



## THESIS / THÈSE

### DOCTOR OF SCIENCES

#### **Influence of the water vapor concentration into the reactive plasma during the deposition of chromium oxynitrides layers on steel**

Agouram, Said

*Award date:*  
2003

*Awarding institution:*  
University of Namur

[Link to publication](#)

#### **General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

#### **Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

# Introduction



La performance des matériaux vis-à-vis d'une sollicitation particulière peut être obtenue soit par la fabrication d'un matériau massif présentant les propriétés recherchées, soit par un traitement de surface utilisant par exemple un revêtement possédant d'excellentes caractéristiques pour cette application.

En matière de protection des métaux, on demande de plus en plus souvent aux pièces de résister à des sollicitations impliquant simultanément plusieurs phénomènes, par exemple : chocs thermiques, érosion, corrosion, stabilité chimique, frottement, etc. Pour l'amélioration du comportement des matériaux, la tendance est donc, d'une part, d'adapter des solutions faisant intervenir plusieurs techniques de traitement de surface et d'autre part, de recourir à la protection des matériaux par des revêtements durs et anti-corrosion.

Parmi les revêtements durs et anti-corrosions on trouve le nitrure de chrome et l'oxyde de chrome. Ces deux composés ont été largement étudiés sous forme de couches minces depuis plusieurs années ; ils ont montré de bonnes qualités pour la protection de l'acier et peuvent concurrencer le TiN. En effet, leurs propriétés optiques, thermiques et mécaniques les rendent utilisables dans plusieurs domaines en tant que couches protectrices, décoratives. De plus, leurs grandes duretés leur confèrent un rôle important dans les revêtements mécaniques. D'autres types de matériaux, combinant les oxydes et les nitrures, ont vu le jour. Ces nouveaux composés apparaissent prometteurs pour la protection d'aciers et pour les applications décoratives vu leurs couleurs qui varient en fonction de la composition et de l'épaisseur ; ces nouveaux matériaux s'appellent les oxynitrures. Parmi les oxynitrures de métaux en cours de développement on trouve l'oxynitrure de chrome. Il présente une résistance à la corrosion élevée. Ce composé peut être synthétisé par plusieurs techniques de dépôt physique en phase vapeur soit en présence de deux gaz réactifs (oxygène et l'azote) ou en présence d'azote avec la vapeur d'eau. Toutefois, la bibliographie sur ce matériau est très pauvre malgré le fort potentiel de ce matériau. Ce nouveau matériau  $\text{Cr}_x\text{N}_y\text{O}_z$  présente des propriétés intermédiaires à celles des deux extrémités de la gamme ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et CrN).

Dans notre travail, les couches minces d'oxynitrure de chrome sont déposées par pulvérisation cathodique magnétron réactive en présence d'air comme gaz réactif parce qu'il engendre un coût moins élevé (voir gratuit si on travaille avec l'air ambiant) par rapport à l'oxygène et l'azote, et comme la teneur en vapeur d'eau dans l'air varie en fonction des conditions climatiques (température et pression) nous avons décidé de synthétiser les couches

minces d'oxynitride de chrome avec l'air contenant différentes concentrations en vapeur d'eau (humidité relative) afin de voir l'effet de cette dernière sur les vitesses de dépôt et sur la composition des couches  $\text{Cr}_x\text{N}_y\text{O}_z$  en comparaison avec celles des couches de nitrure de chrome produites avec l'azote.

L'obtention de couches minces de type nitrure et oxynitride de chrome par la méthode PVD dans une atmosphère réactive en présence d'azote ou d'air avec différentes teneurs en vapeur d'eau étant aisée en laboratoire, les objectifs fixés dans ce travail sont :

- Etudier l'effet de l'humidité relative et du flux de gaz réactif sur les vitesses de dépôt.
- Etudier l'effet du flux de gaz réactif et de l'humidité relative de l'air sur les concentrations relatives des éléments Cr, O, N et H dans les films d'oxynitride de chrome.
- Identifier les types de composés c'est-à-dire les liaisons chimiques en fonction du flux et de l'humidité relative de l'air.

Le premier objectif de ce travail concerne l'étude de la technique d'élaboration des couches minces par pulvérisation cathodique réactive magnétron en courant continu. Cette étude concerne la technique de dépôt elle-même (optimisation et contrôle des conditions de dépôt) et l'étude de l'évolution de l'épaisseur des couches de nitrure et d'oxynitride de chrome en fonction des paramètres de dépôts tel que : la puissance, la pression totale, le flux de gaz réactif.

Pour ce faire, dans le premier chapitre, après un rappel bibliographique concernant les nitrures, les oxydes et les oxynitrides de chrome, nous donnons une description de la technique de dépôt utilisée pour la synthèse du  $\text{Cr}_x\text{N}_y$  et  $\text{Cr}_x\text{N}_y\text{O}_z$ .

Le deuxième objectif étant de déterminer la composition élémentaire des couches de nitrures et d'oxynitrides de chrome, nous donnons dans le deuxième chapitre une description des méthodes d'analyses par bombardement de particules chargées : RBS et RNRA, ainsi qu'une description de la technique de caractérisation par rayons X mous (LEEIXS).

Après ces rappels, les chapitres suivants abordent les résultats expérimentaux. Dans le troisième chapitre nous exposons les résultats concernant l'optimisation des conditions de

dépôt en fonction de plusieurs paramètres tels que la pression totale, la puissance, le flux du gaz réactif et l'humidité relative du plasma. Nous avons également étudié l'effet du flux de gaz réactif et de la variation de l'humidité relative de l'air sur le comportement de la cathode, sur l'évolution des pressions partielles des espèces réactives constituant le plasma et sur la vitesse de dépôt.

Le quatrième chapitre concerne l'étude de l'influence du flux et de l'humidité relative sur la concentration en Cr, O, N et H dans les couches minces  $\text{Cr}_x\text{N}_y$  et  $\text{Cr}_x\text{N}_y\text{O}_z$  ainsi que l'identification des composés formés dans les films  $\text{Cr}_x\text{N}_y\text{O}_z$ . Cette identification a été réalisée par LEEIXS et XPS en vue de déterminer le déplacement chimique.

Une conclusion générale et quelques perspectives découlant de cette étude terminent l'exposé de ce travail.

