitesse de balayage relativement faible afin d'être en régime quasi-stationnaire. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode en platine (Pt). Avant le tracé de ces courbes, l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon .

Impédance électrochimique :

Les diagrammes d'impédance électrochimiques ont été tracés au potentiel de corrosion après une immersion de 2h pour les monocouches et 24h pour les multicouches.

Les mesures ont été effectuées dans une gamme de fréquences (de 10 mHz à 100KHz) avec cinq points par décade en utilisant une perturbation d'un signal sinusoïdale d'amplitude de à 30 mV.

b)-Les tests tribologiques

Les partenaires statiques utilisés sont des billes en alumine (Al_2O_3) et des billes en carbures de tungstène WC-Co.

Les conditions opératoires sont résumés dans le tableau II.7 pour les monocouches et le tableau II.8 pour les multicouches.

Tableau II.7 : *Paramètres des essais tribologiques utilisés pour les dépôts en monocouches CrMeN.*

Paramètres	
Charge appliquée (N)	2
Vitesse (m/s)	0,1
Distance (m)	200
Diamètre de l'empreinte (mm)	4
Diamètre de la bille (mm)	6
Température (°C)	**20 ± 3**
Humidité (%)	**40 ± 5**

***Tableau II.8** : Paramètres des essais tribologiques des dépôts multicouches.*

Paramètres		
Charge appliquée (N)		**1**
Vitesse (m/s)		**0,01**
Distance (m)		**200**
Diamètre de l'empreinte (mm)		**4**
Diamètre de la bille (mm)		**6**
Rugosité (Ra, µm)	**WC**	**0,388**
	Al_2O_3	**1,52**
Température (°C)		**20 ± 3**
Humidité (%)		**40 ± 5**

c)- Estimation du taux d'usure

Pour calculer le volume d'usure des échantillons, des mesures supplémentaires doivent être effectuées sur l'échantillon. L'analyse est effectuée grâce à la profilométrie optique . Cet appareil permet une analyse en 2D et 3D grâce au logiciel d'analyse *Vision 32®.*

La perte de volume des échantillons est déterminée par la mesure des sections transversales (Ai) effectuées sur une piste d'usure (figure II.8). Les données exportées sont : x_i valeur transversale, y_i valeur longitudinale. Dans ce cas l'aire Ai vaut le produit (x_i . y_i) et l'aire de la section transversale vaut la somme de tous les Ai ; soit : $Aj = \Sigma Ai$.

La perte de volume d'usure est obtenue en multipliant Aj par la longueur de la circonférence nominale de la piste.

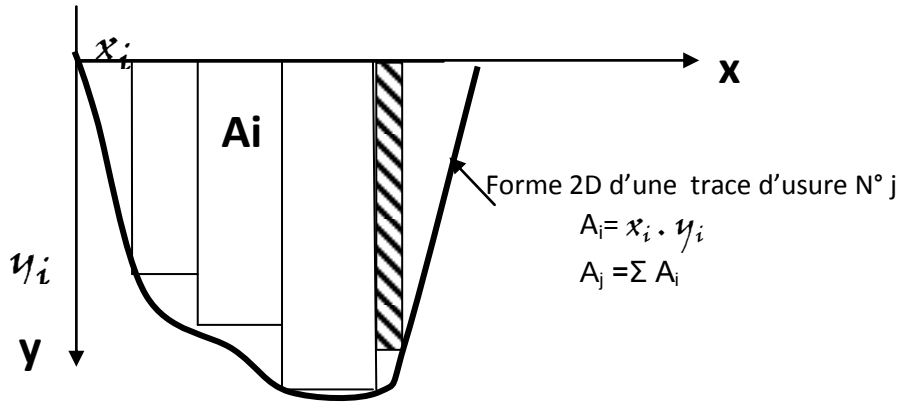


Figure II.8 : *Principe du calcul du volume d'usure. La surface transversale totale de la piste est une fonction somme de toutes les surfaces Ai.*

Le taux d'usure spécifique du disque (échantillon) est estimé selon l'équation (1)

$$K = Aj\ (\pi.d) / LN = V / LN\ (mm^3/Nm) \qquad (1)$$

Où V est le volume d'usure (mm^3), L la distance de glissement (m) et N la charge normale (N).

III-RESULTATS & DISCUSSIONS

III.1 LES MONOCOUCHES

III-1.1 Etude de la résistance à la corrosion des métaux purs : Cr, Zr et V

a) Evolution du potentiel de corrosion

L'examen des courbes E=f(t) rend compte de l'évolution dans le temps du potentiel en circuit ouvert des couches minces. A partir de l'évolution du potentiel libre en fonction du temps, il est possible de déterminer, pour chacun des échantillons, le temps caractéristique de passivation qui correspond au temps nécessaire à la surface immergée de former une couche passive protectrice.

Dans la figure III.1 le potentiel à circuit ouvert du Chrome (Cr) et du Zirconium (Zr) croît avec la durée d'immersion puis tend à devenir relativement stable après 3000 s, à un potentiel d'environ -170 mV/ECS et -50 mV/ECS pour le Zr et le Chrome respectivement. Ceci traduit une dissolution rapide de ces deux revêtements suivie par une formation d'une couche passive à leur surface.

Le potentiel d'abandon du Vanadium (V), tend vers une stabilité mais de manière inverse à celle observée précédemment (cas de Zr et Cr). Il se déplace vers des valeurs moins nobles en fonction du temps et se stabilise relativement avec la formation d'une couche passive après environ 3000 s à un potentiel d'environ -145 mV/ECS.

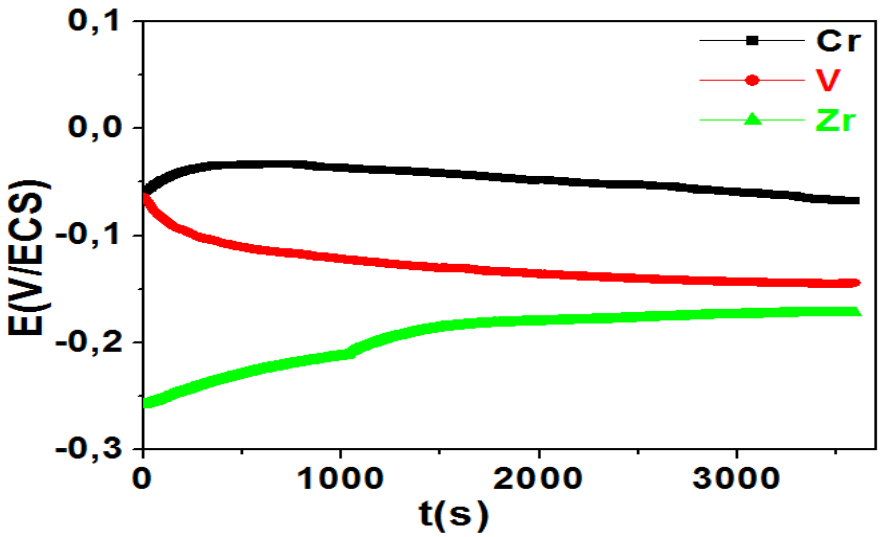


Figure III.1 : *Evolution des potentiels de corrosion des couches minces des métaux purs en fonction du temps dans un milieu à 0,3% NaCl.*

b) Courbes potentiodynamiques

La figure III.2 présente les courbes potentiodynamiques des différents revêtements de métaux purs. La densité du courant de corrosion I_{cor} et le potentiel de corrosion E_{cor} sont obtenus par l'intersection de l'extrapolation des courbes anodiques et cathodiques de Tafel. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.1.

En conséquence, les courbes de polarisation des échantillons montrent que les revêtements de chrome et de zirconium présentent un mécanisme de corrosion différent de celui de vanadium.

Du côté cathodique, le courant correspond à la réduction des protons et des oxydes formés en surface à l'air. Ce courant est plus faible pour les courbes cathodiques des revêtements de Cr et Zr par rapport au revêtement de V.

Du côté anodique, les échantillons de Chrome (Cr) et Zirconium (Zr) montrent un léger accroissement de l'intensité du courant en fonction du potentiel. Cet accroissement est suivi d'un palier relativement stable correspondant au domaine passif : la vitesse de dissolution des revêtements semble extrêmement lente pour la couche de Cr.

D'un autre côté, le palier de passivation du Cr est beaucoup plus étendu avec des densités de courant plus faibles comparativement à celles de Zr et de V.

Pour la couche de vanadium (V), la densité de courant augmente légèrement, suivie d'un petit palier de passivation au environ de ΔE=200 mV. Ceci correspond au domaine passif. Pour des potentiels supérieurs ou égaux à -50 mV, le courant augmente de nouveau, indiquant la dissolution transpassive.

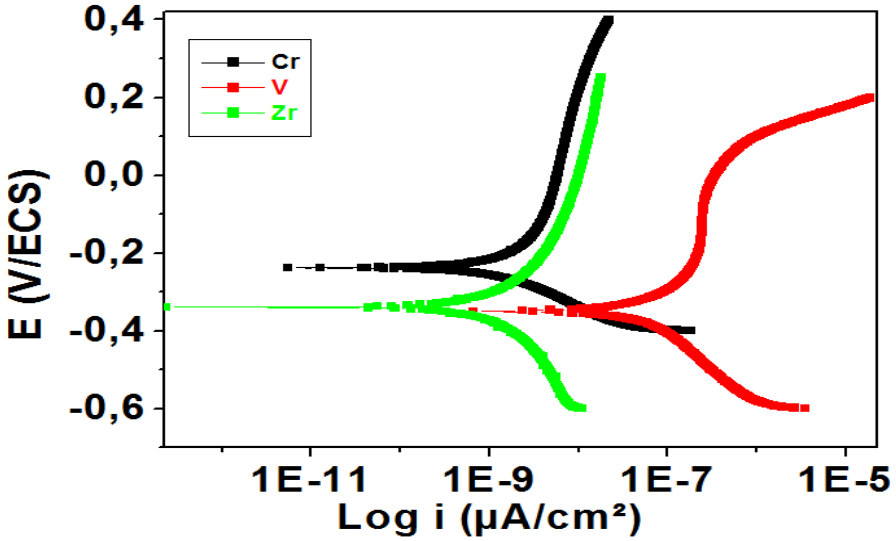


***Figure III.2** : Courbes potentiodynamiques des couches minces de métaux purs dans un milieu à 0,3% NaCl.*

Le tableau III.1 regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation.

La couche de Cr a un faible courant de corrosion et par conséquent une faible vitesse de corrosion avec un potentiel plus noble que celui des couches de Zr et V.

Les courbes de polarisation confirment le bon comportement à la corrosion des couches analysées avec une supériorité pour le Cr pur.

Tableau III.1 : *Paramètres de corrosion obtenus à partir des courbes potentiodynamiques des couches minces de métaux pures dans une solution aqueuse à 0,3% NaCl.*

Revêtements	I_{corr} (nA/cm^2)	E_{corr} (mV)
Cr	**3,34**	**-240**
V	**540**	**-349**
Zr	**15,90**	**-338**

c) Diagrammes d'impédance électrochimique

Les spectres d'impédance sont présentés dans la figure III.3. La représentation de Nyquist, figure III.3a, obtenues après une heure d'immersion présente une seule boucle capacitive qui se traduit par un seul arc de cercle pour toutes les couches (tous les revêtements).

Le diamètre de cette boucle capacitive représente la valeur de la résistance de transfert de charge R_t. Il traduit une formation d'une couche d'oxyde, protectrice à la surface des électrodes.

Les valeurs de R_t obtenues pour les revêtements de Cr et Zr, sont plus importantes que celle obtenue pour le revêtement de V. Par conséquent la couche d'oxyde formée en surface du revêtement en V est moins efficace dans cette solution corrosive comparativement aux cas de Cr et Zr.

Selon les diagrammes de Bode (figure III.3b), il est clair que le revêtement de Cr a la valeur maximale de la résistance de polarisation Rp. Il est suivi par le revêtement de Zr. Le V présente la valeur de Rp la plus basse. Le diagramme de Bode qui représente le module en fonction des

fréquences est en bon accord avec les diagrammes de Nyquist. Ces derniers sont caractérisés par la présence d'une seule constante du temps.

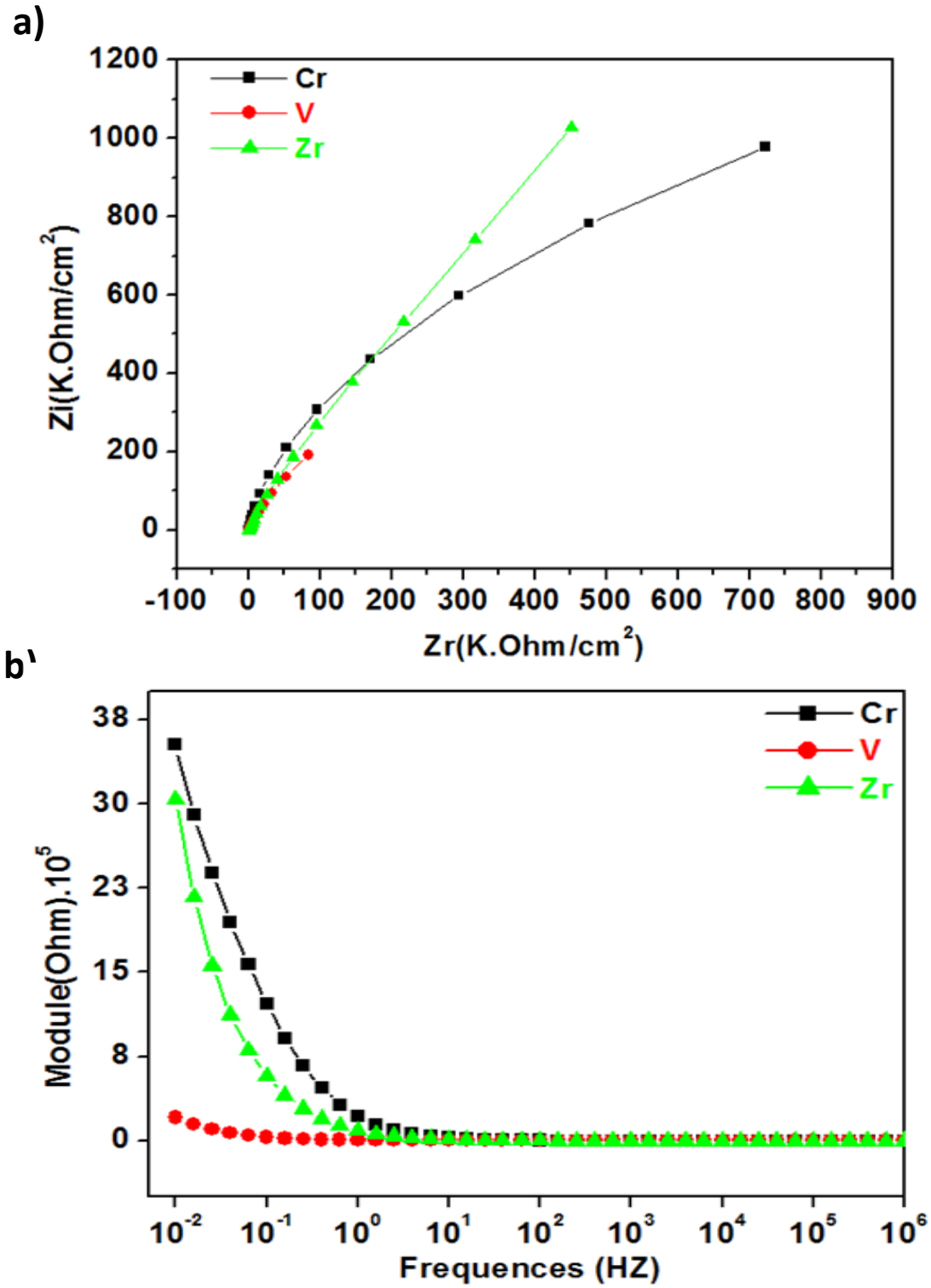


Figure III.3 : *Les diagrammes d'impédance des métaux purs dans un milieu à 0,3% NaCl: a) représentation de Nyquist, b) représentation de Bode.*

A l'aide du programme Zview, utilisé pour l'analyse des diagrammes d'impédance électrochimique, un modèle de circuit équivalent est proposé (figure III.4).

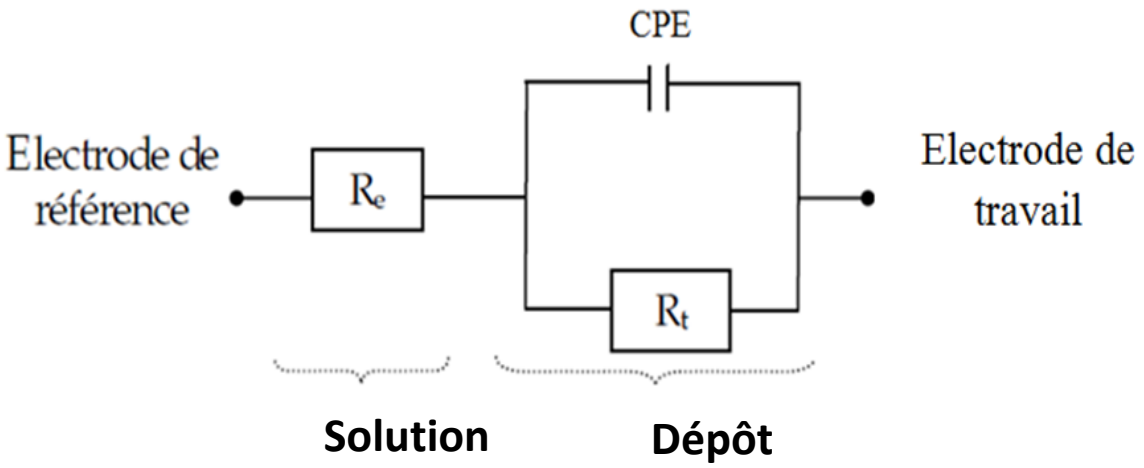


Figure III.4 : *Modèle du circuit équivalent utilisé pour la simulation des diagrammes des impédances des couches minces des métaux purs.*

Le circuit équivalent est constitué des éléments suivants :

- Re est la résistance de la solution (résistance de l'électrolyte) entre l'électrode de travail et l'électrode de référence,
- R_t est la résistance de transfert de charge qui correspond aux réactions électrochimiques se déroulant à l'interface,
- CPE est un élément de phase constante, composé d'une capacité totale et d'un coefficient d'aplatissement (a).

Les valeurs des paramètres de circuit équivalent sont regroupées dans le tableau III.2. On remarque que les revêtements de Cr et Zr présentent les valeurs de R_t les plus élevées.

Tableau III.2 : *Valeurs des paramètres des couches minces des métaux purs obtenues par le logiciel Zview après application d'un modèle de circuit équivalent.*

Revêtements	Rs (Ω)	CPE (µF/cm²)	a	R_t (Ω)
Cr	**70,53**	**$0{,}523.10^{-6}$**	**0,538**	**$13{,}69.10^{6}$**
V	**77,37**	**3,086**	**0,850**	**$0{,}012.\ 10^{6}$**
Zr	**65,31**	**$44{,}53.10^{-6}$**	**0,826**	**$1{,}448.10^{6}$**

d) Observations des surfaces après les essais de corrosion

L'observation au MEB effectuée après les essais de corrosion, pour les revêtements de Cr est présentée dans la figure III.5.

On remarquera que les « dommages » ou les « dégradations » des revêtements sont difficilement perceptibles. Ils ne sont pas nettement visibles, donc une forte résistance à la corrosion en milieu Cl^- est constatée sauf à certains endroits où nous pensons que la corrosion des revêtements a pour effet de créer des trous.

Remarque : Il est difficile de préciser si les trous proviennent de l'élaboration ou bien sont le résultat d'une corrosion par piqûration.

Des analyses ponctuelles par EDS sur l'échantillon de Cr pris comme exemple sur la figure III-5, indiquent la présence du chrome, du silicium et de l'oxygène.

Le spectre 1, réalisé au centre d'un « trou » révèle la présence intensive du silicium (substrat). Par contre, le spectre 2, pris en un point hors et loin des « trous », montre un « pic de chrome » plus important que le cas précédent.

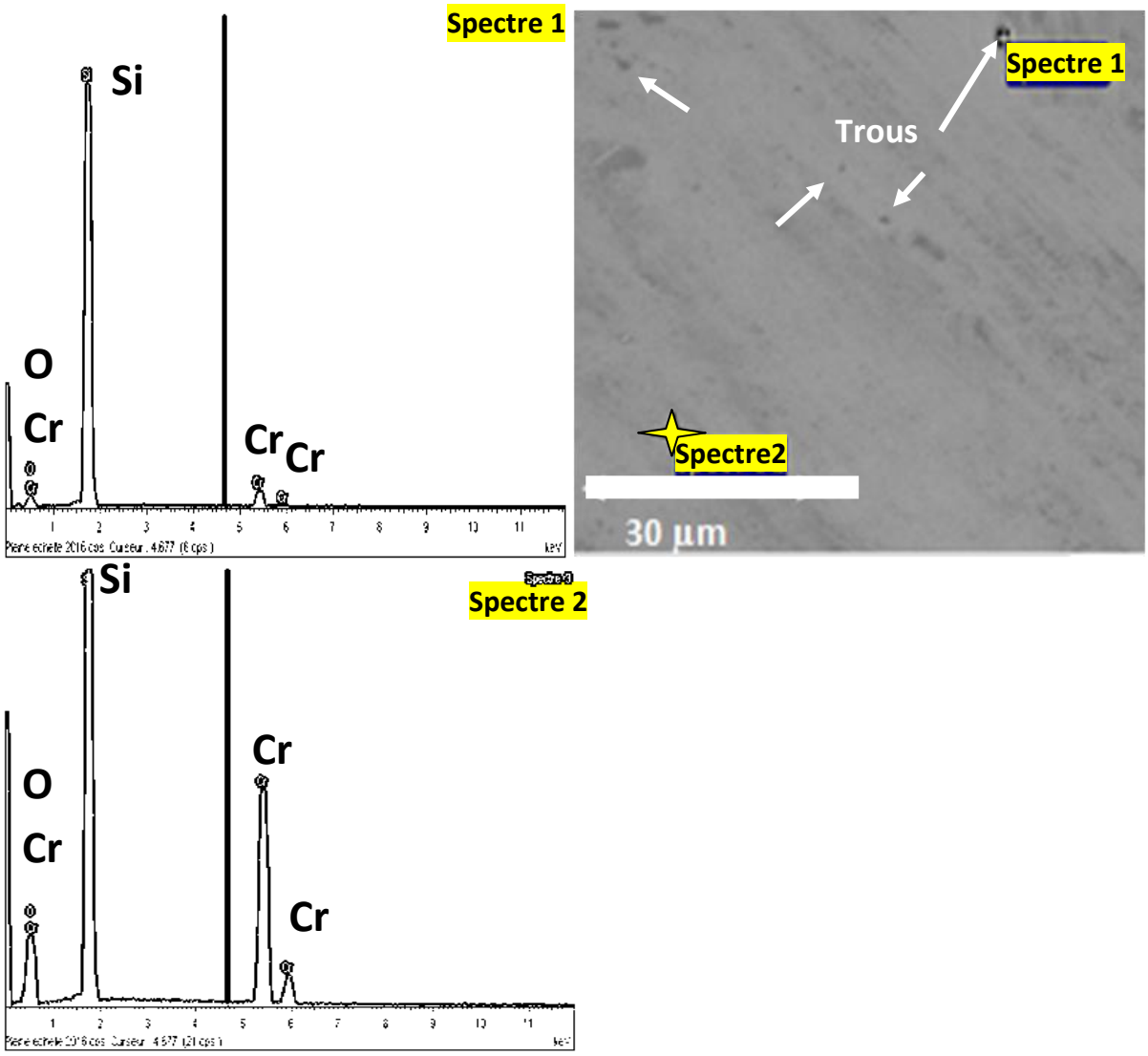


Figure III.5 : *Images MEB obtenues après les tests de corrosion sur les surfaces des échantillons en Cr pur. Le pic intense de Si (le substrat) observé en EDS montre une faible épaisseur du dépôt.*

III.1.2 Etude de la résistance à la corrosion des couches binaires: les nitrures CrN, ZrN et VN

a) Evolution du potentiel de corrosion

La figure III.6 présente l'évolution du potentiel libre des nitrures binaires dans un milieu à 0,3% NaCl pendant une heure. Le potentiel croît pendant les 10 premières minutes puis se stabilise à des valeurs comprises entre 80 et 90 mV/ECS pour VN, (-10 et -20) mV/ECS pour CrN et (-150 et -200) pour ZrN.

En effet, le potentiel des nitrures subit de faibles variations après 10 minutes d'immersion. Ce comportement peut caractériser un début de formation d'une couche protectrice en surface.

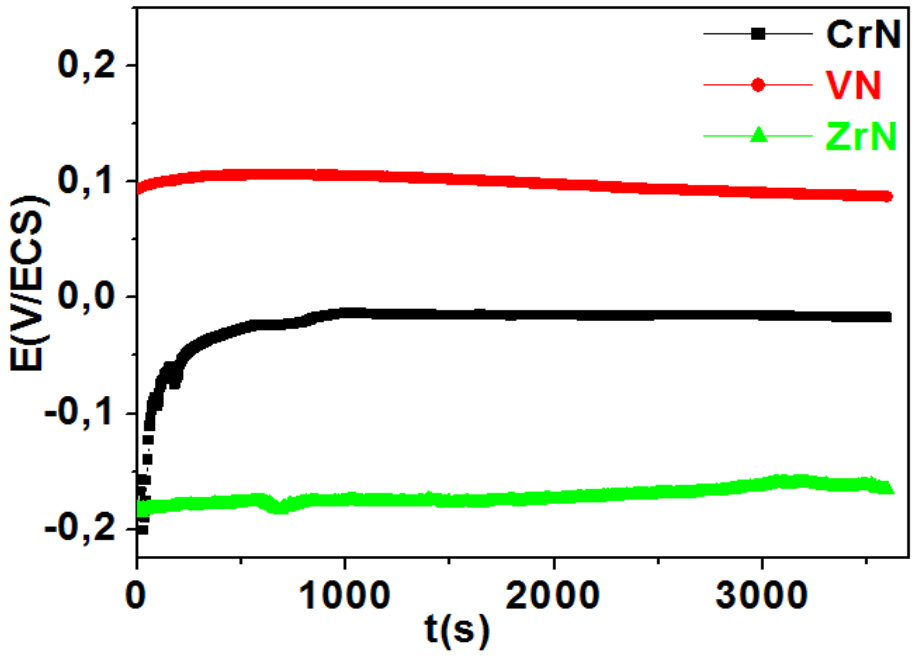


Figure III.6 : *Evolution des potentiels de corrosion des couches minces binaires en fonction du temps dans un milieu à 0,3% NaCl.*

b) Courbes potentiodynamiques

Les courbes potentiodynamiques obtenues sont représentées sur la figure III.7. Nous remarquons que le revêtement de nitrure de zirconium ZrN présente un mécanisme de corrosion différent de celui du CrN ou du VN. Ceci se traduit par les valeurs des densités de courant anodique et cathodique pour CrN et VN qui sont élevées par rapport à celles du ZrN, indiquant l'augmentation des cinétiques de corrosion pour les deux nitrures et la diminution de celle-ci pour ZrN.

