



### Science Arts & Métiers (SAM)

is an open access repository that collects the work of Arts et Métiers Institute of Technology researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <https://sam.ensam.eu>  
Handle ID: <http://hdl.handle.net/10985/7490>

#### To cite this version :

Chafik LABIDI, Corinne NOUVEAU, Luc IMHOFF, Nicolas MARTIN, Joseph GAVOILLE, David PILLOUD, Christophe ROUSSELOT, Anne MOREL - Etude de systèmes ternaires à base de Cr et N pour applications mécaniques sur outils de coupe destinés à la transformation du bois - In: Matériaux 2006, France, 2006-11-13 - Matériaux 2006 - 2006

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository

Administrator : [archiveouverte@ensam.eu](mailto:archiveouverte@ensam.eu)



## Etude de systèmes ternaires à base de Cr et N pour applications mécaniques sur outils de coupe destinés à la transformation du bois.

C. Labidi<sup>a\*</sup>, C. Nouveau<sup>a</sup>, L. Imhoff<sup>b</sup>, N. Martin<sup>c</sup>, J. Gavoille<sup>c</sup>,  
D. Pilloud<sup>d</sup>, C. Rousselot<sup>d</sup>, A. Morel<sup>e</sup>

<sup>a</sup>LaBoMaP, ENSAM, Rue Porte de Paris, F-71250, Cluny, [labidi@cluny.ensam.fr](mailto:labidi@cluny.ensam.fr), [nouveau@cluny.ensam.fr](mailto:nouveau@cluny.ensam.fr)

<sup>b</sup>LRRS, UMR 5613 CNRS – UFR Sciences et Techniques, 9 avenue Alain Savary, BP 47870, F-21078 DIJON cedex, [luc.imhoff@u-bourgogne.fr](mailto:luc.imhoff@u-bourgogne.fr)

<sup>c</sup>LMS, ENSMM, 26 Chemin de l'épitaphe, F-25030, Besançon cedex, [nicolas.martin@ens2m.fr](mailto:nicolas.martin@ens2m.fr),  
[Joseph.Gavoille@ens2m.fr](mailto:Joseph.Gavoille@ens2m.fr)

<sup>d</sup>FEMTO-ST, UMR CNRS 6174- Université de Franche-Comté, Besançon, [david.pilloud@pu-pm.univ-fcomte.fr](mailto:david.pilloud@pu-pm.univ-fcomte.fr), [Christophe.Rousselot@pu-pm.univ-fcomte.fr](mailto:Christophe.Rousselot@pu-pm.univ-fcomte.fr)

<sup>e</sup>LPMI, ENSAM, 2 bd du Ronceray, BP 93525, F-49035, Angers cedex, [Anne.Morel@angers.ensam.fr](mailto:Anne.Morel@angers.ensam.fr)

---

### RESUME:

*Le présent travail se propose d'étudier les propriétés physico-chimiques et mécaniques de revêtements PVD nanocristallins ou nanocomposites (CrAlN, CrSiN) obtenus sur différents substrats et destinés à la première et seconde transformation du bois une fois leur optimisation effectuée. Pour cela, les couches de CrAlN obtenues par magnétron RF ont subi des observations au MEB afin de déterminer la morphologie des couches alors que de la microanalyse EDS a défini leur composition. La structure des couches a été déterminée par diffraction de rayons X. Nous avons alors mesuré l'épaisseur des couches par profilométrie et par interférométrie puis on en a déduit les contraintes internes de celles-ci. L'adhérence et la dureté des couches ont été obtenues par scratch-tests et nanoindentation. Enfin, des analyses plus fines telles que de l'XPS et du SIMS ont été réalisées afin de déterminer les phases en présence dans ces couches. La co-pulvérisation réactive des cibles de Cr et Si en position confocale, est un procédé séduisant pour l'élaboration de films de CrSiN avec une structure nanocomposite du type nc-CrN/a-SiNx. Les analyses EDS et les caractérisations par DRX et nanoindentation confirment dans ces films la présence de phase cristallisée de type CrN et la possibilité de faire varier leur teneur en silicium corrélée avec des changements de dureté.*

**MOTS-CLES :** revêtements durs nanocristallins, nanocomposites, magnétron RF, optimisation conditions de dépôts.

---

## 1. INTRODUCTION

*Depuis longtemps, l'amélioration des caractéristiques mécaniques des outils de coupe nécessite des traitements de surface [1]. Cependant, dans l'industrie du bois, les outils sont peu revêtus et les performances sont limitées par celles des outils en acier, utilisés pour transformer les différentes essences de bois lors des opérations spécifiques comme le sciage, le moulurage et le corroyage. Ces procédés sollicitent particulièrement les arêtes de coupe de l'outil par usure abrasive ou chocs. L'évolution actuelle des technologies s'oriente vers des traitements de surface multifonctions où les pièces doivent désormais être dures, tenaces, résister aux chocs et à l'usure abrasive, supporter des milieux agressifs tout en présentant un bel aspect. Cette étude s'inscrit dans le cadre d'un projet transrégional (ROBUS) et expose les premiers résultats obtenus lors du développement de deux systèmes ternaires, CrAlN et CrSiN, en vue de leur application sur des outils de coupe en première et seconde transformation du bois*

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Dépôts de CrAlN

Les dépôts de CrAlN ont été obtenus par pulvérisation magnétron RF (système NORDIKO type 3500-13,56 MHz). Une cible pure frittée de CrAl a été utilisée (50% at). Nous avons étudié l'influence de paramètres de dépôts tels que la proportion d'azote dans le plasma (10, 17.5, 25, 35, 50 et 100%), la pression de travail (2, 4, 8 et 12  $\mu$ bar), la tension d'auto polarisation de la cible (-300, -500, -700 et -900V) et le temps de dépôt (60, 90, 120, 180 et 240 min) sur les propriétés des couches. Différents substrats ont été employés : du silicium 10x10mm (pour la détermination des contraintes par profilométrie et interférométrie, pour l'épaisseur des couches, la morphologie des couches au MEB (Jeol JSM-5900 LV) et leur composition par EDS), SiO<sub>2</sub> 10x10mm (pour la nanoindentation (dureté et module d'Young): système NHT de CSM Instruments avec un indenteur Berkovich, en mode sinus (1Hz de fréquence et 1mN d'amplitude), charge maximale de 10mN, vitesse de charge/décharge de 5mN/min)), des échantillons en acier 90CMV8 fréquemment utilisés pour fabriquer les outils de coupe en usinage bois [2] 20x20 mm pour les tests de pion disque, 10x10 mm pour les analyses en scratch-test (à charge croissante, indenteur Rockwell C avec un angle au sommet de 120° et un rayon de 200 $\mu$ m, charge linéaire et vitesse constante de déplacement de l'échantillon), pour les analyses de la structure des couches par DRX (SIEMENS D500, source K $\alpha$ (Co)). Les échantillons d'acier ont été polis afin d'avoir une rugosité R<sub>a</sub> proche de 0,2  $\mu$ m et un R<sub>t</sub> proche de 1  $\mu$ m afin de se mettre dans des conditions les plus similaires possibles à celles présentées par les outils de coupe utilisés en industrie. Tous les substrats ont été nettoyés à l'éthanol dans un bain à ultrasons. Avant dépôt, la cible de CrAl et les échantillons ont été respectivement nettoyés in situ sous une décharge RF puis DC (-1000V) à l'argon pendant 5 min. Après chaque étape, les substrats sont rincés à l'eau déionisée.

## 2.2. Dépôts de CrSiN

Les dépôts de Cr-Si-N ont été réalisés par pulvérisation magnétron réactive (system Alliance Concept type AC450 avec une vitesse de pompage de 10 L.s<sup>-1</sup>) permettant la copulvérisation simultanée d'une cible de chrome (pureté 99,99%) et d'une autre de silicium (pureté 99,99%). La figure 1a présente la configuration confocale des deux cibles utilisées et la figure 1b donne une représentation de la disposition des différents substrats silicium, verre et nickel utilisés pour les différentes caractérisation.

