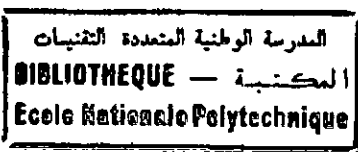


République Algérienne Démocratique et Populaire

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE METALLURGIE



THESE DE MAGISTER

Option : Métallurgie

Présentée par : BENARIOUA Younes

24 Octobre 1993

ETUDE D'UNE NOUVELLE TECHNIQUE DE TITANURATION DES ACIERS A OUTILS

Membres de jury :

<b>S.RECHAK</b>	Professeur	ENP	Président
<b>A.MAGHNOUCHE</b>	Docteur	HCR	Rapporteur
<b>A.BOUDJADA</b>	Maître de Conf.	USTHB	Examineur
<b>F.HELLAL</b>	Docteur	ENP	Examineur
<b>N.MESRATI</b>	Docteur	ENP	Examineur
<b>M.CHITROUB</b>	Docteur	ENP	Examineur

DEDICACE

A mes très chers parents .

A mes frères et soeurs .

A ma femme et a mon fils pré-natal Incha ALLAH .

Je dedie ce modeste travail .

BENARIOUA Younes

## REMERCIEMENTS

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

L'élaboration de ce mémoire s'est effectuée au sein du Laboratoire "Couche Mince" de l'École Polytechnique de Lodz (Pologne) sous la direction de Monsieur le Professeur B.Wendler à qui j'exprime ma reconnaissance et ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier vivement Monsieur A.Magnouche Responsable du Laboratoire de Métallurgie au Haut Commissariat à la Recherche de m'avoir accueilli avec bienveillance et d'avoir suivi le déroulement de ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur S.Rechak Professeur à l'ENPA et je le remercie de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de ce Jury.

J'adresse mes sincères remerciements à Messieurs: N.Mezrati, A.Boudjada, F.Hellal et M.Chitroub, respectivement: Chef de Département de Métallurgie à l'ENPA, Maître de Conférence à l'USTHB et Chargés de Cours à l'ENPA, d'avoir bien voulu s'intéresser à ce travail et d'avoir accepté de l'examiner.

Je ne puis m'abstenir de souligner l'aide appréciable de mes collègues du Centre Universitaire de M'sila et leur dis: Merci.

Enfin, je remercie vivement tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce Mémoire.

# SOMMAIRE

المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
École Nationale Polytechnique

## INTRODUCTION

### CHAPITRE I

#### Procédés de déposition

1.	Procédés physiques et chimiques de déposition .....	3
1.1.	Procédé de CVD .....	3
1.2.	Procédé de PVD .....	4
2.	Déposition du TiC par CVD et PVD .....	10
2.1.	Déposition du TiC par CVD .....	10
2.2.	Déposition du TiC par PVD .....	10
3.	L'obtention du TiC par la méthode utilisée .....	13
3.1.	Déposition du Titane par pulvérisation .....	13
3.2.	Traitement thermique par recuit .....	15

### CHAPITRE II

#### Structure et propriétés du TiC

1.	Relation de phase .....	17
2.	Composition et structure de TiC .....	19
3.	Réactivité chimique .....	20
4.	La dureté .....	23
5.	L'adhésion .....	23

### CHAPITRE III

#### Techniques expérimentales

1.	Préparation des échantillons .....	26
2.	Déposition du Titane .....	27
2.1.	Décapage ionique .....	27
2.2.	Déposition propre du Titane .....	29
3.	Contrôle de l'épaisseur de la couche déposée .....	29
4.	Traitements thermiques sous vide .....	30
5.	Caractérisation des produits obtenus .....	35

5.1. Diffraction des RX ..... 35  
5.2. Analyse métallographique ..... 36  
5.3. Microdureté ..... 38  
5.4. Adhérence ..... 39

CHAPITRE IV

Resultats et discussions

1. Transformation de phase et structure de dépôts ..... 41  
2. Morphologie ..... 51  
3. La Microdureté ..... 57  
4. L'adhérence ..... 62  
5. La trempe ..... 66

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

## INTRODUCTION

## Introduction :

L'utilisation de dépôt mince dans le traitement des matériaux ou des pièces mécaniques notamment les outils qui sont les clés de n'importe quelle opération d'usinage a connu un développement rapide au cours des dernières décennies .

Durant ces dernières années , les couches minces de Carburé et Nitrures des métaux de transition obtenues par diverses méthodes (CVD et PVD) ont été largement étudiées .

Il est rapidement ressorti de ces études que les films précédents peuvent améliorer les régions superficielles des matériaux à l'égard soit d'une augmentation de dureté , soit d'une réduction de frottement des pièces en contact , soit d'une protection contre la corrosion [ 21 , 23 ] .

Les premiers résultats concernant cette amélioration proviennent des états unis . Le relais ensuite a été pris par les Japonais et les Européens [18] .

Durant les cinq dernières années , la technique de déposition d'une couche mince s'est orientée vers d'autres domaines . Dans ce contexte , les chercheurs Japonais ont choisi le Molybdène revêtu de TiC comme premier mur d'un réacteur nucléaire à cause de la stabilité thermique du dépôt [25,33] .

Le Carbure de Titane se distingue par une meilleure stabilité thermique , sa stabilité chimique vis à vis de l'air et de l'eau est excellente .

Les propriétés citées ci-dessus nous ont conduit à choisir le composé TiC pour notre travail .

Dans ce dernier , le film choisi est obtenu après avoir déposé du Titane pur sur des Aciers au Carbone par magnetron sputtring et traité par recuit sous vide poussé à haute température .

Les dépôts obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X et analyse métallographique. Leurs duretés et adhésion ont été étudiées respectivement par la microdureté VICKERS et SCRATCH test.

Afin de mener à bien ce travail, nous avons réparti son plan comme suit :

Le premier chapitre sera consacré à un exposé bibliographique sur les différents procédés de déposition de Carbone de Titane.

La description détaillée de la structure et les différentes propriétés de TiC sera traitée par le deuxième chapitre.

Les techniques expérimentales mises en oeuvre pour cette étude seront exposées dans le chapitre III.

Les résultats expérimentaux et leurs interprétations feront l'objet du dernier chapitre.

On terminera ce mémoire par une conclusion générale où on présentera les principaux résultats obtenus.



CHAPITRE I

Procedes de deposition

### I- Procédé de déposition :

L'objectif de ce chapitre consiste à mettre en évidence du point de vue théorique les différents procédés de déposition d'une couche mince qui permet d'améliorer la région superficielle des pièces revêtues à l'égard soit d'une dureté élevée, soit d'une protection contre l'usure et la corrosion.

Parmi l'infinité de dépôts, nous avons retenu le Carbure de Titane qui est le plus utilisé dans le domaine de la mécanique.

Dans ce chapitre, il nous a paru intéressant aussi d'étudier les méthodes de déposition de ce composé.

#### 1- Procédés physiques et chimiques de déposition :

Parmi les différentes techniques de réalisation de revêtement, les dépôts réalisés par CVD et PVD (Déposition chimique et physique, en phase vapeur) grâce à leurs avantages spécifiques, suscitent, un intérêt croissant en mécanique.

Dans ce cadre, nous allons présenter en détail ces deux méthodes

##### 1-1- Procédés par C V D :

Ce traitement offre un bon pouvoir de recouvrement et de pénétration et les couches obtenues sont très adhérentes. Cependant, cette technique présente l'inconvénient majeur de s'effectuer à haute température ce qui limite considérablement ses applications. Les dépôts des couches minces par la méthode de CVD peuvent être groupés en deux grands procédés.

##### 1-1-1- Procédé dit statique :

La pièce à revêtir est mise en contact à une température très élevée avec un ciment généralement constitué par un mélange de l'élément donneur et d'un agent chimique convenablement choisi. L'agent chimique, à la température de traitement, réagit avec l'élément donneur pour former in situ le composé gazeux du corps à déposer. Voir figure I-1 a.

### 1-1-2- Procédé dit dynamique :

CCVD , LPCVD et PECVD ou PACVD sont des modalités de déposition qui ont été assemblées dans le procédé CVD dit dynamique .

- Dans le type CCVD (Conventionnel CVD), l'environnement du substrat est continuellement renouvelé par le mélange gazeux en circulation préalablement formé à l'extérieur de l'enceinte et amené par convection forcée sur la surface solide à revêtir .

- Dans le deuxième , LP signifie en terme d'anglais (Low pressure) . Les pressions utilisées dans ce procédé sont suffisamment réduites pour que la nature de l'écoulement gazeux correspond à la transition entre les régimes laminaires et moléculaires , il est alors possible de revêtir toutes les surfaces de substrats .

- Les dépôts à partir d'un plasma réactif par PECVD (Plasma enhanced CVD) ou par PACVD (Plasma assisted CVD ou plasma activated CVD) sont réalisés à basse pression et par conséquent , ces procédés présentent certains avantages par rapport au procédé LPCVD . L'intérêt supplémentaire réside dans la possibilité de réduire la température .

Dans ce type de déposition, le plasma met en jeu des espèces d'ions activés chimiquement . ces ions produits dans la phase gazeuse par des collisions électrons-molécules viennent se déposer sur la surface du substrat .

### 1-2- Procédé de PVD :

Cette partie de ce chapitre a été établie dans le but de situer les principaux procédés de dépôts physiques (Evaporation , pulvérisation , dépôt ionique) qui présentent des possibilités d'applications spécifiques dans plusieurs domaines

#### 1-2-1- Evaporation :

L'évaporation sous vide est la plus simple , la plus ancienne et la plus répandue à d'autres techniques .

La synthèse des espèces à déposer peut être obtenue à partir

d'un matériau que l'on peut chauffer par effet Joule . Par bombardement ionique, faisceau d'électrons ou par induction . Le transfert des espèces s'effectue généralement en écoulement moléculaire à une faible ou forte pression , alors que les surfaces en vue de la source reçoivent le dépôt .

Dans le premier procédé RE (Reactif evaporation), la condensation et la croissance des espèces à déposer s'effectuent de façon naturelle sans apport d'énergie supplémentaire à l'énergie thermique .

L'énergie thermique des particules à déposer dans le procédé ARE (Actif reactif evaporation) peut avoir un surplus à cause de leur activation par un paramètre externe .

Le procédé BARE (Biased Actif Reactif Evaporation) consiste à déposer un matériau par évaporation sur des substrats polarisés négativement . Voir figures I-1 (b et c) .

Ces trois procédés sont des procédés d'évaporation réactifs . Il permettent d'élaborer des composés de type nitrures , oxydes , carbures par réaction chimique de la vapeur métallique avec un gaz réactif introduit seul ou en mélange avec des gaz inertes .

La déposition par évaporation est couramment utilisée dans le domaine de l'optique , de l'électronique , mais elle reste d'un intérêt limité dans le domaine de la mécanique car l'adhérence des dépôts est généralement médiocre à cause de la vitesse de déposition des espèces qui est très élevée , aussi , la porosité est souvent insuffisante et enfin la réactivité de l'atmosphère à basse température est beaucoup trop faible pour assurer la synthèse de la plupart des nitrures et carbures des métaux de transition .

#### 1-2-1- Pulvérisation :

Dans l'ensemble des procédés de pulvérisation , le plasma est véritablement considéré comme une source de vapeur élémentaire sauf dans le cas de triode qui permet de réaliser

toutes sortes de dépôts minces sur différentes sortes de substrats .

Les modalités de sputtering qui ont été développées ces dernières années pour la réalisation des dépôts superficiels sont (DS , RF RFS , RRFS , BRFFS , MS et RMS) voir le tableau I-1 et la figure I-1 e .

Ces dernières peuvent être groupées en quatre procédés usuels qui sont DC , RF , triodes et MS .

- **Diode continue** : C'est un procédé ancien , peu performant et qui peut être utilisé actuellement en raison de sa grande simplicité . Le DC permet de déposer les métaux purs , les matériaux composés peuvent être déposés en introduisant dans l'enceinte des réactifs .

- **Radiofréquence** : Lorsqu'on veut pulvériser des matériaux diélectriques jouant le rôle de la cathode , on utilise une tension alternative . Le mécanisme est alors comme suit : Pendant les alternances positives , ce sont les électrons qui viennent bombarder la cathode , pendant les alternances négatives , ce sont les ions . Les électrons étant plus mobiles que les ions , il y'a accumulation de la charge négative d'autopolarisation sur la cathode .

- **Magnetron** : C'est un perfectionnement de DC qui résulte de la combinaison d'un champ magnétique situé perpendiculairement au champ électrique appliqué entre l'anode et la cathode pour augmenter l'efficacité de l'effet ionisant des électrons .

- **Triode** : Dans le procédé triode simple , la production d'une décharge se fait par des électrons émis à partir d'une cathode chauffée par l'effet Joule à 2500°C et accélérés dans le champ électrique créé par une anode .

La triode peut être assistée par un champ magnétique  $\vec{B}$  qui permet d'allonger les trajectoires électroniques et augmenter ainsi leurs possibilités d'ionisation apr choc .

1-2-3- Dépôt ionique :

D'appellation , dépôt ionique est souvent considéré comme traduction du terme "ion plating" introduit par Mattox en 1963 [1] .

Le dépôt ionique regroupe alors un certain nombre de techniques dans lesquelles les matériaux à déposer sont mis en phase vapeur par l'effet Joule en présence d'une décharge électrique .

Voir figure I-1 d

Dans ce procédé , le substrat est soumis à un bombardement par les espèces énergétiques . L'énergie moyenne fournie par la particule incidente au substrat ou à la couche en croissance est donnée par l'expression suivante d'après C.WEISSMANTEL [1] :

$$= \frac{1}{2} ( N_e \int \beta_e \epsilon \, d\epsilon + N_n \int \beta_n \epsilon \, d\epsilon + N_t \int \beta_t \epsilon \, d\epsilon )$$

$N$  est le nombre de particules incidentes .

$N_e$  ,  $N_n$  ,  $N_t$  sont respectivement le nombre d'ions énergétiques , neutres et thermiques .