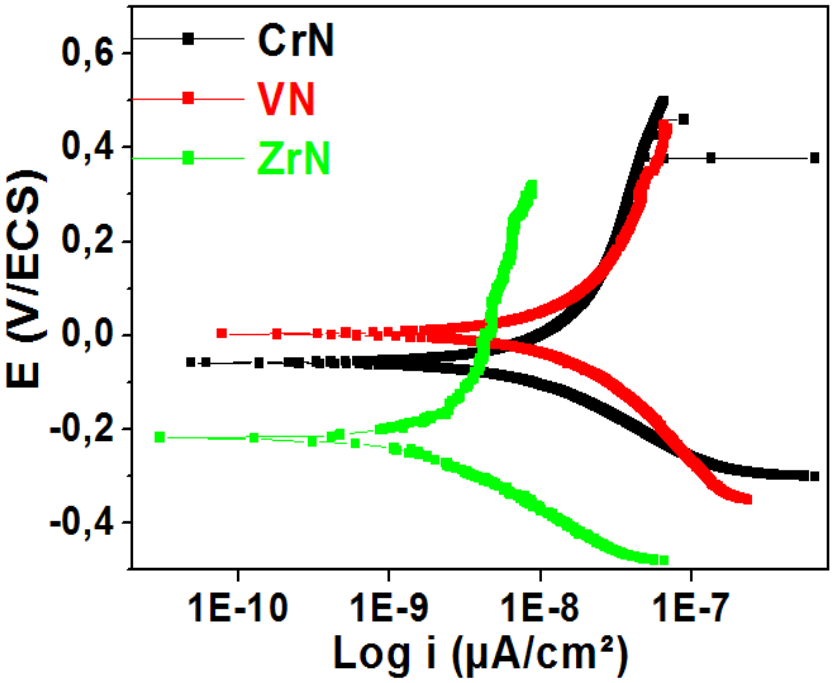


***Figure III.7** : Courbes potentiodynamiques des couches minces binaires dans un milieu à 0,3% NaCl.*

La densité de courant de corrosion I_{corr} et le potentiel de corrosion E_{corr} sont présentés dans le tableau III.3.

Le potentiel de corrosion le moins noble correspond au dépôt de ZrN. Cependant, le paramètre le plus important pour évaluer la résistance à la corrosion est la vitesse de corrosion qui est proportionnelle à la densité de courant de corrosion. Cette dernière montre une faible valeur (environ 11.25 nA/cm^2) pour la couche de ZrN.

A partir de ces résultats, on peut dire que le dépôt de ZrN présente une meilleure résistance à la corrosion par rapport aux autres couches.

Tableau III.3 : *Valeurs Paramètres de corrosion obtenus à partir des courbes potentiodynamiques dans le cas des couches binaires dans une solution aqueuse à 0,3% NaCl.*

Revêtements	I_{cor} (nA/cm^2)	E_{cor} (mV)
CrN	**19,2**	**-58,5**
VN	**65**	**2 ,9**
ZrN	**11,25**	**-223**

c) Diagramme d'impédance électrochimique

La figure III.8 présente les diagrammes d'impédance électrochimique, des couches minces binaires, obtenus au potentiel d'abandon après une heure d'immersion dans une solution à 0,3% NaCl.

D'après la représentation de Nyquist (figure III.8a) les graphes sont constitués d'une seule boucle capacitive sous forme d'un arc de demi-cercle liée à un processus de transfert de charges. Nous observons également que le diamètre de la boucle capacitive est plus important dans les cas du CrN et du ZrN par rapport à VN.

Sur les diagrammes de Bode (figure III.8b) il est clair que la valeur absolue de l'impédance de toutes les couches diminue en fonction de la fréquence. Cette diminution est lente pour la couche du ZrN. Ceci peut expliquer le bon comportement à la corrosion de ZrN dans ce milieu.

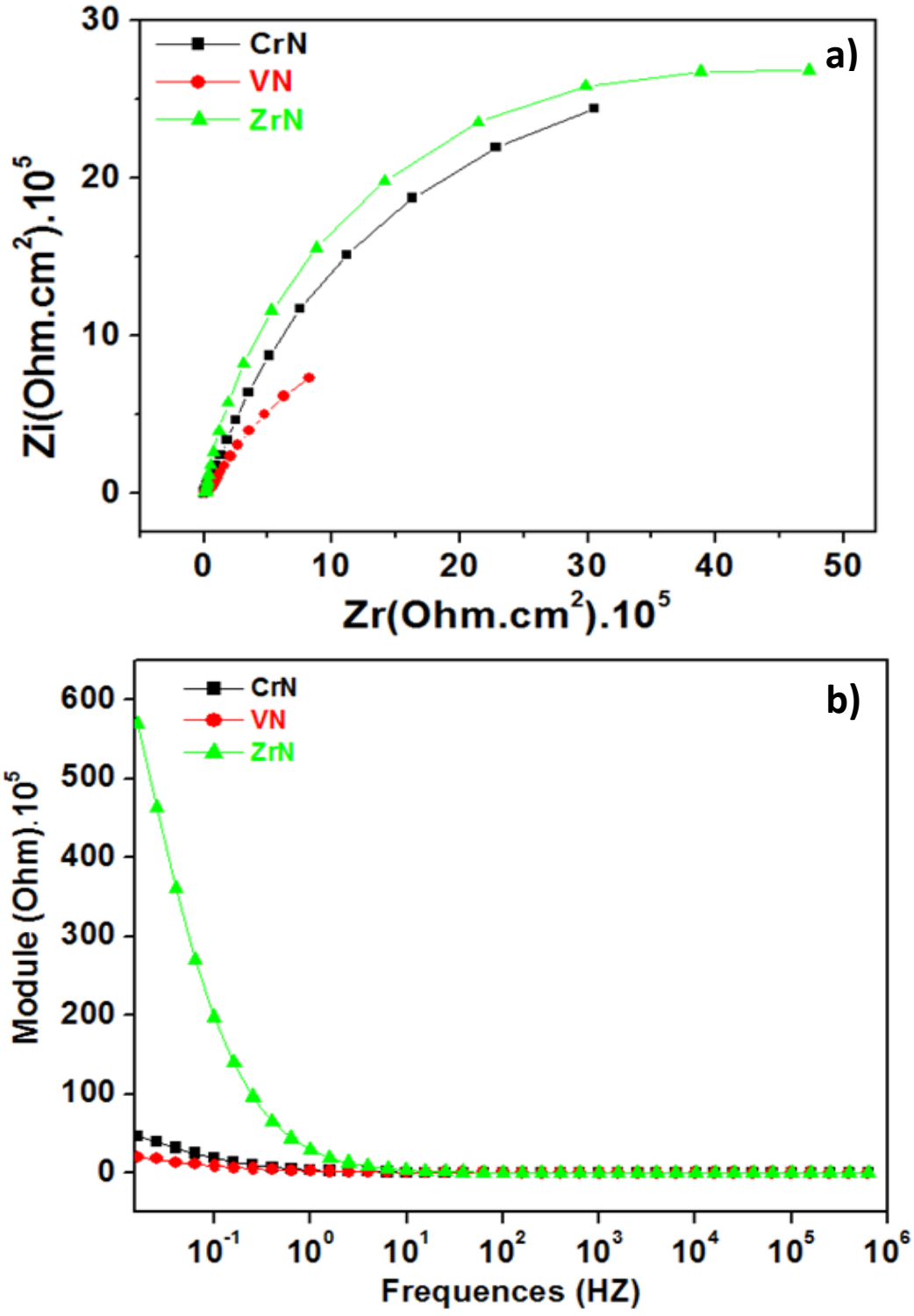


Figure III.8 : *Les diagrammes des impédances électrochimiques des couches minces binaires dans un milieu à 0,3% NaCl:*

a) représentation de Nyquist, b) représentation de Bode.

Les diagrammes d'impédances peuvent être modélisés à l'aide d'un circuit équivalent. Le modèle typique choisi est celui présenté précédemment dans la figure III.4. Il sera utilisé pour la simulation des diagrammes avec une seule constante de temps.

Les valeurs obtenues pour les éléments R_s, R_t et (CPE) après régression sont présentées dans le tableau III.4.

Tableau III. 4 : *Composants du circuit électrique équivalent adopté dans le cas des monocouches binaires.*

Revêtements	Rs (Ω)	CPE (µF/cm²)	a	Rt (Ω)
CrN	**5 387**	**$0{,}671.10^{-6}$**	**0,70**	**$8{,}561.10^{6}$**
VN	**2 680**	**$1{,}261.10^{-6}$**	**0,588**	**$4{,}247.10^{6}$**
ZrN	**7 106**	**$0{,}225.10^{-6}$**	**0,611**	**$11{,}62.10^{6}$**

La couche de ZrN apparait la plus résistante à la corrosion en milieu à 0,3 % NaCl, par rapport aux autres revêtements. D'autre part les résultats obtenus en spectroscopie d'impédance électrochimique sont tout à fait cohérents avec ceux obtenus par les tests potentiodynamiques.

d) Observation des surfaces après les essais de corrosion

Les observations par microscopie électronique à balayage des échantillons de ZrN et CrN, après les essais de corrosion, sont présentées dans la figure III.9. Un nombre important de défauts et des produits de corrosion sont observés sur les surfaces des échantillons testés : des micropores (trous) sont distribués aléatoirement sur les surfaces des échantillons. Ce sont les défauts de croissance qui ont été carrément « vidés » suite à l'attaque électrochimique par les ions Cl^-. Les défauts de croissance sont responsables de « la corrosion par piqûres » des dépôts élaborés par pulvérisation cathodique magnétron selon Panjan et *al* **[108].**

Les analyses EDS menées sur les couches de CrN, confirment la détérioration des dépôts. Ceci se traduit par la présence d'un spectre intense de Si (le substrat). *La présence du Fe sur le spectre ZrN serait due à une contamination.*

Les résultats du MEB montrent l'absence d'une corrosion uniforme. Une corrosion localisée aux défauts préexistants (les défauts de croissance) apparait comme le mécanisme de dégradation prédominant des surfaces analysées.

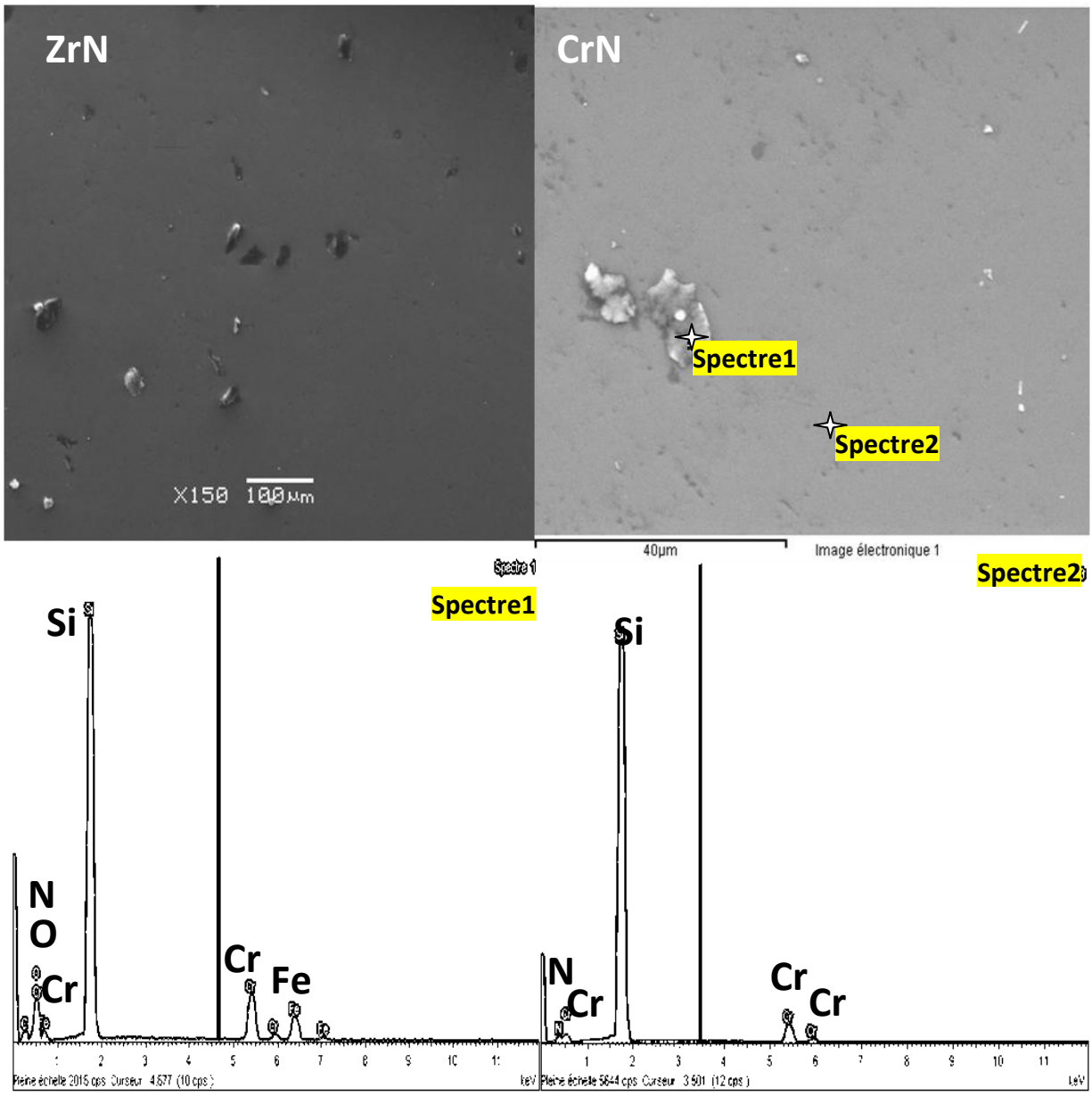


Figure III.9 : *Images MEB obtenues sur les surfaces des couches de CrN et ZrN après les essais de corrosion avec des analyses EDS sur CrN à deux points différents.*

III.1.3 Etude de la résistance à la corrosion et à l'usure des couches ternaires : les nitrures CrZrN, CrVN et CrMoN

III.1.3.1 Comportement à la corrosion des nitrures ternaires

a) Evolution du potentiel de corrosion

La figure III.10 présente l'évolution du potentiel de corrosion des revêtements CrMoN, CrVN et CrZrN durant une heure d'immersion. Pour les trois revêtements, le potentiel devient relativement stable après une période de ~ 1000 s. La stabilité du potentiel sera atteinte aux valeurs ~150 mV, ~ -75 mV et ~ -175 mV pour CrVN, CrMoN et CrZrN respectivement.

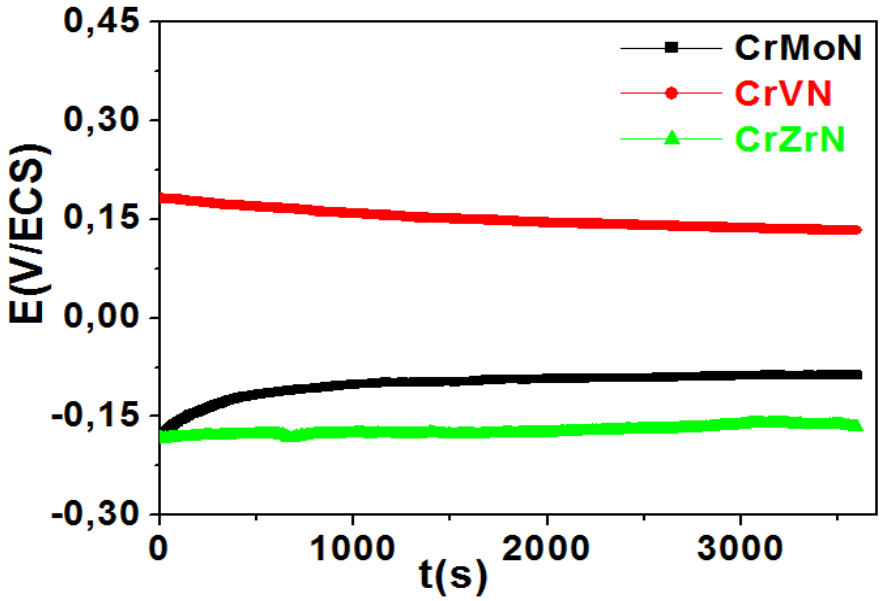


Figure III.10 : *Evolution des potentiels de corrosion des couches minces ternaires en fonction du temps dans un milieu à 0,3% NaCl.*

La figure III.10 montre également que le potentiel du CrZrN se stabilise dès les premières secondes donc la couche protectrice de ce type de revêtement se forme dès son immersion dans la solution.

b) Courbes potentiodynamiques

Les courbes potentiodynamiques des dépôts ternaires sont représentées dans la figure III.11. On constate que le revêtement CrZrN présente un mécanisme de corrosion différent de celui du CrVN et CrMoN. Ceci se traduit par les faibles valeurs de la densité de courant de corrosion. Ce dernier indique une diminution de la cinétique de corrosion. Par contre, les dépôts

de CrVN et CrMoN présentent des valeurs plus élevées de la densité du courant, ce qui rend ces deux dépôts moins résistants à la corrosion dans ce milieu. Ce résultat peut être confirmé par les valeurs des paramètres de corrosion (I_{corr},V_{corr} et V_{corr}) montrées dans le tableau III.5.

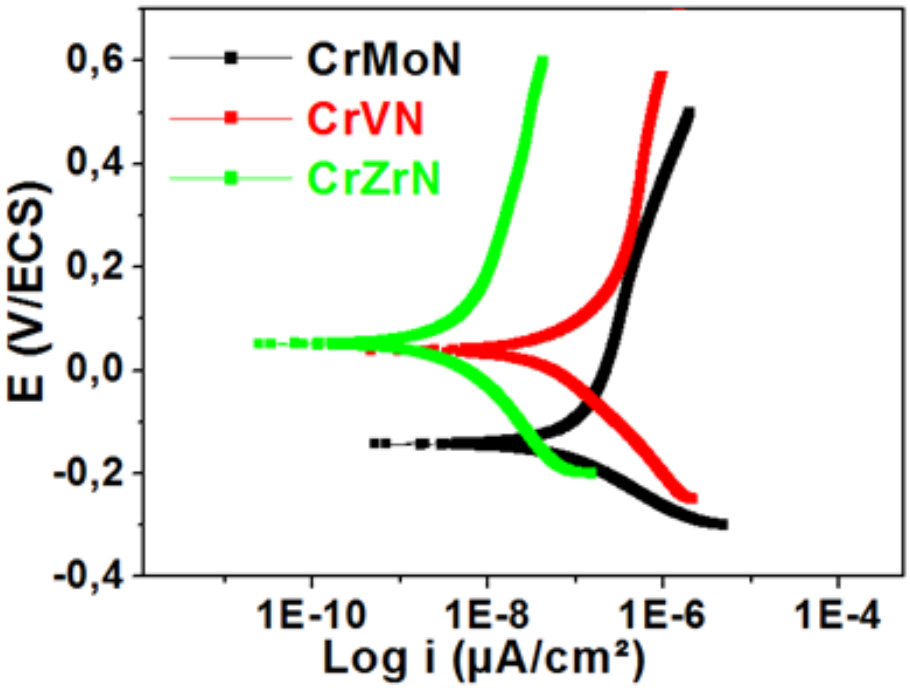


Figure III.11 *: Courbes potentiodynamiques des couches minces ternaires dans un milieu à 0,3% NaCl.*

Dans le tableau III.5, le CrZrN présente un potentiel de corrosion E_{corr} positif et un faible courant de corrosion par rapport aux autres dépôts, ce qui a engendré une vitesse de corrosion très faible.

Les deux paramètres (I_{corr} et V_{corr}) confirment la supériorité de la résistance à la corrosion du CrZrN comparativement aux deux autres dépôts.

Tableau III.5: *Valeurs des paramètres de corrosion obtenus par les courbes potentiodynamiques des couches minces ternaires dans un milieu à 0,3% NaCl.*

Revêtements	I_{corr} (nA/cm^2)	E_{corr} (mV)
CrZrN	**10**	**51,4**
CrMoN	**136**	**-143**
CrVN	**67,1**	**37**

c) Diagrammes d'impédance électrochimique (SIE)

Les diagrammes de Nyquist des dépôts ternaires sont représentés dans la figure III.12(a). Il est clairement indiqué que le revêtement de CrZrN possède la meilleure résistance à la corrosion. Tous les diagrammes sont composés de deux boucles capacitives, la première boucle est située aux hautes fréquences, tandis que la deuxième boucle est observée aux basses fréquences.

Pour le dépôt de CrZrN, la première boucle aux hautes fréquences présente un diamètre plus grand que dans les deux autres cas. Ceci signifie une meilleure tenue à la corrosion dans cet environnement pour ce dépôt.

Par conséquent, les résultats obtenus par SIE confirment ceux obtenus précédemment.

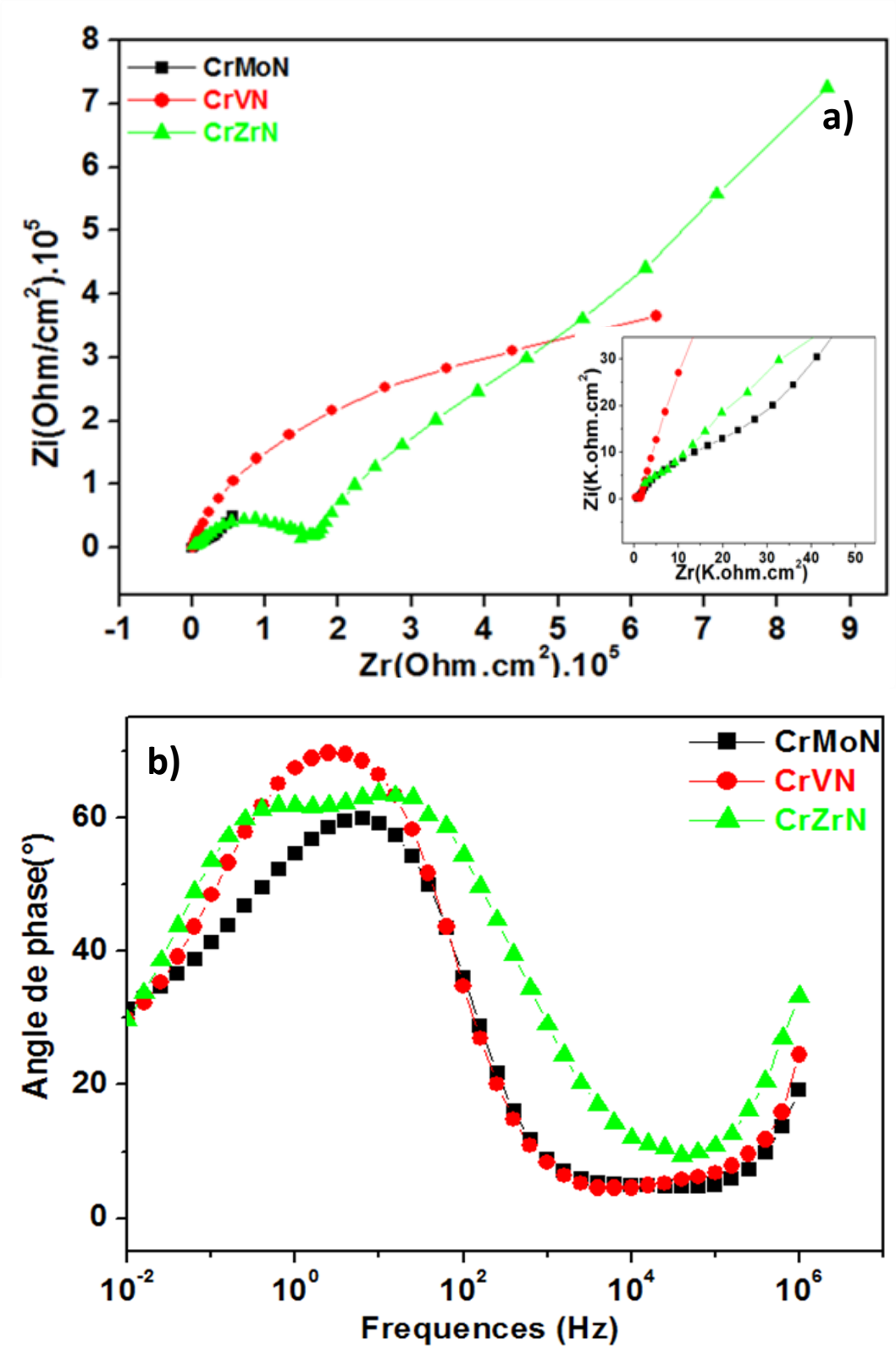


Figure II.12: *Les diagrammes des impédances électrochimiques des couches minces ternaires dans un milieu à 0,3% NaCl:*

a) représentation de Nyquist, b) représentation de Bode.

Les diagrammes de Bode des échantillons sont présentés dans la figure III.12(b). On peut y distinguer deux (02) processus de relaxation et donc deux constantes du temps. Ceci confirme les résultats obtenus à partir des diagrammes de Nyquist (formation de deux boucles). Un premier processus aux hautes fréquences et un second observé aux basses fréquences.

En conclusion, il existe deux réactions se produisant dans deux interfaces différentes : interface solution/dépôt et interface solution/substrat, respectivement.
Le programme de simulation ZView a été utilisé pour analyser les diagrammes d'impédance électrochimique. Il conduit au choix d'un modèle de circuit équivalent. Ce dernier est présenté dans la figure III.13 et correspond aux résultats obtenus selon les diagrammes de Bode et de Nyquist avec la présence de deux processus de relaxation.

Ce circuit est souvent utilisé pour décrire le processus de la corrosion localisée d'un métal passif ou revêtu d'après des prèsassif souvent **[109-112].** Il est composé des éléments suivants : Rs correspond à la résistance de la solution entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. CPE1 et R_{pore} (résistance des pores) ont été utilisés en parallèle pour remplacer les propriétés diélectriques à l'interface solution/dépôt. CPE2 et Rct (résistance de transfert de charge) en parallèle ont été adaptés pour décrire le transfert de charge à l'interface solution/substrat. La résistance de polarisation totale sera égale à la somme de toutes les résistances et donc on peut prendre (Rp = Rs + Rpore + Rct) **[92, 97, 109, 113, 114].**

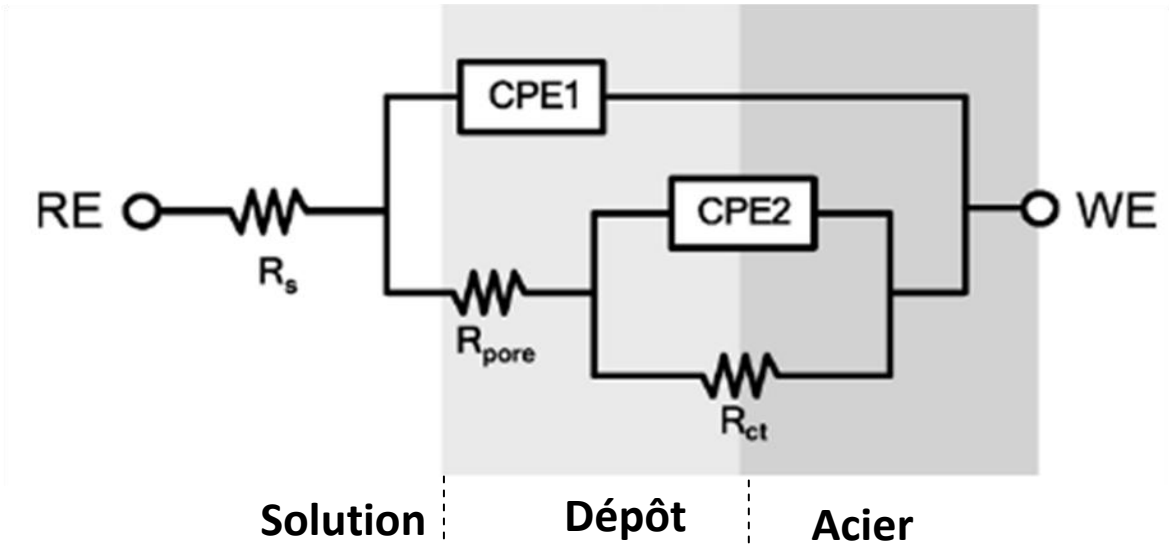


Figure III.13 : *Le modèle du circuit équivalent utilisé pour la simulation des courbes des impédances des couches minces ternaires.*

Selon la bibliographie, une augmentation de la valeur de Rp et une diminution de la capacité, conduisent à une meilleure résistance à la corrosion **[115-116].** Les valeurs des paramètres du circuit équivalent sont présentées dans le tableau III.6. La valeur de Rp pour CrZrN est de l'ordre de 48.10^3 kΩ. Cette valeur est supérieure à celles de CrVN et CrMoN. Le dépôt de CrZrN présente donc un meilleur comportement électrochimique.