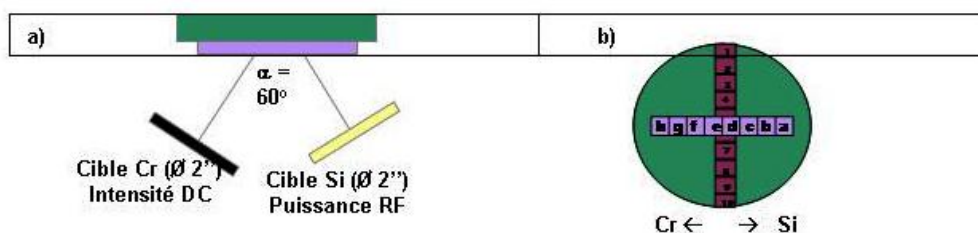


Figure 1. Configuration confocale des 2 cibles Cr et Si a) et disposition des substrats en position horizontale (lettres) et verticale (chiffres) sur le porte-substrats.

Compte tenu des hystérésis observés pour les deux cibles sur la tension et sur la pression partielle en azote, nous nous sommes placés dans les conditions de pulvérisation favorables à l'établissement du régime de pulvérisation de composé :  $I_{dc}(Cr) = 0.15$  A,  $Q(Ar)=1.5$  sccm,  $Q(N_2)=1$ sccm. Nous avons étudié à la fois l'influence de la puissance RF appliquée à la cible de Silicium (10, 20, 30 et 50 W) et l'influence de la position du substrat par rapport aux deux cibles (a à h et 1 à 10) sur les compositions et les propriétés des films CrSiN.

Avant la phase de dépôt, les substrats sont nettoyés chimiquement (acétone et alcool) puis par bombardement ionique ( $Ar^+$ , 0.5Pa, -300V pendant 15 minutes). La composition et les propriétés structurales, électriques et mécaniques, la structure, des films sont déterminées respectivement par EDS, DRX (SIEMENS D500, configuration Bragg-Brentano ( $\theta-2\theta$ ) avec source K $\alpha$ (Co)), NHT (CSM Instruments avec un indenteur Berkovich, en mode sinus (1Hz de fréquence et 1mN d'amplitude), charge maximale de 10mN, vitesse de charge/décharge de 5mN/min et mesures 4 pointes.

## 3. RESULTATS ET DISCUSSION

### 3.1. Caractérisations physico-chimiques de CrAlN

#### 3.1.1. Morphologie

Des observations micrographiques ont été effectuées sur des échantillons de silicium revêtus dans une enceinte sous 4 $\mu$ bar de pression pendant 60 min puis clivés. La figure 2/A représente une couche obtenue à 0 % de N<sub>2</sub> dans la décharge plasma et -500 V de tension de cible. Cette couche est constituée principalement du matériau de la cible (chrome et aluminium). Ce dépôt à caractère métallique est dense.

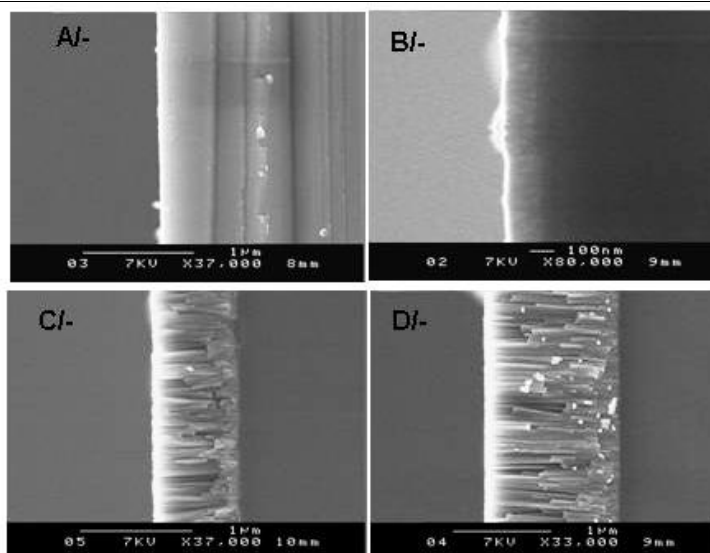


Figure 2. Structure des couches de CrAlN élaborées à : A/- 0%N<sub>2</sub>, 4μbar, -500V, 60min, B/- 25%N<sub>2</sub>, 4μbar, -300V, 60min, C/- 25%N<sub>2</sub>, 4μbar, -500V, 60min, D/- 25%N<sub>2</sub>, 4μbar, -900V, 60min

Dès l'introduction d'azote dans le plasma, la structure change. En effet, la couche élaborée à -300 V de tension de cible et 25 % d'azote dans le plasma montre le début de la formation d'une structure colonnaire (Fig.2/B). L'épaisseur de cette couche est certes faible pour des applications mécaniques (150 nm) mais nous a permis tout de même de statuer sur les puissances à imposer au générateur RF, donc à la tension de cible. A partir de -500 V de tension de cible, la nature colonnaire des couches obtenues se confirme (Fig.2/C) et à -900 V de tension de cible une épaisseur de 1360 nm a pu être atteinte (Fig.2/D).

### 3.1.2. Composition des couches par EDS et SIMS

#### a) Dépôts de CrAlN

Selon les analyses EDS, la composition des couches sature à 38% de N<sub>2</sub>, 25% d'Al, 25% de Cr et 10% d'O<sub>2</sub> pour une proportion d'azote dans le plasma supérieure à 15% comme le montre la figure 3. Les autres paramètres de dépôts n'ont pas eu d'influence sur la composition des couches.

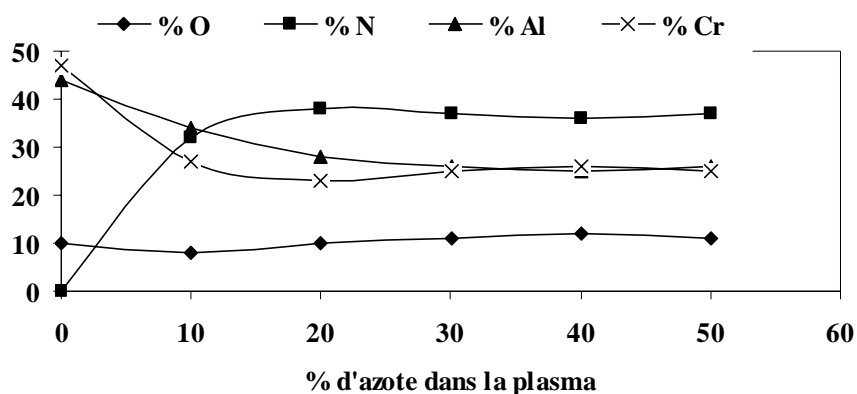


Figure 3. Composition de revêtements CrAlN en fonction du taux d'azote dans le plasma

Bien que les résultats que donnent les analyses EDS sont calculés à partir du signal obtenu sur toute la poire d'interaction (profondeur de l'ordre de 1μm), la question est de savoir si le fort taux d'oxygène que l'on obtient n'est pas dû à une oxydation de surface des films ou bien provient de la couche elle-même. Ainsi nous avons réalisé des profils de concentration par SIMS. Le profil SIMS des éléments C, Al et O<sub>2</sub> est représenté sur la figure 4. Le décapage a été réalisé en partant de la surface de la couche vers le substrat. L'analyse quantitative réalisée par EDS a donné 5 % d'oxygène.