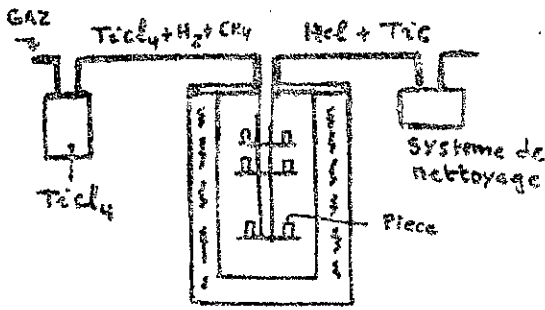
$\beta_e$  ,  $\beta_n$  ,  $\beta_t$  sont des fonctions de distribution correspondantes .

Il est souvent admis que les dépôts ioniques permettent d'obtenir des couches ayant une très bonne adhésion avec le substrat et un bon pouvoir de recouvrement relatif aux procédés d'évaporation et pulvérisation .

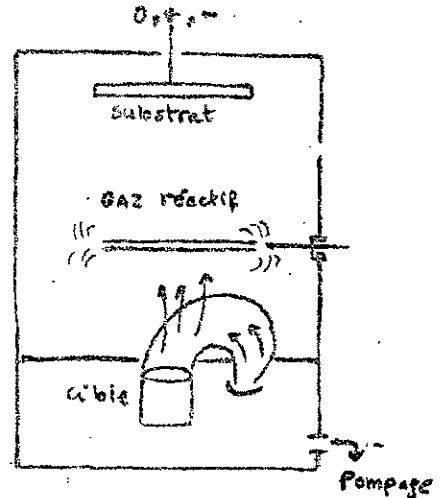
Procédé dit statique		C V D	Déposition de la couche mince	
C C V D	Procédé dit dynamique			
L P C V D				
PECVD ou APCVD				
R E	Evaporation	P V D		
A R E				
B A R E				
TRIODE	Pulvérisation			
RFS				Radio Fréquence
RRFS				
BRRFS				
DS			D C	
RS				
MS			Magnétron	
RMS				
R I P	Déposition ionique			
T R I P				
A P R I D				

Tableau I-1

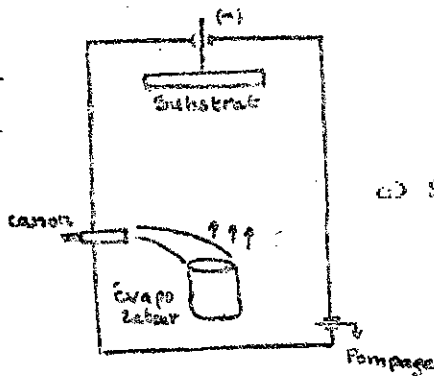
Les méthodes de déposition d'une couche mince



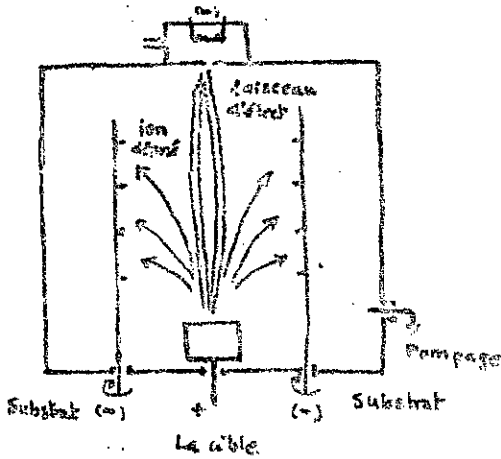
a) Schéma de principe du dépôt CVD



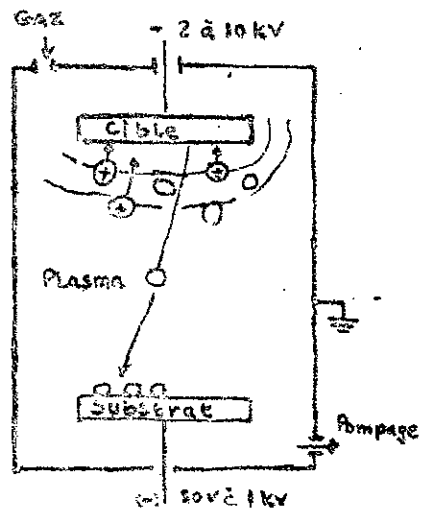
b) Procédé d'évaporation par canon d'électron



c) Schéma de principe du procédé BARE



d) dépôt ionique



e) Schéma d'un procédé de dépôt par pulvérisation cathodique

Figure I-1

Procédés de dépôt d'une couche mince



2- Déposition du TiC par CVD et PVD :

Un certain nombre de procédés ont été développés ces dernières années pour la réalisation des couches minces présentant des caractéristiques meilleures.

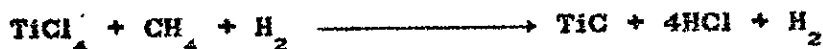
A ce titre, le carbure de Titane a connu une industrialisation rapide compte tenu de ses propriétés intrinsèques et des différentes possibilités de mise en oeuvre.

Les méthodes de déposition du TiC peuvent être classées en deux groupes, les dépôts chimiques (CVD) et les dépôts physiques (PVD).

2-1- Déposition du TiC par CVD :

Le dépôt de TiC peut être obtenu par la réaction entre le tétrachlorure de Titane et le Méthane à 1000°C [13,20,45].

Chimiquement, la réaction est décrite de la manière suivante :



Le substrat doit être placé dans le four avant de créer le vide et d'introduire les réactifs.

Après avoir chauffé et nettoyé les substrats par l'hydrogène pur le tétrachlorure de Titane et le Méthane sont introduits.

La couche croît très lentement et l'épaisseur du dépôt dépend fortement de la phase de traitement.

2-2- Déposition de TiC par PVD :

Les méthodes de préparation des couches en TiC sont différentes, les paramètres de chaque méthode sont en effet beaucoup plus nombreux et leur rôle n'est pas toujours clairement défini [2].

Il est important de savoir de façon précise l'état de l'émetteur correspondant aux couches souhaitées. C'est dans cet effet que trois cibles candidates peuvent être envisagées selon deux cas de déposition.

2-2-1- Déposition non réactive :

Dans ce procédé , la cible peut se présenter en deux espèces :

- La première représente le Titane et le Graphite , ces deux derniers sont assemblés par l'Araldite afin d'éliminer entre eux tout courant électrique [68] .

- La deuxième est composée de carbure de Titane , ce dernier peut être obtenu par frittage après avoir choisi la granulométrie et la force de compacité [26,68] .

Lors d'un dépôt à partir d'une première espèce , une réaction susceptible de se produire est :



Lorsqu'on utilise le TiC fritté comme cible , deux réactions peuvent être obtenues durant toute l'opération :



(a) La décomposition de la cible de TiC durant la pulvérisation

(b) La formation de TiC au niveau du substrat durant la déposition .

2-2-2- Déposition réactive :

Cette méthode consiste à pulvériser ou évaporer une cible de Titane pur en introduisant délibérément dans l'enceinte o se trouve l'Argon un gaz chimiquement réactif (hydrocarbure) .

Pour ne pas répéter la description et le principe de cette méthode nous allons présenter une étude complémentaire concernant la mise en forme de TiC en dépôt .

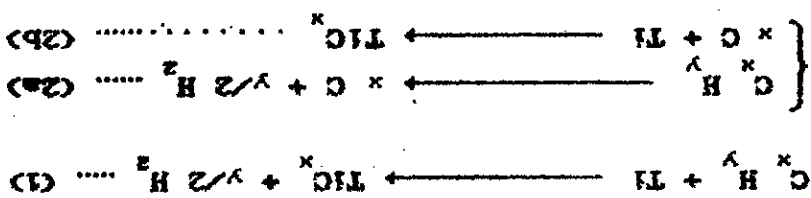
La formation de TiC durant les procédés de déposition peut résulter par les réactions suivantes :

valences libres [1].  
 qu'il aide à stabiliser la structure instable en saturant les  
 Quant à l'hydrogène incorporé, il est plausible à imaginer  
 comme suit :  
 propriétés des dépôts. L'effet de l'hydrogène peut se résumer  
 L'argon et l'oxygène peuvent changer la structure et les  
 cause de leur incorporation dans la couche.  
 L'argon, l'oxygène et l'hydrogène présentent plusieurs effets à  
 rétablir et conserver la Stoechiométrie de la couche déposée.

À cet égard, le gaz réactif d'hydrocarbure doit être bien  
 contrôle durant son introduction dans l'enceinte, ceci pour  
 Carbone/Titane est inférieur à un 125,33,681.  
 TIC et TI sont deux phases qui peuvent être résultées si le taux  
 Carbone libre peuvent apparaître [83,68].  
 Quand le rapport C/TI dépasse l'unité, deux phases de TIC et de  
 l'enceinte.

La composition chimique de la couche déposée dépend  
 essentiellement du Carbone de gaz réactif injecté dans  
 et Col [29].  
 L'Acétylène qui est un gaz réactif est utilisé par B.Jacobson  
 dans le but de synthétiser les dépôts en TIC.  
 A.K.Dua et Col [86] utilisent le Méthane comme source de Carbone

Carbone libéré par (2a)  
 (2b) Réaction au niveau du substrat entre le Titane et  
 le plasma.  
 (2a) Une première décomposition de  $C^x H^y$  s'effectue dans  
 Titane et le gaz réactif choisi.  
 (1) représente une réaction directe entre les atomes de



Les performances de TiC peuvent être diminuées par la fragilisation causée par l'Hydrogène incorporé en quantité élevée .

### 3- L'obtention du TiC par la méthode utilisée :

L'obtention du Carbure de Titane par la méthode utilisée nécessite deux principales opérations :

- La déposition du Titane sur des aciers au Carbone par pulvérisation d'une cible massive de pureté maximale .
- Traitement thermique des produits ( Couche / Substrat ) par recuit .

Nous devons expliquer maintenant du point de vue théorique ces deux opérations .

#### 3-1- Déposition du Titane par pulvérisation :

Cette méthode consiste simultanément à pulvériser et à déposer le Titane de la cible sur les substrats en acier .

La pulvérisation met en oeuvre une technique de production de Titane en vapeur . Avec cette technique , la vapeur métallique est obtenue par bombardement de particules sur une cible constituée le Titane à déposer .

Les particules servant au bombardement de la cible sont fournies par un gaz neutre (généralement l'Argon) partiellement ionisé par application d'un champ électrique entre la cible et l'enceinte . Une amélioration du procédé consiste à superposer un champ magnétique au champ électrique .

La figure I-2 montre la différence entre les deux systèmes de déposition . La géométrie du système traditionnel est celle d'une diode . La cible est liée à une cathode refroidie par l'eau . Les substrats reposent directement sur l'anode à l'opposé de la cathode , cette anode constitue également le support du substrat .

Au cours du processus de décharge , les ions d'Argon sont accélérés vers la cathode sous des tensions de décharge comprises entre 2 à 5 KV et suite à un transfert d'impulsion leur choc libère les particules atomiques de Titane . Ces particules se dirigent alors après des collisions reportées avec

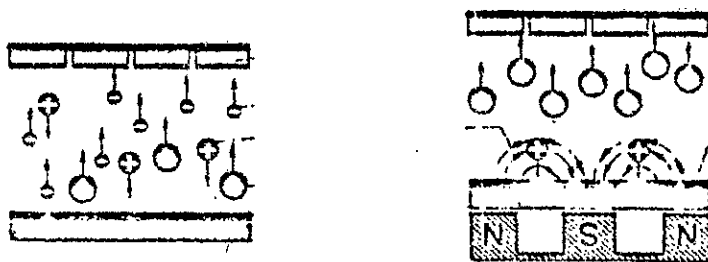


FIG I.2 : DEPOSITION PAR PULVERISATION



FIG I.3 : SCHEMA DU MAGNETRON

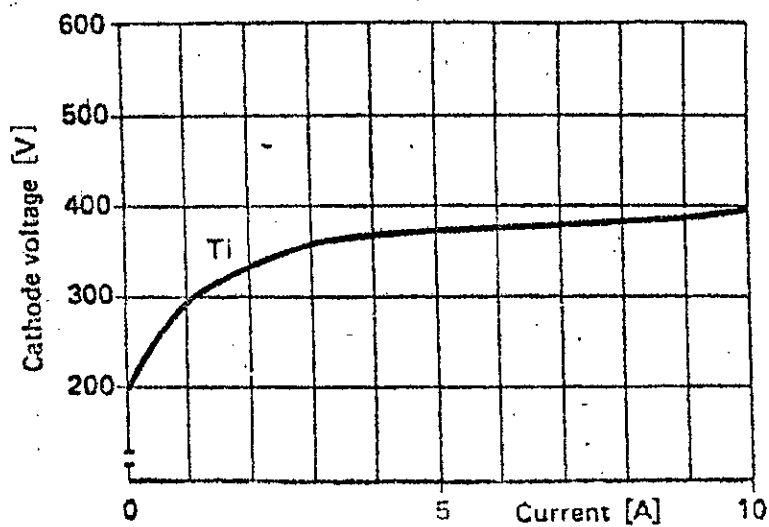


FIG I.4 : LA PULVERISATION DU TITANE A GRAND RENDEMENT

les atomes de gaz d'Argon vers les substrats en acier et là elles se condensent .

En même temps , des électrons secondaires frappent également les substrats ce qui provoque l'élévation de la température .

Dans la pulvérisation par magnétron , un système magnétique est placé derrière la plaque de la cathode en Titane refroidie par l'eau . Dans les domaines où le champ électrique vertical par rapport à la surface de la cible , les électrons sont déviés (Loi de Lorentz) et concentrés devant la cible . Voir figure I-3 Les fortes densités de particules qui en résultent entraînent une diminution de la tension de décharge qui tombe à 200 - 600V ce qui revient dans l'ensemble à ce que la cible puisse supporter une puissance plus élevée .

La figure I-4 représente schématiquement la caractéristique de décharge de Titane avec une cathode à grand rendement .