Tableau III.6 : *Composants du circuit électrique équivalent adopté dans le cas des monocouches ternaires.*

Revêtements	R_s (Ω)	CPE1 (µF/cm²)	a_1	R_{pore} (kΩ)	CPE2 (µF/cm²)	a_2	R_{ct} (kΩ)
CrZrN	**259,8**	**$13,47.10^{-9}$**	**0,66**	**144,84**	**$3,78.10^{-6}$**	**0,66**	**$48,09.10^3$**
CrVN	**216,4**	**$2,2.10^{-6}$**	**0,98**	**11,49**	**$2,75.10^{-6}$**	**0,56**	**$2,892.10^3$**
CrMoN	**275,1**	**$10,87.10^{-6}$**	**0,52**	**6,472**	**$33,14.10^{-9}$**	**0,69**	**40, 683**

d) Observation des surfaces des dépôts ternaires après les essais de corrosion

La figure III.14 montre un exemple de la surface des dépôts de CrVN et CrZrN après les tests électrochimiques. Il est difficile de distinguer les « dommages » causés par l'attaque des ions chlorures Cl^-. La surface montre de fines « piqûres », des « pores » et des trous fins. Ces défauts pourraient aussi bien venir de la phase d'élaboration par pulvérisation, comme ils peuvent être une conséquence de l'attaque des ions Cl^-. Dans tous les cas, ils représentent une voie d'accès de l'électrolyte au substrat. Par contre, la « ruine » ou les « dommages » causés par les ions chlorures sont nettement visibles à la surface de CrMoN comme le montre la figure III.15.

Avant les tests de corrosion, la surface contenait des défauts de croissance. Ils se présentent comme des macros particules ayant l'aspect de « gouttelettes ». Ces derniers ont été formés pendant le processus de pulvérisation cathodique. Ils sont souvent désignés par « droplets ».

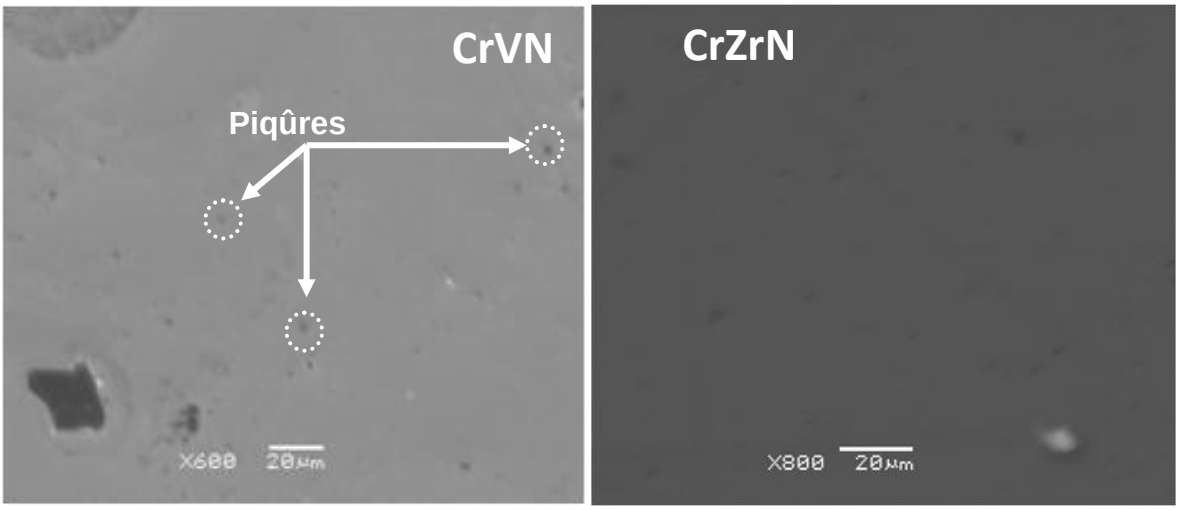


Figure III.14 : *Images MEB obtenues sur les surfaces des couches de CrVN et CrZrN après les essais de corrosion : faible densité de défauts, présence de micropores et micro piqûres.*

La figure III.15 montre que la conséquence de l'attaque en corrosion est une éjection de ces défauts. Cette observation serait la preuve que la corrosion se localise sur « les défauts de croissance » comme il a été rapporté par la littérature **[117].** Le « droplet » est considéré comme un site anodique **[118]** par rapport au reste de la surface environnante considérée comme site cathodique.

L'éjection du droplet, laisse un « cratère » à la surface de la couche comme le montre les figures III.16 a et b. Les « cratères » et autres (pores, trous), permettent ainsi à la solution corrosive d'entrer en contact direct avec le substrat.

Par conséquent, la densité des défauts joue un rôle important dans la résistance à la corrosion des couches minces. Cette conclusion est en accord avec la littérature **[73].** Il serait donc logique de considérer que la densité des défauts en surface de CrMoN serait au moins une des causes de ses faibles performances électrochimiques comparées à CrVN et CrZrN.

CrZrN est connus pour avoir une microstructure dense et une faible taille de grains engendrée par les atomes de Zr incorporés dans la matrice de CrN **[119]**.

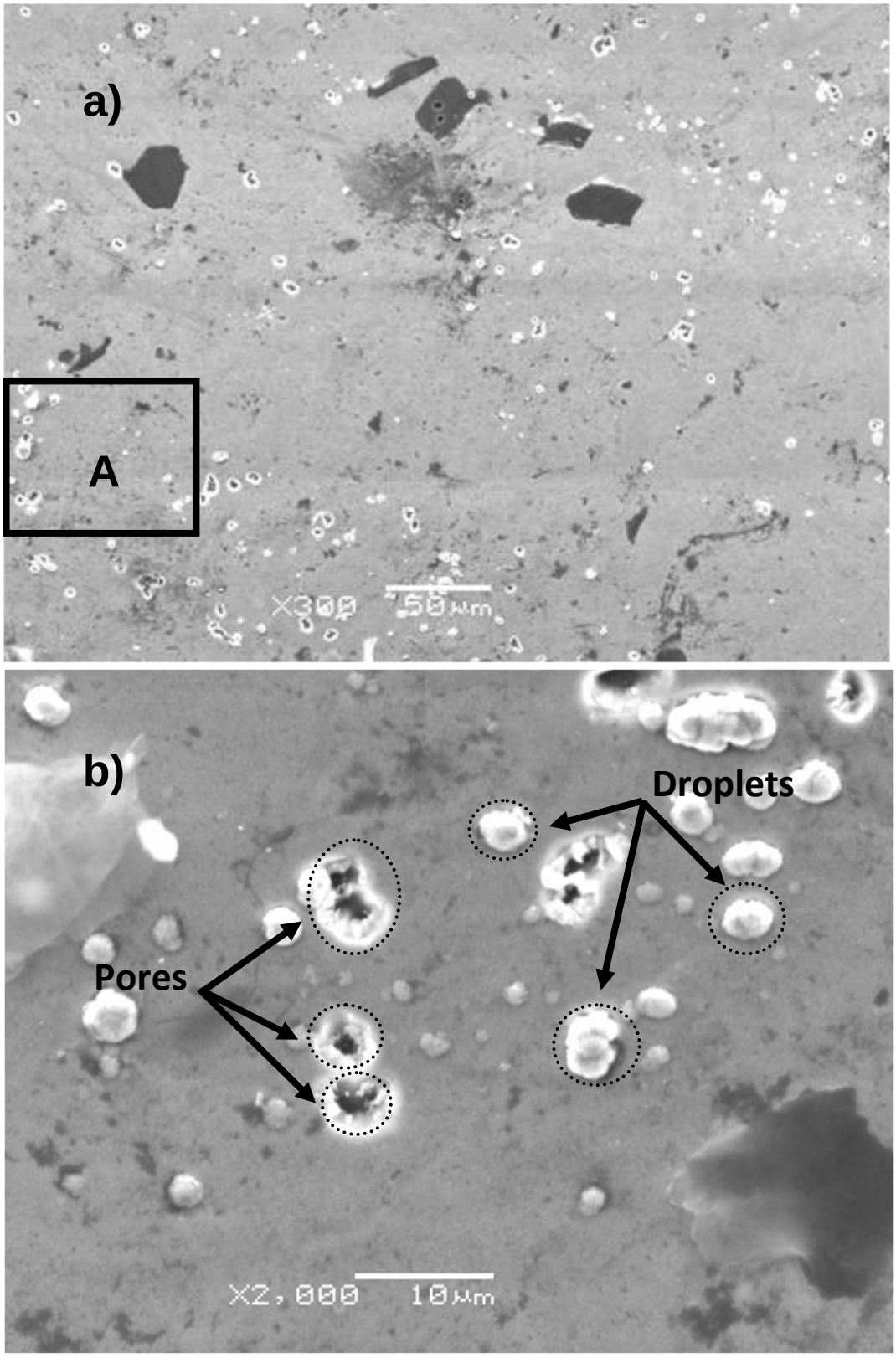


Figure III.15 : *(a)Images MEB de la surface de CrMoN après les tests potentiodynamiques (b) Aspect de la région notée « A » : la corrosion se localise sur les défauts.*

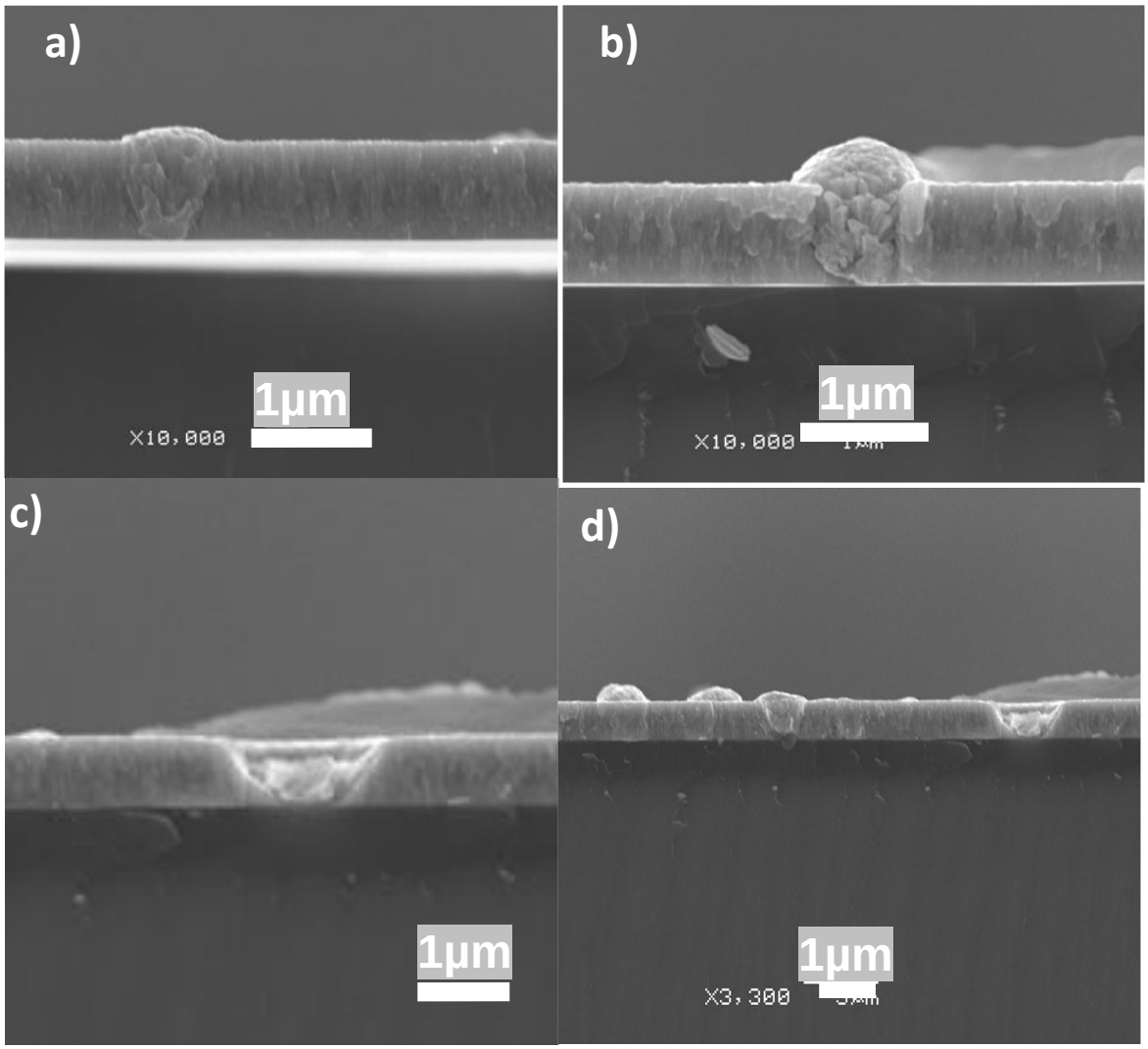


Figure III.16 : *Images MEB obtenues pour le dépôt de CrMoN après les tests électrochimiques à 0,3%NaCl :(a-b) Vue en coupe transversale d'un dépôt montrant un droplet (c-d) Vue en coupe transversale d'un dépôt montrant un « cratère » après l'éjection du droplet.*

III-1.3.2 Comportement à l'usure des nitrures ternaires

Cette partie est consacrée à l'étude du comportement à l'usure des revêtements monocouches. Des tests tribologiques ont été effectués sur les dépôts de CrXN (avec X=Mo, Zr, V). Le substrat est un acier à outil pour travail à froid. Les détails concernant les matériaux utilisés et les paramètres des tests tribologiques sont donnés dans le Chapitre II.

a) Evolution des coefficients de frottement (µ)

La figure III.17 présente l'évolution du coefficient de frottement **(µ)** en fonction du nombre de cycles (longueur du parcours). De manière générale, toutes les courbes présentent deux stades; un premier stade dans lequel le coefficient de frottement commence à de faibles valeurs. Ce stade est suivit d'une augmentation du coefficient de frottement vers des valeurs plus élevées. Le coefficient de frottement **(µ)** se stabilise finalement aux derniers stades du test.

Les coefficients de frottement **(µ)** des échantillons ternaires CrZrN**,** CrMoN et CrVN montrent une première période initiale, très courte qui représente un état transitoire. Ce dernier correspond aux contacts des aspérités entre les deux antagonistes. Après l'état initial, on remarque une augmentation du coefficient de frottement **(µ)** qui se stabilise ensuite approximativement aux valeurs ~ 0,9 à 0.95. Ces valeurs élevées traduisent une « usure sévère » subie par les couches ternaires en contact avec les billes en WC.

Le revêtement CrN commence avec une valeur du coefficient de frottement **(µ)** égale à 0,41 durant une courte période, suivie par un « saut » vers 0.6. Durant la dernière période, le coefficient de frottement tend vers 0.4. Ce comportement du coefficient de frottement **(µ)** pour le CrN est connu, il est en accord avec plusieurs travaux antérieurs **[120-122].**

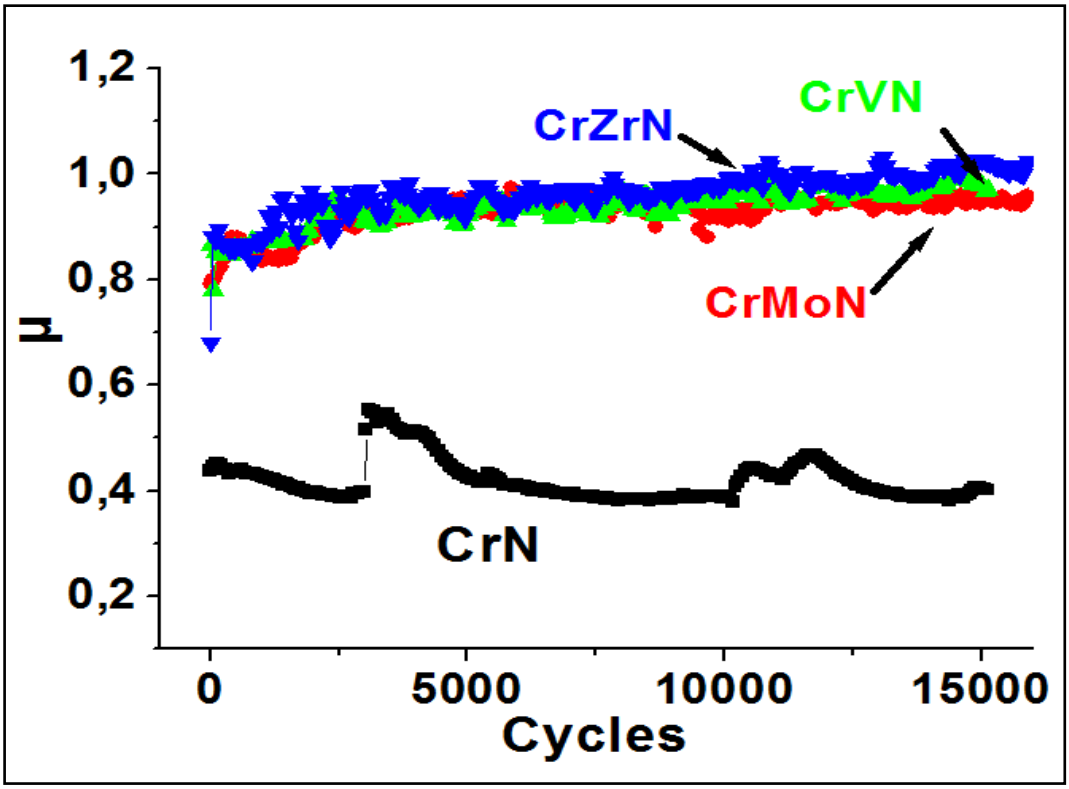


Figure III.17 : *Evolution des coefficients de frottement des monocouches.*

Tous les revêtements testés dans ce travail sont complètement usés (destruction du dépôt) à la fin de l'essai sauf le revêtement de CrN. Ce dernier ayant une épaisseur de 650 nm, présente le meilleur comportement à l'usure comparativement aux dépôts ternaires de CrZrN, CrVN et CrMoN.

b) Analyse de l'usure : mise en évidence des mécanismes de l'usure

Analyses par MEB des pistes d'usure

La figure III.18 montre des images MEB obtenues sur les différentes couches après les tests d'usure. On remarque qu'il y a une différence très nette entre les pistes formées sur des dépôts ternaires (CrVN, CrMoN, CrZrN) et la piste obtenue dans le cas du dépôt CrN binaire. Un exemple de cartographie d'analyse chimique est également présenté dans les figures III.19 et III.20. Il servira pour une analyse qualitative des pistes à analyser.

L'analyse des pistes d'usure dans le cas des dépôts ternaires est présentée dans la figure III.21. Les pistes, montrent une quantité de rayures, (stries, griffures) **parallèles** au sens de la direction de frottement. Les pistes donnent l'impression d'avoir subi un « labourage ». Ce phénomène d'usure est caractéristique d'un mécanisme **« d'usure par abrasion à trois corps ».**
Les images MEB révèlent également la présence de « taches claires» avec différentes tailles, réparties sur l'ensemble de la piste : elles font partie de la structure métallographique du substrat vue au MEB.
Le substrat est un acier spécial, donc ayant une structure métallographique hétérogène complexe, constituée d'une matrice (partie sombre) et de phases secondaires dont les « taches claires » en font partie vraisemblablement.

D'autre part, l'analyse par EDS à différents points à l'intérieur de ces pistes, montre la présence des éléments du substrat (Fe, Cr), des éléments du dépôt (Cr, Mo, V, Zr) et le tungstène (W) provenant de la bille en WC.

En conclusion, le mécanisme d'usure pour les ternaires serait donc une mixture d'**usure abrasive** et d'**usure adhésive**. Ce qui explique en partie l'évolution du coefficient de frottement et ses valeurs élevées > à 0,9.

Pour le dépôt de CrN (figure III.22), les images MEB montrent une quantité importante de débris d'usure, ou « chips », accumulés sur les bords de la piste d'usure. L'analyse EDS révèle la présence de l'élément **oxygène** et donc une preuve d'oxydation. Donc, on peut dire que l'un des mécanismes ayant eu lieu lors des tests tribologiques est **l'usure oxydative.**

En conclusion, le mécanisme d'usure entre le CrN et la bille WC serait donc une mixture d'usure oxydative suivie d'une usure par adhésion (présence de W).

Les oxydes formés jouent un rôle de lubrifiant solide comme indiqué dans la littérature **[123].** Ils pourraient s'agir ici des oxydes de type Cr_2O_3. La forme des oxydes est aussi un facteur important à prendre en compte : elle doit leur permettre de « rouler » et non pas de s'encastrer (ou être piégés) entre les deux antagonistes, ce qui entraînerait l'absence de « stries » parallèles au sens du frottement et ce qui expliquerait l'évolution du coefficient de frottement observé pour le nitrure binaire plus faible que ceux observés dans le cas des dépôts ternaires.

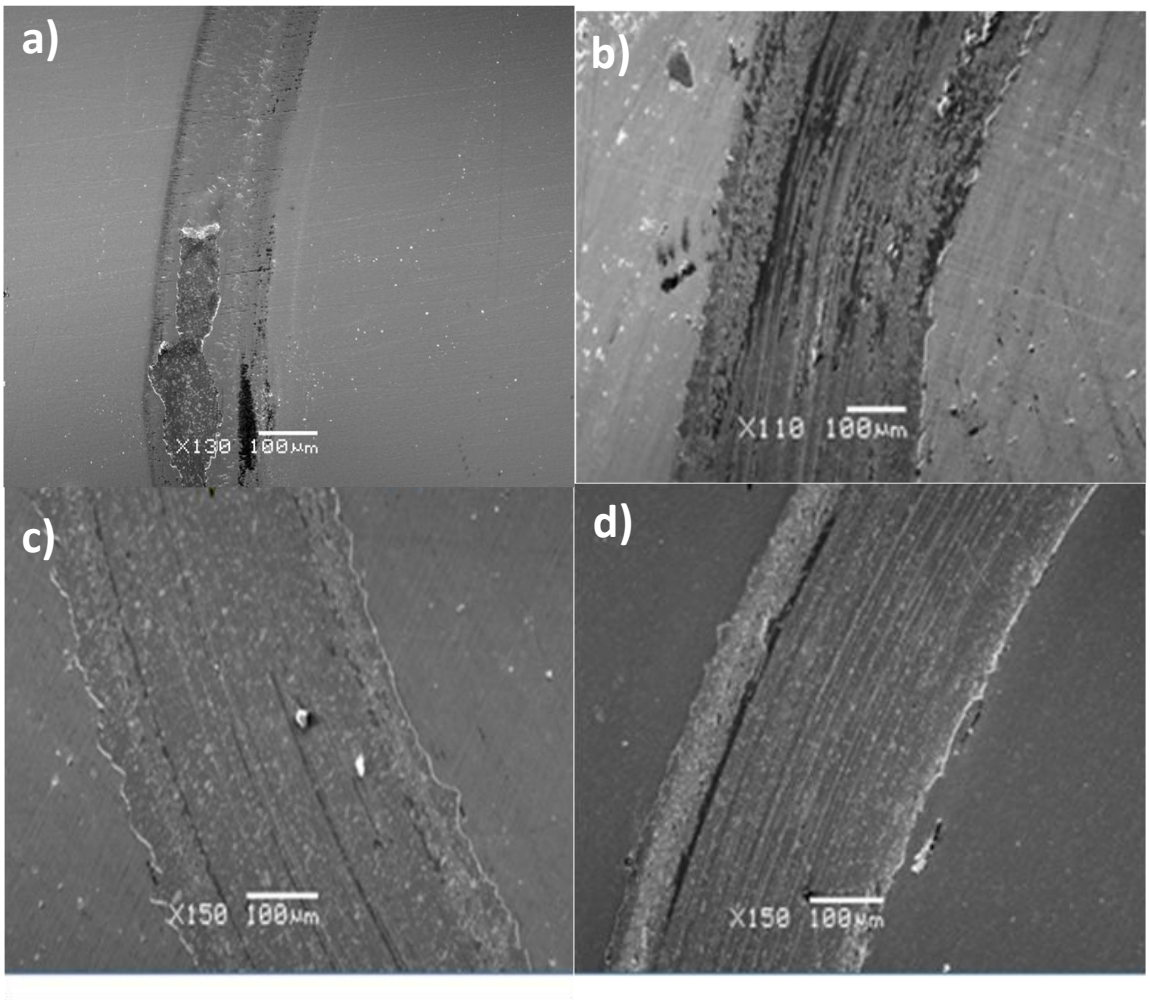


Figure III.18 *: Images MEB des pistes d'usure obtenues sur les échantillons (a) CrN (b) CrMoN ; (c) CrZrN et (d) CrVN.*