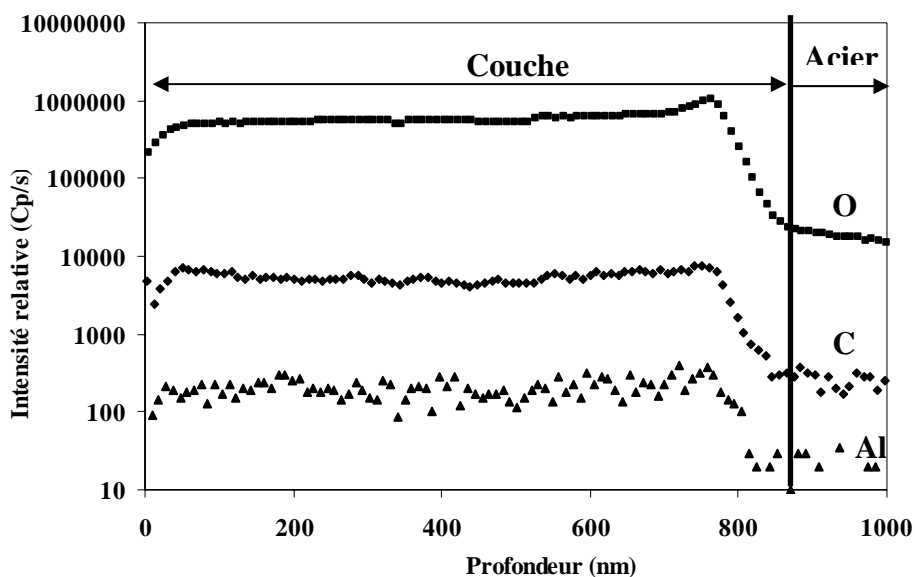


Figure 4. Profil SIMS d'une couche de CrAlN élaborée à 25%N<sub>2</sub>, 4µbar, -700V, 60min

L'homogénéité du signal de l'oxygène sur toute la profondeur de la couche après 600s de décapage nous a permis de conclure que la présence de cet élément n'est pas due à une oxydation de la surface du film mais qu'il est bien présent dans les couches élaborées.

Afin de savoir si nous sommes en présence d'oxyde, d'oxy-nitride ou bien d'oxygène non lié, nous avons réalisé des analyses par DRX ( cf 3.1.3) et XPS ( cf 3.1.4).

### b) Dépôts de CrSiN

La figure 5a présente l'évolution du rapport des compositions Si/(Si+Cr) pour les différentes positions horizontales des substrats.

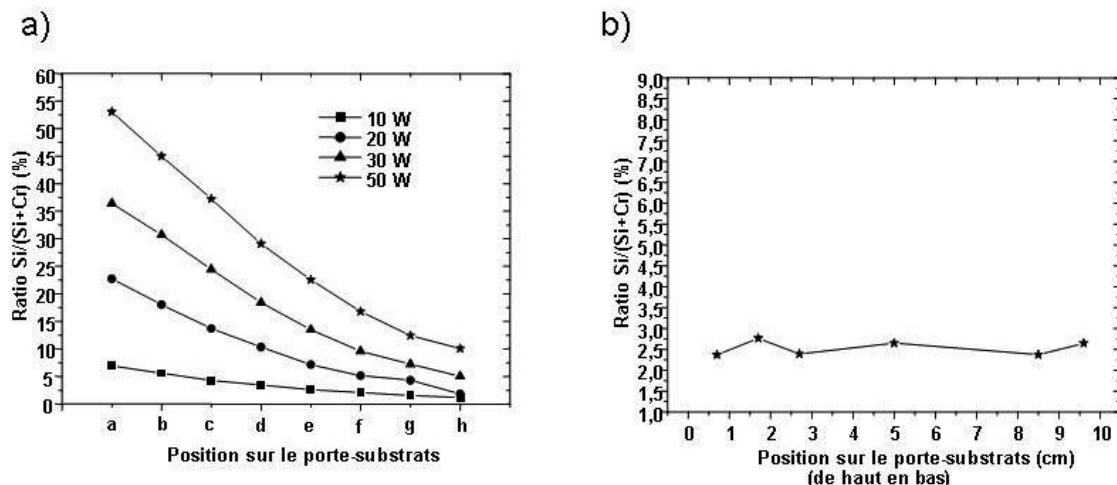


Figure 5. Evolution du rapport Si/(Cr+Si) selon la position horizontale a) ou verticale b) des substrats pour 4 puissances RF appliquées à la cible de silicium.

Selon ces résultats, la teneur en silicium dans les films croît de la position h vers la position a, à mesure que l'on se rapproche de la cible en silicium. Cet accroissement du taux de silicium dans le film est d'autant plus important que la puissance RF appliquée à la cible de Silicium est élevée.

Sur la figure 5b apparaît l'évolution du rapport Si/(Si+Cr) pour les différentes positions des substrats placés verticalement en position horizontale e. L'évolution du taux de silicium dans les films de CrSiN semble donc quasiment indépendante de la position verticale du substrat.

Ces résultats confirment les possibilités de contrôler le taux de silicium dans les films de CrSiN en ajustant uniquement deux paramètres importants comme la puissance RF appliquée à la cible de silicium et la position du substrat à traiter sur la platine porte échantillons. On peut également souligner le vaste domaine de composition en silicium (0 à 55%), facilement accessible par ce procédé de co-pulvérisation réactive en position confocale.

### 3.1.3. Analyses par diffraction X

#### a) Dépôts de CrAlN

Là encore, nous avons voulu examiner l'influence des paramètres de dépôt (pression de travail, teneur du plasma en azote, tension d'auto polarisation de cible et durée de dépôt) sur la structure des revêtements. Les analyses DRX ont été réalisées en configuration Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) avec un tube cobalt.

L'identification des phases présentes dans les films élaborés a été problématique. En effet, l'absence de données relatives au composé CrAlN, mais également l'existence de plusieurs fiches JCPDS pour un même composé susceptible d'être présent dans nos couches, les combinaisons possibles et multiples entre les éléments qui peuvent constituer les couches ainsi que la présence d'oxygène pouvant potentiellement conduire à la formation d'oxydes ou oxynitrides.

Nous avons d'abord étudié l'influence de la proportion d'azote dans le plasma sur la structure des couches : les résultats sont présentés sur la figure 6A.

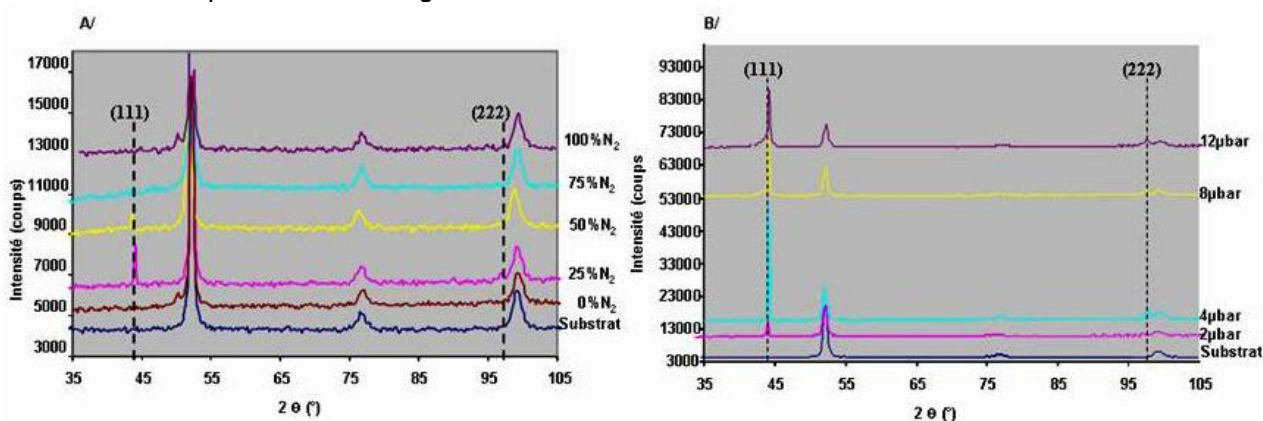


Figure 6. Diffractogrammes de couches de CrAlN en fonction du taux d'azote (A) et de la pression de travail (B)

On observe un pic autour de  $44^\circ$  très peu visible sur la plupart des diffractogrammes sauf pour celui de 25 et 50% de N<sub>2</sub>. Dans le cas de la couche obtenue à 25% de N<sub>2</sub> on a un pic intense et étroit vers  $44^\circ$  et un pic mineur vers  $97^\circ$  non visible pour d'autres taux d'azote, ce qui traduit la présence d'une phase cristallisée. Pour un taux d'azote de 50%, ce pic est moins intense et plus large, ce qui témoigne de la présence moindre de cette phase qui est moins bien cristallisée que pour un taux d'azote de 25%.

Ce constat vient du fait que seul l'argon contenu dans le plasma est propice à la pulvérisation de la cible. L'azote n'intervient que dans la formation des nitrures. Un taux d'azote trop élevé freine la pulvérisation et nuit à la cristallisation des nitrures. Pour obtenir des revêtements bien cristallisés, il convient alors de travailler avec un taux d'azote dans le plasma autour de 25%.