En raison du champ magnétique et la concentration du plasma devant la cible de Titane , le porté substrat perd sa fonction d'anode . Dans le magnétron sputtering , les électrons se dirigent vers l'enceinte sous vide ou vers les dispositifs intérieurs de l'appareil à pulvérisation , les substrats restent plus ou moins froids comme mentionné dans la pulvérisation par magnétron , le plasma est concentré juste devant la cible .

Pour bénéficier complètement de la pulvérisation à grand rendement , les substrats doivent être liés à une tension de polarisation négative  $U_{sub}$  comprise entre -100 et -2500 V , le courant  $I_{sub}$  entre l'enceinte à vide et le substrat prend des valeurs faibles en mA , si la distance cible-substrats est élevée dans le même intervalle de tension .

Ceux-ci permettent d'augmenter la température de substrat de 50°C à 250°C .

Dns ces conditions , des ions positifs sont prélevés sur le plasma et projetés sur le substrat . Après avoir choisi les conditions opératoires indiquées dans le chapitre III-2-2 les

substrats subissent un revêtement de Titane .

### 3-2- Traitement thermique par recuit :

Dans le but d'obtenir le carbure de Titane , le traitement thermique (Titane / Acier ) par recuit est nécessairement important . Le recuit des échantillons fait intervenir le phénomène du diffusion de carbone dans le Titane en couche mince qui se transforme par la suite en TiC .

Les hautes températures de recuit favorisent l'interdiffusion couche - substrat car l'agitation peut vaincre la résistance du réseau de la couche et du substrat .

La mobilité d'atomes de l'échantillon est exprimée par le coefficient de diffusion donné par

$$D = D_0 \cdot \exp ( - EA / RT )$$

$D_0$  : Constante reliée à la fréquence du saut ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )

$EA$  : Energie d'activation en KCal/mole

$T$  : La température .

$R$  : 8,314 Joule mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

$D_0$  ,  $EA$  ,  $T$  de quelques traceurs dans quelques matériaux qui nous intéressent sont indiqués dans le tableau I-2 ci dessous :

Matériaux	Traceurs	Température (°C)	Energie d'act KCal/mole	Coeff diff $D_0$ $\text{cm}^2/\text{s}$
Ti $\alpha$	Ti	690-850	29,3	$6,4 \cdot 10^{-8}$
Ti $\beta$	Ti	900-1540	31,2	$3,58 \cdot 10^{-4}$
Ti $\beta$	C	1000-1400	20	$3,02 \cdot 10^{-3}$
Ti $\beta$	Cr	1000-1200	37,7	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Ti $\beta$	Fe	500-1300	50	20
Fe $\alpha$	C	500-800	24,6	0,2
Fe $\alpha$	Fe	950-1400	67,9	0,58
Fe $\alpha$	C	800-1400	34,0	0,15
Fe $\alpha$	Cr	750-850	82,0	$3,0 \cdot 10^4$
Fe $\alpha$	Cr	1000-1250	97	$1,8 \cdot 10^4$
Fe $\alpha$ +1% Cr	C	500-800	33	16,4

Tableau I-2

$D$  et  $E_A$  des traceurs diffusants dans le Ti et Fe

**CHAPITRE II**

**Structure et propriétés**

**du TiC**



## II- Structure et propriétés du TiC :

Le carbure de Titane qui est très utilisé dans le domaine de la mécanique à cause de ses propriétés mécaniques élevées, sa stabilité chimique à l'ambiante vis à vis des gaz, des solutions et des solides est meilleure.

Avant d'investiguer les précédentes propriétés, la relation de phase et la structure de TiC sont indispensables à connaître.

### 1-Relation de phase :

Le Titane est caractérisé par la formation d'un seul type de Carbure TiC ( $x = C/Ti$ ) s'étendant sur un large domaine de composition avec des écarts à la stoechiométrie pouvant aller de 0.55 à 0.95 [17, 52, 68].

Le diagramme de phase est présenté à la figure (II-1).

A cause de la grande affinité de ce système à l'oxygène, à l'azote et à cause aussi de l'influence remarquable des impuretés sur les différentes propriétés physico-chimiques, une fluctuation notable des mesures est à noter, c'est pourquoi la majorité des diagrammes d'équilibre de TiC ne sont pas absolument identiques. Les températures de fusion de Titane pur, de transition  $\alpha - \beta$  sont respectivement à  $1668^{\circ}\text{C}$ ,  $882^{\circ}\text{C}$ .

Les deux températures peuvent être augmentées par la dissolution de l'oxygène.

L'addition de Carbone diminue le point eutectique jusqu'à  $1645^{\circ}\text{C}$ .

Ce même point a été évalué à  $1770^{\circ}\text{C}$  pour le Titane contenant 5 % d'oxygène en poids [52].

Bien qu'il n'y a aucun doute pour la faible solubilité avec le Carbone dans le Titane, une large composition de TiC a été obtenue par plusieurs recherches [25, 33, 34] ceci est dû surtout à l'augmentation de la solubilité de Carbone en présence de l'oxygène et d'Azote.

Les deux parties du système TiC présentées dans la figure (II-2) viennent dans le but d'identifier la composition de Carbure de Titane correspond aux quelques points comme l'eutectique et le peritectique qui sont malvus dans le diagramme précédent.

A l'opposé des Carbures des métaux de groupe IV et V, la stoechiométrie de TiC en présence du graphite est augmentée avec

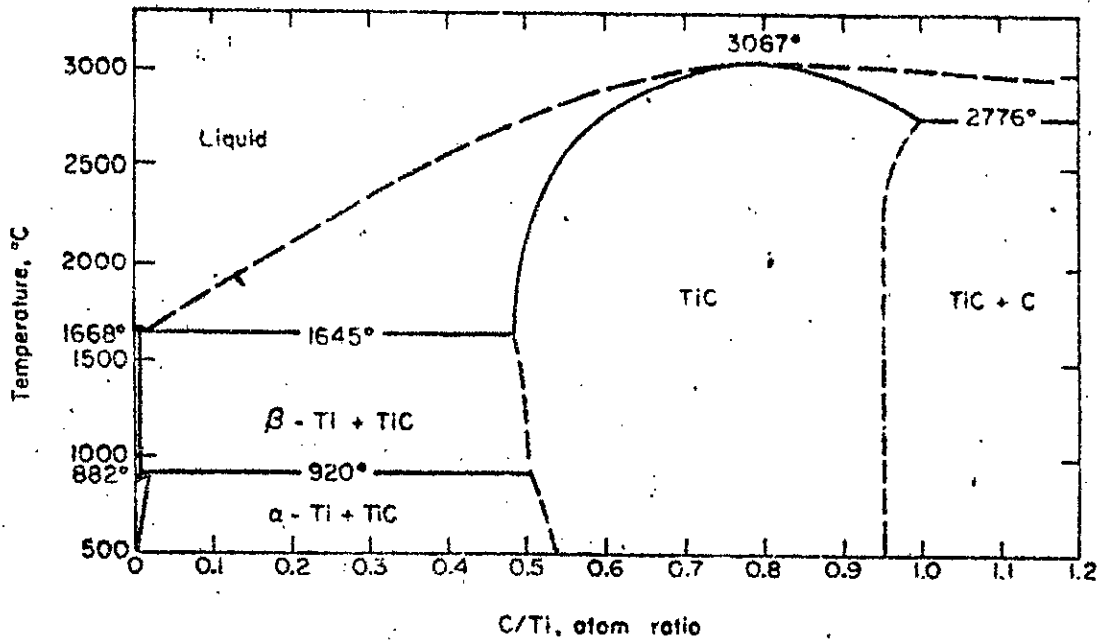


FIG II.1 : DIAGRAMME DE PHASE BINAIRE (Ti-C)

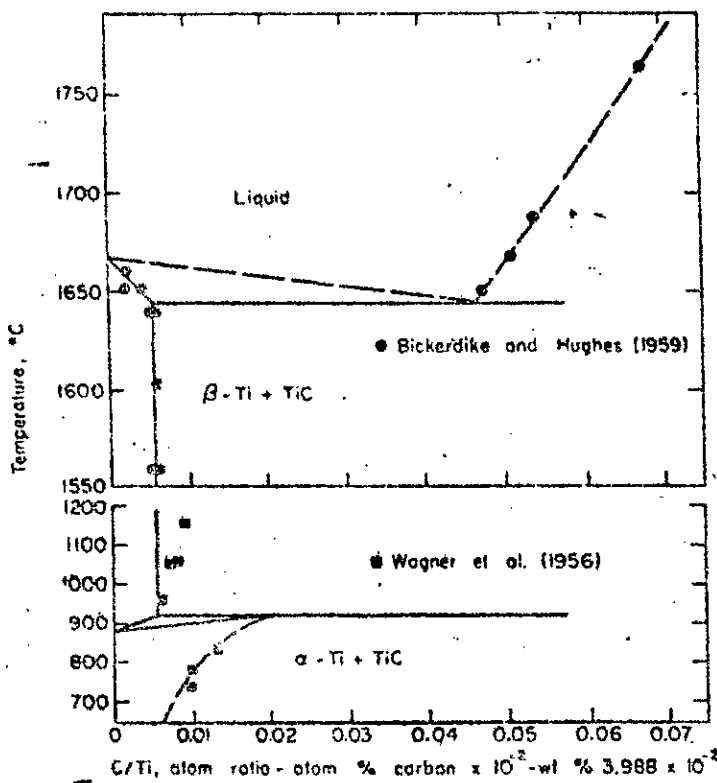


FIG II.2 : ZONE PAUVRE EN CARBONE DU SYSTEME (Ti-C)

L'augmentation de la température .

La température de fusion de TiC est augmentée de 1645°C à 3067°C

Elle subit ensuite une diminution jusqu'à 2776°C à laquelle la précipitation de Carbone libre apparaît .

## 2- Composition et structure de TiC :

Le Carbure de Titane appartient à la classe des interstitiels .

La structure et la composition de ces derniers sont définies par le facteur de taille [17,41] .

La structure de TiC peut être décrite en terme d'empilement d'atomes de Carbone dans les sites interstitiels de Titane .

La valeur du rapport  $r_c/r_{Ti}$  qui est inférieure à la valeur critique de 0.59 permet de classer le TiC dans une structure compacte (c f c) .

L'orientation cristallographique de TiC dans le cas de dépôt en phase vapeur peut dépendre de la nature et de l'orientation du substrat [20] .

La composition et la structure de Carbure de Titane déposé par PVD dépend fortement des paramètres de déposition , parmi lesquels la concentration de Carbone provenant du gaz réactif est probablement la plus importante .

-Dans ce contexte , les couches de TiC en excès de Carbone présentent une taille moyenne de grain par rapport à celles en excès de Titane qui présentent des tailles élevées .

-Les domaines d'existences des phases Ti + TiC , TiC , TiC + C mentionnés au diagramme binaire sont en accord avec la composition des films de TiC déposés par pulvérisation réactive [35,37,54] .

Les paramètres de la maille de TiC sont indiqués dans le tableau (II-1) .

Dans cette optique , les résultats obtenus au cours de différentes études effectuées par plusieurs recherches ont été indiqués dans la figure (II-9) .

Phase en équilibre	La composition de la première phase	structure typique	paramètre de la maille
$\alpha$ - Ti	pure	hc (A <sub>3</sub> )	a = 2.9511 c = 4.6843
$\beta$ - Ti	pure	G.C (A <sub>2</sub> )	a = 3.2870
$\alpha$ - Ti+TiC	$\alpha$ - TiC 0.16	hc (A <sub>3</sub> )	a = 2.9550 c = 4.7025
TiC + $\alpha$ - Ti	TiC 0.47	cfc (B <sub>1</sub> )	a = 4.2850
TiC	TiC 0.86	cfc (B <sub>1</sub> )	a = 4.3305
TiC + C	TiC 1.0	cfc	a = 4.3280

tableau II-1

## Structure et paramètre de la maille de Ti et de TiC

Les résultats des mesures sont très proches pour un taux de C / Ti < 0,65. Au dessus de cette valeur les écarts deviennent remarquables. Selon [34,52] les paramètres de maille de TiC dépendent de la température du traitement. L'Oxygène et l'Azote sont très connus comme impuretés et peuvent réduire les paramètres de la maille. La maille de TiC peut subir une déformation à cause de l'incorporation de l'Argon dans la couche durant l'étape de déposition [34].

3 - Réactivité chimique :

Sous l'effet de quelques agents chimiques, la dégradation des aciers à outils constitue un problème majeur du point de vue technique et économique.

Le problème posé peut être stoppé dans le cas où les précédents aciers ont été revêtis par des couches minces notamment le TiC.

Dans ce qui suit nous allons présenter le rôle de divers milieux touchant ce Carbure.

3 - 1 Les solutions

Contrairement aux autres Carbures, Le TiC n'est pas attaqué par HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 20 % de NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>9</sub>PO<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [52].

Les acides comme HNO<sub>3</sub>, HCl + HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + HNO<sub>3</sub> provoquent une dissolution complète de TiC au moins de 24 heures dans l'ambient, cependant HClO<sub>3</sub> après l'échauffement [35,52].