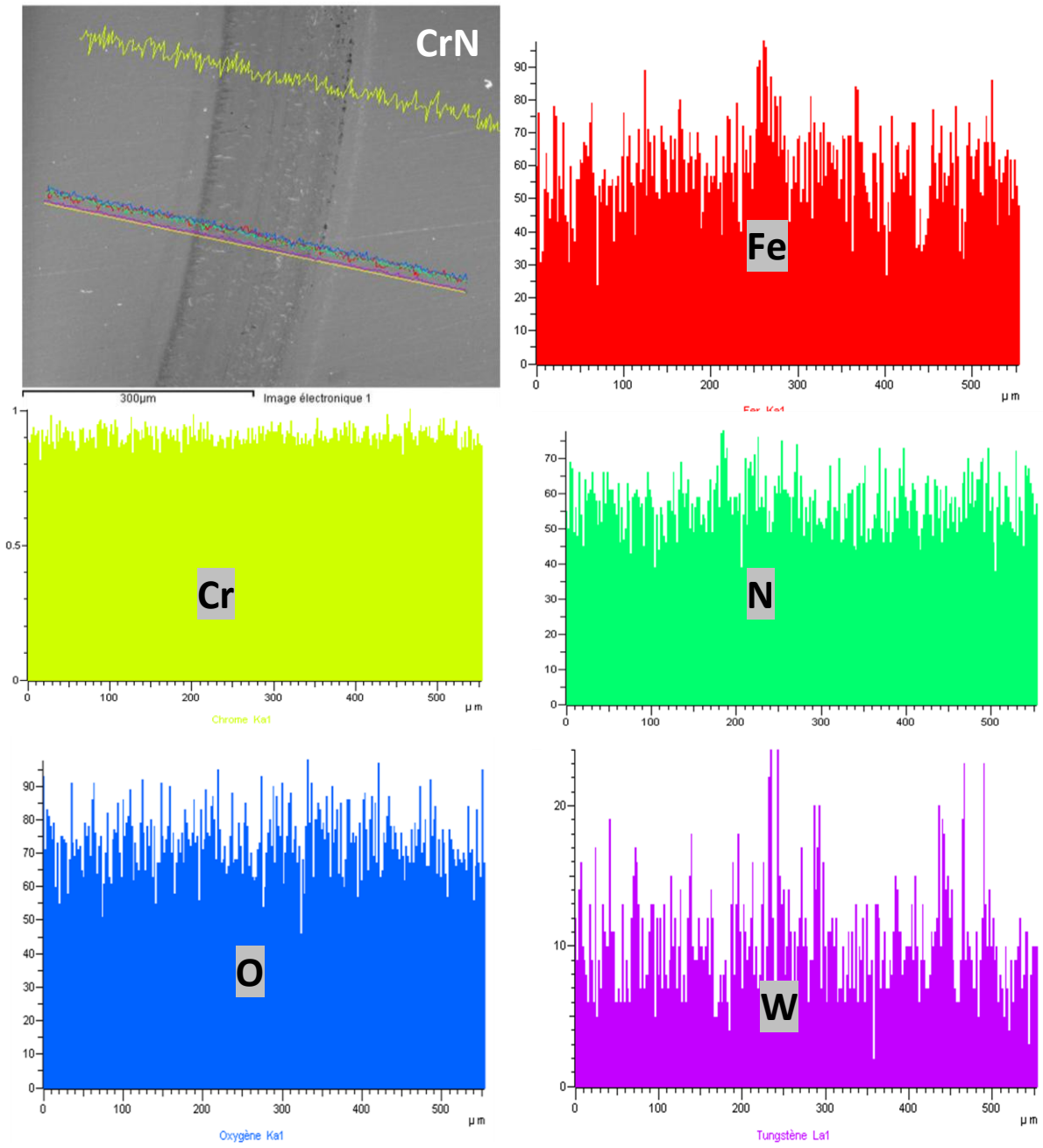


Figure III. 19: *Cartographie des éléments chimiques dans les traces d'usure du dépôt binaire de CrN.*

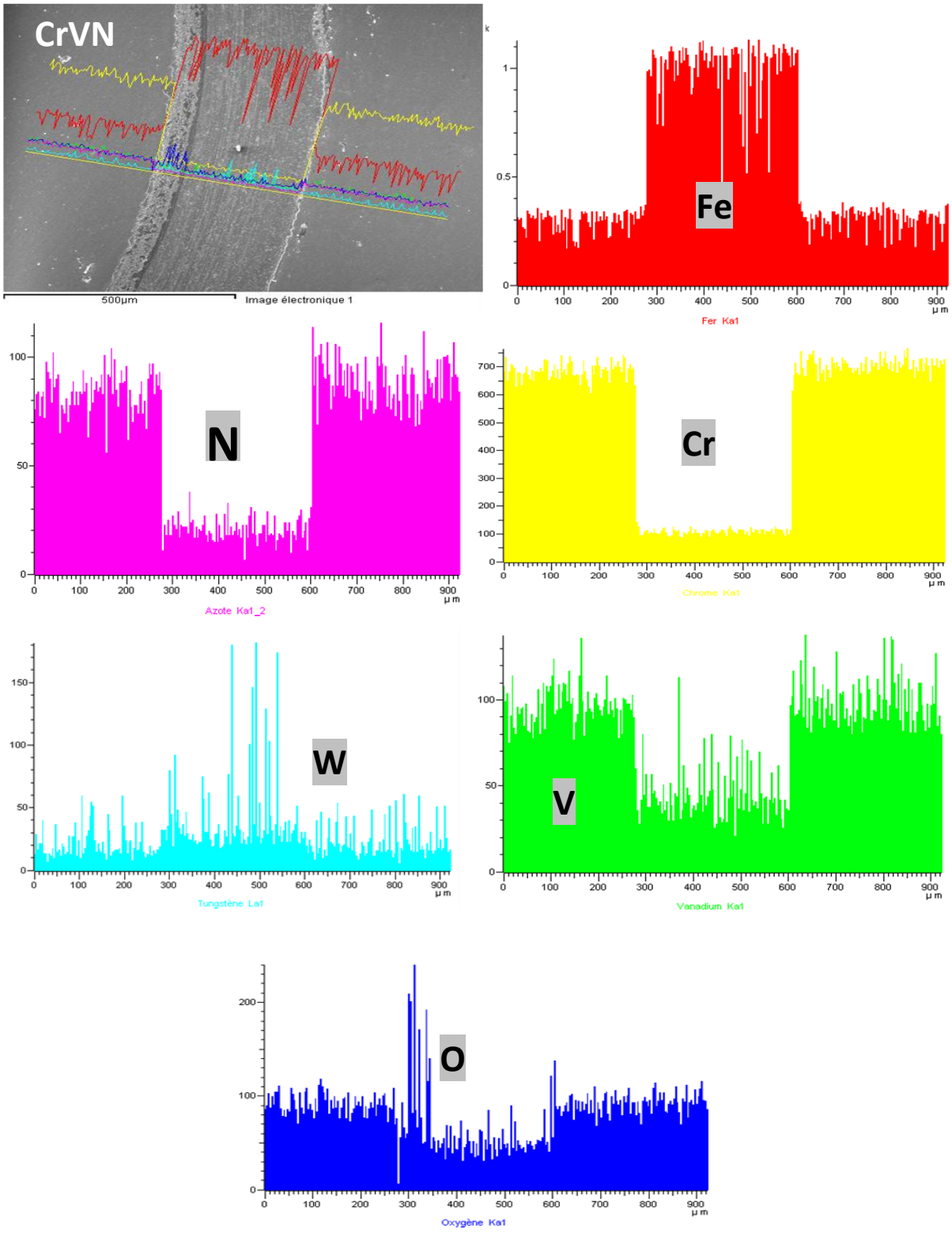


Figure III.20 : *Cartographie des éléments (O, N, Fe, Cr, V, Mo, Zr) dans la trace d'usure du dépôt ternaire de CrVN.*

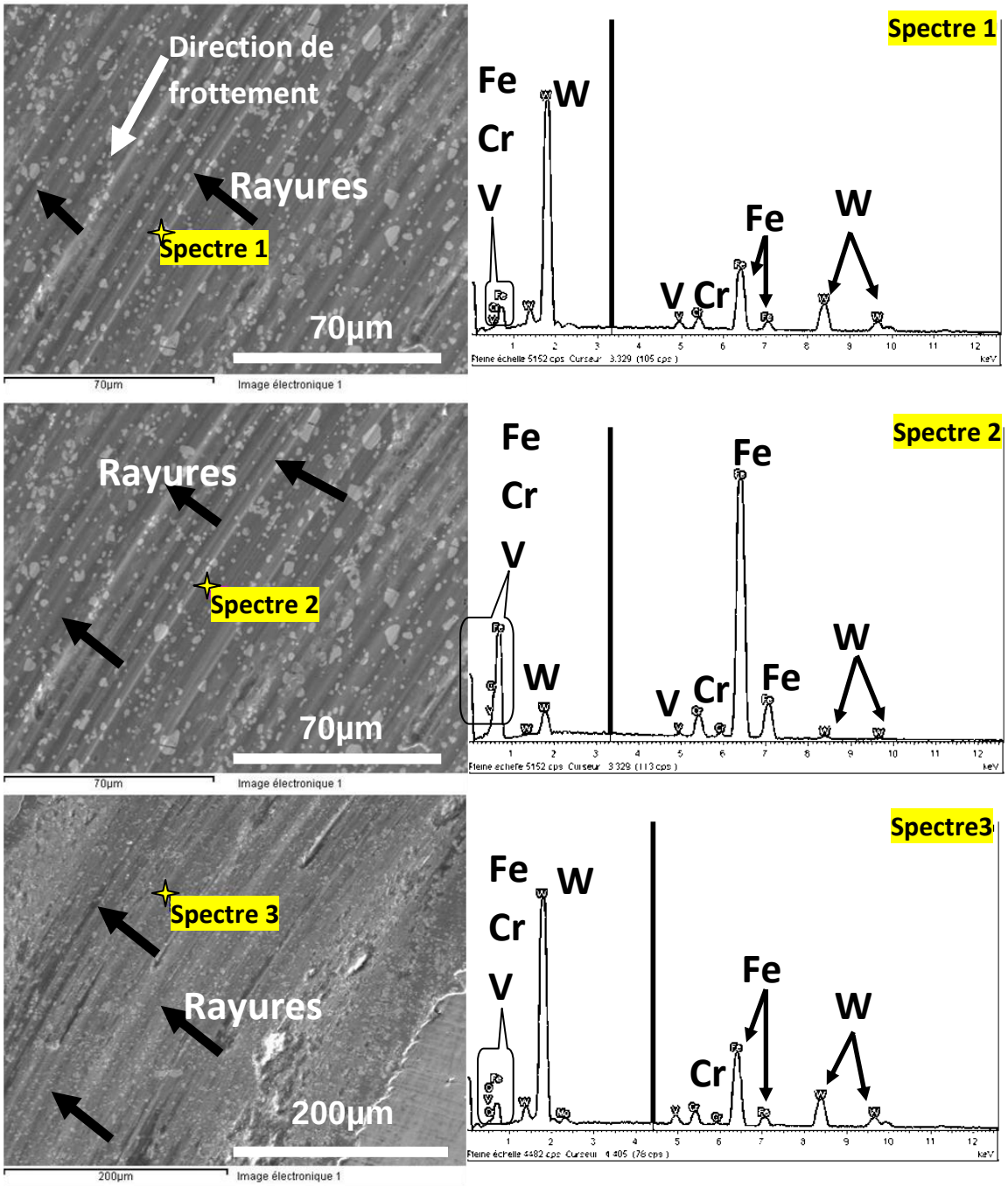


Figure III.21: *Aspect de la piste d'usure des ternaires (a - b) CrVN et (c) CrMoN : Usure abrasive+usure adhésive. Les mêmes éléments sont détectés dans les « taches claires » (spectre 1) et dans la zone sombre (Spectre 2 et spectre 3). Les taches claires font partie de la structure du substrat.*

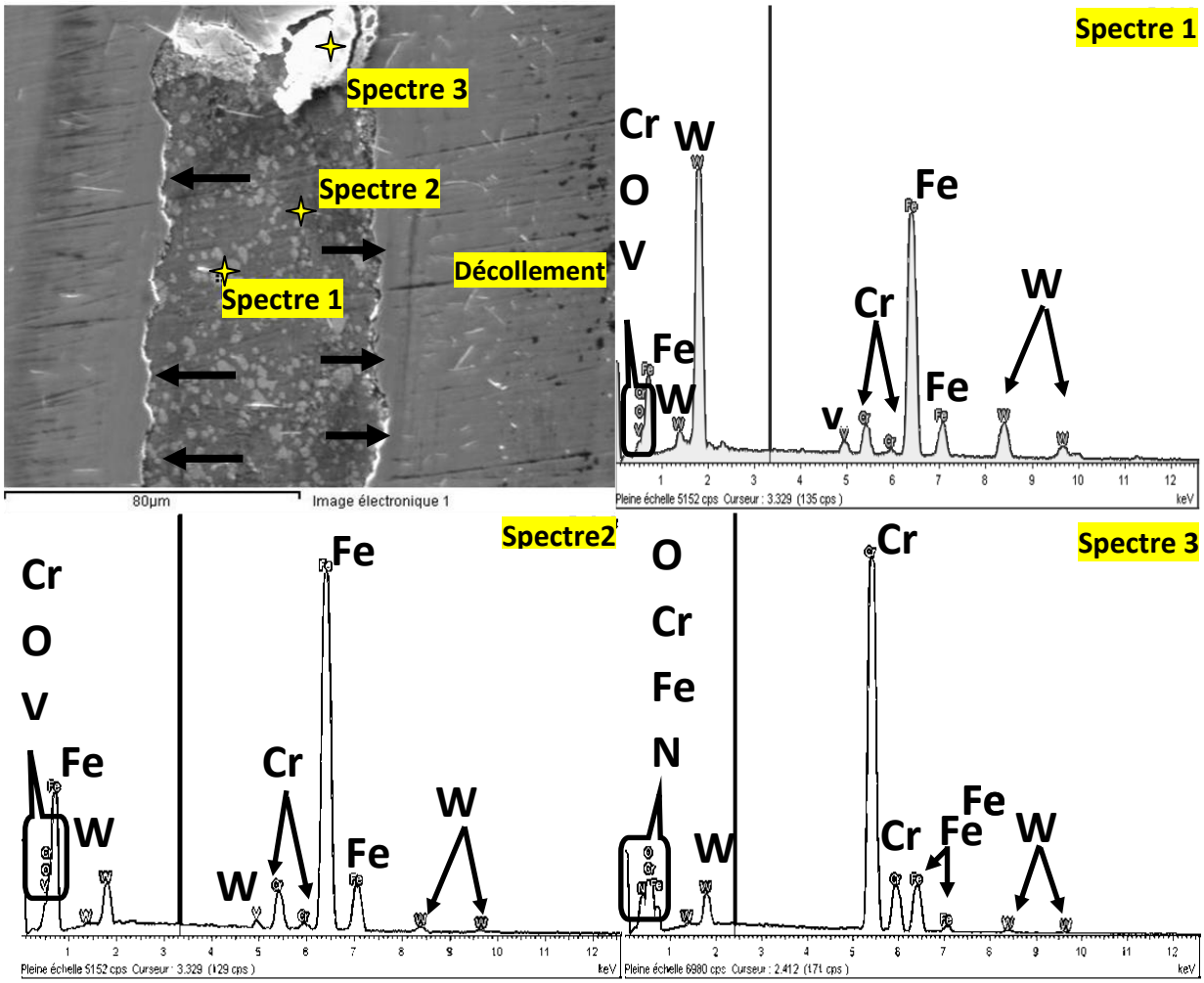


Figure III.22 : *Aspect de la piste d'usure de la couche binaire de CrN : Usure oxydative + adhésive. L'analyse EDS révèle la présence d'oxygène.*

c) Analyse quantitative de l'usure (volume d'usure)

Les profils d'usure :

L'analyse quantitative de l'usure est réalisée par le traitement 2D des profils obtenus après chaque test. Pour cela les traces sont analysées par profilométrie optique. La figure III.23 présente des exemples de profils extraits grâce à l'utilisation du logiciel *GWYddion*®. Le calcul du taux d'usure est facilité par l'utilisation d'un petit programme sous Microsoft Excel. Des images en 3D peuvent également être exploitées. Elles permettent la vérification des profondeurs d'usure avec celles des images MEB.

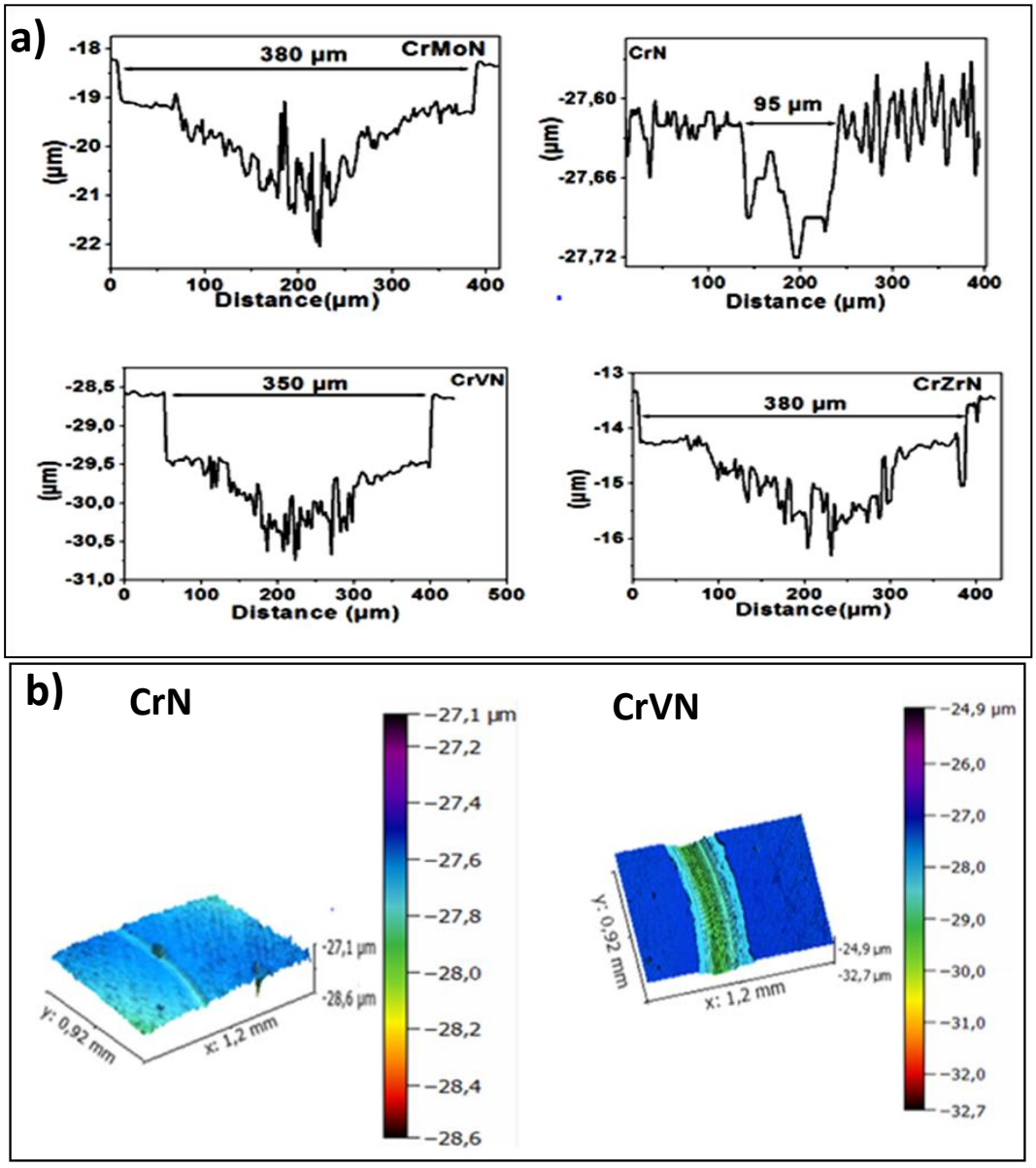


***Figure III.23**. Profils des traces d'usure après les tests tribologiques contre la bille de WC : image en (a) 2D et (b) en 3D.*

Les résultats statistiques, du calcul du taux d'usure pour chaque dépôt, sont présentés dans la figure III.24. On remarque que le CrVN montre le taux d'usure le plus élevé, estimé à $8{,}5.10^{-6}$ $mm^3/N.m$, suivi par le CrMoN et le CrZrN avec des valeurs de $6{,}6.10^{-6}$ et $4{,}7.10^{-6}$ $mm^3/N.m$, respectivement. Le CrN présente un faible taux d'usure estimé à 2.10^{-6} $mm^3/N.m$.

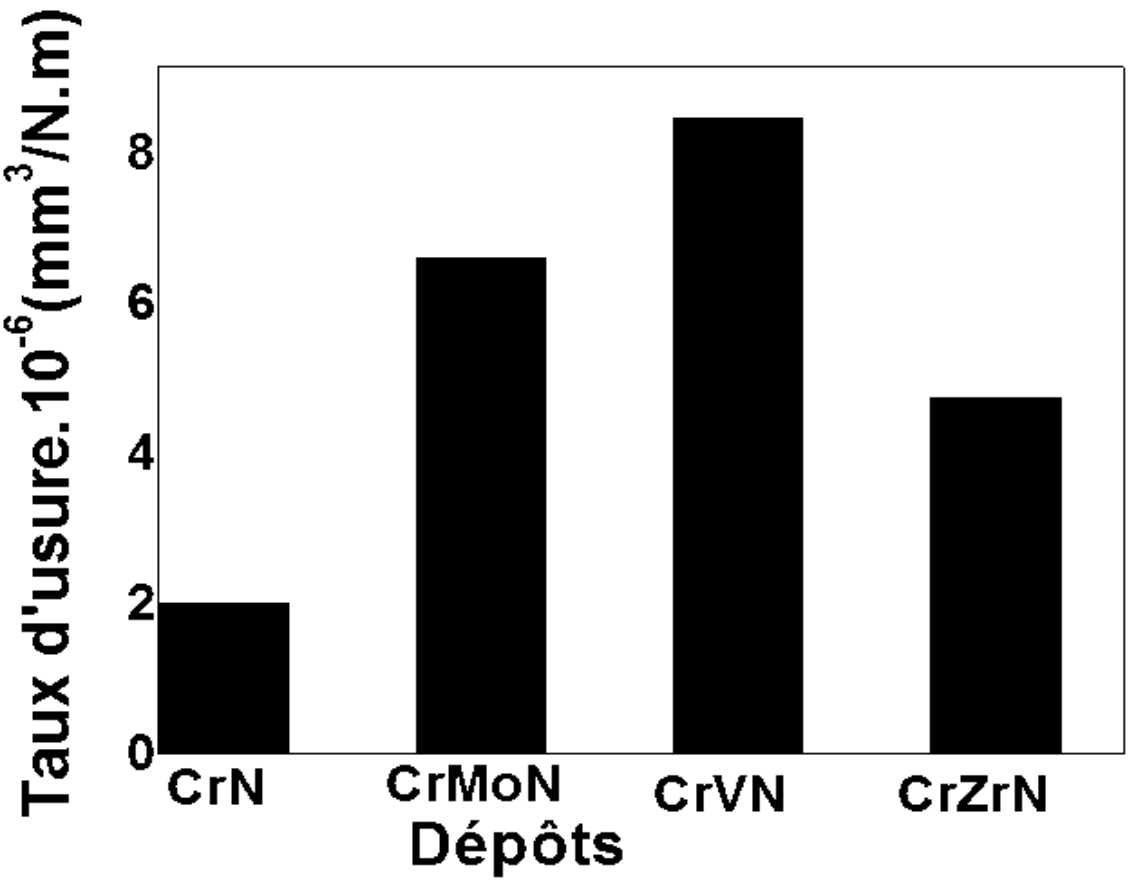


Figure III.24 : *Résultats statistiques des taux d'usure des monocouches.*

III.2. ETUDE DES MULTICOUCHES:

Dans cette partie du mémoire, une étude comparative du comportement à l'usure et à la corrosion sera entreprise. Nous avons étudié une série de dépôts ayant le ternaire CrAlN comme couche extérieure ou « top layer ». Les dépôts (Tableau § II-1) sont désignés par PVDi (i=1-4). Nous avons voulu étudié d'une part l'influence de la couche d'accrochage Cr (underlayer) ainsi que l'influence de l'épaisseur sur la résistance à la corrosion dans une solution aqueuse à 3% de NaCl. D'autre part, le comportement à l'usure de ces mêmes couches contre des billes en alumine et en carbure de tungstène a été analysé.

III.2.1 Résistance à la corrosion des multicouches

a) - Suivi du potentiel libre

L'évolution du potentiel libre pour les deux types de dépôts multicouches a été enregistrée durant deux (02) heures d'immersion dans une solution à 3% NaCl. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.25.

Pour les dépôts PVD1 (Cr/CrN/CrAlN) et PVD3 (Cr/CrN/CrAlN) qui se caractérisent par la présence de la sous-couche de Cr, des points d'inflexion notés A, B, C et D ont été mis en évidence et entre lesquels le potentiel présente un palier continu signifiant que les films passifs ont atteint un état d'équilibre à la surface des couches. Ces points d'inflexion seraient dûs aux différentes couches qui constituent le dépôt.
Donc le premier palier serait lié à une passivation de la couche extérieure (CrAlN), ensuite il y aurait une trans-passivation, destruction du film protecteur ou dissolution de ce dernier. Après cela, les mêmes phénomènes ont lieu au second palier et sont en liaison avec la couche intermédiaire et ainsi de suite : on assiste à une passivation (palier) trans-passivation pour la couche interne en Cr. Ce phénomène est relaté en détail dans la littérature **[124].**

Pour les dépôts PVD2 (CrN/CrAlN) et PVD4 (CrN/CrAlN), le point d'inflexion marquant l'interface entre CrAlN et CrN est apparente (point E).
Dans le cas général, le potentiel se stabilise dans un laps de temps assez court ~ un quart d'heure (15 à 16 mn). Les deux (02) dépôts ne diffèrent pas beaucoup du point de vue composition chimique (% at. deCr, Al et N), ni du point de vue propriétés mécaniques (H) mais les épaisseurs sont dans un rapport 1:1 pour (PVD2) et 2:1 pour le (PVD4) ; la couche extérieure de CrAlN

vaut 1000 nm et 150 nm respectivement. Par conséquent cette différence pourrait jouer un rôle dans la tenue à la corrosion en présence d'ions Cl^-.

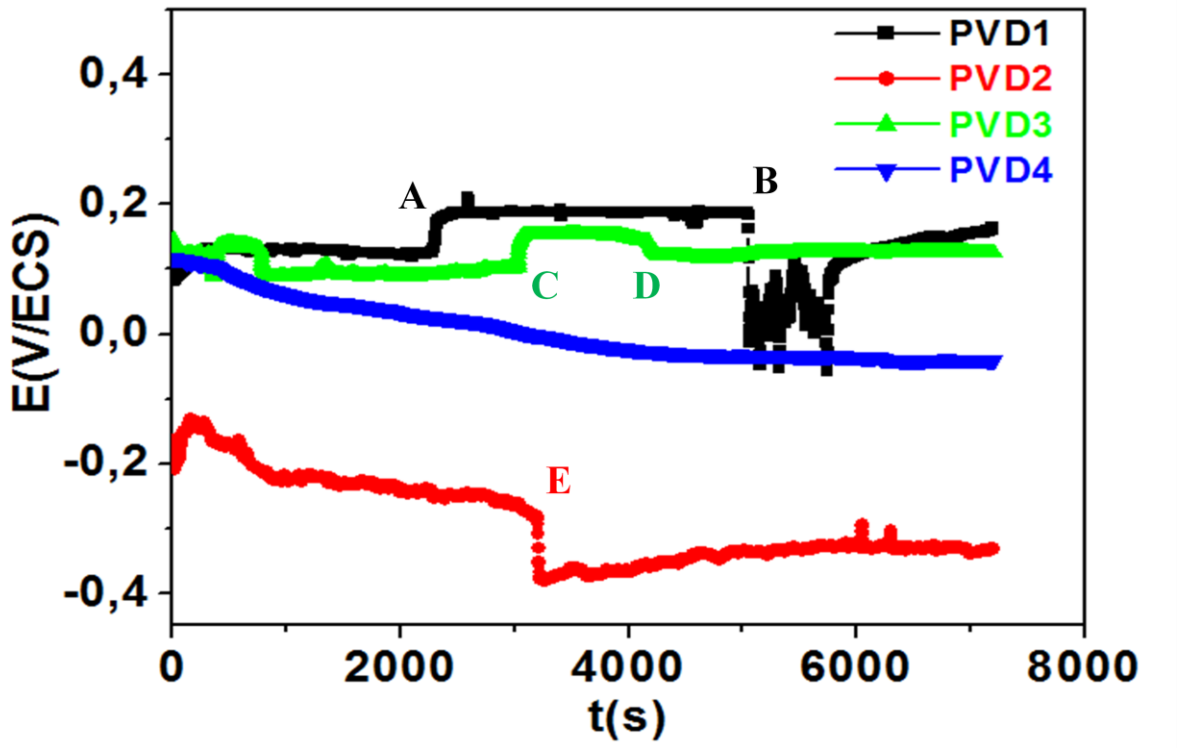


Figure III.25 : *Evolution des potentiels de corrosion des multicouches en fonction du temps dans un milieu à 3% NaCl.*

En conclusion, les multicouches testées dans le cadre de cette étude présentent des comportements différents. Cette différence serait due aux épaisseurs et à l'existence de différentes stœchiométries des nitrures ou à la présence de phases tel que les oxynitrures dd chrome et des chromates selon la littérature **[71 ,125].**

b)-Courbes potentiodynamiques

Les courbes potentiodynamiques obtenues sont présentées dans la figure III.26. Elles permettent de trouver les valeurs des pentes anodiques et cathodiques.