En ce qui concerne l'identification des phases en présence, les fichiers JCPDS révèlent la présence possible de CrN cubique vers  $43,8^\circ$  et/ou AlN cubique vers  $44,171^\circ$  d'orientation (111), le pic apparent vers  $97^\circ$ , pourrait aussi être la contribution de CrN cubique  $96,709^\circ$  et/ou AlN  $97,580^\circ$  d'orientation (222).

Les questions qui se posent alors sont : est-on en présence de CrN, AlN, une combinaison entre ces deux cristaux (CrN dans une matrice d'AlN ? AlN dans une matrice de CrN ?), ou bien sommes-nous en présence d'un composé nouveau tel que CrAlN ou CrAlON ? Des analyses complémentaires sont nécessaires pour répondre à ces questions.

Nous avons ensuite étudié l'influence de la pression de travail (Fig.6B) : seule l'intensité des pics à  $44^\circ$  et  $97^\circ$  varie. Il apparaît clairement que la pression de travail la plus intéressante pour obtenir des couches cristallisées est 4 μbar. Lorsque la pression devient trop importante, beaucoup d'espèces forment le plasma gênant celles qui doivent intervenir dans la croissance du revêtement, diminuant ainsi leur vitesse et énergie ce qui crée un revêtement de moins bonne qualité. En-dessous de 4 μbar, au contraire, il n'y a pas assez d'espèces et l'on diminue la vitesse de pulvérisation et l'énergie des espèces réactives permettant d'obtenir une phase cristallisée dans le revêtement. Soit les tailles de grains sont alors trop faibles donc indétectables en DRX, soit les couches sont amorphes.

Nous avons également vérifié le fait que plus le dépôt est épais, plus l'intensité des pics est grande et les phases en présence bien cristallisées. On constate alors qu'augmenter la durée de dépôt ne nuit pas à sa qualité.

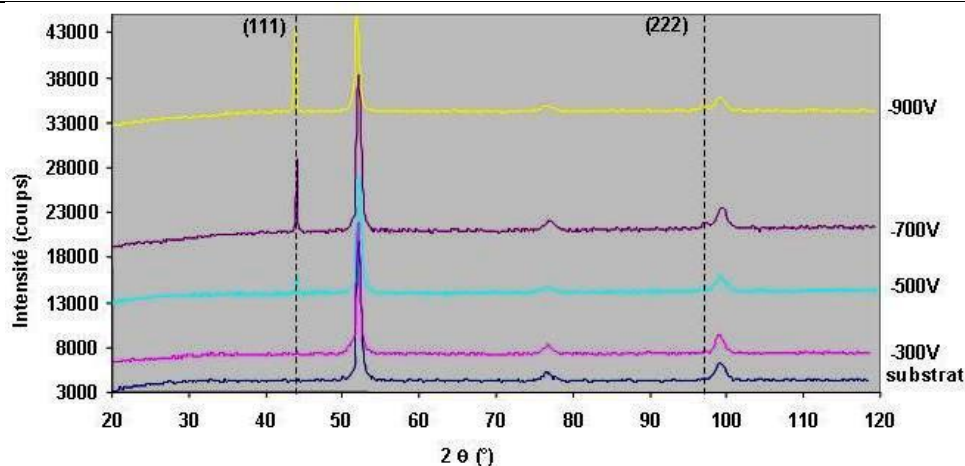


Figure 7. Diffractogrammes de couches de CrAlN en fonction de la tension d'auto polarisation de la cible

Grâce aux diffractogrammes de la figure 7, on se rend compte qu'il vaut mieux travailler à haute tension : en effet, l'intensité des pics à 44 et 97° montre bien que plus la tension augmente, plus les couches sont cristallisées. Mais là encore, pour des raisons pratiques, augmenter la tension au-delà de -900V nuit au bon fonctionnement du processus de dépôt. Par contre, lorsque l'on travaille à basse tension, les couches sont amorphes ou à nouveau, constituées de grains fins.

Nous pensons ainsi que pour obtenir des films de CrAlN avec un bon taux de cristallisation, il faudrait fixer la pression de travail à 4  $\mu$ bar, la pression partielle d'azote proche de 25 %, le temps de dépôt à 90 min et la tension d'auto polarisation de la cible à -900 V.

Ceci étant et pour répondre aux interrogations émanant des analyses réalisées par EDS et SIMS quant à la forme et la nature de l'oxygène présent dans les couches élaborées, les diffractogrammes obtenus ne révèlent pas de présence de composés oxygénés. En effet, quels que soient les paramètres étudiés, seuls les deux pics à 44° et 97°, correspondant aux composés CrN et/ou AlN, sont détectés. Nous pensons donc que l'oxygène est présent dans nos couches mais n'est pas lié.

### b) Dépôts de CrSiN

La figure 8 présente les diffractogrammes des films obtenus pour différentes positions horizontales des substrats en pulvérisant uniquement la cible de chrome. Quelle que soit la position horizontale du substrat en verre, les diffractogrammes montrent des pics de diffraction de faible intensité caractéristiques des films faiblement cristallisés sous forme de très petits grains, favorable pour une structure type nanocomposite. Seuls les pics de diffractions attribués à la phase CrN sont détectés pour toutes les positions horizontales confirmant ainsi à la fois l'indépendance de la position du substrat sur la structure obtenue et la confirmation d'une nitruration suffisante de la cible pour le débit d'azote utilisé ( $Q(N_2) = 1.5$  sccm).

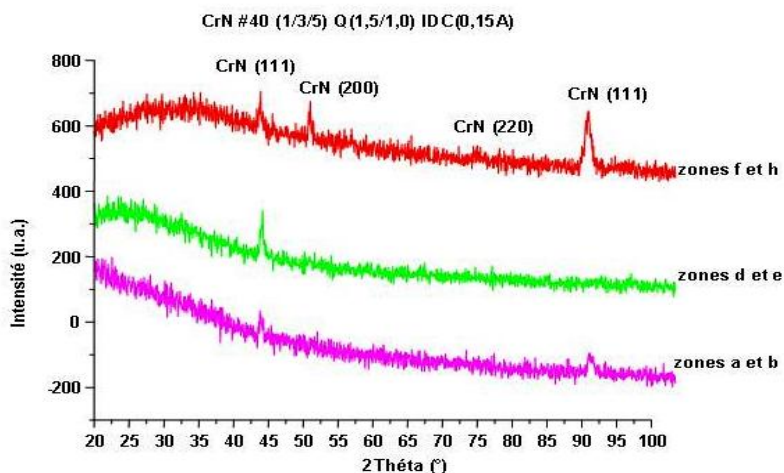


Figure 8. Diffractogrammes des films de CrN élaborés à diverses positions horizontales des substrats et obtenue sans polarisation de la cible en silicium.

Lorsque la cible de silicium est polarisée ( $P = 10\text{ W}$  et  $P = 50\text{ W}$ ) simultanément à la cible de chrome on introduit du silicium dans les films (figure 4) et les mêmes pics de diffraction sont observés sur les diffractogrammes représentés figure 9. Toutefois un léger pic attribué à  $\text{Cr}_2\text{N}(111)$  peut être détecté pour les films élaborés du côté de la cible de Cr (position a et b figure 9a). Une nitruration moindre due à la consommation simultanée d'azote pour nitrurer le silicium peut expliquer l'occurrence de cette phase. Toutefois pour des puissances RF plus fortes (30 et 50 W), on ne retrouve pas ce dernier pic mais juste ceux de CrN (figure 9b). On peut également noter qu'aucun pic de diffraction relatif à des phases de nitrure de silicium n'est détecté pour les différentes positions horizontales.

En résumé, les conditions testées ici semblent favorables à l'élaboration de revêtement nanocomposites du type nc-CrN/a-SiNx.