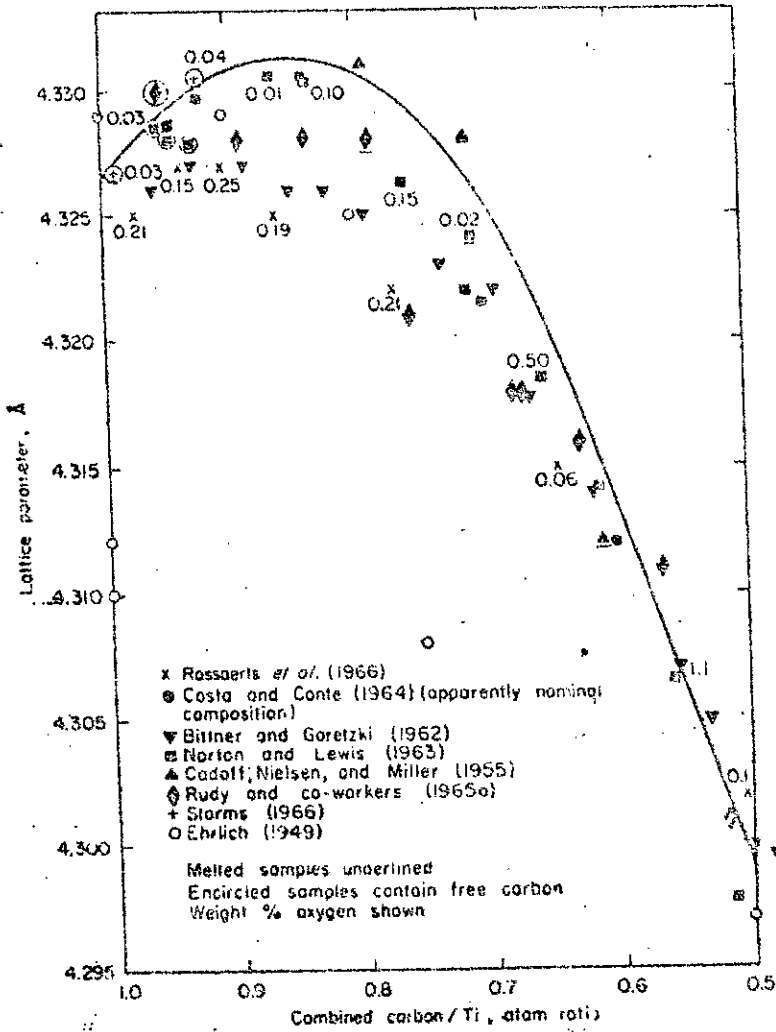


FIG II.3 : COMPOSITIONS ET PARAMETRES DE LA MAILLE DE TiC

Un mélange de 4  $\text{HNO}_3$  +  $\text{HF}$  est assez corrosif à toute température. Bien que le TiC, ne soit pas attaqué par les solutions aqueuses d'alcaline, la présence des agents comme le  $\text{Br}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  peut provoquer une dégradation progressive de TiC.

### 3-2 Les gaz :

Le Carbure de Titane est stable dans l'air et dans l'hydrogène statique. La décarbonisation de TiC aura lieu en présence d'hydrogène à l'état liquide.

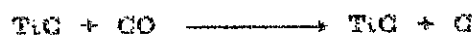
A basse pression et dans l'intervalle de température (1000 - 1300° C) le Carbure de Titane forme une solution avec l'Azote selon les conditions opératoires.

A une température proche de 450° C, l'oxydation de Titane donne naissance à une couche non adhérente et non protectrice de  $\text{TiO}_2$ .

Le taux d'oxydation est réduit à partir de 700° C. A 1000° C la couche d'oxyde produite est totalement protectrice.

L'oxydation de TiC apparaît à 900° C. A cette température les taux d'oxydation de TiC et de Carbone sont presque les mêmes [52]. D'après le même article, le  $\text{TiC}_{0.88}$  est oxydé rapidement par rapport au  $\text{TiC}_{1.0}$ .

Selon la température et la pression, le CO peut réagir avec le TiC, les produits obtenus sont le Carbure de Titane en excès de Carbone et de l'oxygène ou TiC en excès de l'oxygène et de Carbone libre d'après la réaction :



Le  $\text{CO}_2$  réagit spontanément avec le TiC à  $T = 1200^\circ\text{C}$ , la réaction obtenue est :



#### 4 La dureté

Les Carbures et les Nitrures des métaux de transition sont très intéressants pour des applications en couches minces revêtant les aciers à outils .

Parmi les matériaux précédents , le Carbure de Titane occupe la place importante car il se distingue par une grande dureté .

Pour expliquer la dureté élevée de TiC , il est évident de relier cette propriété aux propriétés physiques .

Parmi lesquelles la structure de Carbure de Titane qui peut être définie par la nature et la force de liaison entre atomes jouent un rôle très important .

Rappelons que le matériau le plus dur est le diamant ou les liaisons sont purement covalentes .

La contribution des liaisons ioniques ou métalliques réduirait la propriété de dureté .

Ceci a été démontré par LE.TOTH[61] qui a pris trois composés TiC , TiN et TiO dont leurs structures cristallines sont identiques ( $B_1$  , NaCl) .

Le degré de liaison covalente baisse quand l'élément non métallique est changé de C à N , de C à O et de N à O .

La structure électronique explique que dans l'ordre TiC , TiN , TiO le recouvrement entre les orbitales p et d baisse et par conséquent il y a une diminution de la contribution covalente à la liaison tandis que l'ionicité augmente .

A l'issue de ceci, nous pouvons dire que la dureté élevée peut être expliquée par les liaisons chimiques qui ont un caractère covalent .

#### 5 - L'adhésion

Il n'y a aucune raison pour que les propriétés mécaniques du Carbure de Titane en forme massive soient exactement les mêmes

que ceux en couches minces .

Les aciers à outils revêtis de cette couche donnent de meilleures performances qui dépendent principalement de l'adhésion couche / substrat .

L'adhésion est liée d'une part à la méthode de déposition , d'autre part elle est étroitement dépendante du substrat et son état de surface .

#### 5 - 1 Influence des procédés et paramètres

Dans le cas de PVD , la formation de la couche de TiC et son adhésion sont déterminées par l'énergie des particules condensées à la surface du substrat et par la pression résiduelle de la chambre de déposition [2,4,19] .

Les articles [1,2,20,39] admettent que la présence de particules énergétiques améliorent cette caractéristique , ceci explique que les dépôts de TiC obtenus par ion plating ou par sputtering sont nettement plus adhérents que ceux obtenus par évaporation simple .

La technique de déposition de Carbone de Titane par PVD à faible pression est capable de produire des dépôts fortement adhésifs .

L'adhésion de TiC déposé sur les aciers par pulvérisation dépend principalement des paramètres de déposition .

Dans ceci JAMAR et COL [32] ont montré que l'adhésion couche/substrat augmente quand le substrat subit un échauffement durant la déposition . L'importance de la température sur l'adhérence de dépôt précédent est confirmé par COLLIGNON [19]

En effet, les meilleurs résultats sont obtenus entre 400 et 500°C . Dans cette plage de température les réactions chimiques entre atomes sont possibles , la meilleure adhérence pour une polarisation négative du substrat a été trouvée dans les articles [1,3,26] .

Le substrat peut se pulvériser quand sa polarisation



négligable prend des valeurs très élevées . Ce phénomène conduit à réduire le gaz d'Argon et mettre à sa place un gaz d'hydrocarbure dans le cas de déposition réactive .

### 5 - 2 Influence du substrat

Quelque soit la technique de déposition utilisée , le substrat et son état de surface avant la déposition jouent un rôle fondamental sur l'adhérence des dépôts .

Commençant par le substrat , ce dernier doit présenter une meilleure compatibilité avec la couche déposée , ceci est expliqué tout d'abord par les propriétés mécaniques élevées .

Des études récentes ont montré que la structure du substrat pouvait influencer l'adhésion de la couche .

L'auteur de l'article [13] a noté qu'un acier rapide fritté avec beaucoup de Carbure de type MC bien répartis de faible taille de grain offrait une meilleure adhésion avec le TiC qu'un acier rapide conventionnel .

La meilleure préparation de substrat notamment la surface à revêtir favorise une bonne adhésion avec le dépôt . La structure physico-chimique de la surface est déterminante .

Celle ci est , certes différente d'un matériau à un autre , cependant la préparation d'un substrat ( usinage , rectification polissage ) modifie non seulement l'aspect de surface mais également la structure ceci peut avoir un effet négatif .

Par exemple un agent de polissage peut produire des réactions superficielles d'oxydation

**CHAPITRE III**

**Techniques experimentales**

**III- Techniques expérimentales :**

Dans cette partie, nous allons présenter succinctement les principales techniques en vue d'obtenir le Carbure de Titane en couche mince et par la suite nous allons caractériser les revêtements obtenus afin d'assurer leur qualité à la mise en oeuvre .

Les différentes techniques expérimentales utilisées sont :

- 1- Technique de préparation des échantillons .
- 2- Technique de déposition d'une couche de Titane.
- 3- Contrôle de l'épaisseur de la couche déposée .
- 4- Traitement thermique sous vide .
- 5- Caractérisation des produits obtenus .

**1- Préparation des échantillons :**

Les aciers à revêtir nous ont été fournis par l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger .

Pour pouvoir mener une étude comparative, nous avons pris deux sortes d'aciers de nuances (120C4 et XC120) .

Le premier est un acier fondu au Carbone ,trempé de 800 à 900° C dans l'huile .

L'autre est fondu au Carbone blanc trempé à 800° C ,revenu à 240° C .

La composition chimique des deux aciers a été déterminée par l'analyse spectrométrique . Les éléments indiqués dans le tableau III-1 ci-dessous ont été détectés par spectromètre HILGER de type d'arc de H-T dans l'Argon au laboratoire de CRA de LODZ (POLOGNE) .

Eléments aciers	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Cu
120C4	96,9	1,12	0,26	0,218	0,00	0,080	1,08	0,06	0,037	0,114
XC120	97,9	1,34	,077	0,212	0,00	0,012	0,06	0,10	0,018	0,101

Tableau III-1  
Composition chimique des aciers a revêtir

Les échantillons ont été prélevés des deux barreaux cylindriques . 64 échantillons cylindriques ont été

produits après avoir passé les deux barreaux aux opérations d'usinage (tournage et sciage).

Dans le but de différencier uniquement les aciers à revêtir les échantillons précédents ont été usinés selon deux formes géométriques différentes. Voir tableau III-2.

Acier	Nbre d'échant	diam (mm)	hauteur (mm)
120G4	32	20	15
XC120	32	15	20

Tableau III-2  
Dimensions des substrats

Les substrats à polir sont dressés à la meule puis rectifiés pour éliminer les bavures.

Les zones choisies sont polies à l'aide des papiers abrasifs qui sont classés par grosseur de grains 300,600,800,1000 et 1200. L'opération de finition permet d'obtenir un poli parfait à l'aide de feutre arrosés d'une suspension d'Aluminé dans l'eau. La face polie doit être nettoyée soigneusement à l'eau et séchée à l'air chaud comprimé et filtré.

## 2- Dépôt du Titane :

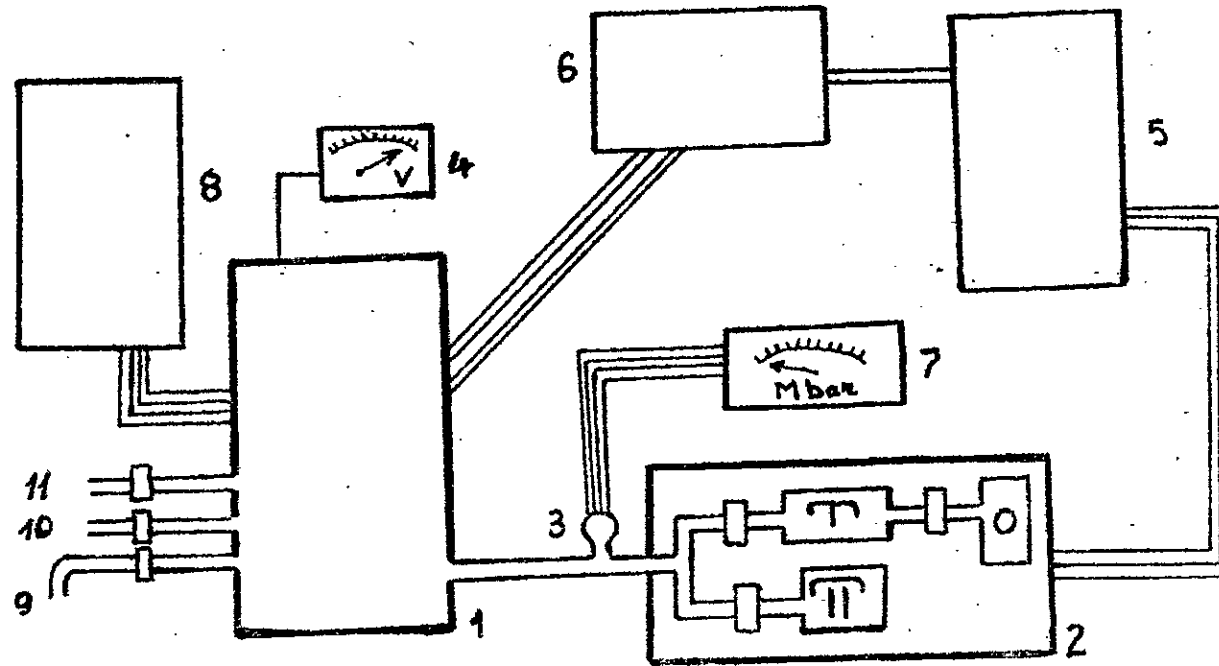
La déposition de Titane en couche mince sur les substrats qui est effectuée dans l'appareil (HOCH VAKUUM B-90) fig III-1 a deux étapes principales :

- Nettoyage des substrats et de la cible par décapage ionique
- Déposition propre du Titane sur les substrats.

### 2-1- Décapage ionique :

Avant de commencer la mise en marche de l'appareil, on place les substrats sur le porte échantillons isolé électriquement par la porcelaine et situé parallèlement à 150 mm au dessus de la cible.

L'opération de nettoyage consiste à introduire dans l'enceinte de 0,3 m<sup>3</sup> de volume un gaz d'Argon de pureté 99,99 %. L'enceinte étuvable a été équipée d'un système de pompage par lequel la pression résiduelle atteint  $3 \cdot 10^{-3}$  m bar. Pour décapage ioniquement le matériau à déposer, on amorce



- 1 - Chambre de déposition
- 2 - Système de pompage
- 3 - Capteur de pression
- 4 - Voltmètre
- 5 - Système électrique
- 6 - Système de refroidissement
- 7 - Jauge de pression
- 8 - Pupitre de commande
- 9 - Injection d'argon
- 10 - Injection de reactif
- 11 - Injection de l'air

FIG III.1 : DISPOSITIF DE DEPOSITION UTILISE

une décharge électrique entre la chambre et la cible polarisée négativement (-400 V , 5 m A ) durant deux minutes .