Le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (I_{corr}) ont été calculés à partir des courbes potentiodynamiques en ajustant l'équation de Tafel. Le tableau III.7 résume les résultats des mesures électrochimiques.

Tous les revêtements testés présentent une faible densité de courant de corrosion, à l'exception de l'échantillon PVD2 (CrN/CrAlN). Les dépôts PVD3 (Cr/CrN/CrAlN) et PVD4

(CrN/CrAlN) présentent chacun un potentiel (E_{corr}) positif. Ils présentent également les plus basses valeurs de densité de courant de corrosion (I_{corr}). Ce résultat a une relation directe avec la vitesse de corrosion **[97, 113,126]**. L'échantillon PVD2 (CrN/CrAlN) présente une faible résistance à la corrosion (tableau III.7).

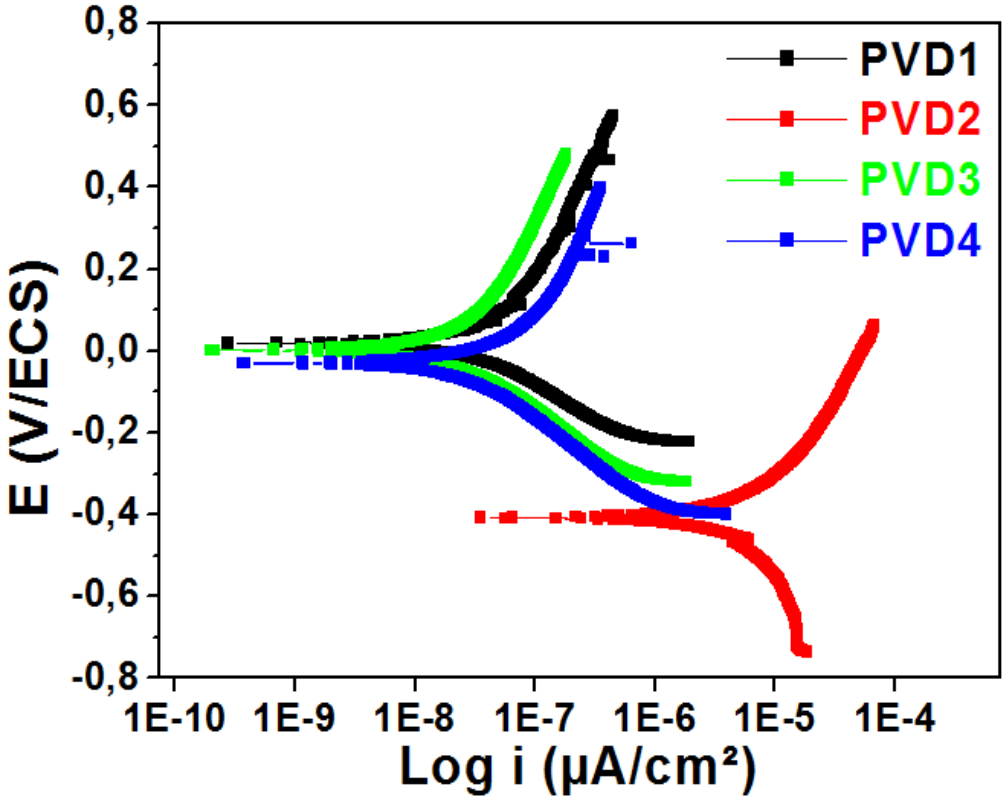


Figure III.26 *: Courbes potentiodynamiques des multicouches dans un milieu à 3% NaCl.*

Tableau III.7 : *Paramètres de corrosion obtenus à partir des courbes potentiodynamiques des multicouches dans une solution aqueuse à 3% NaCl.*

Revêtements	E_{cor} (mV)	I_{cor} (nA/cm^2)
PVD1	**18,2**	**92,1**
PVD 2	**-408**	**$5,06 .10^3$**
PVD3	**1,71**	**42,3**
PVD4	**-31,2**	**58,5**

c)- Diagrammes d'impédance électrochimique (SIE)

Les diagrammes de Nyquist sont présentés dans la figure III.27. Parmi les revêtements testés on peut voir clairement que PVD3-(Cr/CrN/CrAlN) présente la meilleure résistance à la corrosion suivi par PVD4- (CrN/CrAlN).

D'un autre côté, tous les diagrammes présentent deux boucles capacitives. Une première boucle aux hautes fréquences de petit diamètre suivie d'une seconde boucle de plus grand diamètre aux basses fréquences.

.

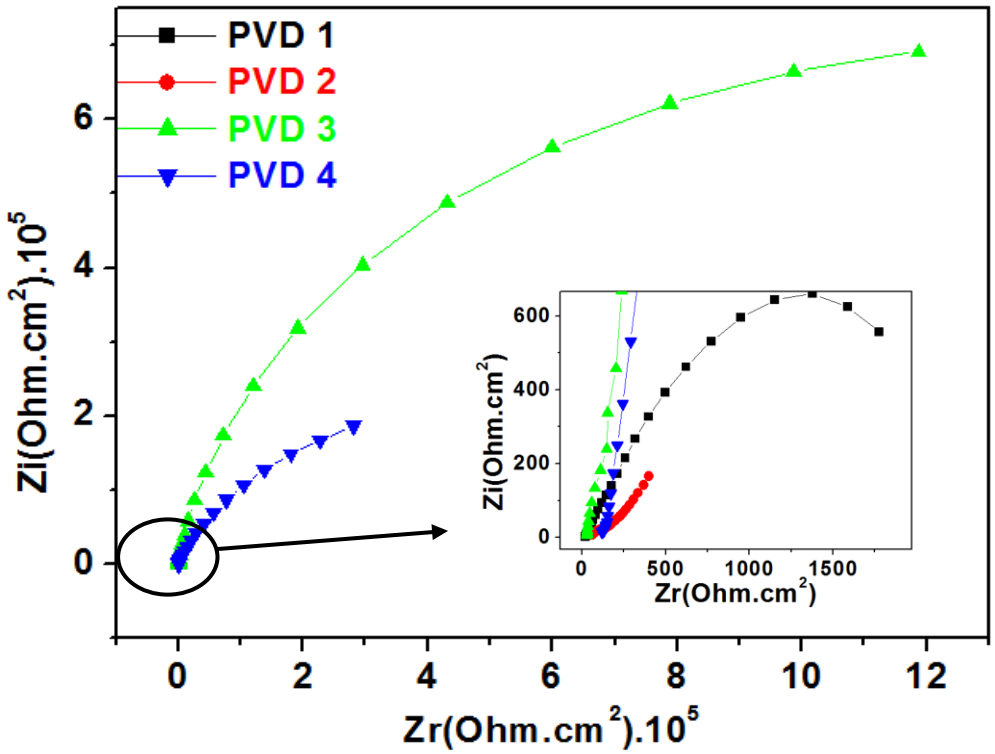


Figure III.27 : *Les diagrammes de Nyquist des multicouches dans une solution à 3% NaCl.*

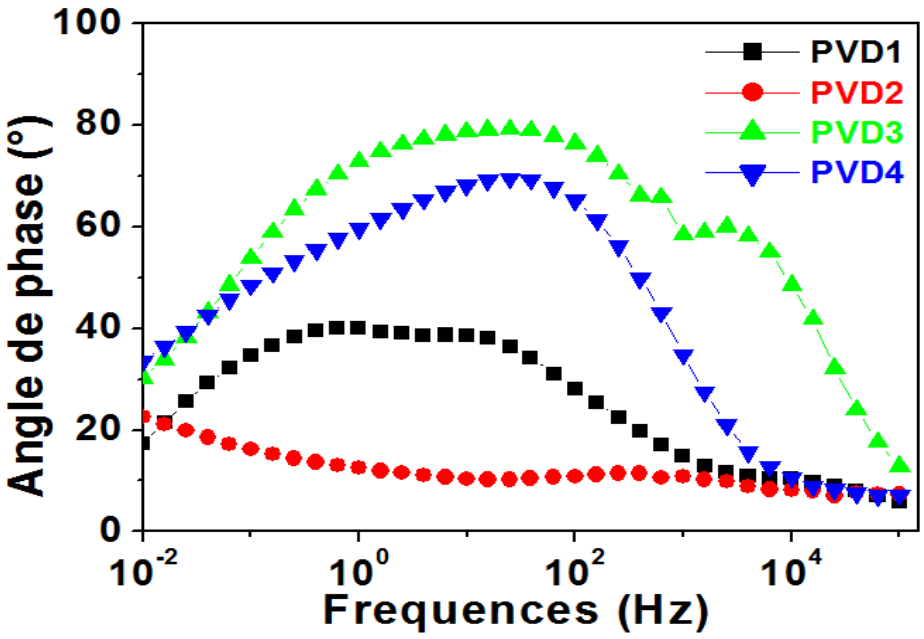


Figure III.28 : *Diagrammes de Bode des multicouches représentants l'angle de phase en fonction de la fréquence dans un milieu à 3% NaCl.*

L'utilisation du diagramme de Bode est nécessaire pour la mise en évidence de la présence de différents arcs. Les diagrammes de Bode, représentant l'angle de phase en fonction de la fréquence, sont présentés dans la figure III.28. Ils confirment les données de Nyquist. On peut voir qu'il existe effectivement deux constantes de temps. Par conséquent les données EIS indiquent l'existence de deux réactions différentes au niveau des interfaces. Les deux interfaces sont : l'interface dépôt/solution et l'interface substrat/solution respectivement.

En utilisant le programme de simulation ZView, les résultats expérimentaux ont été interprétés par le choix d'un modèle typique d'impédance électrochimique, en ajustant les diagrammes des impédances sur la base d'un circuit équivalent. Le modèle de circuit proposé est généralement utilisé dans des cas similaires **[53, 113, 126-127].** Il prend en considération les deux interfaces électrochimiques.

La figure III.29 présente un circuit équivalent constitué par les éléments suivants : Rs correspond à la résistance de la solution (l'électrolyte) entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, CPE1 et R_{pore} ont été utilisés en parallèle pour remplacer les propriétés diélectriques à l'interface solution/dépôt, CPE2 et Rct (résistance de transfert de charges) en parallèle ont été adaptés pour décrire le transfert de charges à l'interface solution/substrat.

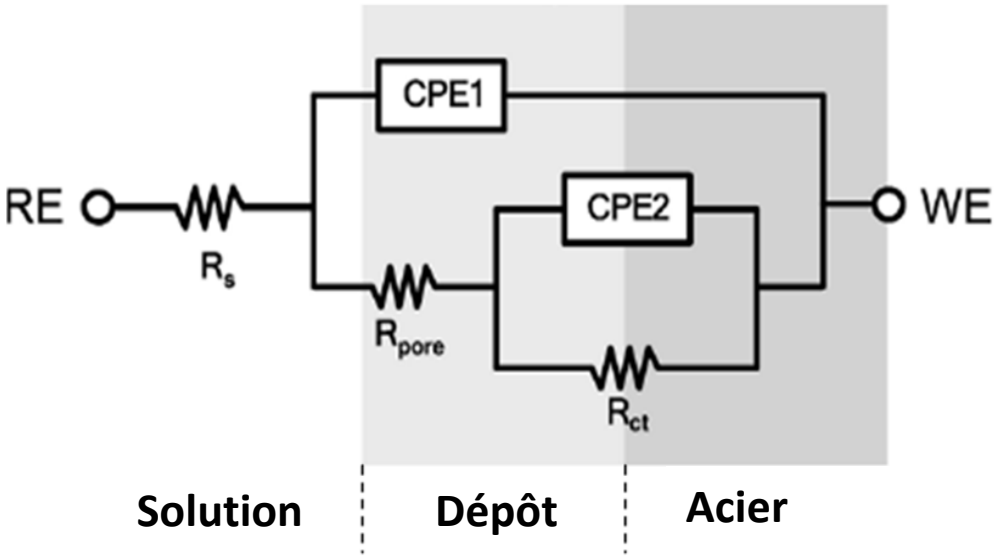


Figure III.29 : *Le modèle du circuit équivalent utilisé pour la simulation des courbes des impédances des multicouches.*

Les valeurs des paramètres d'ajustement obtenues après la simulation des diagrammes des impédances à la base du circuit équivalent sont résumées dans le tableau III.8.

Nous pouvons facilement faire un argument simple en considérant le concept de la résistance de polarisation totale (Rp) qui peut être prise comme étant la somme de toutes les résistances **[92,95,97,113-114,128]**.

Rp peut être considérée comme un indicateur de la résistance à la corrosion des matériaux, et est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion **[88, 129].**

Dans ce cas, le revêtement PVD3-(Cr/CrN/CrAlN) présente la meilleure résistance à la corrosion et le meilleur comportement électrochimique.

Tableau III.8 : *Valeurs des paramètres électrochimiques des multicouches obtenus par le logiciel Zview après application d'un modèle de circuit équivalent.*

Dépôts	Rs (Ω)	CPE1 (µF/cm²)	a_1	Rpore (Ω)	CPE2 (µF/cm²)	a_2	Rct (Ω)
PVD1	**25**	**$0{,}2361.10^{-3}$**	**0,785**	**180,7**	**$1{,}087.10^{-3}$**	**0,6**	**2 326**
PVD2	**26,5**	**$1{,}775.10^{-3}$**	**0,228**	**251,2**	**$6{,}797.10^{-3}$**	**0,4673**	**3 046**
PVD3	**31**	**$2{,}358.10^{-6}$**	**0,830**	**$1{,}232.10^{6}$**	**$7{,}904.10^{-6}$**	**0,65**	**$1{,}861.10^{6}$**
PVD4	**28**	**$9{,}279.10^{-6}$**	**0,706**	**$0{,}321.10^{6}$**	**$16{,}39.10^{-6}$**	**0,6**	**$0{,}503.10^{6}$**

Les valeurs de Rp pour PVD3-(Cr/CrN/CrAlN) et PVD4- (CrN/CrAlN) sont égales à 3000 kΩ et 800 kΩ respectivement. Toutes deux indiquent une résistance élevée à la corrosion. Les résultats des impédances électrochimiques sont en accord avec les mesures potentiodynamiques.

d)- Analyse des surfaces au MEB

Les figures III.30 et III.31 montrent la morphologie de la surface du revêtement PVD4-(CrN/CrAlN) prise comme exemple après les tests potentiodynamiques. On peut y distinguer clairement, en plus des défauts de croissance formés lors du processus de pulvérisation, des piqûres, des trous et des cratères.

Selon Lewis **[117]** cet aspect de surface est une preuve de la corrosion sélective se localisant sur les défauts de croissance. La composition chimique du « droplet » ou de la « gouttelette » est très riche en Cr mais pauvre en azote, donc anodique par rapport au revêtement environnant. Comme on peut le voir, l'attaque corrosive se traduit avec l'éjection des droplets laissant des « cavités » ou cratères sur la surface. Par conséquent, ces trous et cratères permettent le passage de la solution corrosive vers le substrat.

En conclusion

- Tous les échantillons présentent un bon comportement en milieu agressif contenant des ions chlorures (Cl^-) contrairement aux nombreux travaux **[53, 88, 95, 117, 128]** menés sur des dépôts et revêtements similaires de CrAlN.
- En accord avec la littérature **[130],** la différence de comportement électrochimique entre les échantillons peut être associée à la densité de défauts de croissance en surface et à la microstructure.

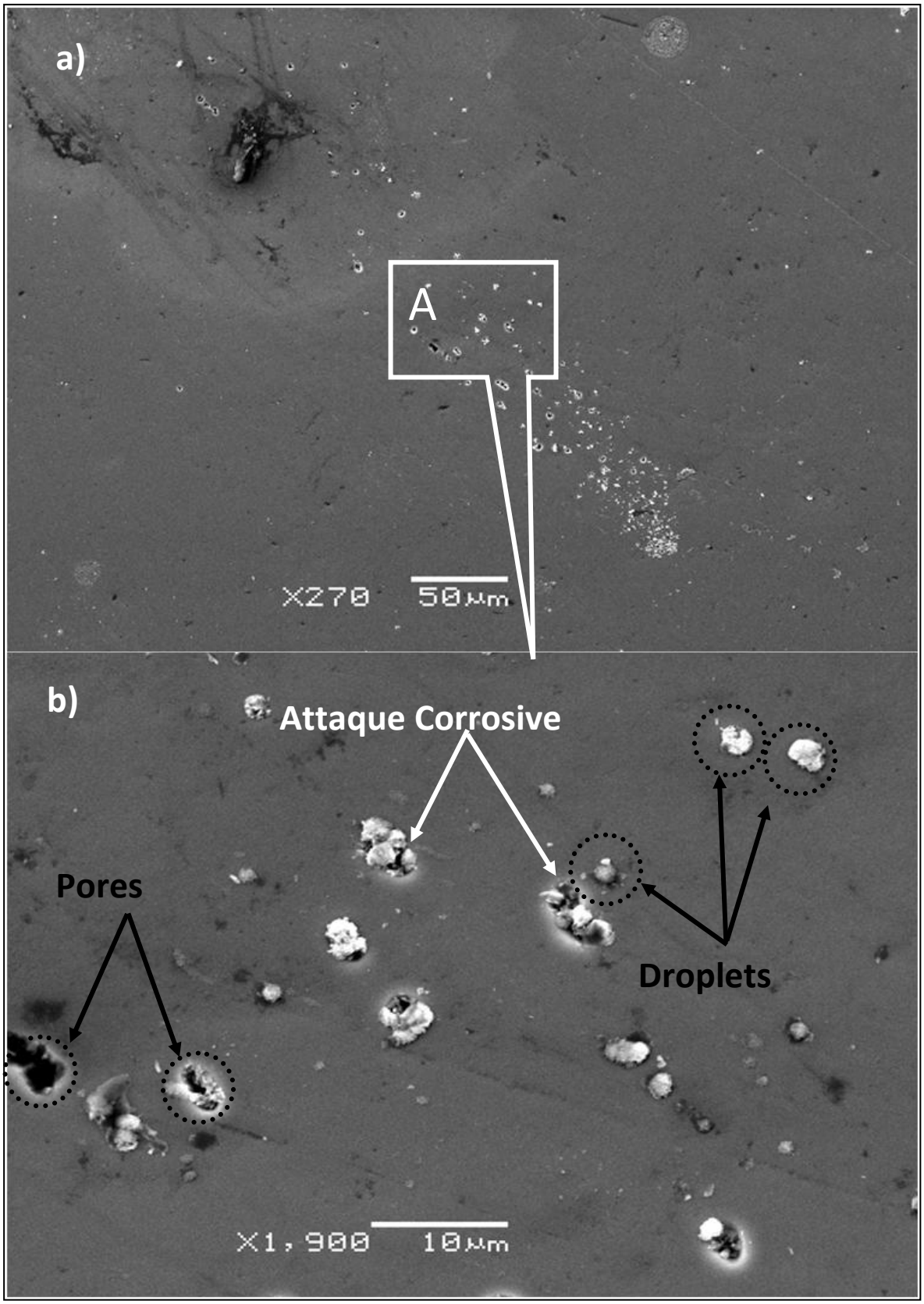


Figure III.30 : *(a)Images MEB de la surface de PVD4-CrN/CrAlN après les tests potentiodynamiques, (b) Aspect de la région notée « A » : la corrosion se localise sur les défauts.*

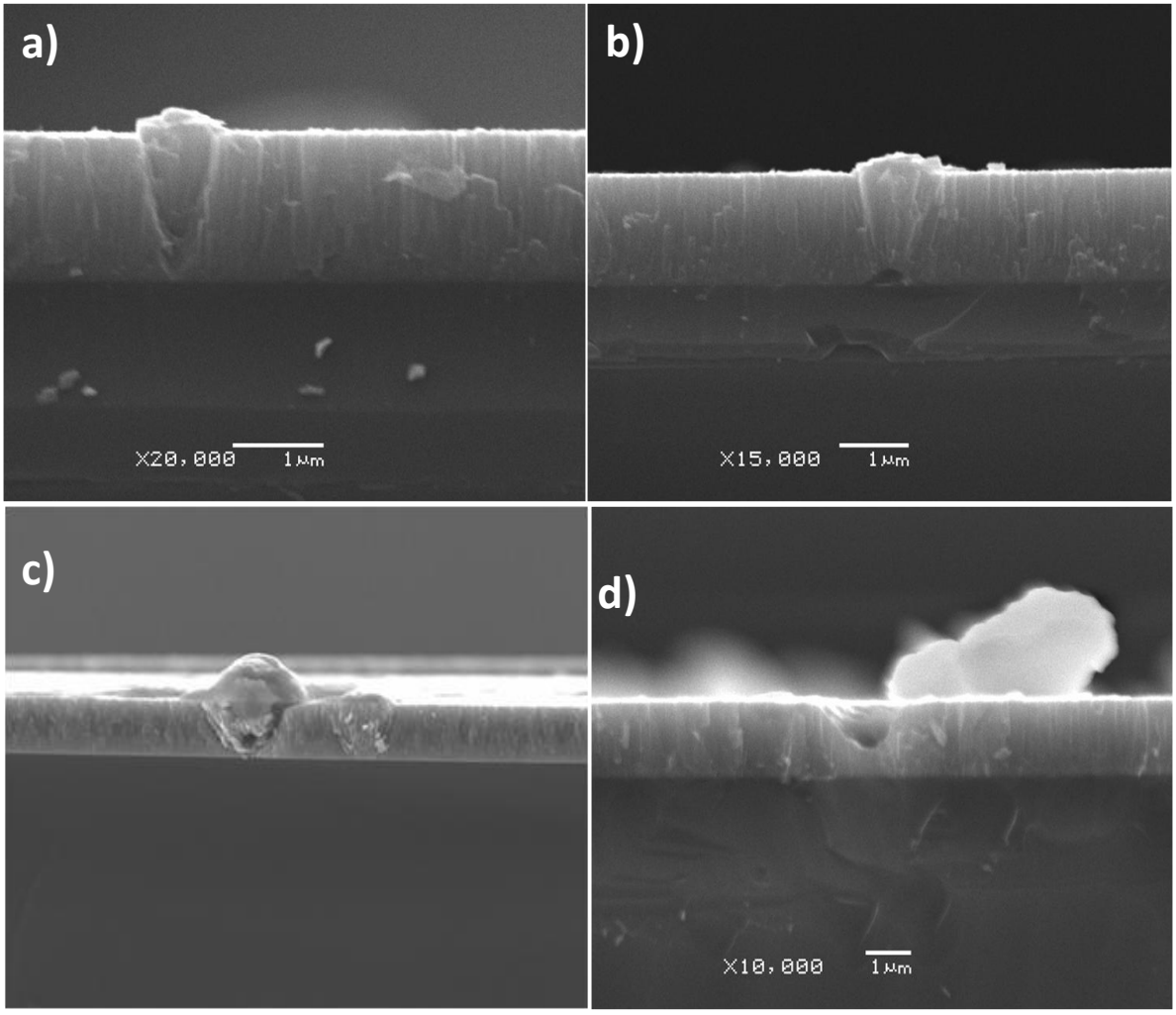


Figure III.31 : *Images MEB obtenues sur le dépôt PVD4 CrN/CrAlN (substrat Si <100>) (a) et (b) : vue en coupe transversale d'un droplet et (c) et (d) : vue en coupe transversale d'un « cratère».*

III.2.2. La résistance à l'usure

a)- L'évolution du coefficient de frottement des multicouches

Tous les résultats de l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles de glissement (distance du parcours) contre des partenaires comme l'Alumine (Al_2O_3) et le carbure de tungstène (WC) sont présentés dans les figures III.32 et III.33. Pour les deux billes, les courbes montrent une petite période de rodage typique, caractérisée par un état transitoire initial suivi par une augmentation du coefficient de frottement vers l'état d'équilibre final. Cet état transitoire initial correspond au premier contact entre les aspérités des disques et des partenaires statiques (les billes).

Partenaire statique : bille en Alumine

L'évolution du coefficient de frottement, en fonction du nombre de cycles en contact avec des billes en alumine (Al_2O_3), est présentée sur la figure III.32.

Le coefficient de frottement du dépôt PVD1 (Cr/CrN /CrAlN) débute à la valeur 0,38 durant une courte période dite « de rodage ». Cette période est suivie d'une augmentation vers des valeurs proches de 0,6. Ensuite l'usure devient plus sévère et le coefficient de frottement atteint des valeurs très élevées ~1 à 1,1. Par contre le revêtement PVD3 (Cr/CrN/CrAlN) montre une plus longue période de stabilité avec un coefficient de frottement constant (~ 0,4) correspondant à l'état d'équilibre après une courte période de rodage.

L'évolution du coefficient de frottement pour le dépôt PVD2 (CrN/CrAlN) commence avec une valeur de 0.3 et augmente jusqu'à 0,55-0,6. Le coefficient de frottement présente un « saut » aux cycles 2500, comme on peut le voir sur la figure III.32, ce qui correspondrait éventuellement à une rupture soudaine du film. Des vibrations, grincements et bruits ont été entendus lors des essais. Cependant, pour le dépôt PVD4 (CrN/CrAlN), le coefficient de frottement montre un comportement différent : il commence à 0,2 et augmente immédiatement vers des valeurs élevées dès les premiers instants de l'essai.

Tous les dépôts de (CrN/CrAlN) et (Cr/CrN/CrAlN) testés sont complètement détruits (usés) avant la fin de l'essai à l'exception du dépôt PVD3 (Cr/CrN/CrAlN).

En conclusion,

Le dépôt PVD3 (Cr/CrN/CrAlN) ayant une épaisseur totale de 300 nm et qui correspond au maximum de dureté (32 GPa), présente un meilleur comportement que les échantillons PVD1

(Cr/CrN/CrAlN) et PVD4 (CrN/CrAlN) ayant tous deux, 1500 nm d'épaisseur mais une dureté moindre.

Partenaire statique : bille en WC

L'évolution du coefficient de frottement, en fonction du nombre de cycles en contact avec des billes en carbure de Tungstène (WC), est présentée sur la figure III.33. Pour tous les couples tribologiques, le coefficient de frottement montre une même tendance: un processus de rodage suivi par une augmentation progressive jusqu'à un état d'équilibre. Les faibles valeurs sont celles observées dans le cas de PVD1 (Cr/CrN/CrAlN), tandis que les plus élevées sont observées pour le dépôt PVD2 (CrN/CrAlN).