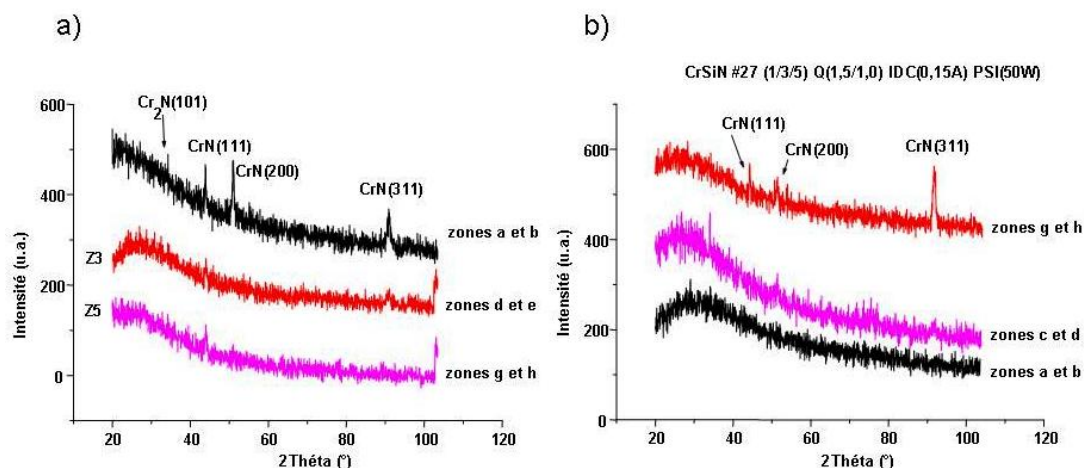


Figure 9. Diffractogrammes des films de Cr-Si-N élaborés à diverses positions horizontales des substrats et obtenue avec une polarisation de la cible en silicium de 10W a) et 50 W b).

### 3.1.4. Analyses par XPS de couches de CrAIN

Afin de connaître la nature des phases que l'on a obtenues mais également la contamination et l'homogénéité de nos couches, nous avons réalisé des analyses par XPS sur des échantillons revêtus dans des conditions de dépôts différentes. Les spectres XPS des échantillons élaborés à 0, 50 et 100% de  $\text{N}_2$  sont montrés sur la figure 10. Les conditions de dépôts étaient les suivantes : une pression de  $4\ \mu\text{bar}$ ,  $-500\text{ V}$  de tension de cible, pendant 60 min. L'analyse de la surface s'est déroulée sans décapage.

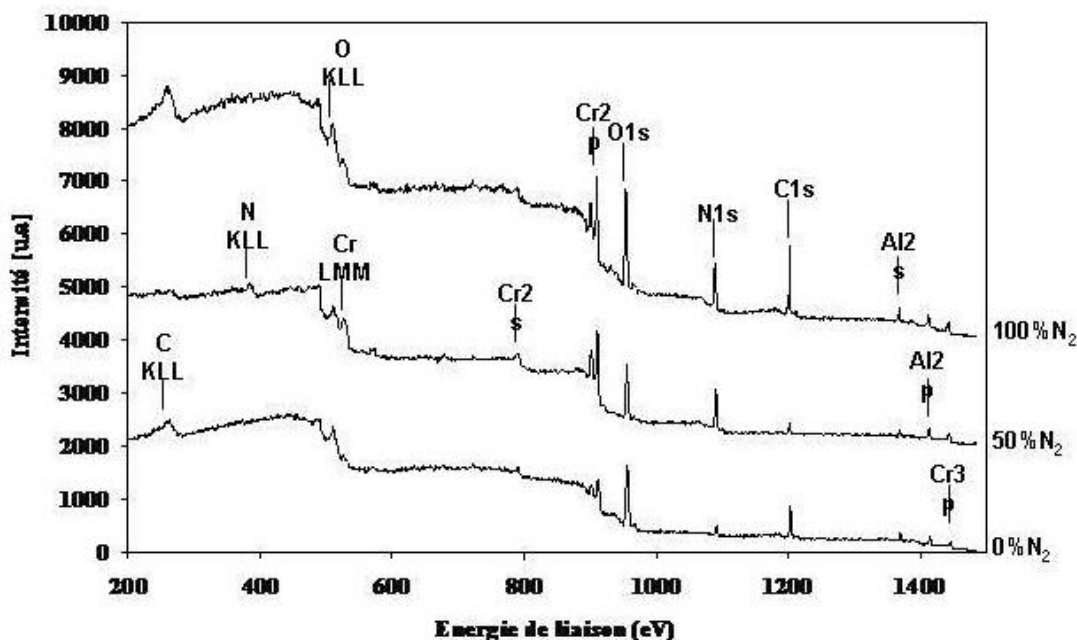


Figure 10. Spectres XPS de dépôts de CrAIN obtenus à différents taux d'azote



Le but premier de cette analyse est de voir réellement quels sont les éléments présents dans nos films et leur concentration. Seuls les éléments Cr, Al, N, O et C ont été détectés.

Le tableau 1 résume les concentrations des éléments pris sur le pic correspondant. Nous notons alors que les concentrations en carbone sont très importantes. Augmenter le taux d'azote dans le plasma a pour effet d'enrichir la surface en chrome. L'azote remplace en partie l'oxygène. Toutefois la concentration en oxygène reste importante même pour l'échantillon contenant 100 % de N<sub>2</sub>.

Ainsi en première approximation, nous avons pu constater que nos films contiennent un fort taux de carbone et d'oxygène.

| % d'azote | Elément/niveau | Position (eV) | Concentration (at %) |
|-----------|----------------|---------------|----------------------|
| 0         | Al/2p          | 73.8          | 25.2                 |
|           | C/1s           | 284.5         | 31.2                 |
|           | Cr/2p          | 573.1         | 7.2                  |
|           | N/1s           | 396.0         | 0.8                  |
|           | O/1s           | 530.4         | 35.7                 |
| 10        | Al/2p          | 73.5          | 15.5                 |
|           | C/1s           | 284.5         | 44.6                 |
|           | Cr/2p          | 576.2         | 6.7                  |
|           | N/1s           | 396.6         | 14.8                 |
|           | O/1s           | 531.9         | 18.4                 |
| 50        | Al/2p          | 73.6          | 16.2                 |
|           | C/1s           | 284.5         | 39.4                 |
|           | Cr/2p          | 575.0         | 8.7                  |
|           | N/1s           | 396.1         | 18.1                 |
|           | O/1s           | 531.1         | 17.5                 |

Tableau 1. Analyse XPS quantitative globale

En ce qui concerne l'identification des phases en présence, pour l'aluminium, les positions de Al2p pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (73.4 à 75.8 eV) et AlN (73.5 eV) se superposent. Pour l'azote, les pics AlN et CrN sont très proches (autour de 396.5 eV). Le composé Cr<sub>2</sub>N donne un pic à plus haute énergie de liaison (environ 397.6 eV).

Sur Al2p, il y a deux composantes sur l'échantillon ne contenant pas d'azote et une seule composante sur les deux autres échantillons (Fig.11).

La composante unique à haute énergie de liaison (73.5-73.7 eV) peut être attribuée à un oxyde ou un nitrure, et la composante à plus faible énergie de liaison (71.36 eV) peut être attribuée à une liaison Al-Cr (pour l'aluminium métallique, l'énergie de liaison du niveau 2p est de 73 eV).