Le nettoyage des substrats est effectué par une autre décharge crée entre la chambre et les échantillons polarisés négativement (- 900 v , 100 m A) durant 25 mn .

Dans les 5 dernières minutes , nous avons appliqué une tension de -1000 volts à la cible pour nettoyer simultanément la cible et les substrats en gardant la même tension des substrats . Le champ magnétique était comme toujours débranché dans cette première étape . (B = 0) .

Les ions d'Argon créés dans l'enceinte viennent dans le but de pulvériser les substrats et la cible .

Les impuretés telles que la vapeur d'eau et les oxydes issus des deux surfaces peuvent être évacués par le système de pompage à travers les valves .

### 2-2- Déposition propre du Titane :

Quand l'étape de nettoyage est terminée, on commence la mise en phase vapeur de Titane après avoir fixe les paramètres suivants :

- Puissance appliquée au magnétron est 2000 W
- Courant d'électro-aimant est 4 A pour créer un champ magnétique de 0,05 T .
- Polarisation négative de la cible est de - 400 Volts .
- L'intensité du courant entre la cible et la masse est 5 A .
- La température du substrat mesuré par le thermocouple peut être portée jusqu'à 150° C .
- La pression restera égale à  $3 \cdot 10^{-3}$  m Bar .

Cette étape est plus compliquée qu'auparavant , elle peut être expliquée approximativement de la manière suivante :

Les molécules de gaz d'Argon sont ionisés dans la zone la plus proche au Magnétron . Les ions d'Argon bombardent la cible du Titane . Les atomes éjectés peuvent s' ioniser, s'éloigner et captés par les substrats .

### 3- Contrôle de l'épaisseur de la couche déposée :

Après déposition du Titane sur chacun des deux types d'acier ,

on fait des observations métallographiques au microscope interférentiel de type MII-AY4-2 .

Avant la mesure, il faut créer une marche dans les films déposés (Rayure) au moyen d'un pénétrateur en diamant .

La technique utilisée consiste à placer dans l'appareil précédent l'échantillon (couche / substrat) sur lequel une source lumineuse de longueur d'onde  $\lambda$  a été appliquée .

Durant l'opération ,deux sortes de franges ont été observées à cause de la réflexion de rayonnement sur le substrat et la couche déposée (Voir la figure III-2) .

L'épaisseur de la couche mince de Titane est déduite par la relation :

$$e = \frac{\Delta}{\delta} \cdot \frac{\lambda}{2}$$

Les valeurs arbitraires de  $\delta$  et  $\Delta$  obtenues durant notre cas étaient :

$$\Delta = 238 \text{ } \mu\text{m pour } 120C4 .$$

$$\Delta = 247 \text{ } \mu\text{m pour } XC120 .$$

$$\delta = 16 \text{ } \mu\text{m} .$$

En tenant compte  $\lambda = 0,56 \text{ } \mu\text{m}$  on obtient donc :

$$e = 4,01 \text{ } \mu\text{m pour Ti déposé sur } 120C4 .$$

$$e = 4,21 \text{ } \mu\text{m pour Ti déposé sur } XC120 .$$

#### 4 - Traitements thermiques sous vide :

Dans le but d'obtenir une couche de TiC , les échantillons revêtus de titane par le procédé décrit , ont subi un traitement thermique de recuit dans l'intervalle de température ( 500-1100°C) à l'exception de huit échantillons témoins .

Les opérations de recuit ont été effectuées à des températures constantes pendant une heure . La vitesse d'échauffement est égale à 20°C /mn .

Le dispositif de recuit est constitué d'un four tubulaire de type Nr (1500°C) et d'un tube en quartz menu d'un système

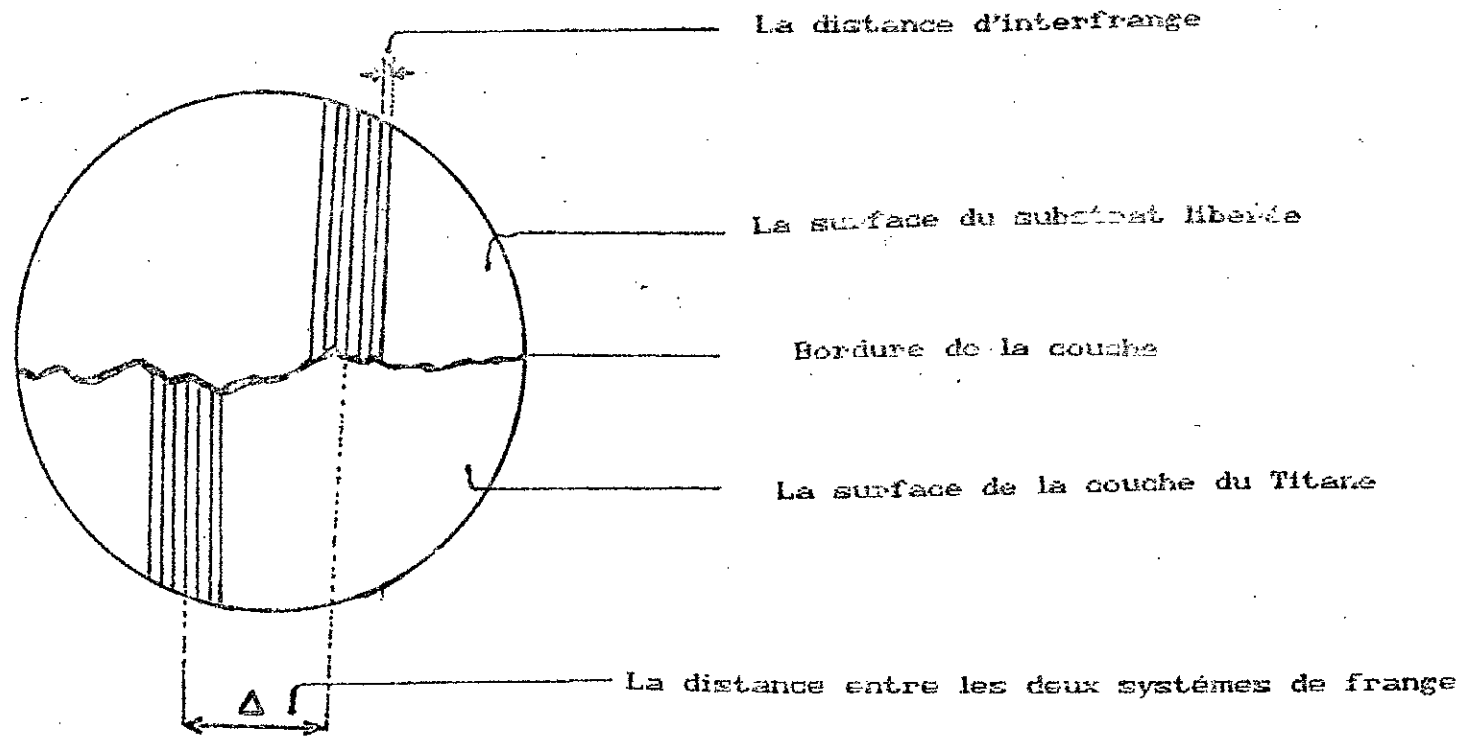


FIG III.2 : CONTROLE DE L'ÉPAISSEUR DE LA COUCHE DÉPOSÉE



permettant de créer le vide est présenté dans la figure (III-4)

Un thermocouple Pt - Rh - Pt a été introduit dans le four afin de mesurer la température au voisinage des échantillons .

Sous un vide de  $1,5 \cdot 10^{-5}$  m Bar contrôlé par la sonde les sept opérations de recuit indiquées dans le tableau III-3 et la figure III-3 ont été exécutées .

désignation des échant		température de recuit	Vitesse de chauffage C/mn	pression m bar	ombre des échant
Ti 120C4	Ti XC120				
E <sub>0</sub>	E' <sub>0</sub>	-	-	-	8
E <sub>1</sub>	E' <sub>1</sub>	500	20	$1,5 \cdot 10^{-5}$	"
E <sub>2</sub>	E' <sub>2</sub>	600	"	"	"
E <sub>3</sub>	E' <sub>3</sub>	700	"	"	"
E <sub>4</sub>	E' <sub>4</sub>	800	"	"	"
E <sub>5</sub>	E' <sub>5</sub>	900	"	"	"
E <sub>6</sub>	E' <sub>6</sub>	1000	"	"	"
E <sub>7</sub>	E' <sub>7</sub>	1100	"	"	"