Le PVD1 (Cr/CrN/CrAlN) a un bon comportement en frottement contre des billes de WC par rapport au dépôt PVD2 : moins épais et moins dur, PVD3 : moins épais mais surtout plus dur et PVD4 : même épaisseur mais une dureté plus faible.

Les courbes de PVD3 (Cr/CrN/CrAlN) et PVD4 (CrN/CrAlN) se « chevauchent » et sont pratiquement similaires bien que ces échantillons soient complètement différents en épaisseur, dureté, et *contraintes résiduelles **[107].**

En conclusion :

Il est bien établi que la différence de dureté entre les deux partenaires (disque et frotteur) a une grande influence sur l'évolution du coefficient de frottement. Cependant les résultats obtenus dans le cadre de ce travail montrent que la dureté n'est pas le seul critère à prendre en considération.

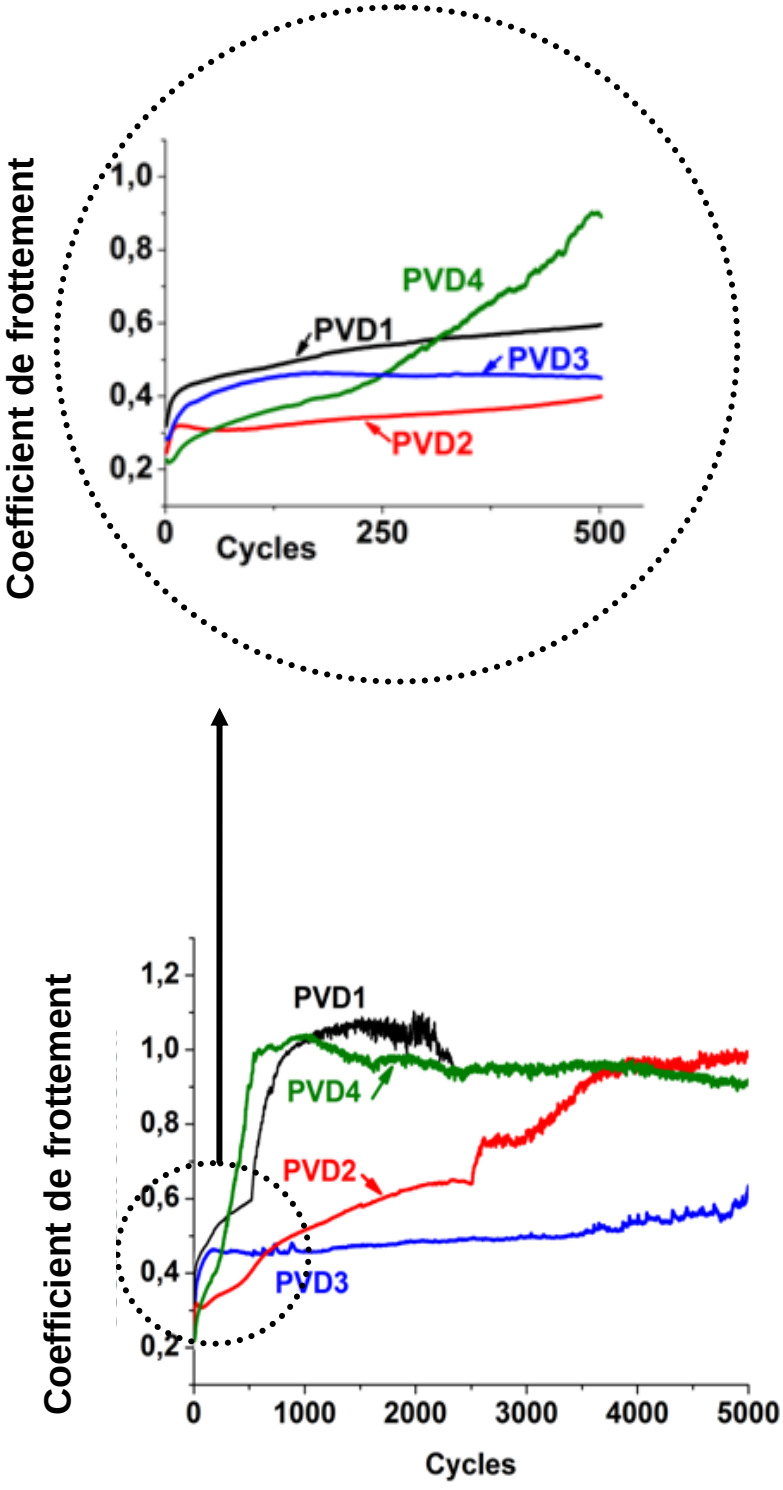


Figure III.32 : *Evolution du coefficient de frottement des multicouches contre des billes en Alumine comme partenaires statiques.*

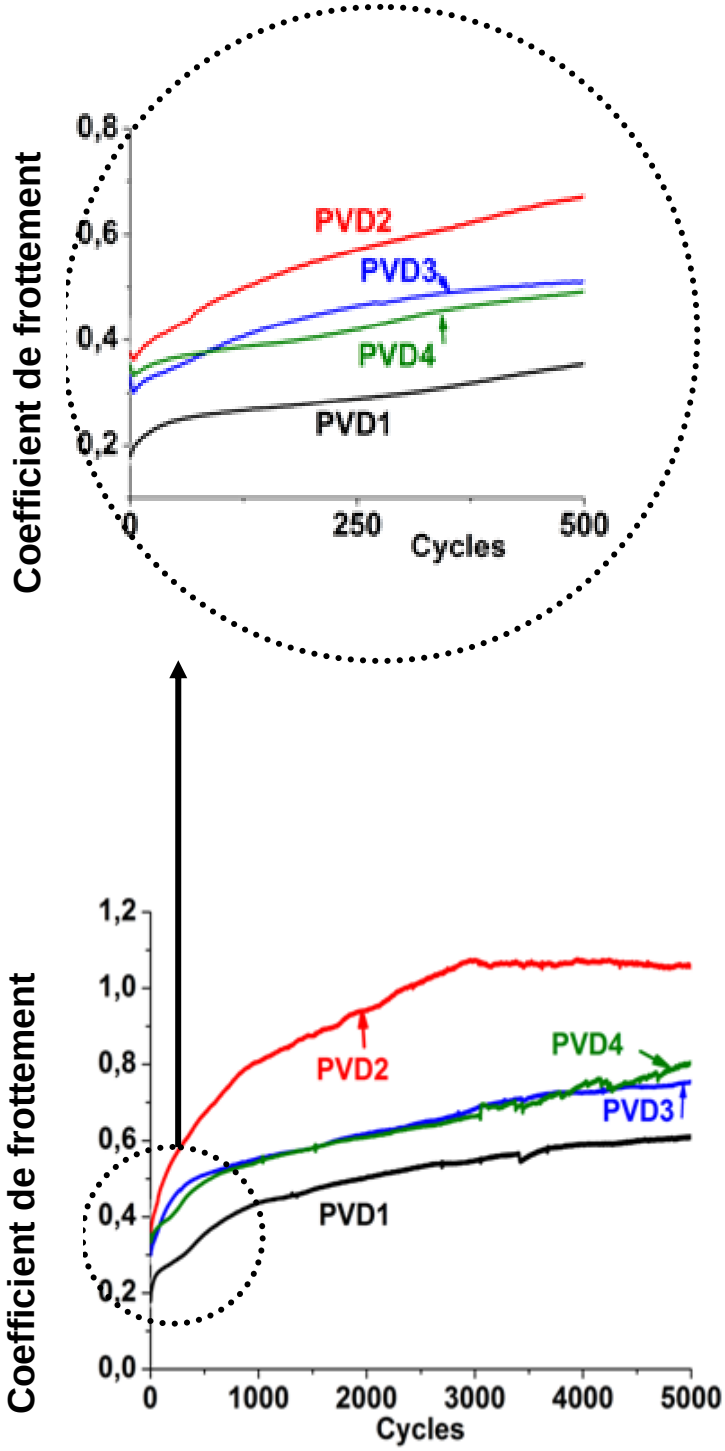


Figure III.33 : *Evolution du coefficient de frottement des multicouches contre des billes en carbure de Tungstène comme partenaires statiques.*

b)- Analyse des mécanismes d'usure des disques

L'analyse des mécanismes d'usure se base sur l'exploration des surfaces après les tests d'usure par microscopie électronique à balayage. Différentes régions (le centre de la piste, les contours, les particules…) sont analysées par EDS (étoile en jaune sur les images MEB).

Analyse des pistes d'usure sur les disques ayant eu des billes en alumine comme partenaires statiques

La piste d'usure du revêtement PVD3 (Cr/CrN/CrAlN) est présentée dans la figure III.34.

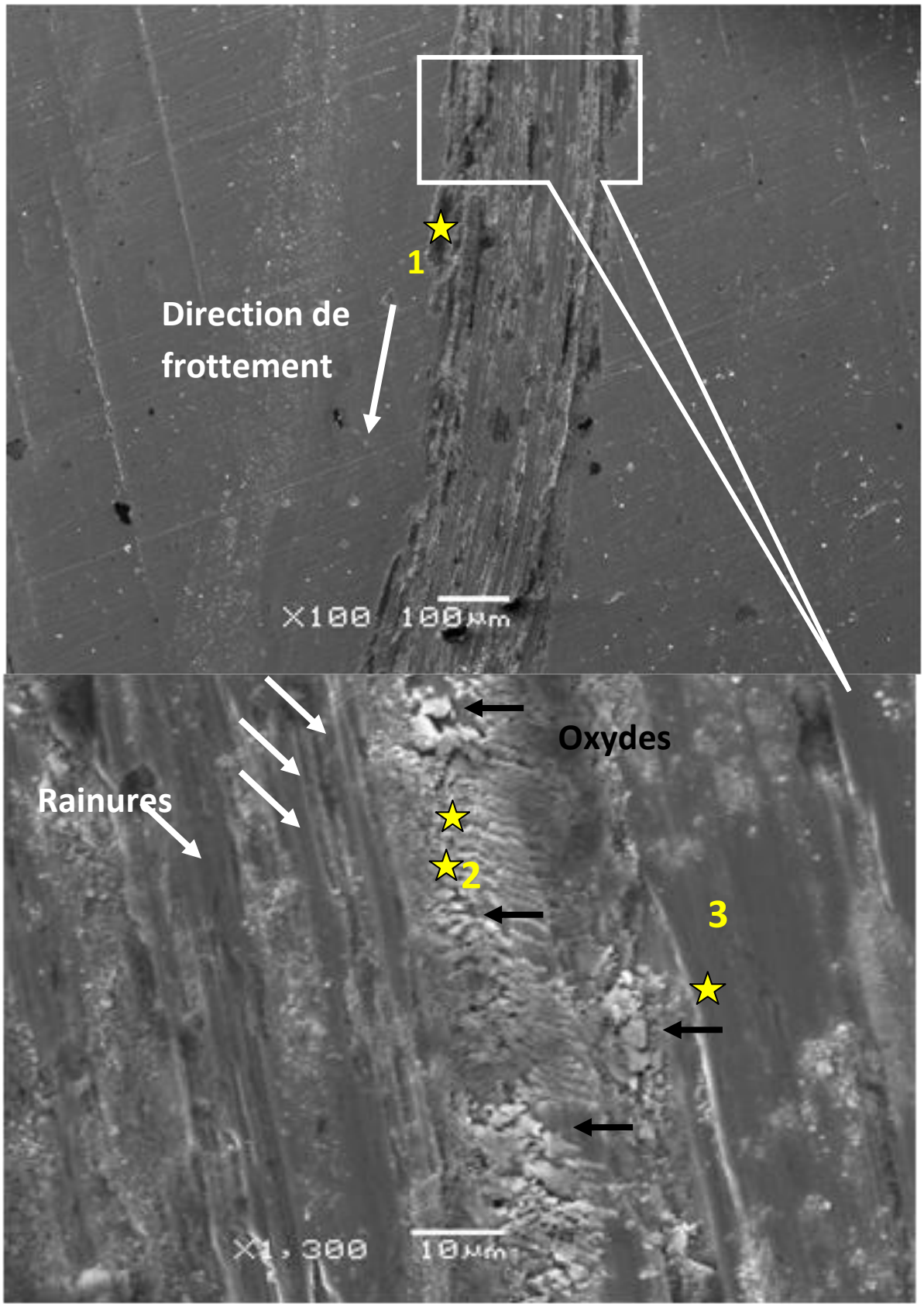


Figure III.34 : *Images MEB des pistes d'usure du dépôt PVD3-(Cr/CrN/CrAlN) en contact contre une bille en alumine.*

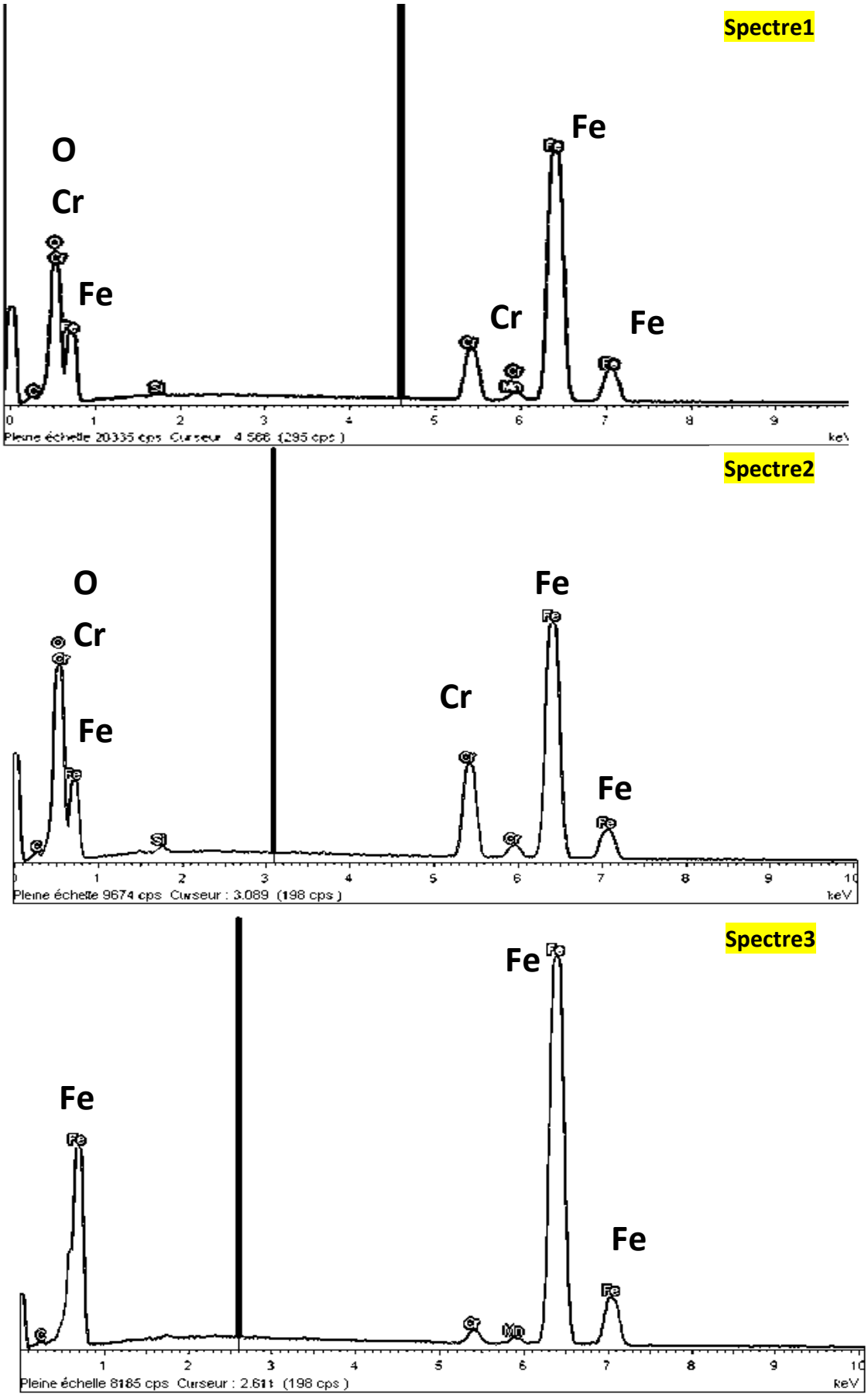


Figure III.35 : *Analyses EDS aux points (1),(2) et (3) de la figure III.34.*

On observe des débris d'usure « poudre fine » s'accumulant sur les bords de part et d'autre de la piste. L'analyse EDS de ces débris (par exemple au **point « 1 »** de la figure 34a), indique la présence des éléments du substrat (Fe), des éléments du revêtement (Cr) et de l'oxygène (O).

Dans la région localisée dans le centre de la piste d'usure (au **point « 2 »** de la figure III.34) on détecte les éléments du substrat, les éléments du revêtement et de l'oxygène. Donc les mêmes composants sont détectés sur les bords et le centre de la piste. Par conséquent, ces zones ont été fortement oxydées: ce phénomène est dû à l'accroissement de la température causée par le frottement à sec. La surface du revêtement (couche supérieure) réagit avec l'oxygène de l'atmosphère et forme des oxydes. Dans les deux zones le signal de l'azote n'a pas été détecté. C'est un signe d'une usure à trois corps.

Des régions ayant un aspect « sombre » et paraissant relativement lisses, ont été observées. Par exemple, le cas de la zone autour du **point 3** de la figure III.34. Cette dernière est uniquement constituée par les éléments du substrat indiquant un décollement localisé du revêtement. D'autre part, des rainures, parallèles à la direction de frottement sont clairement visibles, indiquant un mécanisme d'usure par abrasion.

Par conséquent, l'analyse des surfaces usées des échantillons PVD1 ou PVD3 montre que les mécanismes d'usure mis en jeu lors du contact contre des billes en alumine est une combinaison d'usure oxydative et d'usure abrasive.

La figure III.36 montre un exemple de pistes d'usure observées sur des revêtements (CrN/CrAlN) dans le cas du revêtement PVD4.

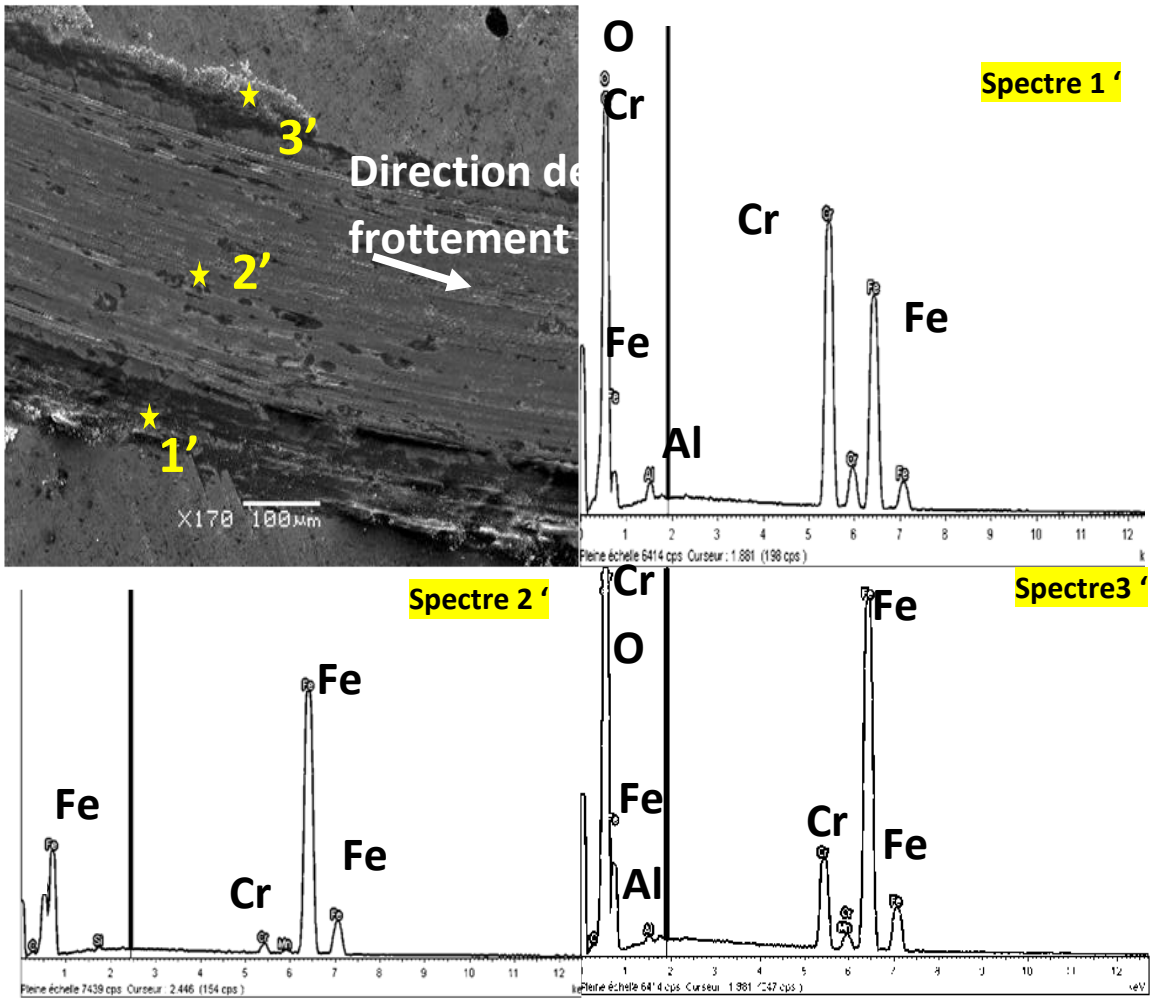


Figure III.36 : *Image MEB de la piste d'usure du dépôt PVD4-(CrN/CrAlN) contre la bille en alumine et analyses EDS aux points (1'), (2') et (3').*

Les analyses EDS menées sur la bordure de la piste indiquent la présence des éléments chimiques appartenant au revêtement, des éléments du substrat et de l'oxygène au **point (1').** Dans le centre de la piste (**point 2'** de la figure III.36) ; l'analyse révèle l'absence d'oxygène et aucun élément du revêtement ce qui signifie qu'on est sur le « substrat à nu » : décollement total du revêtement.

De profondes rayures, parallèles à la direction de frottement ainsi que des débris accumulés sur les bords de la piste ont été également observés. Les débris, identifiés par EDS sont constitués par les éléments Cr, Al, Fe, O, (**point 3'** sur la figure III.36).

Ces observations suggèrent les faits suivants : lors de la première période (début de frottement), le mécanisme prépondérant est une usure oxydative. Avec la progression du frottement, on observe un mélange d'usure abrasive et adhésive.

En conclusion, la différence observée dans l'évolution du coefficient de frottement entre les différents échantillons testés contre des billes en alumine peut être liée à la différence de la dureté entre les revêtements et les oxydes (troisième corps). L'oxydation joue un rôle important dans le contrôle du coefficient de frottement entre les deux partenaires (bille/dépôt) comme il a été démontré dans la littérature **[131-132]**. En plus, le frottement dépend de la déformation des aspérités, le labourage des surfaces en contact par les particules d'usure et de l'adhérence du revêtement au substrat **[133]**. Ainsi, les oxydes formés pendant le processus de frottement tendent à diminuer la friction, agissant comme des lubrifiants dans le cas de PVD3 (Cr/CrN/CrAlN) alors qu'ils jouent un rôle abrasif dans les autres cas.

Analyse des pistes d'usure sur les disques ayant eu des billes en carbure de Tungstène comme partenaires statiques

La figure III.37 et la figure III.38 montrent des images MEB obtenues sur des surfaces usées des revêtements PVD1-(Cr/CrN/CrAlN) et PVD4-(CrN/CrAlN). On peut voir que l'usure se concentre dans le milieu de la piste lors des tests et des quantités importantes de débris d'usure se sont accumulées sur les bords.

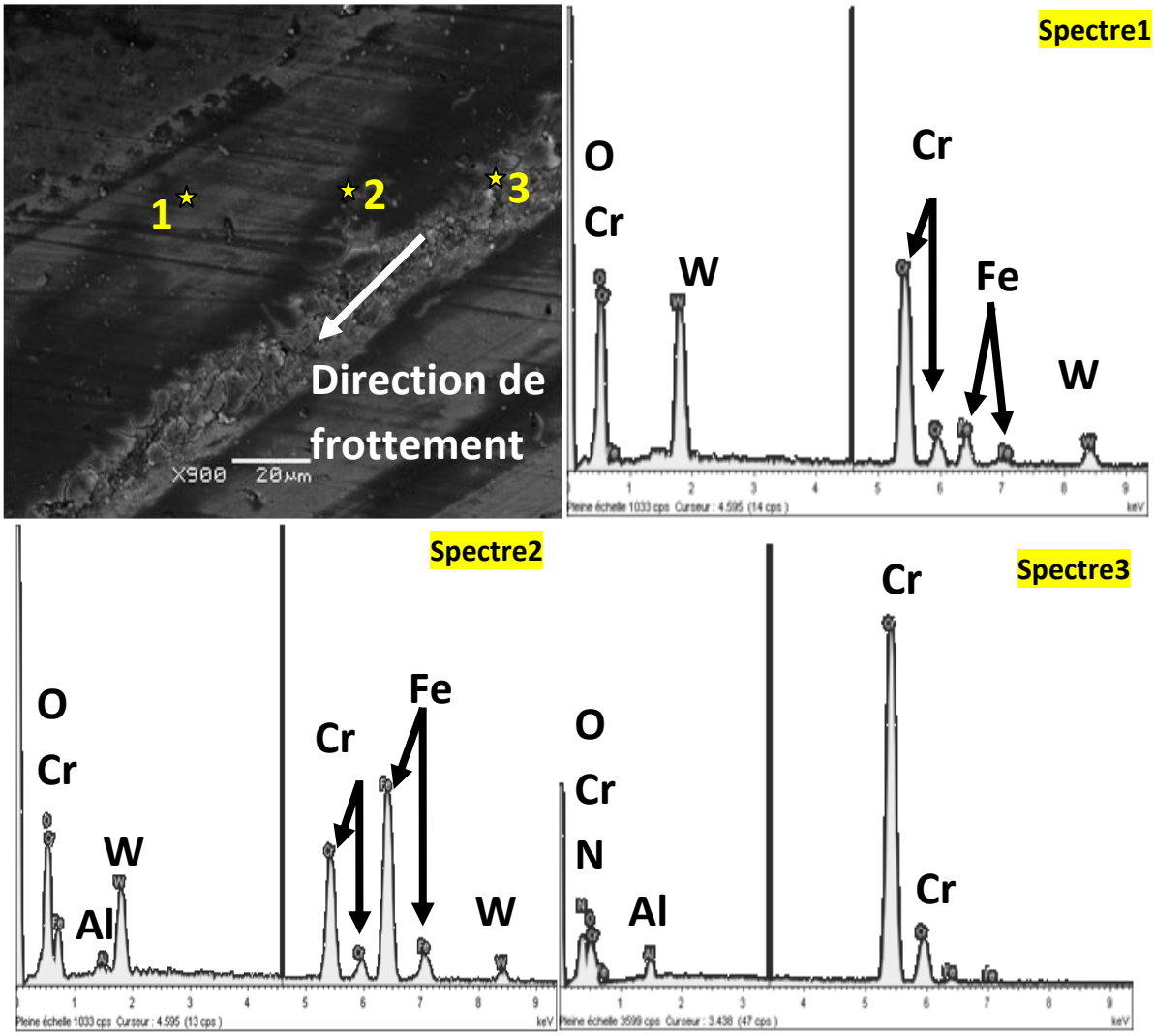


Figure III.37 : Image *MEB d'une piste d'usure du dépôt PVD1- (Cr/CrN/CrAlN) contre la bille en WC-Co et analyses EDS aux points (1), (2) et (3).*

Dans le cas du PVD1-(Cr/CrN/CrAlN) (figure III.37), on peut y distinguer des régions « claires » et des régions « sombres ». L'analyse par EDS de ces régions « sombres », (**point 1** sur la figure III.37), montre qu'elles sont constituées par des éléments du revêtement (Cr), des éléments en provenance de la bille (W) et de l'oxygène (O). Cependant, dans le centre de la piste d'usure (**point 2**), en plus des éléments du revêtement, du substrat, du partenaire et de l'oxygène, on trouve également le fer (Fe). Les régions « claires » (**point 3**) sont composées uniquement par les éléments du revêtement, ce qui indique que le revêtement a résisté à l'usure et n'a pas été complètement détruit.