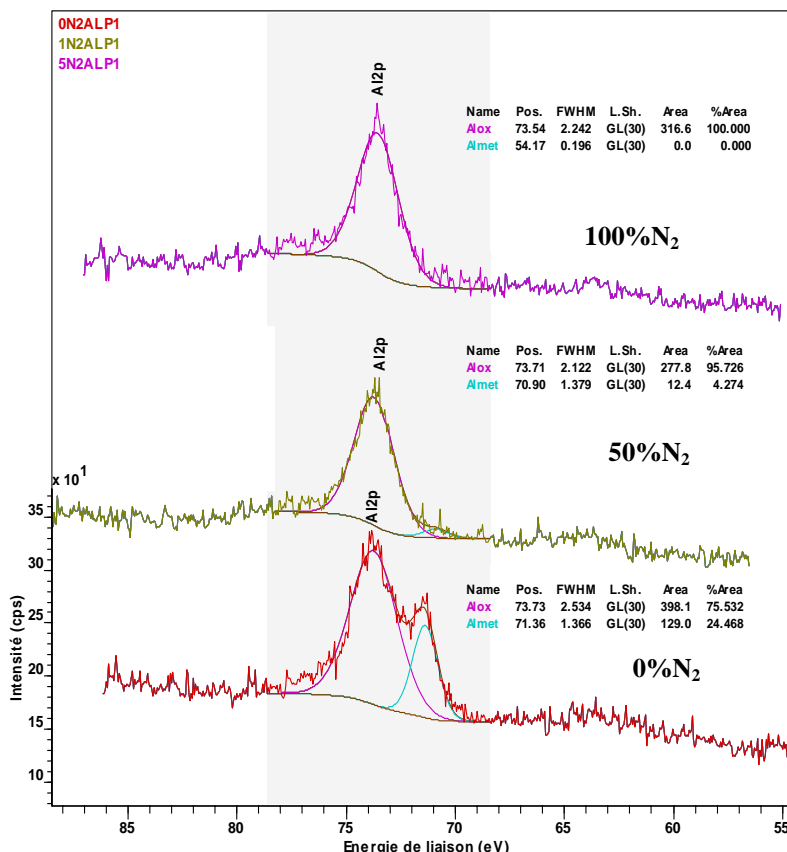


Figure 11. Désommission du pic Al2p pour les échantillons revêtus CrAlN avec 0, 50 et 100% de N<sub>2</sub>

Nous retenons ici, qu'il n'est pas aisé de statuer sur la nature des composés que l'on a dans nos couches uniquement en se basant sur ces résultats. La seule certitude que l'on a pu avoir est que les films analysés ne contiennent pas la phase hexagonale du nitrure de chrome  $\text{Cr}_2\text{N}$ .

Nous avons ensuite effectué des analyses sur d'autres échantillons décapés sous flux d' $\text{Ar}^+$  pendant 120 et 3600s. Il est important de noter qu'un décapage prolongé peut modifier la structure du matériau de base et fausser la nature des liaisons existantes.

Les résultats enregistrés montrent encore une fois que même si l'échantillon est érodé, la concentration en oxygène est tout de même importante. Si l'on prend l'exemple de l'échantillon élaboré sous 4  $\mu\text{bar}$  de pression de travail, -900 V de tension d'auto polarisation, 17,5% de  $\text{N}_2$  dans le plasma pendant 90 min, la quantité d'oxygène relevée après 4500 s de décapage est de 37 % tandis que le taux de carbone n'est plus que de 0,9%. Le carbone est donc bien une impureté de surface ce qui n'est pas le cas de l'oxygène. L'identification des phases est restée problématique avec les appareillages utilisés. D'autres analyses se révèlent donc nécessaires pour répondre à ses interrogations, notamment des analyses par EBSD en cours.

## 3.2. Caractérisations mécaniques

### 3.2.1. Contraintes et épaisseur de CrAIN

Pour déterminer les contraintes dans les revêtements, nous nous sommes servis de deux méthodes expérimentales différentes : la méthode par profilométrie et celle des anneaux de Newton (par interférométrie). Nous avons alors obtenu de deux manières les rayons de courbure des échantillons étudiés.

Pour déterminer les contraintes, nous avons besoin des épaisseurs des revêtements que l'on a mesurées par profilométrie.

En utilisant la formule de Stoney [3], on obtient les contraintes dans les revêtements. Il est à noter que seule la mesure par profilométrie nous permet de déterminer le signe de la contrainte, c'est-à-dire de savoir si le revêtement est sous compression ou sous tension. Nous avons jugé pertinent d'appliquer le même signe aux contraintes obtenues par la méthode des anneaux de Newton que celles obtenues par profilométrie.

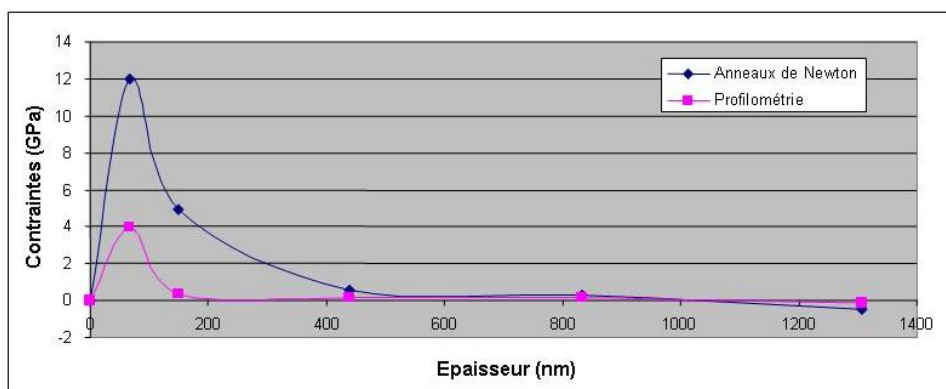


Figure 12. Contraintes en fonction de l'épaisseur des revêtements de CrAIN

La figure 12 nous permet de comparer les résultats obtenus à l'aide des deux méthodes. Elles donnent des courbes similaires mais ne présentent pas le même optimum (-12 GPa pour la méthode des anneaux de Newton et -4 GPa par profilométrie pour une épaisseur de couche de 100 nm). Cependant, les ordres de grandeurs sont les mêmes, ce qui permet de valider ces méthodes. En outre, on peut définir une durée optimale de dépôt pour minimiser les contraintes.

En dessous de 40 nm, les contraintes sont très élevées, de l'ordre du GPa. Or, on cherche à obtenir des revêtements suffisamment épais pour protéger les outils. Une durée de dépôt minimale de 60 mn semble alors intéressante, car elle laisse une marge confortable pour ne pas être dans une zone où les revêtements sont très contraints et elle permet un dépôt suffisamment épais de l'ordre de 800 nm.

Nouveau [3] avait obtenu des résultats similaires pour des couches de CrN réalisées par PVD et avait comparé ses résultats avec ceux obtenus pour des couches de TiN, c-BN etc.

Le pic de contraintes observé avait alors été attribué à un changement dans le mode de croissance des revêtements : on a une croissance qui se développe selon un premier modèle puis on passe ensuite à un

second mode de croissance, afin de détendre le matériau. Si l'on n'avait pas un tel changement de mode de croissance, on aboutirait à terme à l'endommagement du revêtement (fissuration, délamination, etc.). Du fait de la similitude de composition des revêtements de CrAIN avec ceux étudiés par Nouveau [3] (CrN et Cr<sub>2</sub>N), il est très probable que les modes de croissance qui se développent alors sont ceux énoncés par Rickerby et Hones [4,5].

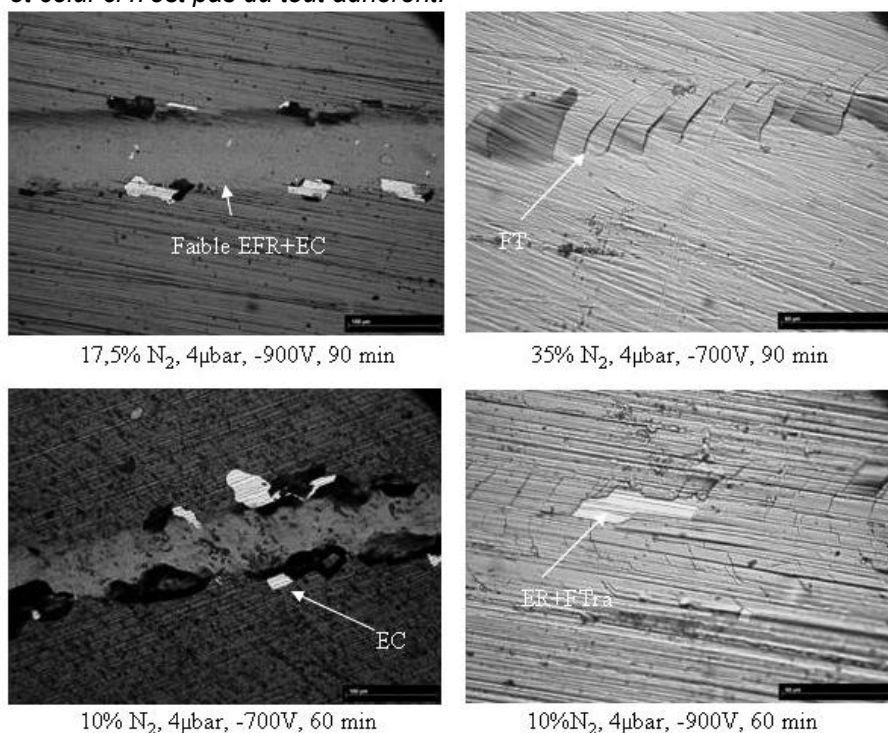
### 3.2.2. Adhérence de CrAIN

L'adhérence des couches a été définie par scratch-tests, des observations au MEB des endommagements et le calcul de la charge critique  $L_{c2}$ . Pour tous les échantillons, 4 mesures ont été réalisées.