Tableau III-3

Traitement thermique par recuit sous vide

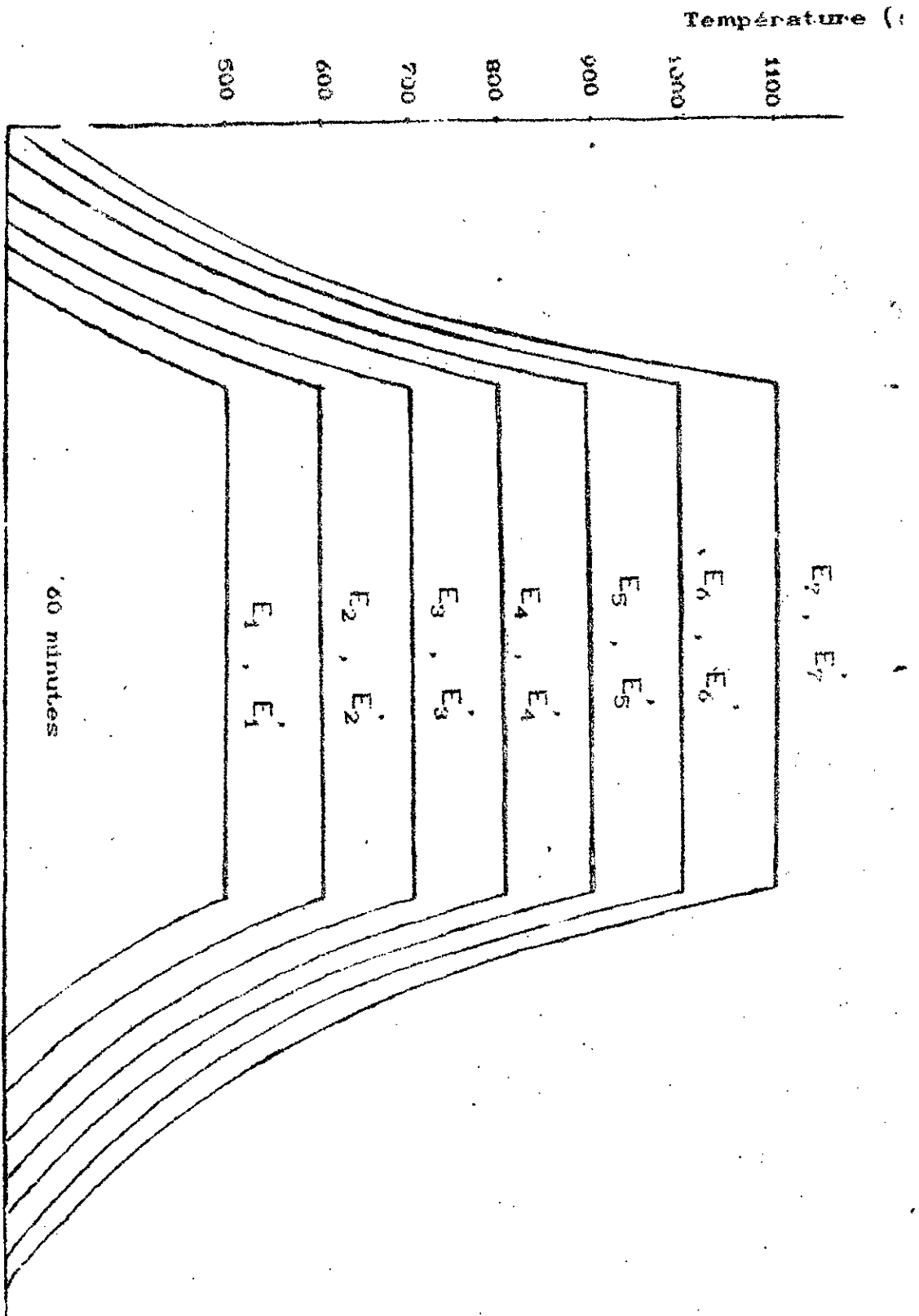


FIG III.3 : RECUIT SOUS VIDE DE DIFFERENTES ECHANTILLONS

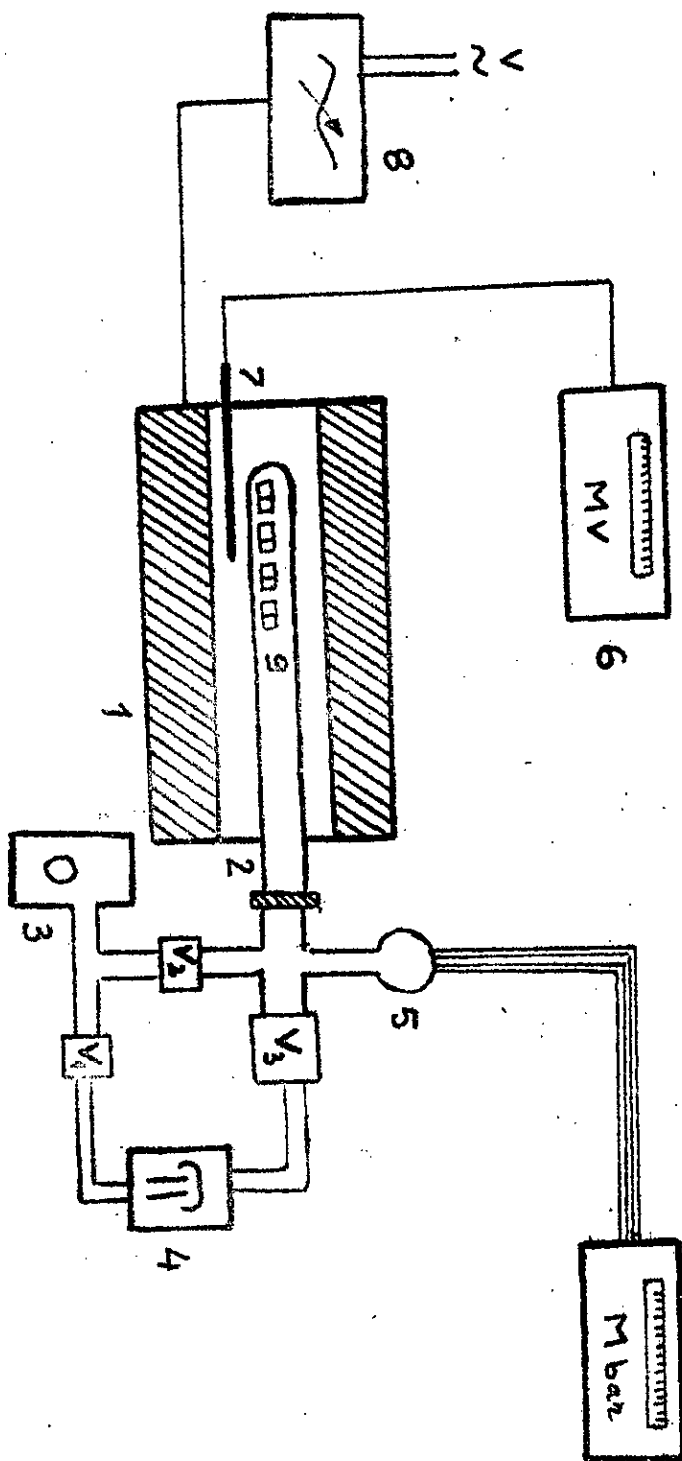


FIG III.4 : DISPOSITIF DE RECUIT UTILISE

- 1 - Pour tubulaire
- 2 - Tube en quartz
- 3 - Pompe primaire
- 4 - Pompe de diffusion
- 5 - Sonde
- 6 - Multivoltmètre
- 7 - Thermocouple
- 8 - Rhéostat
- 9 - Echantillons

### 5 - Caractérisation des produits obtenus :

Les méthodes de contrôle des produits obtenus sont très diverses à la fois dans leurs principes et dans les informations qu'elles fournissent .

Généralement , il n'existe pas de méthode absolue , mais il y a une complémentarité entre certaines méthodes .

Les méthodes et les moyens de caractérisation sont présentées en détail dans ce qui suit :

#### 5-1 diffraction des rayons X :

Les techniques de RX ont pris leur essor à partir de 1912 , ces techniques ont évolué rapidement , et les premières structures cristallines ont été déterminées [41] .

Actuellement les méthodes et les dispositifs de diffraction des RX sont nombreuses , elles sont utilisées dans l'étude qualitative des matériaux à l'état solide .

Dans notre cas, l'identification des phases des échantillons par RX est faite sur un diffractomètre de type HZG-3 muni d'un capteur et d'un goniomètre qui assure une rotation continue ( $\theta - 2\theta$ ) .

Les expériences ont été réalisées dans les conditions suivantes :

HT = 32 KV ; I = 14 mA , l'anticathode est en cobalt ; le filtre est en fer; sensibilité du capteur est de  $3.10^4$  imp/min ; défilement de la bande est 1 cm / min ; vitesse du goniomètre est  $1^\circ$  / min .

Tous les échantillons ont été analysés dans les mêmes conditions .

Après avoir mentionné les conditions expérimentales il est nécessaire d'annoncer brièvement le principe de la méthode utilisée . Après leurs productions et filtrations , les RX de longueur d'ondes  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$  tombent sur l'échantillon placé dans l'appareil .

Ces rayonnements subissent une réflexion lorsque la loi de BRAGG :  $2d_{(hkl)} \sin \theta = n\lambda$  est satisfaisante .

Les rayons diffractés par les plans réticulaires (hkl) de l'échantillon sont recueillis par un détecteur .

Ce dernier tourne autour du cercle goniométrique avec une vitesse double à celle de l'échantillon .

Pour chaque position de l'échantillon , une intensité proportionnelle à la surface totale du plan hkl doit être mesurée , la courbe finale obtenue se présente sous forme des pics dont les sommets correspondent aux angles vérifiant la loi de BRAGG .

En dehors des pics , l'intensité est à peu près constante , elle est due principalement à la diffusion .

la détermination de la structure , l'identification des phases constituant les échantillons se font par le calcul des distances interréliculaires  $d_{hkl}$  à partir de la mesure des angles de BRAGG  $\theta$  correspondants aux pics enregistrés . A cet égard , nous avons utilisé des fichiers de l'ASTM .

Les courbes enregistrées seront indiquées et discutées dans le prochain chapitre IV-1 .

### 5-2 Analyse métallographique :

Notre étude micrographique a pour principal but la mise en évidence de la structure de l'échantillon lors de l'observation au microscope optique de type CARL ZEISS .

La couche et le substrat sont deux zones intéressantes dans cette étude de caractérisation . Pour ce travail , nous nous sommes servi pour chaque type d'acier d'un porte échantillon à une inclinaison de  $5^\circ$  par laquelle la zone de la couche à étudier est augmentée jusqu'à  $45 \mu\text{m}$  d'après la relation

$$d_{\mu\text{m}} = c / \sin \theta$$

Après son centrage et blocage dans le porte échantillon par une vis , le substrat revêtu de Titane , traité ou non traité thermiquement sous vide a subi un découpage . Voir figure III-5

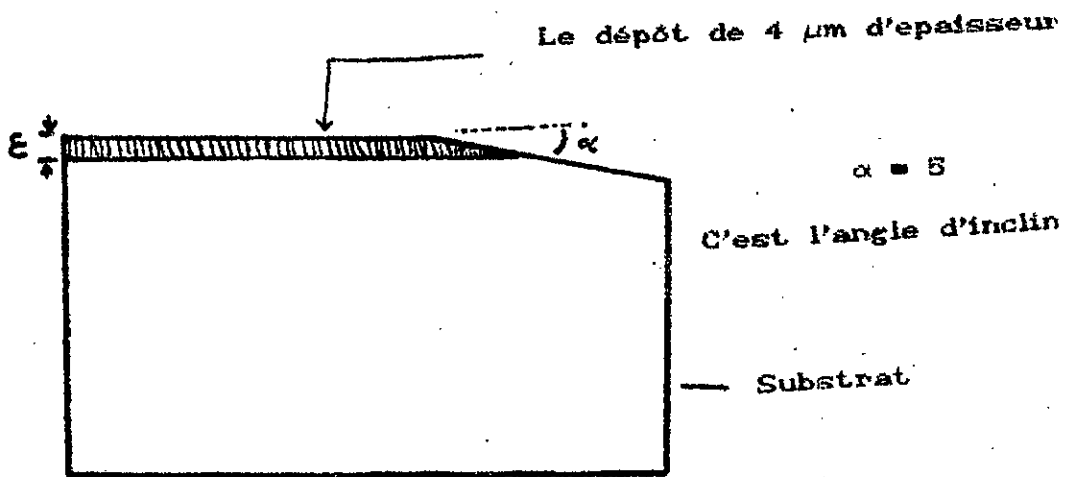


FIG III.5 : PORTE ECHANTILLONS DE 5 D'INCLINAISON

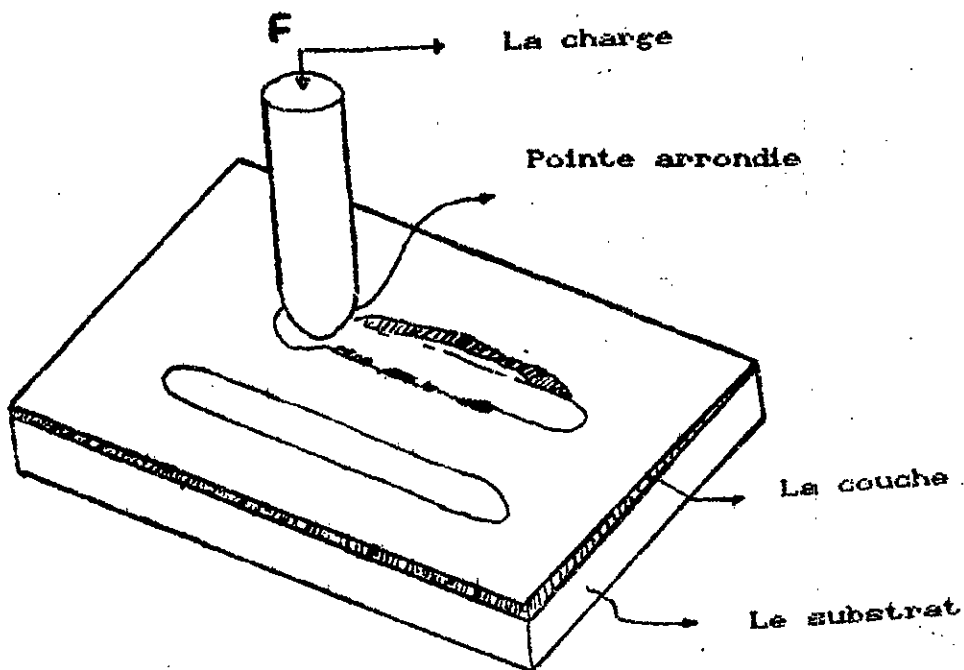


FIG III.6 : TESTE A LA RAYURE

Avant d'être observé microscopiquement, l'échantillon résultant doit subir une préparation préalable . celle-ci comprend le polissage et l'attaque chimique .

Pour ne pas répéter , le principe et la description de polissage ont été indiqués dans la partie III-1 :

La deuxième phase consiste en une attaque chimique à l'aide du nitral , dont la composition et les proportions en volume sont :

acide nitrique	HNO <sub>3</sub>	1 à 5 ml
éthanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	95 ml

L'attaque chimique permet de révéler les différentes phases présentes que l'on observe au microscope optique selon l'agrandissement 720X . Plusieurs photos ont été prises pour les différents échantillons traités .

#### 5-3 Microdureté :

La microdureté est la méthode la plus répandue pour évaluer les propriétés intrinsèques des revêtements minces .

La microdureté VICKERS peut être appliquée sur les dépôts minces de quelques micromètres d'épaisseur .

Pour notre cas , la couche de Ti et/ou TiO<sub>2</sub> a une épaisseur de 4 µm , il est par conséquent nécessaire d'appliquer une faible charge au pénétrateur .

Les échantillons ont subi des essais de la microdureté VICKERS à raison de cinq mesures sur chaque échantillon .

On considère la valeur moyenne de cinq empreintes pour limiter les erreurs de mesures .

Les indentations sous une charge de 50 grammes ont été faites grâce à un microduremètre de type "ZWICK 3212" qui est équipé d'un microscope optique .

Le contrôle de la validité des résultats donnés par le microduremètre fait appel à des blocs étalon de dureté .

Pour notre cas , un bloc étalon en acier trempé de 716HV a été utilisé .

La table fournie par le constructeur donne directement les valeurs de dureté HV en fonction de la charge F et de la diagonale d sous la même charge, les valeurs des diagonales pour les échantillons traités sous vide à 1000°C et à 1100°C ne sont pas identifiées dans la table précédente. Ceux-ci nous obligent à trouver une relation empirique, permettant de résoudre le problème posé.

La relation que nous avons trouvée liant la microdureté de l'échantillon à celle de l'étalon est :

$$HV_{\text{éch}} = \left( \frac{d_{\text{éta}}}{d_{\text{éch}}} \right)^2 \cdot HV_{\text{éta}}$$

#### 5-4 Adhérence :

L'adhérence est une propriété technologique essentielle pour les revêtements. Elle conditionne la tenue mécanique de l'ensemble couche et substrat.

En tout premier lieu, l'adhérence dépend des paramètres qui sont indiqués dans la partie II-5.

Il existe plusieurs types de test, parmi lesquels l'essai à la rayure et le choc thermique ont été introduits dans cette étude de caractérisation. La première méthode employée s'appelle dans le terme anglais "SCRATCH TEST"; cette méthode est considérée comme la méthode la plus simple et la plus pratique pour mesurer l'adhésion couche/substrat.

La figure III-6 représente la partie intéressante de la méthode employée. Cette méthode consiste à rayer la surface du dépôt à l'aide d'une pointe arrondie (0.1 mm) sur laquelle on exerce une charge connue.

La charge est appliquée manuellement par l'intermédiaire de masses étalonnées.

On fait varier cette charge de manière à déterminer la plus petite valeur par laquelle le dépôt se sépare de son support. Cette valeur est appelée charge critique.



---

Dans le but de mesurer l'adhérence de la couche déposée sur le substrat , le test à la rayure fait appel à des instruments divers. La plupart de ces derniers sont équipés d'un détecteur acoustique placé sur le support de la pointe .

Dans notre cas le dispositif que nous avons utilisé est équipé d'un microscope optique (PMT-3) sans appareil photo .

La deuxième méthode consiste à préchauffer l'échantillon (dépôt/substrat ) à une température bien déterminée .

L'échantillon est ensuite trempé , l'enlèvement d'une partie ou toute la couche est la preuve de la mauvaise adhérence .

La diffraction des RX ou l'analyse métallographique peuvent identifier ce film enlevé .

## **CHAPITRE IV**

### ***Resultats et discussions***

---

#### IV- Résultats et discussions :

Dans ce chapitre, nous examinerons en fonction de la température de recuit l'évolution de la transformation de phase de la structure et de la morphologie de la couche de Titane déposée sur les aciers.

Nous discuterons ensuite l'évolution de la microdureté et de l'adhésion des dépôts transformés.

##### 1- Transformation de phase et structure de dépôts minces :

Les échantillons désignés par E1 et E2 ont été analysés par RX, sans oublier les deux aciers sur lesquels la couche de Titane a été déposée.