Par contre, le revêtement PVD4-(CrN/CrAlN) présente une piste d'usure assez large et une fissuration localisée au centre de la piste comme on peut le voir dans la figure. III.38(a). Les débris d'usure (**point 1'** de la figure III.38(a)) ont été étudiés par analyse EDS. Des éléments du revêtement, du partenaire statique, de l'oxygène et des éléments du substrat ont été détectés.

Au **point 2'**, on a trouvé des éléments du substrat, des éléments du partenaire statique et de l'oxygène.

Des éléments transférés à partir du partenaire statique (W) et l'oxygène ont été également détectés au **point 3'**. Aucune région dépourvue d'oxydes n'a été détectée à l'intérieur de la piste d'usure. On remarquera également que le revêtement PVD4-(CrN/CrAlN) a été plus usé par rapport à PVD1-(Cr/CrN/CrAlN).

Ainsi, lorsque les échantillons frottent avec des billes en WC, une couche d'oxyde se forme à l'interface bille/disque. Elle est constituée par un mélange d'éléments provenant du revêtement, de divers oxydes et de la matière transférée de la bille. Avec la progression continue du frottement, des débris ayant l'aspect de « copeaux » ou bien « d'écailles » se forment par broyage et compactage.

En fait, on a une incorporation de W (depuis la bille) et d'oxygène O (oxydation atmosphérique) dans la couche de CrAlN. Ceci entraîne la formation d'une autre couche, plus externe « surplombant » CrAlN. Cette nouvelle couche, plus fragile, se fissure facilement et progressivement au fur et à mesure que le frottement progresse. On assiste ultérieurement au décollement des « copeaux » ainsi formés comme illustré par la figure III.38(b).

Pour conclure : en plus d'une usure oxydative, les échantillons testés contre des billes en WC subissent une usure adhésive. Cette dernière apparait comme le principal mécanisme d'usure.

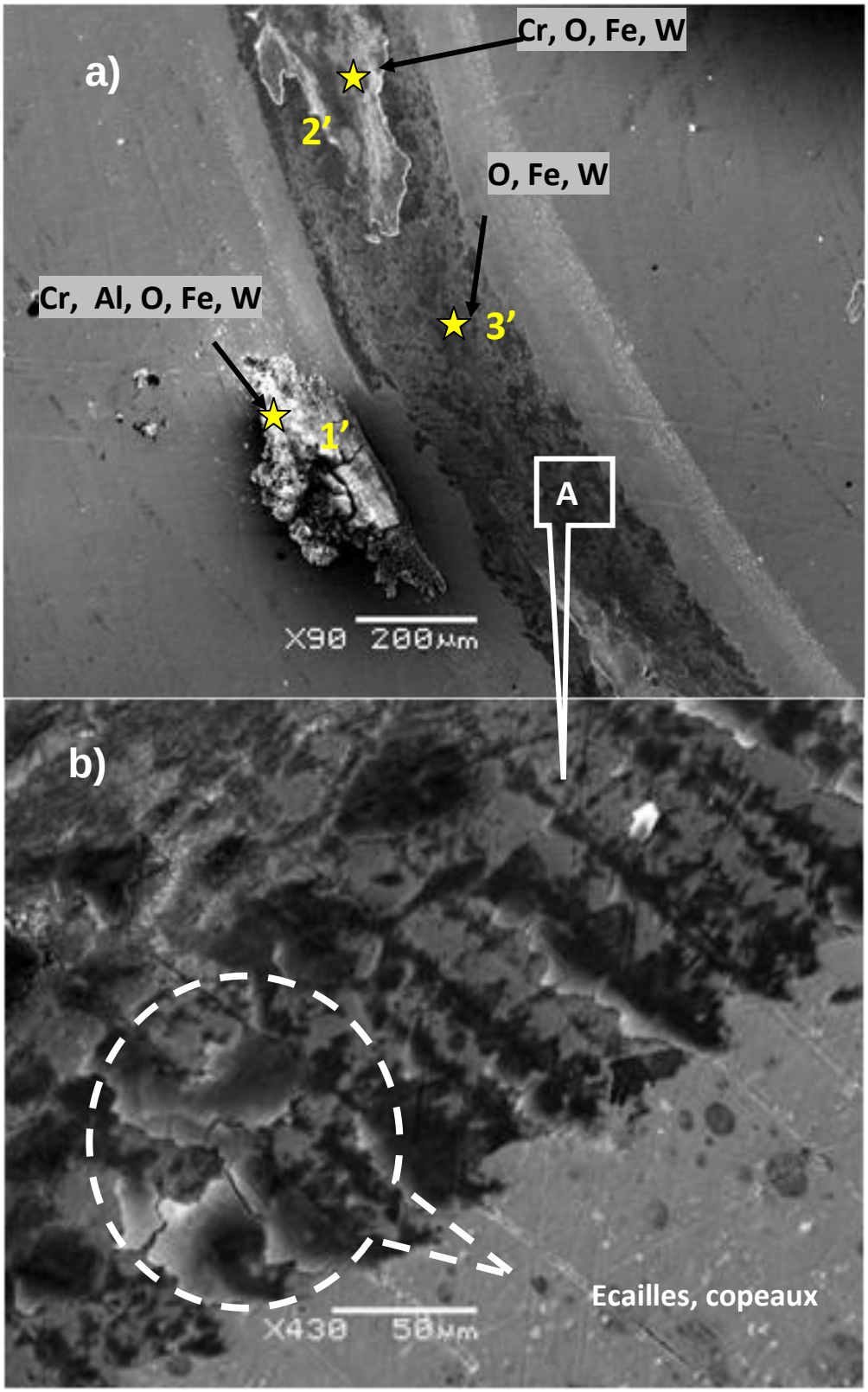


Figure III.38: *Images MEB de la piste d'usure du dépôt (a)PVD4-(CrN/CrAlN) et (b) grossissement de la zone A montrant la couche (oxydes + éléments transférés) avec formation « d'écailles - copeaux ».*

c)- Analyse des mécanismes d'usure du partenaire statique

Des exemples de traces d'usure sur les billes en alumine et en carbure de Tungstène sont présentés sur la figure III.39. Cette dernière montre le cas du test avec le dépôt PVD1

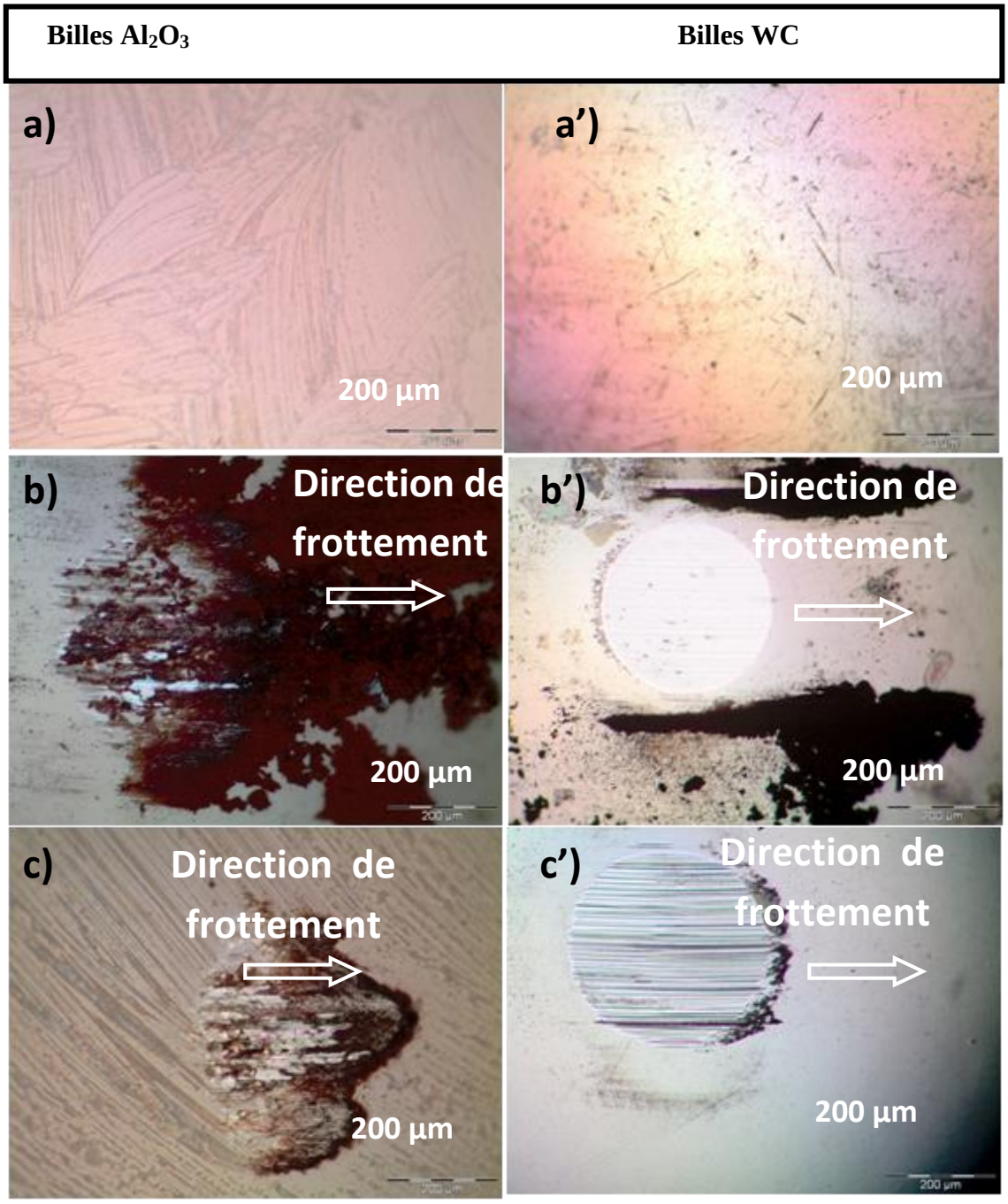


Figure III.39: *Micrographies optiques des traces d'usure sur des billesen contact avec le revêtement PVD1-(Cr/CrN/CrAlN): (a) - (a') état initial, (b) - (b') après les tests d'usure et (c) - (c') après le nettoyage et élimination des débris d'usure.*

. Avant les tests tribologiques, les billes et les échantillons sont nettoyés avec de l'alcool dans un bac à ultrasons ; c'est l'état initial que montre les micrographies (a) et (a') de la figure III.39. A la fin des tests, les traces d'usure des billes sont observées par microscopie optique (figure III.39 (b)-(b')). On peut y distinguer des débris (produits d'usure) « collés » sur la partie ayant frotté avec les dépôts.

Par la suite les billes ont été immergées, de nouveau dans un bac à ultrasons, nettoyées à l'eau et à l'air sous pression, pour permettre une mesure aisée des diamètres d'usure (figure III.39 (c)-(c')).

L'analyse des traces d'usure sur les billes en WC montre que les « empreintes » sont circulaires alors que les « empreintes » obtenues sur les billes en alumine sont plutôt elliptiques. On peut aisément voir des rainures parallèles au sens du frottement dans le cas des billes en WC. Par conséquent, le mécanisme d'usure est une usure par abrasion à trois corps.

Sur les traces d'usure des billes en alumine, on peut observer des débris restés accolés. Des « griffures » et des « rayures » parallèles à la direction de frottement sont également observables (figure III.39- c). Par conséquent, on peut dire que les billes en alumine ont subi une mixture d'usure par adhésion et d'usure par abrasion.

d)- Analyse quantitative de l'usure
Calcule du taux d'usure :

Le taux d'usure estimé pour chaque couple (PVDi/bille) est présenté dans la figure III.40. Les résultats peuvent être résumés comme suit :

a) Les billes en alumine usent beaucoup plus les dépôts que les billes en WC. Le couple produisant le plus grand volume d'usure est PVD4 (CrN/CrAlN)/alumine.

Les billes en WC produisent le plus bas taux d'usure sur les disques et le couple PVD1 (Cr/CrN/CrAlN)/WC est celui qui s'use le moins.

b) Pour les partenaires statiques, les revêtements produisent moins de dommages sur les billes en alumine que sur les billes en WC. Ceci peut être lié à la plus grande dureté des billes d'alumine par rapport aux billes en WC (15 GPa).

c) Il est intéressant de noter que le couple PVD4 (CrN/CrAlN)/alumine présente le volume d'usure le plus élevé sur le disque, et le couple PVD4 (CrN/CrAlN)/WC présente le volume d'usure le plus élevé sur le partenaire statique.

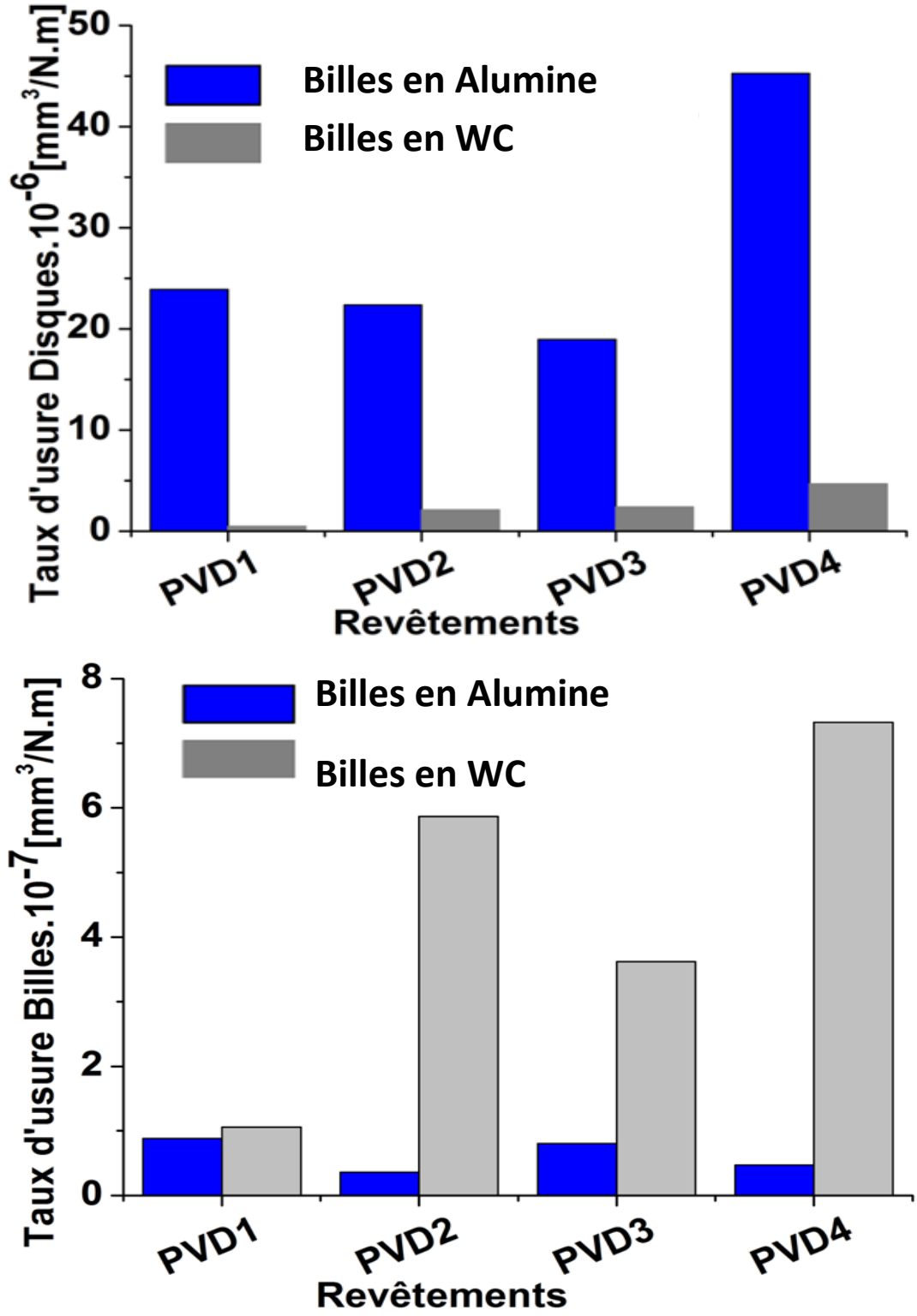


Figure III. 40 : *Résultats statistiques des taux d'usure des multicouches et des billes (Al_2O_3, WC).*

En conclusion

A partir des résultats et des discussions ci-dessus, il est évident que la sous-couche de Cr améliore le comportement à l'usure des revêtements multicouches. En outre, il a été observé que le comportement à l'usure par glissement des dépôts dépend du partenaire statique (bille en alumine ou en WC). Ces résultats sont en accord avec de nombreuses études antérieures **[134-137]**.

Dans les conditions expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude, le revêtement PVD3 (Cr/CrN/CrAlN) présente le coefficient de frottement le plus bas et également la plus faible perte de volume d'usure contre des billes en alumine.

Contre la bille en WC le meilleur comportement tribologique a été observé dans le cas du revêtement PVD1 (Cr/CrN/CrAlN). Ce résultat peut être relié au mécanisme d'usure entre les surfaces en contact et le rapport d'épaisseur de CrN/CrAlN **[137-138]**.

La morphologie des débris d'usure formés lors du frottement leur permet de rouler et réduit ainsi la friction. Les oxydes comme le Cr_2O_3 ou Cr-Al-O, sont bien connus pour le rôle important qu'ils jouent dans la réduction du coefficient de frottement : les oxydes jouent un rôle de lubrifiant solide. En accord avec la littérature **[40]**, la dureté élevée du dépôt n'est pas nécessairement le paramètre principal pour avoir une bonne résistance à l'usure.

CONCLUSION

CONCLUSIONS

A partir des résultats obtenus, les principales conclusions peuvent être résumées comme suit :

I – Revêtements en monocouches

a- Tous les revêtements en monocouches et en multicouches testés dans le cadre de cette étude montrent un bon comportement à la corrosion en milieu chloruré. Le ZrN présente un meilleur comportement électrochimique que les alliages binaires CrN, et VN. Ce résultat est confirmé par les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation et par les diagrammes d'impédances électrochimiques.

Les micrographies MEB montrent l'absence d'une corrosion uniforme et la présence d'une corrosion localisée aux défauts de croissance. La résistance à la corrosion des couches minces serait directement liée à la densité des défauts en surface.

b- Pour les alliages ternaires, les courbes de polarisation et les diagrammes d'impédances électrochimiques confirment la supériorité du CrZrN, comparativement aux deux autres dépôts CrVN et CrMoN. Ce dernier présente la résistance la plus faible.

Tout comme les alliages binaires, l'attaque corrosive se localise aux voisinages immédiats des défauts. La conséquence est l'éjection des « droplets ». A la fin des tests, la surface attaquée présente de nombreux trous, permettant ainsi le passage de la solution liquide et l'attaque du substrat.

Nous remarquons que le binaire CrN présente un meilleur comportement à la corrosion que le CrMoN.

c- Le dépôt CrN présente un meilleur comportement tribologique contre les billes en WC que les ternaires CrVN, CrZrN et CrMoN. La valeur, du coefficient de frottement (autour de 0,4), obtenue dans le cadre de cette étude est en conformité avec celles obtenues par d'autres chercheurs.

L'analyse par MEB/EDS des pistes d'usure des dépôts ternaires (CrVN, CrZrN et CrMoN) montre que le mécanisme d'usure serait abrasif à trois corps en plus d'une usure par adhésion. Par contre le mécanisme d'usure serait une mixture d'usure oxydative et d'usure adhésive pour le CrN. Ce dernier présente un plus faible COF, grâce à la présence des oxydes jouant un rôle de lubrifiant solide.

D'autre part, les résultats statistiques montrent que le taux d'usure le plus élevé est observé dans le cas de dépôt CrVN alors que le plus faible taux d'usure a été observé pour le cas CrN.

II– Revêtements en multicouches

a) - Les tests électrochimiques réalisés dans une solution à 3%NaCl, montrent une supériorité de la résistance à la corrosion du dépôt PVD3-(Cr/CrN/CrAlN). L'analyse par MEB montre, comme observée dans le cas des monocouches, une corrosion sélective.
Elle se localise sur les défauts de croissance. Les micrographies réalisées en coupes transversales, ont permis l'observation, de la conséquence de l'éjection des « droplets ».

b) - L'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles de glissement (distance du parcours) contre des billes en alumine (Al_2O_3) a été étudié. Le dépôt PVD3 (Cr/CrN/CrAlN) présente le meilleur comportement tribologique avec de faibles valeurs du COF. La dureté en surface serait le facteur déterminant dans ce cas-ci.
Lorsque les échantillons frottent contre une bille en WC, les mêmes tendances des courbes sont observées. Les courbes présentent une période de rodage suivi par une augmentation progressive jusqu'à l'état d'équilibre. Le dépôt PVD2-(CrN/CrAlN) présente les valeurs les plus élevées du coefficient de frottement et donc une faible résistance tribologique.

c) - Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail montrent que la dureté n'est pas le seul critère à prendre en considération dans l'analyse du comportement tribologique pour comprendre les mécanismes mis en jeux.
Les analyses MEB/EDS réalisées dans différentes régions des pistes d'usure montrent que la différence, de l'évolution des coefficients de frottement, peut être également liées, aux oxydes (troisième corps) formés. La morphologie, la quantité et la nature de ces oxydes est un facteur important à prendre en considération.

d)- Lorsque les billes en carbure de Tungstène sont des partenaires statiques, les micrographies MEB de différentes régions prises sur la piste d'usure, montrent que le dépôt PVD1-(Cr/CrN/CrAlN) n'a pas été complètement détruit contrairement aux autres. Il aurait résisté aux conditions de frottement imposées. Dans ce cas, en plus d'une usure oxydative, tous les échantillons subissent une usure adhésive.

e) - Les partenaires statiques jouent également un rôle prépondérant, dans les mécanismes d'usure. Les micrographies optiques des traces d'usure sur les billes en WC montrent qu'elles subissent une usure sévère par abrasion à trois corps. Pour les cas des billes en alumine, le mécanisme est une mixture d'usure par adhésion et d'usure par abrasion**.**

f) - Comparativement aux billes en carbure de Tungstène, les billes en alumine produisent les taux d'usure les plus élevés. En particulier, le PVD4-(CrN/CrAlN)/alumine est le couple produisant le plus grand volume d'usure tandis que le couple PVD1-(Cr/CrN/CrAlN)/WC le plus faible.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail de thèse est de comprendre les mécanismes de dégradation des surfaces des dépôts à base de CrN élaborés par pulvérisation cathodique magnétron. La recherche bibliographique montre que ces revêtements trouvent de large applications dans plusieurs domaines technologiques. Les revêtements testés dans le cadre de cette étude sont destinés à être utilisés dans l'usinage du bois. Expérimentalement, deux aspects on été examinés à savoir la résistance à la corrosion et la résistance à l'usure. Les principales conclusions sont les suivantes :

Les dépôts en monocouches

- Tous les dépôts analysés dans le cadre de cette étude, présentent des résistances élevées à la corrosion en milieu aqueux à 0.3% NaCl. La densité des défauts de surface joue un rôle très important dans la résistance à la corrosion des dépôts.
- Les tests électrochimiques indiquent une supériorité du dépôt CrZrN comparativement aux autres revêtements (Faible courant de corrosion et valeurs élevée de la résistance de polarisation).
- Les tests d'usure effectués avec une bille en WC, montrent des COF élevés pour les alliages ternaires ~ 0.8 (CrVN, CrMoN et CrZrN). Par contre le dépôt CrN montre un COF au voisinage de 0.4. Ce comportement serait dû à une formation de débris d'usure jouant le rôle de lubrifiant solide.
- L'ensemble des dépôts ternaires CrVN, CrMoN et CrZrN subissent une combinaison d'usure abrasive (vu les rayures et les griffures observées sur les pistes d'usure) et d'usure adhésive (vu la présence de l'élément W sur la piste d'usure, depuis le partenaire statique). Le dépôt CrN endure une combinaison d'usure adhésive et usure par décollement.

Les dépôts en multicouches de type CrN/CrAlN et Cr/CrN/CrAlN

- En accord avec les résultats obtenus lors de l'estimation du taux d'usure, il a été constaté que les billes en Alumine (Al_2O_3), comme partenaires statiques, causent beaucoup plus d'usure, "de dommages" que celles en carbure de Tungstène (WC).
- la couche interne Cr, joue un rôle bénéfique sur la variation du coefficient de frottement(COF). La cause n'a pas été établie.

- les analyses MEB/EDS des pistes d'usure sur les couples en contact montent :
    - Une usure oxydative suivi d'une mixture d'usure abrasive et adhésive pour les couples : Multicouche/alumine
    - Une usure oxydative suivie d'une usure par adhésion-abrasion dans le cas Multicouche/carbure de Tungstène.
- La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été utilisée pour mesurer la résistance de polarisation des échantillons. Le comportement optimal a été observé dans le cas du dépôt (Cr/CrN/CrAlN)-PVD3
- La densité des défauts de croissance, aurait une influence directe sur le comportement à la corrosion. Ce paramètre serait plus important que l'épaisseur des couches, la microstructure et les propriétés mécaniques.
- Le dépôt (Cr/CrN/CrAlN)-PVD3, présente également une meilleure résistance à l'usure.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] G. Vecchia, N. Lecis, Impact test and tribological behaviour of duplex-treated low-alloy steel Surf Coat Technol. 205 (2010) 614–619.

[2] W. Kalss, A. Reiter, V. Derflinger, C. Gey, J. Endrino Modern coatings in high performance cutting applications. Int J Refract Metals Hard Mater 24 (2006) 399–404.

[3] J. Deng, J. Liu, J.Zhao, W.Song, M. Niu. Friction and wear behaviors of the PVD ZrN coated carbide in sliding wear tests and in machining processes, Wear 264 (2008) 298–307.

[4] C. Nouveau, E. Jorand, C. Decès-Petit, C. Labidi, M. Djouadi. . Influence of carbide substrates on tribological properties of chromium nitride coatings: application to wood machining. Wear 258 (2005) 157–165.

[5] M. Faga, L. Settineri. Innovative anti-wear coatings on cutting tools for wood machining Surf Coat Technol 201 (2006) 3002–3007.

[6] CH. Hsu, Y. Chen. A study on the abrasive and erosive wear behavior of arc deposited Cr–N–O coatings on tool steel. Thin Solid Films 517 (2009) 1655–1661.