Différents types de dommages ont été observés : des traces d'endommagement en fond de rayure se manifestant sous la forme d'une fissuration légère et incohérente (EFR), un écaillage sur le côté de la rayure (EC), un écaillage en fond de rayure (ER), un début de fissuration transverse (FT), une fissuration traversante perpendiculaire à la direction de la rayure et cohérente (FTra).

Des exemples de ces endommagements sont représentés sur la figure 13.

Le but est évidemment d'avoir une valeur de  $L_{c2}$  la plus grande possible, puisqu'elle témoigne de la force minimale qu'il faut appliquer pour arracher le revêtement du substrat. On se rend alors compte que tout comme pour les résultats de DRX, il faut travailler à basse pression (Fig.14B) pour obtenir la meilleure adhérence. En effet, pour une pression de gaz élevée, la force nécessaire pour arracher le revêtement est quasiment nulle et celui-ci n'est pas du tout adhérent.



**Figure 13. Exemples d'endommagements obtenus après scratch-tests sur des couches de CrAIN réalisées sous différentes conditions de dépôt**

Par contre, là où les résultats de DRX incitaient à travailler à haute tension, les résultats du scratch-test nous inciteraient à travailler à moyenne ou basse tension (Fig.14A). Il faudra donc faire un compromis entre un revêtement bien cristallisé, donc plus dur et un revêtement adhérent.

On constate sur la figure 14C que plus le taux d'azote augmente, plus le revêtement est adhérent. Il convient donc de travailler avec des taux d'azote élevés dans le plasma. Même si d'après les DRX, l'optimum est à un taux de 25% d'azote, pour un tel taux, on a quand même un revêtement plutôt bien adhérent, tout en ayant des couches très dures, à cause d'une bonne cristallisation.

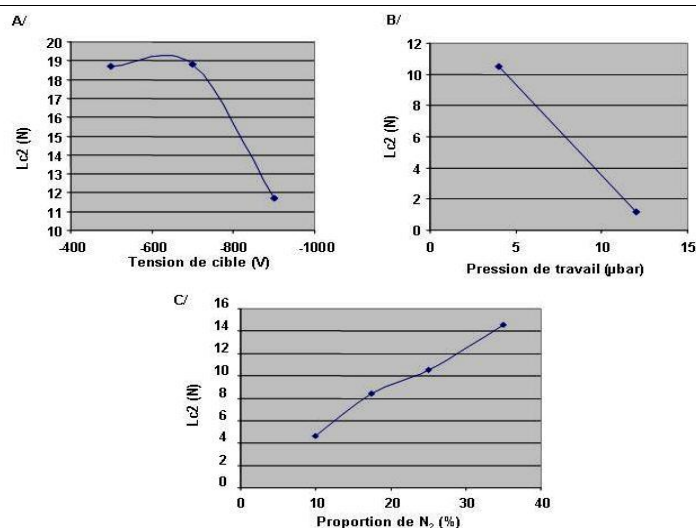


Figure 14. Évolution de  $Lc_2$  selon la tension d'auto polarisation de la cible (A), la pression de travail (B) et la proportion d'azote dans le plasma (C) pour des couches de CrAIN

### 3.2.3. Nanoindentation

#### a) Dépôts de CrAIN

Les résultats obtenus à l'issue des tests de dureté réalisée par nanoindentation sont regroupés dans le tableau 2.

| Pression de travail ( $\mu$ bar) | Temps de dépôt (mn) | Tension d'autopolarisation de la cible (-V) | Taux de $N_2$ dans le plasma (%) | Durée de prépulvé (mn) | Dureté (GPa) | Module d'Young E (GPa) |
|----------------------------------|---------------------|---|----------------------------------|------------------------|--------------|------------------------|
| 4                                | 90                  | 700   | 35                               | 5                      | 19,7         | 270                    |
|                                  |                     |   | 17,5                             |                        | 22,7         | 365                    |
|                                  |                     | 900   | 35                               |                        | 21,4         | 307                    |
|                                  |                     |   | 17,5                             |                        | 23,5         | 402                    |
| 8                                | 90                  | 900   | 25                               | 8,2                    | 153          |                        |
| 12                               |                     |   | 6,4                              | 121                    |              |                        |
| 4                                |                     |   | 25                               | 20,3                   | 283          |                        |
|                                  |                     |   | 30                               | 26,7                   | 380          |                        |
| 4                                | 180                 | 900   | 10                               | 60                     | 20,2         | 350                    |
|                                  |                     |   | 25                               | 5                      | 25,8         | 315                    |
|                                  |                     |   | 25                               | 5                      | 18,35        | 370                    |

Tableau 2. Résultats des mesures de nanoindentation sur des couches de CrAIN

On observe l'influence de trois paramètres de dépôt : la pression de travail, le taux d'azote dans le plasma et la tension appliquée à la cible. En effet, plus la pression totale de gaz est faible, plus la dureté du dépôt augmente, les autres paramètres étant constants, et il en va de même pour le module d'Young (Fig.15). Puisqu'on cherche à obtenir des dépôts très durs, il convient alors de les réaliser sous basse pression, ce qui corrobore les résultats obtenus par les autres techniques de caractérisations.

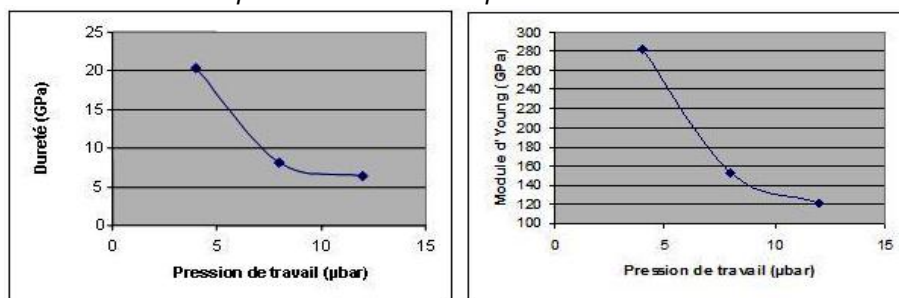


Figure 15. Influence de la pression de travail sur la dureté et le module d'Young des revêtements de CrAIN

D'un autre côté, trop diminuer la pression de gaz est nuisible pour le bon déroulement du processus de dépôt car on a alors un plasma instable. La pression de 4 µbar semble idéale pour réaliser des revêtements présentant une bonne dureté et un bon module d'Young, ce qui confirme les résultats précédents (DRX, etc.).

Même s'il a une influence moins significative que la pression de travail, le taux d'azote dans le plasma contribue à améliorer la dureté du dépôt lorsqu'il diminue (vers 10 à 20 %). Par contre, en ce qui concerne le module d'Young, on a une très nette amélioration (30% de plus) de cette propriété lorsque l'on travaille à des taux d'azote proches de 17,5%, comme on le voit sur la figure 16.

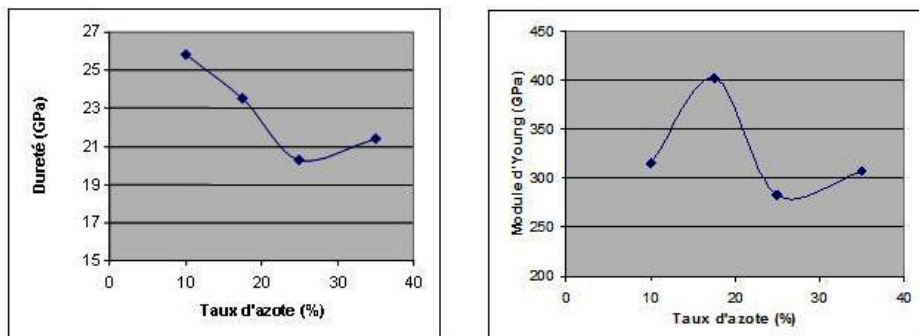


Figure 16. Influence du taux d'azote dans le plasma sur la dureté et le module d'Young des revêtements de CrAIN

Contrairement aux résultats obtenus quant à l'influence de la pression de travail, ceux obtenus en fonction de la variation du taux d'azote dans le plasma ne corroborent pas complètement ceux des précédentes analyses (DRX, etc.). En effet, ici le taux d'azote permettant d'obtenir une couche dure serait plutôt de 10 à 17.5% alors qu'un bon module d'Young est obtenu pour 17.5%. On pourrait donc suggérer que ce taux d'azote soit le taux optimal.