Après avoir présenté la méthode et le principe des RX, nous donnerons les résultats d'analyse et à partir de ceux-ci nous discuterons globalement la transformation de phase. La structure des dépôts obtenus après chaque opération de recuit.

Sur les diffractogrammes enregistrés, nous avons choisi une valeur de  $\theta$  variée de  $19^\circ$  à  $27^\circ$  dans laquelle la majorité des pics apparaissent.

Avant la déposition, les aciers à revêtir ont été analysés en utilisant toujours un rayonnement  $K\alpha$  du Cobalt.

L'analyse par RX des aciers 120C4 et XC120 n'a décelé que la phase  $Fe\alpha$ , voir la figure IV-1.

Le dépôt que nous avons réalisé présente une phase unique  $Ti\alpha$ . L'examen révèle aussi la présence d'un faible pic en plus de ceux correspondant à  $Ti\alpha$ . Ce pic représente le fer du substrat en bord qui a été caché par le porte substrat durant la pulvérisation.

Le Titane déposé en couche mince présente une orientation préférentielle (101), ceci est fortement lié à la texture du substrat.

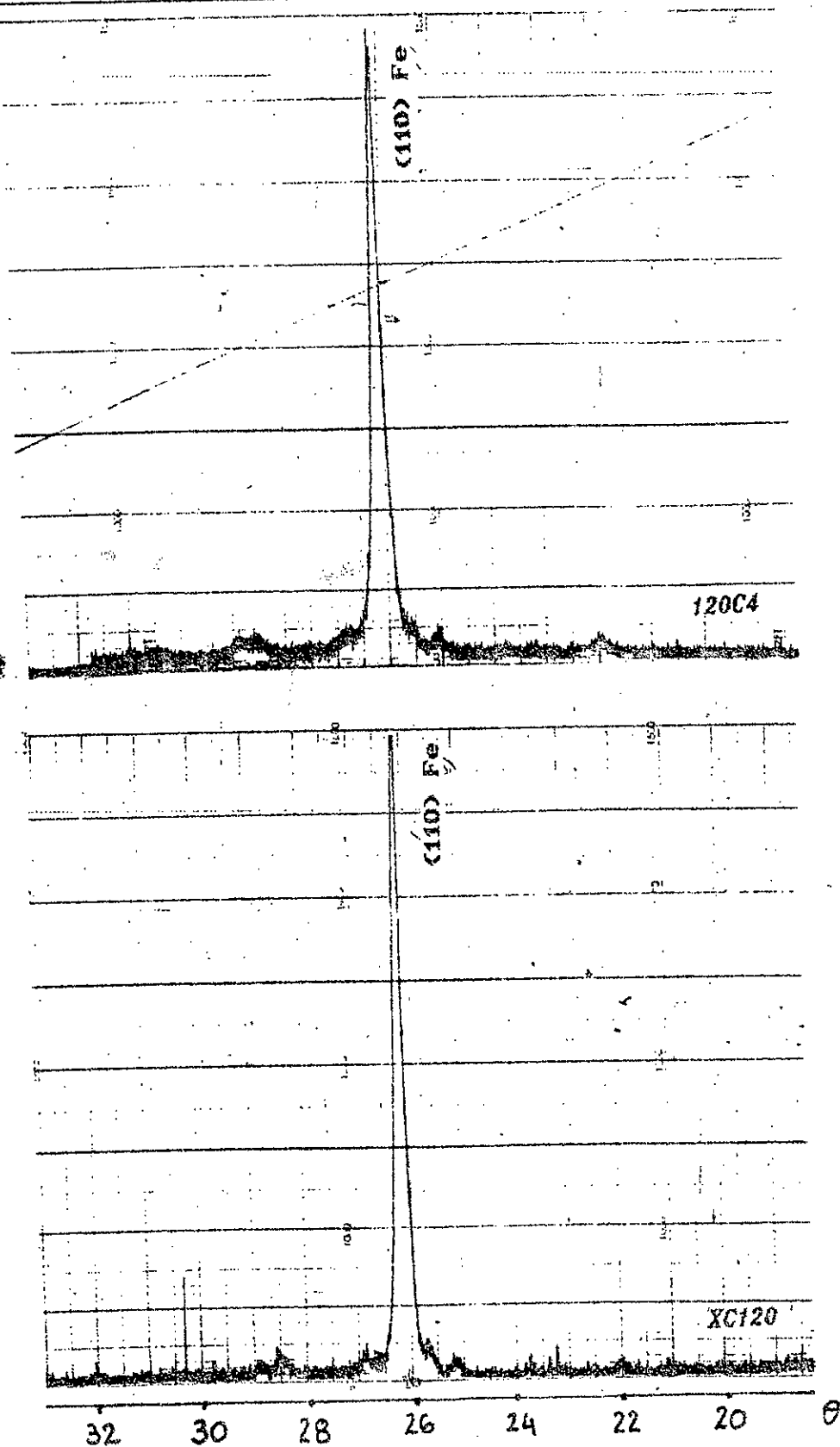


FIG IV.1  
 DIFFRACTOGRAMMES DE L'ACIER A REVETIR

Les rayons atomiques de Titane et de l'Argon sont  $1,47 \text{ \AA}$  et  $1,5 \text{ \AA}$  respectivement [25]. A partir de ceci et durant l'étape de déposition, les atomes d'Argon peuvent occuper les sites de Titane et créer ensuite dans la couche des contraintes. C'est dans cet effet que les diffractogrammes de la fig IV-2 et IV-3 correspondant à E<sub>0</sub> et E<sub>0</sub> présentent des pics relativement larges.

Des traitements thermiques après dépôt de la couche mince de Titane élaborée par Magnétron-Sputtering à  $150^\circ\text{C}$  ont été réalisés. Rappelons que les échantillons couche / substrat ont été maintenus pendant une heure à des températures variant de  $500^\circ\text{C}$  à  $1100^\circ\text{C}$ .

La diffraction des RX met en évidence en plus du fer  $\alpha$  plusieurs phases suivant la température de recuit sous vide :

**\* Recuit à  $500^\circ\text{C}$  et à  $600^\circ\text{C}$  :**

Dans cet intervalle de température, l'analyse par RX n'a pas décelé de transformation dans le dépôt, les diffractogrammes présentés dans la fig IV-2 et 3 sont presque semblables à ceux des échantillons témoins E<sub>0</sub> et E<sub>0</sub>.

Après avoir exposé les échantillons au traitement sous vide à  $500^\circ\text{C}$ , les dépôts produits présentent deux pics de Ti $\alpha$  comme révélés par RX, dont l'un des deux est fortement exalté.

Les deux mêmes pics apparaissent pour les échantillons recuits à  $600^\circ\text{C}$ .

La présence de deux pics au lieu d'un seul nous a permis de conclure que dans ce domaine de température les dépôts ont subi une réduction vis à vis des contraintes.

De plus, dans cette plage de température et malgré la faible énergie de diffusion du Carbone, la diffraction par RX n'apporte pas les informations nécessaires concernant l'insertion significative de Carbone dans le dépôt, ceci semble être dû à la forte énergie de cohésion du Titane.

## \* Recuits de 700 à 1000°C :

Les films obtenus après un recuit à température comprise entre 700 et 1000°C sont biphasés .

A 700° C ,dans les diagrammes de diffraction correspondant à E<sub>0</sub> et E<sub>1</sub> , la phase de TiC commence à apparaître dans l'orientation (111), l'intensité de pic Tiα (002) est diminuée .

Ce changement de phase fait intervenir la diffusion de Carbone du substrat dans la couche de Titane déposée .

Le mécanisme de diffusion le plus probable est la diffusion interstitiel [90,43] .

A 800° C , l'analyse de E<sub>4</sub> et E<sub>5</sub> par RX révèle toujours les mêmes phases précédentes ,la transformation de Ti en TiC est augmentée . Ceci peut être interprété par les intensités des pics enregistrés , Voir fig IV-2 et fig IV-3 .

Echantillons	Composition de phase	La phase Tiα			La phase TiC		
		(hkl)	I <sub>cooκ</sub>	θ°	(hkl)	I <sub>cooκ</sub>	θ°
E <sub>0</sub>	Tiα	(101)	0,875	29,2	-	-	-
E <sub>1</sub>	Tiα	(002)	0,975	22,1	-	-	-
		(101)	0,625	29,2	-	-	-
E <sub>2</sub>	Tiα	(002)	0,750	22,1	-	-	-
		(101)	0,825	29,2	-	-	-
E <sub>3</sub>	Tiα+TiC	(002)	0,975	22,1	(111)	0,005	21,0
		(101)	1,00	29,2	(111)	0,120	21,0
E <sub>4</sub>	Tiα+TiC	(101)	0,750	29,2	(111)	0,120	21,0
E <sub>5</sub>	Tiα+TiC	(101)	0,725	29,2	(111)	0,250	21,0
		(101)	0,725	29,2	(200)	0,125	24,5
E <sub>6</sub>	Tiα+TiC	(101)	0,175	29,2	(111)	0,725	21,0
		(101)	0,175	29,2	(200)	0,625	24,5
E <sub>7</sub>	TiC	-	-	-	(111)	0,875	21,0
		-	-	-	(200)	0,870	24,5

Tableau VI-1

Résultats des échantillons E<sub>i</sub> par diffraction des RX

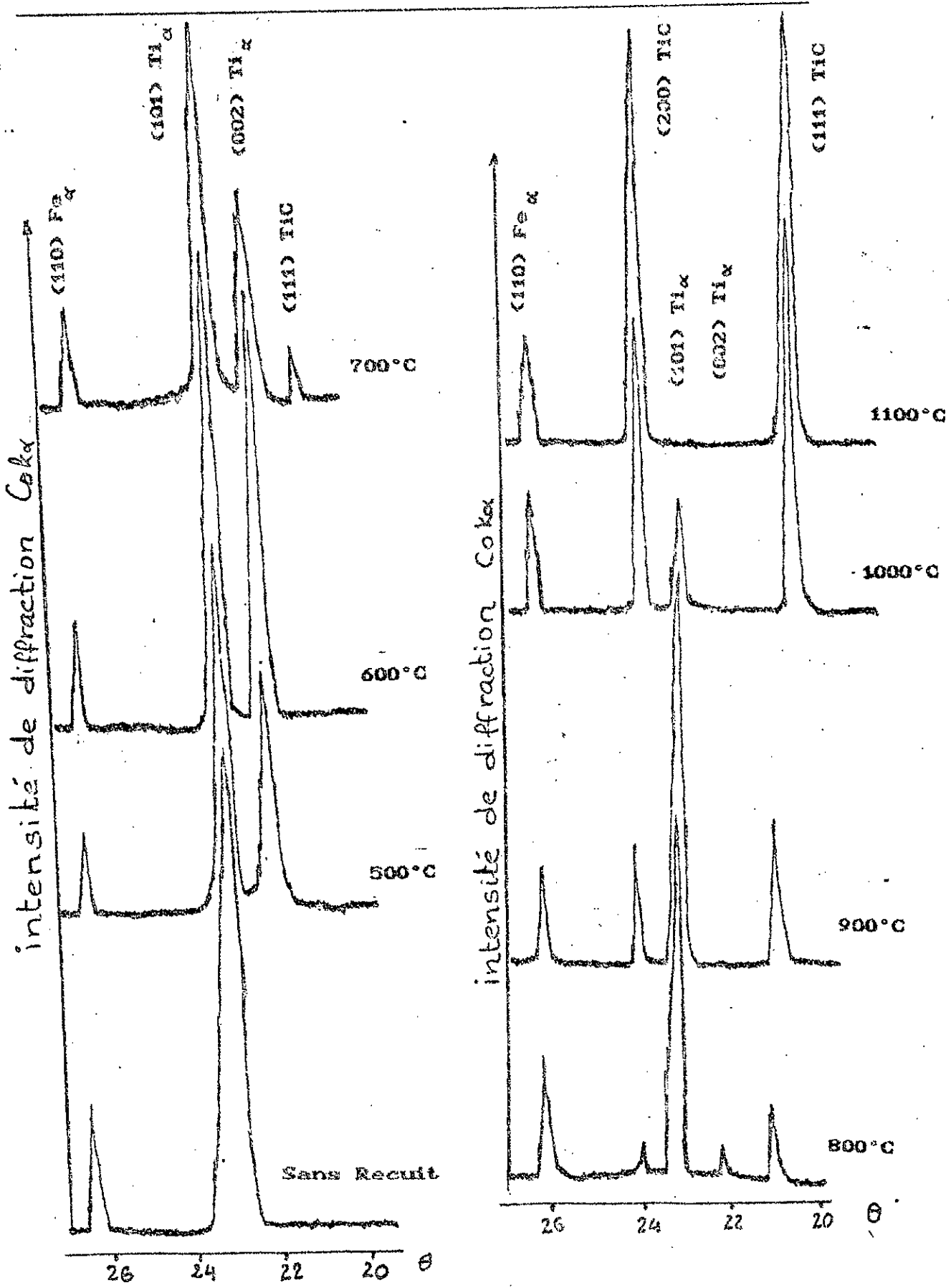


FIG IV.2 : EFFET DE RECUIT SUR LA TRANSFORMATION DE Ti/12004

Echantillons	Composition de phase	La phase Ti $\alpha$			La phase TiC		
		(hkl)	I <sub>vka</sub>	$\theta'$	(hkl)	I <sub>coka</sub>	$\theta'$
E <sub>0</sub>	Ti $\alpha$	(101)	0,812	29,1	-	-	-
E <sub>1</sub>	Ti $\alpha$	(002)	0,715	22,0	-	-	-
		(101)	0,080	29,1	-	-	-
E <sub>2</sub>	Ti $\alpha$	(002)	0,080	22,0	-	-	-
		(101)	0,050	29,1	-	-	-
E <sub>3</sub>	Ti $\alpha$ +TiC	(101)	0,812	29,1	(111)	0,125	21,0
E <sub>4</sub>	Ti $\alpha$ +TiC	(101)	1,00	29,1	(111)	0,250	21,0
E <sub>5</sub>	Ti $\alpha$ +TiC	(101)	0,685	29,1	(111)	0,625	21,0
					(200)	0,500	24,4
E <sub>6</sub>	Ti $\alpha$ +TiC	(101)	0,187	29,1	(111)	0,975	21,0
					(200)	0,500	24,4
E <sub>7</sub>	TiC	-	-	-	(111)	0,715	21,0
					(200)	0,695	24,4

Tableau IV-2 :

Résultats des échantillons E<sub>i</sub> par diffraction des RX

Les atomes de Carbone diffusant du substrat ont une tendance à occuper les sites octaédriques de la couche qui a une structure hexagonale compacte (hc).