[7] E. Choi, M. Kang, D. Kwon, D. Shin, KH. Kim. Comparative studies on microstructure and mechanical properties of CrN, Cr–C–N and Cr–Mo–N coatings J Mater Process Technol 187–188 (2007) 566–570.

[8] T. Polcar, T. Vitu, L. Cvrcek, J. Vyskocil, A. Cavaleiro, Effects of carbon content on the high temperature friction and wear of chromium carbonitride coatings.Tribo Inter 43 (2010) 1228–1233

[9] Y. -S. Yang, W. Huang, W.Y. Huang, Mechanical and hydrophobic properties of chromium carbide films via a multi-objective optimization approach. Thin Solid Films 519 (2011) 4899–4905

[10] M. Andersson, J. Högström, S. Urbonaite, A. Furlan, L. Nyholm, Deposition and characterization of magnetron sputtered amorphous Cr–C films. Vacuum 86 (2012) 1408-1416

[11] C.Nouveau, C. Labidi, J.-P. Ferreira Martin, R. Collet, A. Djouadi, Application of CrAlN coatings on carbide substrates in routing of MDF Wear 263 (2007) 1291–1299.

[12] J. Creus, H. Idrissi, H. Mazille, F. Sanchette, P. Jacquot, Improvement of the corrosion resistance of CrN coated steel by an interlayer. Surf Coat Technol, 107 (1998)183

[13] Z.G. Zhang, O. Papaud, N. Allain, D. Mercs, M. Baraket, C. Dong, C. Coddet, Microstructures and tribological properties of CrN/ZrN nanoscale multilayer coatings. Applied Surface Science 255 (2009) 4020-4026.

[14] Youn J. Kim, Byun Tae J, Jeon G. Han, Bilayer period dependence of CrN/CrAlN nanoscale multilayer thin films Superlattices and Microstructures 45 (2009) 73-79

[15] L.A. Dobrzanski, K. Lukaszkowiez, A. Zarychta, L. Cunha, Corrosion resistance of multilayer coatings deposited by PVD techniques onto the brass substrate. J. Mater. Processing Technol. 164-165 (2005) 816-821.

[16] V. Grips, V. Selvi, H. Barshilia, K. Rajam, Effect of electroless nickel interlayer on the electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive dc magnetron sputtering , Electrochim. Acta 51 (2006) 3461.

[17] Z.G. Zhang, O. Rapaud, N. Bonasso, D. Mercs,C. Dong, C. Coddet. Microstructures and corrosion behaviors of Zr modified CrN coatings deposited by DC magnetron sputtering. Vacuum 82 (2008) 1332–1336.

[18] J.X. Deng, F.F. Wu, Y.S. Lian, Y.S. Xing, S.P. Li, Erosion wear of CrN, TiN, CrAlN, and TiAlN PVD nitride coatings. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 35 (2012) 10-116.

[19] T. Polcar, A. Cavaleiro, High-temperature tribological properties of CrAlN, CrAlSiN and AlCrSiN coatings. Surf. Coat. Technol. 206 (2011) 1244-1251.

[20] Q.Yuexiu iu , S. Zhang, B. Li, Y. Wang, J. Lee, F. Li. Improvement of tribological performance of CrN coating via multilayering with VN. Surf Coat Technol 231 (2013) 357–363.

[21] P. Wiecinski , J. Smolik , H. Garbacz , K.J. Kurzydlowski. Microstructure and mechanical properties of nanostructure multilayer CrN/Cr coatings on titanium alloyThin Solid Films 519 (2011) 4069–4073.

[22] G.A. Fontalvo, R. Daniel, C. Mitterer. Interlayer thickness influence on the tribological response of bi-layer coatings Tribology International 43 (2010) 108–112.

[23] H. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras. Traité des matériaux : Analyse et technologie des surfaces couches minces et tribologie, ISBN 2-88074-454-7 ; (2003), Les Presses polytechniques & Universitaire Romande ; 1ère édition.

[24] R. Lévêque, Traitements et revêtements de surface des métaux, Dunod, Paris, 2007.

[25] F. Bowden, D. Tabor, Friction, Lubrication and wear: Survey of Work During The last decade. Brit. J. Appl. Phy. 17 (1966)1521-1544.

[26] M.Godet, The third body approach: a mechanical view of wear, Wear 100 (1984) 437-452.

[27] ASTM ; Standard Terminology Relating to Wear and Erosion," ASTM G 40, Annual Book of ASTM Standards(1994),

[28] F. Findik « Latest progress on tribological properties of industrial materials » Materials and Design 57 (2014) 218–244

[29] Archard, J. F. Contact and Rubbing of Flat Surface. Journal of Applied Physics, 24 (1953) 981–988.

[30] W. Kern, D. Puo-Tinen. Cleaning solution based on hydrogen for use in silicon semiconductor technology R.C.A. Review 31(2) (1970) 187-206.

[31] L. Beaunier, I. Epelboin, J.C. Lestrade et H. Takenouti. Etude électrochimique, et par microscopie electronique à balayage, du fer recouvert de peinture. Surface Technology. **4** (1976) 237–254.

[32] S. Bull, D. Rickerby, Compositional, microstructural and morphological effects on the mechanical and tribological properties of chromium nitrogen films; Surf Coat Techno. **43**(1990) 732-744.

[33] H. Chen, F. Lu. Oxidation behavior of chromium nitride films; Thin Solid Films 515 (2006) 2179-2184.

[34] B. W. Karr, I. Petro, P. Desjardins, David G. Cahill, J.E. Greene. In situ scanning tunneling microscopy studies of the evolution of surface morphology and microstructure in epitaxial TiN (OO1) grown by ultra-high-vacuum reactive magnetron sputtering; Surf Coat Technol 94 (1997) 403-408.

[35] P. Hones; Structural and electronic properties of transition metal nitrides with emphasis on chromium nitride based thin films. Thèse EPFL, n° 2116 (2000)

[36] M. Zhang, K. Kim, X. Feifei, X. Yang. Structure and oxidation behavior of compositionally gradient CrNx coatings prepared using arc ion plating. Surf Coat Technol 228 (2013) 529–533.

[37] A. Rizzo, M.A. Signore, M. Penza, M.A. Tagliente, F.D. Riccardis, E. Sera, RF sputtering deposition of alternate TiN/ZrN multilayer hard coatings. Thin Solid Films 515 (2006) 500-504

[38] Y. Purandare, M. Stack, P. Hovesepian, A study of the erosion–corrosion of PVD CrN/NbN superlattice coatings in aqueous slurries. Wear 259 (2005) 256-262.

[39] N. Fukumoto, H. Ezura, K. Yamamoto, A. Hotta, Effects of bilayer thickness and post deposition annealing on the mechanical and structural properties of (Ti,Cr,Al)N/(Al,Si)N multilayer coatings. Surf Coat Technol.203 (2009) 1343-1348

[40] Y. Kim, B. Tae, J. Han, Bilayer period dependence of CrN/CrAlN nanoscale multilayer thin films Superlattices and Microstructures 45 (2009) 73-79 .

[41] S. Harris, A. Vlasveld, E. Doyle, P. Dolder, Dry machining commercial viability through filtered arc vapour deposited coatings. Surf. Coat. Technol. 133-134 (2000) 383-388

[42] Lugscheidere E, Bobzin K, Lackner K, Investigations of mechanical and tribological properties of CrAlN+C thin coatings deposited on cutting tools. Surf. Coat. Technol. 174-175 (2003) 681-686

[43] D.J. Li, F. Liu, M.X. Wang, J.J. Zhang, Q.X. Liu, Structural and mechanical properties of multilayered gradient CrN/ZrN coatings. Thin Solid Films 506–507 (2006) 200-206.

[44] S.M. Kim, B.S. Kim, G.S. Kim, S.Y. Lee, B.Y. Lee, Evaluation of the high temperature characteristics of the CrZrN coatings, Surf Coat Technol 202 (2008) 5521-552.

[45] Chung-Kwei Lin, Cheng-Hsun Hsu, Shu-Chi Kung. Kung Effect of electroless nickel interlayer on wear behavior of CrN/ZrN multilayer films on Cu-alloyed ductile iron. Applied Surface Science 284 (2013) 59– 65.

[46] J. Walker, I. Ross, C Reinhard, W. Rainforth, P.Eh Hovsepian. High temperature tribological performance of CrAlYN/CrN nanoscale multilayer coatings deposited on γ-TiAl Wear 267 (2009) 965-975.

[47] P. Hovsepian.Eh, A. Ehiasarian., R. Braun , J.Walker, H. Du, Novel CrAlYN/CrN nanoscale multilayer PVD coatings produced by the combined High Power Impulse Magnetron Sputtering/Unbalanced Magnetron Sputtering technique for environmental protection of γ-TiAl alloys Surf. Coat. Technlo. 204 (2010) 2702-2708

[48] T. Burakowski, T. Wierzcho, Engineering of metal surface, WNT, Warsaw, (1995) (in Polish)

[49] C. Tavares, L. Rebouta, E. Alves, A. Cavaleiro, P. Goudeau, J. Rivière. A structural and mechanical analysis on PVD-grown (Ti,Al)N/Mo multilayers. Thin Solid Films 377-378 (2000) 425- 429.

[50] E. Martinez, J. Romero, A. Lousa, J. Esteve. Wear behavior of nanometric CrN/Cr multilayers. Surf Coat Technol 163-164 (2003) 571-577.

[51] L. Major, J. Morgiel, J. Lackner, W. Waldhauser, R. Ebner, Crystallographic aspects related to advanced tribological multilayers of Cr/CrN and Ti/TiN types produced by pulsed laser deposition (PLD) Surf Coat Technol 200 (2006) 6190-6195.

[52] A. Lousa , J. Romero, E. Mart´ınez, J. Esteve, F. Montala, L. Carreras. Multilayered chromium/chromium nitride coatings for use in pressure die-casting Surf Coat Technol 146-147 (2001) 268-273.

[53] G-H. Song, X-P. Yang, G-L. Xiong, Z. Lou, L-J. Chen. The corrosive behavior of Cr/CrN multilayer coatings with different modulation periods.Vacuum 89 (2013) 136-141.

[54] D. Mc INTYRE, J. GREENE, G. HAKANSSON, J. SUNDGREN, W. MUNZ. Oxidation of metastable single phase polycrystalline Ti0.5Al0.5N films: Kinetics and mechanism J of Applied Physics, 67 (1990) 1542-1553.

[55] D.M. Matox, Hand book of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, 2nd edn Noyes Pub., West wood, 2010. 358.

[56] D.M. Matox, Surface effects on the growth, adhesion and properties of reactively deposited hard coatings. Surf Coat Technol. 81 (1996) 8.

[57] R.A. Powell, S.M. Rossnagel, PVD for microelectronics, Academic Press, 1998. 396.

[58] D. Smith, Thin film deposition principles & practice, Mc GrawHill, Boston, 55 (1995) 533.

[59] G.S. Selwyn, C.A. Weiss, F. Sequeda, C. Huang, Particles contamination formation in magnetron sputtering processes, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (4) (1997) 2023.

[60] C. Mitterer, O. Heuzè, V.H. Derflinger, Substrate and coating damage by arcing during sputtering. Surf Coat Technol. 89 (1997) 233-238.

[61] A. Anders, Physics of arcing, and implications to sputter deposition. Thin Solid Films 502 (2006) 22-28.

[62] P. Panjan P. Gselman , D. Kek-Merl , M. Čekada , M. Panjan, G. Dražić . Growth defect density in PVD hard coatings prepared by different deposition techniques. Surf Coat Technol 237 (2013) 349–356

[63] R.J. Tench, R. Chow, M.R. Kozlowski, characterization of defect geometries in multilayer optical coatings. J. Vac. Sci. Technol. A 12 (5) (1994) 2808.

[64] K.H. Guenther, Modular defects in dielectric multilayer and thick single layers. Appl. Opt. 20 (6) (1981) 1034.

[65] B.A. Movchan, A.V. Demchishin, Study of the structure and properties of thin vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide. Fiz. Met. Metalloved. 28 (4) (1969) 653.

[66] C. Stolz, S. Haferman, T.V. Pistor, Light intensification modeling of coating inclusions irradiated at 351 and 1053 nm. Appl. Opt. 47 (13) (2008) 162.

[67] X. Liu, D. Li, Y. Zhao, X. Li, J. Shao, Characteristics of nodular defect in HfO2/SiO2 multilayer optical coatings. Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 3783-3788.

[68] M. Brett, R. Tait, S. Dew, S. Kamasz, A. Labun, T. Smy, Nodular Defect Growth in Thin Films. J. Mater. Sci. Mater. Electron.3 (1992) 64.

[69] D. Reicher, P. Black, K. Jungling, Defect Formation in Hafnium Dioxide Thin Films. Appl. Optics 39 (10) (2000) 1589.

[70] H. Singh, D. Puri, S. Prakash, Studies of Plasma Spray Coatings on a Fe-base Superalloy, their Structure and High Temperature Oxidation Behaviour Anti. Corros. Method Mater.52/2 (2005) 84–95.

[71] L. Cunha, M. Andritschky , L. Rebouta , K. Pischow, Corrosion of CrN and TiAlN coatings in chloride-containing atmospheres. Surf. Coat. Technol, 116–119 (1999) 1152–1160.

[72] A. J. Jehn, M. E. Baumgartner. Corrosion studies with hard coating-substrate systemsSurf. Coat. Technol. 54-55 (1992) 108-114.

[73] Z. Liu, D. Yanet al. The effect of modified epoxy sealing on the electrochemical corrosion behaviour of reactive plasma-sprayed TiN coatings. Corrosion Science 75 (2013) 220–227.

[74] M. Daroonparvar, A. Muhamad, M. Yajid. Microstructural characterization and corrosion resistance evaluation of nanostructured Al and Al/AlCr coated Mg–Zn–Ce–La alloy Journal of Alloys and Compounds 615 (2014) 657–671.

[75] X. Zhang, Y. Li, K. Zhang, C. Wang, H. Li, M. Ma, Corrosion and electrochemical behavior of Mg–Y alloys in 3.5% NaCl solution Trans. Nonferrous Met. Soc. China 23 (2013) 1226–1236.

[76] Z. Xin, Z. Kui, L. Gang, D. Xia, L. Wei, Z.B. Wang, Comparative study on corrosion behavior of as-cast and extruded Mg5Y7Gd1Nd0.5Zr alloy in 5% NaCl aqueous solution, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 22 (2012) 1018–1027.

[77] M. Daroonparvar, M. Yajid, H. Bakhsheshi-Rad, N. Yusof, S. Izman, E. Hamzah, Corrosion resistance investigation of nanostructured Si- and Si/TiO2-coated Mg alloy in 3.5% NaCl solution Vacuum 108 (2014) 61–65

[78] M. Flores, O. Blanco, S. Muhl, C. Pina, J. Heiras, Corrosion of a Zn–Al–Cu alloy coated with TiN/Ti films Surf. Coat. Technol. 108–109 (1998) 449–453.

[79] H. Altun, S. Sen, The effect of PVD coatings on the corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy, Mater. Des. 27 (2006) 1174–1179.

[80] H. Altun, S. Sen, The effect of DC magnetron sputtering AlN coatings on the corrosion behavior of magnesium alloys, Surf. Coat. Technol. 197 (2005) 193– 200.

[81] M. Li, Y. Cheng. Surface characteristics and corrosion behavior of WE43 magnesium alloy coated by SiC film, Appl. Surf. Sci. 258 (2012) 3074–3081.

[82] Y.C. Park, S.H. Lee, S.K. Kim, S. Lim, D.H. Jung, K.B. Park, Corrosion properties and cell performance of CrN/Cr-coated stainless steel 316L as a metal bipolar plate for a direct methanol fuel cell. Electrochim. Acta 56 (2011) 7602.

[83] J. Alegría -Ortega, L. Ocampo-Carmona, F. Suárez-Bustamante, J. Olaya-Flórez . Erosion corrosion wear of Cr/CrN multi-layer coating deposited on AISI-304 stainless steel using the unbalanced magnetron (UBM) sputtering system. Wear 290–291 (2012) 149–153.

[84] C.W. Cho, Y.Z. Lee, Wear-life evaluation of CrN-coated steels using acoustic emission signals, Surf. Coat Technol. 127 (2000) 59.

[85] M. Vite, M. Moreno-Rios, E. Hernandez, J. Laguna-Camacho, A study of the abrasive resistance of sputtered CrN coatings deposited on AISI 316 and AISI H13 steel substrates using steel particles Wear 271 (2011) 1273.

[86] K. Eom, E. Cho, S. Nam, T. Lim, J. Jang, H. Kim, Degradation behavior of a polymer electrolyte membrane fuel cell employing metallic bipolar plates under reverse current condition. Electrochim. Acta 78 (2012) 324.

[87] I. Miloˇsev, H.H. Strehblow, B. Navinˇsek, XPS in the study of high-temperature oxidation of CrN and TiN hard coatings Surf. Coat. Technol. 74–75 (1995) 897.

[88] A. Ruden, E. Restrepo-Parra, A.U. Paladines, F. Sequeda, Corrosion resistance of CrN thin films produced by dc magnetron sputtering Appl. Surf. Sci. 270 (2013) 150.

[89] M. Nordina, M. Herranen, S. Hogmark, Influence of lamellae thickness on the corrosion behaviour of multilayered PVD TiN/CrN coatings, Thin Solid Films 348 (1999) 202.

[90] S. Lee, N. Kakati, J. Maiti, S. Jee, D. Kalita, Y. Yoon, Corrosion and electrical properties of CrN- and TiN-coated 316L stainless steel used as bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells Thin Solid Films 529 (2013) 374.

[91] M.A.M. Ibrahim, S.F. Korablov, M. Yoshimura, Corrosion of stainless steel coated with TiN, (TiAl)N and CrN in aqueous environments, Corros. Sci. 44 (2002) 815.

[92] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling Corros. Sci. 45 (2003) 1243.

[93] I. Paulauskas, M. Brady, H. Meyer III, R. Buchanan, L. Walker, Corrosion behavior of CrN, Cr2N and phase surfaces on nitrided Ni–50Cr for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates. Corros. Sci. 48 (2006) 3157.

[94] J. Barranco, F. Barreras, A. Lozano, M. Maza, Influence of CrN-coating thickness on the corrosion resistance behaviour of aluminium-based bipolar plates, J. Power Sources 196 (2011) 4283.

[95] Y.L. Chipatecua, J.J. Olaya, D.F. Arias, Corrosion behaviour of CrN/Cr multilayers on stainless steel deposited by unbalanced magnetron sputtering Vacuum 86 (2012) 1393.

[96] K. Purushotham,L. Ward, N. Brack, P. Pigram, P. Evans, H. Noorman, J Vac Sci Technol A Vac Surf Films 25 (2007) 110–116.

[97] H. Wang, M. Stack, S. Lyon, P. Hovespian, W. Munz, The corrosion behaviour of macroparticle defects in arc bond-sputtered CrN/NbN superlattice coatings. Surf. Coat. Technol. 126 (2000) 279-287.

[98] C. Abreu, M. Cristobal, P. Merino, X. Novoa, G. Pena, M. Perez, Electrochemical behavior of an AISI 304L stainless steel implanted with nitrogen. Electrochim. Acta 53 (2008) 6000.

[99] Y. Fu, M. Hou, G. Lin, J. Hou, Z. Shao, B. Yi, Coated 316L stainless steel with CrxN film as bipolar plate for PEMFC prepared by pulsed bias arc ion plating J. Power Sources 176 (2008) 282.

[100] R.A. Antunes, M.C.L. Oliveira, G. Ett, V. Ett, Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review, Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 3632

[101]Y. Li, F. Wu, Microstructure and corrosion characteristics of CrN/NiP sputtering thin films Thin Solid Films 518 (2010) 7527.

[102] P. Yi, L. Peng, T. Zhou, H. Wu, X. Lai, Cr-N-C multilayer film on 316L stainless steel as bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells using closed field unbalanced magnetron sputter ion plating. Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 1535.

[103]L. Shan, Y. Wang, J. Li, J. Chen. Effect of N2 flow rate on microstructure and mechanical properties of PVD CrNx coatings for tribological application in sea water. Surf Coat Technol 242 (2014) 74–82

[104] D. Shu-wang, Z. Ming, L. Ting-zhi, L. Zhong-jun, W. Peng, L. Mei-shuan. Corrosion behaviors of Cr-Al-N coatings deposited by reactive magnetron sputtering. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 17 (2007) 841-846.

[105] B. Warcholiński, A. Gilewicz, Z. Kukliński, P.Myśliński. Arc-evaporated CrN, CrN and CrCN coatings. Vacuum 83 (2009) 715–718.

[106] A.Gilewicz , B.Warcholinski. Tribological properties of CrCN/CrN multilayer coatings Tribology International 80 (2014)34–40.

[107] B.Tlili, Thèse de Doctorat n°432-2010, Arts et Métiers ParisTech de Cluny Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés.

[108] P. Panjan, M. Cekada, M. Panjan, D. Kek-Merl, F. Zupani, L. Curkovi, et al. Surface density of growth defects in different PVD hard coatings prepared by sputteringVacuum 86 (2012) 794-798.

[109] D. Merl, P. Panjan, J. Kovac; Corrosion and surface study of sputtered Al–W coatings with a range of tungsten contents. Corr. Sci. 69 (2013) 359–368.

[110] Y. Choi, Y. Yoo, J. Kim, S. Kim, A comparison of the corrosion resistance of Cu–Ni–stainless steel multilayers used for EMI shielding. Surf Coat Technol 201 (2006) 3775.

[111] A. Igual Mun˜oz, J. Garcı´a Anto´n, J. Guin˜o´ n, V. Pe´rez Herranz, Inhibition effect of chromate on the passivation and pitting corrosion of a duplex stainless steel in LiBr solutions using electrochemical techniques Corr Sci. 49 (2007) 3200.

[112] A. Bastos, M. Ferreira, A. Sim˜oes, Comparative electrochemical studies of zinc chromate and zinc phosphate as corrosion inhibitors for zinc. Prog. Org. Coat. 52 (2005) 339.

[113] C. Liu, Q. Bi, A. Matthews. EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in0.5 N NaCl aqueous solution. Corr sci 43 (2001) 1953-1961.

[114] C. Liu, A. Leyland, S. Lyon, A. Matthews. Electrochemical impedance spectroscopy of PVD-TiN coatings on mild steel and AISI316 substrates. Surf Coat Technol 76-77 (1995) 615-622.

[115] M. Jamesh, G. Wu, Y. Zhao, P. Chu. Effects of silicon plasma ion implantation on electrochemical corrosion behavior of biodegradable Mg–Y–RE Alloy. Corr Sci 69 (2013) 158–163.

[116] B. Díaz, J. S´wiatowska, V. Maurice. Tantalum oxide nanocoatings preared by atomic layer and filtered cathodic arc deposition for corrosion protection of steel: Comparative surface and electrochemical analysis. Electrochimica Acta 90 (2013) 232– 245.

[117] D. Lewis, S. Creasey , C. stefeld , A. Ehiasarian , P. Hovsepian. The role of the growth defects on the corrosion resistance of CrN/NbN superlattice coatings deposited at low temperatures. Thin Solid Films 503 (2006) 143 – 148.

[118] B. Saleh, K. Inoue. Effects of intermediate surface treatments on corrosion resistance of cathodic arc PVD hard coatings. Surf Coat Technol 237 (2013) 421–428.

[119] C. Chantharangsi, S. Denchitcharoen, S. Chaiyakun, P. Limsuwan. Structure and Surface Morphology of Cr-Zr-N Thin Films Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering. Procedia Engineering 32 (2012) 868 – 874.

[120] F.Zhou et al. Friction and wear properties of CrN coatings sliding against Si3N4 balls in wear and air. wear 265 (2008) 1029-1037.

[121] T. Polcar, N. Parreira, R. Novak. Friction and wear behavior of CrN coatings at temperatures up to 500°C. Surf Coat Technol 201 (2007) 5228-5235.

[122] A. Tricoteaux, P. Jouan, J. Guerin, J. Martinez, A. Djouadi. Fretting wear properties of CrN and Cr2N coatings. Surf Coat Technol 174-175 (2003) 440-443.

[123] L. Wang, X.Nie. Effect of annealing temperature on tribological properties and material transfer phenomena of CrN and CrAlN coatings. JMater Eng Perform 23 (2014) 560–71.

[124] A.Cristo, A. Conde, J. Housden, T. Tate. Electrochemical stripping of hard ceramic chromium nitride coatings. Thin Solid Films 484 (2005) 238 – 244.

[125] I. Milosev, H. Strehblow, B. Navinsek, Comparison of TiN, ZrN and CrN hard nitride coatings: Electrochemical and thermal oxidation Thin Solid Films 303 (1997) 246-254.

[126] H. Feng, C. Hsu, L. Jung-Kai, S. Yih-Hsun. Effects of PVD sputtered coatings on the corrosion resistance of AISI 304 stainless steel. Materials Science and Engineering 347 (2003) 123–129.

[127] S. Ahn, J. Lee, J. Kim, J. Han. Localized corrosion mechanisms of the multilayered coatings related to growth defects. Surf Coat Technol 177 –178 (2004) 638–644.

[128] D. Marulanda, J. Olaya, U. Piratoba, A. Mariño, E. Camps. The effect of bilayer period and degree of unbalancing on magnetron sputtered Cr/CrN nano-multilayer wear and corrosion. Thin Solid Films 519 (2011) 1886–1893.

[129] J. Lee, S. Ahn, J. Kim. Effect of Al additions in WC-(Cr1-x Alx)N coatings on the corrosion resistance of coated AISI D2 steel in 3.5 wt.% NaCl solution. Surf Coat Technol 190 (2005) 417– 427.

[130] L. Yanhong, L. Ji, X. Liu, L. Hongxuan, H. Zhou, J. Chen. Influence of substrate bias voltage on structure and properties of the CrAlN films deposited by unbalanced magnetron sputtering. Applied Surface Science 258 (2012) 3864–3870.

[131] M. Uchida et al. Friction and wear properties of CrAlN and CrVN films deposited by cathodic arc ion plating method. Surf Coat Technol. 177–178 (2004) 627-637.

[132] J. Lin, B. Mishra, J. Moore, W. Sproul. Microstructure, mechanical and tribological properties of Cr1−xAlxN films deposited by pulsed-closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS). Surf Coat Technol 201 (2006) 4329–4334.

[133] S. Mahdavian, Y. Mai, B. Cottrell. Metallic transfer and debris analysis of sliding surfaces. Wear, 82 (1982) 221–232.

[134] C. Li, J. Xia, H. Dong. Sliding wear of TiAl intermetallics against steel and ceramics ofAl2O3, Si3N4 and WC/Co. Wear 261 (2006) 693–701.

[135] Y. Cheng, T. Browne, B. Heckerman. Mechanical and tribological properties of CrN coatings deposited by large area filtered cathodic arc. Wear 271 (2011) 775–782.

[136] C. Lorenzo-Martin, O. Ajayi, A. Erdemir, G. Fenske, R.Wie. Effect of microstructure and thickness on the friction and wear behavior of CrN coatings. Wear 302 (2013) 963–971.

[137] A. Fontalvo, R. Daniel, C. Mitterer. Interlayer thickness influence on the tribological response of bi-layer coatings Tribo Inter 43(2010) 108–112.

[138] P. Wiecinski, J. Smolik, H. Garbacz, K. Kurzyd. Microstructure and mechanical properties of nanostructure multilayer CrN/Cr coatings on titanium alloy. Thin Solid Films 519 (2011) 4069–4073.