Le dernier paramètre étudié est la tension appliquée à la cible. Celle-ci a permis d'augmenter de façon significative la dureté des couches. En effet, quelles que soient les conditions de dépôt, travailler à haute tension donne de meilleurs résultats en terme de dureté et de module d'Young : les caractéristiques des dépôts effectués sous -900V sont les meilleures (Fig.17). Il semble alors évident que travailler à haute tension est bénéfique pour obtenir un revêtement présentant de bonnes propriétés mécaniques.

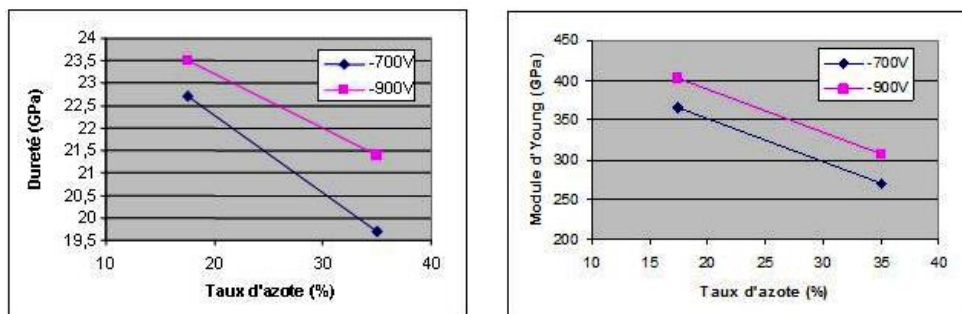


Figure 17. Influence de la tension d'autopolarisation de la cible sur la dureté et le module d'Young des revêtements de CrAIN

La tension employée est cependant limitée par plusieurs facteurs notamment l'échauffement de la cible plus important, et donc à terme, son endommagement si l'on travaille à des tensions trop élevées. Une tension de -900V semble un bon compromis et permet de travailler dans de bonnes conditions, tout en obtenant une dureté et un module d'Young élevés.

Il est à noter qu'à nouveau on vérifie ici que l'influence du taux d'azote dans le plasma permet d'avoir les meilleures duretés et modules d'Young lorsqu'il est de l'ordre de 20%.

Conformément à nos attentes, les résultats obtenus en nanoindentation corroborent ceux obtenus par les mesures DRX : lorsqu'il y a présence de couches bien cristallisées, on obtient des couches dures. Et, on a bien les couches les plus cristallisées et les plus dures pour les mêmes conditions d'obtention du revêtement, c'est-à-dire une pression de travail de 4 µbar, un taux d'azote dans le plasma vers 20% et une tension d'autopolarisation de la cible de -900V.

## b) Dépôts de CrSiN

Les valeurs de dureté des films CrSiN élaborés dans les conditions précédentes sont représentées à la figure 18. Il s'agit de mesures effectuées dans les zones b et c. On observe une augmentation de  $H$  avec l'introduction de silicium dans les couches. En effet  $H$  passe de 19 à 25 GPa lorsque l'on passe d'un film de CrN à un film de Cr-Si-N élaboré avec un rapport  $\text{Si}/(\text{Cr}+\text{Si})$  de 15%. La présence de pics CrN peu intenses dans les zones proches de la cible de silicium permet de supposer qu'une structure nanocristallisée peut être présente. On peut noter que le module d'Young suit à priori le même comportement que la dureté  $H$  (à l'instar de nombreux films nanocomposites).

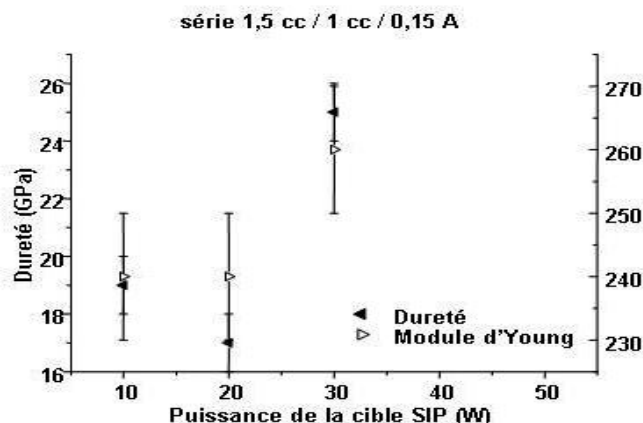


Figure 18. Evolution de la dureté et du module d'Young des revêtements de Cr-Si-N en fonction de la puissance RF de la cible de Si pour des substrats placés en position b et c.

## 4. Conclusions

Durant cette étude, l'optimisation par pulvérisation magnétron de revêtements ternaires CrAlN et CrSiN a été effectuée et semble prometteuse en vue de leur application sur des outils de coupe destinés à la transformation du bois. Concernant les films CrAlN, les propriétés physico-chimiques et mécaniques optimales ont été obtenues pour une pression de travail de 4 $\mu$ bar, une tension de cible de -900V, un temps de dépôt de 90min (environ 1,5  $\mu$ m) et une proportion d'azote dans le plasma de l'ordre de 20%. Dans ces conditions, des couches de CrAlN avec une dureté moyenne de 20 GPa, bien cristallisées, peu contraintes et bien adhérentes ont été obtenues. Pour les films CrSiN, le procédé de co-pulvérisation simultanée des cibles de Cr et de Si, semble très prometteur. Il conduit à l'obtention de films de structure nanocomposite (nc-CrN/a-SiNx) renfermant des petits grains cristallisés de la phase CrN dispersés dans une phase plutôt amorphe à base de nitrure de silicium. Les choix judicieux de la puissance rf sur le silicium et la position de l'échantillon à traiter permettent d'augmenter à la fois la teneur en silicium dans les films (0 à 55%) ainsi que leur dureté (18 à 25 GPa) tout en conservant la structure nanocomposite initiale.

## 5. Remerciements

Nous tenons à remercier le Conseil Régional de Bourgogne ainsi que le Conseil Régional de Franche-Comté pour leur aide financière dans le cadre de ce projet transrégional intitulé « ROBUS ». Nous remercions également tous les collègues ayant participé à cette étude (de Dijon, Angers, Besançon).

## 6. Références bibliographiques

- [1] Van Stappen M., Kerkhofs M., Stals L.M., Quaeyhaegens C., "State of the art for the industrial use of ceramic PVD coatings", *Surf. Coat. Tech.*, 74-75, p 629-633, 1995
- [2] Labidi C., Collet R., Nouveau C., Djouadi M.-A., Nicosia S., Beer P., "Behaviour of modified canter and peeling knives in primary wood transformation", *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Symposium on Wood Machining*, July 5-7, p 475-480, 2004
- [3] Nouveau C., « Etude de revêtements durs ( $\text{Cr}_x\text{N}_y$ ) obtenus par méthodes PVD : réalisation et caractérisations, applications à l'usinage du bois », Thèse de doctorat n°21-2001, CER ENSAM Cluny France
- [4] Nouveau C., Djouadi M.-A., Banakh O., Sanjinés R., Lévy F., « Stress and structure profiles for chromium nitride coatings deposited by r.f. magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, 398-399, p 490-495, 2001
- [5] Djouadi M.-A., Nouveau C., Banakh O., Sanjinés R., Lévy F., Nouet G., "Stress profiles and thermal stability of  $\text{Cr}_x\text{N}_y$  films deposited by magnetron sputtering", *Surf. Coat. Tech.*, 151-152, p510-514, 2002