Au dessus de 882°C comme indique le diagramme de phase fig II-1 le Titane en couche mince présente une structure cubique centré (cc).

La faible taille des sites octaédriques de la nouvelle structure constitue un facteur limitant la stabilité de Carbone. Cette solubilité dans notre cas dépend fortement de l'agitation thermique qui fournit l'énergie nécessaire pour vaincre la liaison d'atomes du réseau de la couche.

L'énergie d'activation pour l'autodiffusion du Titane est 31,2 KCal/mole c'est à cet effet la fraction transformée de Ti en TiC est élevée à 900°C.



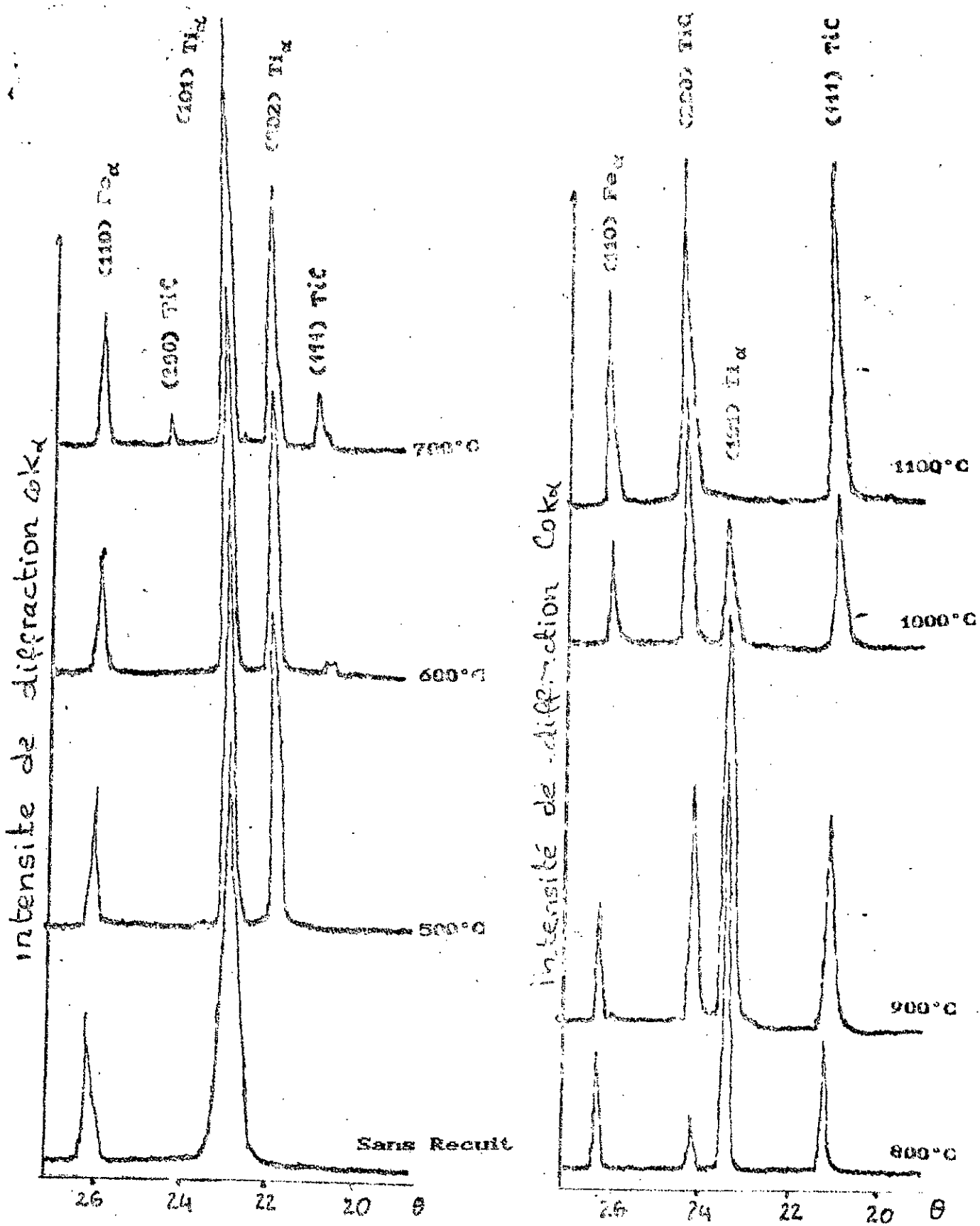


FIG IV.5 : EFFET DE RECUIT SUR LA TRANSFORMATION DE Ti/XC126

L'apparition d'un nouveau pic de TiC (200) et l'augmentation de l'intensité de diffraction de TiC(111) permettent d'évaluer le taux de transformation.

Pour les échantillons recuits à 1000°C, la transformation de Ti en TiC subit encore une augmentation.

★ Recuit à 1100°C :

Le Titane déposé est transformé totalement en TiC après un recuit sous vide à 1100°C.

L'examen par diffraction des RX de  $E_1$  et  $E_2$  ne révèle ni la présence de Titane ni le Carbone libre. Ceci nous conduit à dire que la couche produite est stochiométrique.

La stochiométrie du film est obtenue par une forte teneur en Carbone diffusant du substrat dans la couche.

après une longue portée de diffusion, les atomes de Carbone occupent même les sites octaédriques de  $Ti_{\beta}$  surfacique, ceci est principalement dû à la température précédente par laquelle le Titane de la couche est agité thermiquement.

Le carbure de Titane se présente en deux pics, dont, leurs intensités de la réflexion (111), (200) sont fortement exaltés sur les diffractogrammes correspondant aux échantillons précédents.

Cette transformation s'est déroulée probablement d'une manière presque similaire à celle rapportée par B.WENDLER et K.JAKUBO [34]. Ces derniers ont montré que suite à un traitement à 1000°C d'une couche mince en TiC riche en Titane c à d (TiC + Ti) déposée par ARE sur des aciers d'une seule phase de TiC(200) apparaît.

Le film de TiC de  $12 \cdot 10^{-6}$  mm d'épaisseur déposé sur le graphite par pulvérisation réactive [36] présente 4 pics intenses qui sont (111), (200), (220) et (222).

La texture des dépôts en Carbure de Titane dépend d'une part de la source de carbone, elle est d'autre part liée aux conditions opératoires de déposition.

Dans ce contexte, A.LEONHARDT et COL [31] ont obtenu des films en TiC par PVD sur les Carbures de Tungstène en variant

uniquement les gaz réactifs . Ces auteurs ont constaté en qu'après avoir utilisé l'acétylène et n- héptane ,les dépôts obtenus en TiC présentent respectivement les orientations préférentielles (111) et (200) .

La différence de l'orientation qui en résulte est sensiblement due à la diminution effective de carbone .

Kimbara et S. Baba [ 8,9,24 ] , donnent respectivement des corrélations significatives entre l'orientation de dépôt d'un côté et les paramètres de déposition comme polarisation ,densité et l'échauffement du substrat de l'autre côté .

Dans notre cas, ce sont à la fois les substrats et la haute température de traitement qui jouent un rôle essentiel sur la texture et qui favorisent le développement des couches dans les deux orientations préférentielles précédentes .

Pour leur part ,M. Fukutomi et Col. [ 25,33,38 ] ont analysé cristallographiquement les différents films de TiC déposés sur des plaques en molybdène par plusieurs méthodes de PVD , ils ont montré que le TiC stochiométrique déposé par Diode continue présente une orientation cristallographique (200) , alors que les mêmes films en excès de carbone (hyperstochiométrique) déposés par Radio fréquence et Magnétron-Sputtering exhibent des intensités de reflexion (111) .

En comparant ces travaux à nos résultats , les deux pics intenses qui sont mis en évidence par RX nous conduisent à dire que la couche produite présente deux zones .

Nous constatons que lors de la croissance du dépôt suivant (111) le TiC est hyperstochiométrique ,la zone restante correspondant à (200) est stochiométrique .

Comme nous l'avions mentionné précédemment ,la transformation de Ti en TiC dépend essentiellement de la température par laquelle la quantité de carbone diffusante soit parfaitement soluble dans la couche .

La diffusion de Titane dans les aciers peut également expliquer le fait que le pic de  $Ti\alpha$  (101) disparaît totalement après avoir exposé les échantillons Ti/acier à  $1100^{\circ}C$ .

Le facteur de taille est l'un des facteurs le plus important favorisant le phénomène de diffusion.

Les rayons atomiques de Ti et de Fe sont  $1,47\text{\AA}$  et  $1,40\text{\AA}$ . Ces dernières valeurs permettent d'expliquer que le fer est l'élément le plus diffusant dans la couche que le titane dans les substrats.

Les énergies d'activation des deux éléments indiquées dans le tableau I-2 confirment notre discussion.

Les atomes de Fe diffusant dans la couche prennent une très faible portée, c'est pourquoi il n'y a pas de pic correspondant à cet élément dans les diffractogrammes enregistrés.

L'interdiffusion du Fe et du Ti dans notre cas permet uniquement d'augmenter l'adhésion couche/substrat.

L'interdiffusion entre le substrat en MO et la couche en TiC déposée par magnétron sputtering a été étudiée par T.SHIKAMA et COL [25,331].

Ces derniers montrent que le carbone de la couche diffusant dans le substrat vient de former le Carbure de Molybdène  $Mo_2C$ .

Les auteurs considèrent également que les atomes de Mo peuvent diffuser dans le dépôt et former un composé de  $(Ti,Mo)_x C_{1-x}$  quand l'énergie d'activation atteint la valeur  $230\text{ KJ/mole}$ .

## 2- Morphologie :

Dans le but de confirmer la validité des résultats obtenus par diffraction des RX concernant la transformation de Ti en TiC, l'analyse métallographique a été utilisée après avoir découpé, poli et attaqué chimiquement les échantillons couche/substrat.

La description détaillée de la méthode utilisée est indiquée dans le chapitre III-5-2.

Dans la plupart des photos obtenues, la partie supérieure représente le dépôt de Ti et/ou TiC produit par recuit, tandis que le substrat occupe la partie inférieure.

Une remarque mérite cependant d'être soulignée, pour les substrats et les couches produites de TiC, la structure a été révélée après une attaque chimique par le nital. Ce dernier n'est pas un réactif approprié pour le titane. C'est dans cet effet que la couche mère est révélée en champ clair.

Nous remarquons ensuite que la surface de substrat revêtu de Titane a été bien préparée, elle est exempte de bavure et de rugosité, ceci a été confirmé par l'interface couche/substrat qui se présente presque en ligne droite dans la majorité des photos.

Cette meilleure préparation nous a conduit à obtenir une surface plane de Ti ou de TiC après traitement.

Notre cas est donc en contradiction avec celui obtenu par H.M.GABRIEL et COL [24]. Ces derniers ont trouvé pour une surface rugueuse de substrat une couche de TiC présentant une morphologie en forme de Choux fleur.

A l'échelle de nos observations, aucune trace de TiC n'a pu être révélée sur les photos correspondant aux quatre échantillons E<sub>0</sub>, E<sub>0</sub>, E<sub>1</sub> et E<sub>1</sub>.

Dans ces derniers, le dépôt apparaît toujours en champ clair, tandis que le substrat se présente en une structure granulaire.



Sans  
Recuit



Recuit à  
500 C

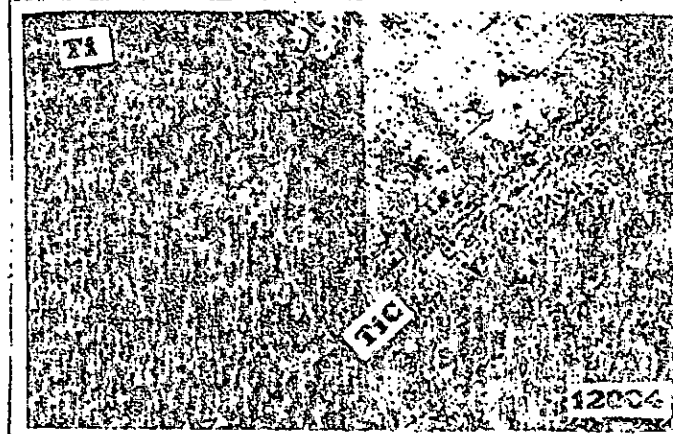


Recuit à  
600 C

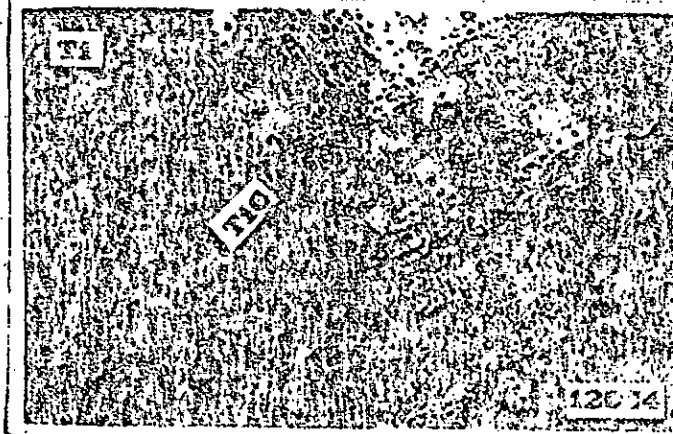


Recuit à  
700 C

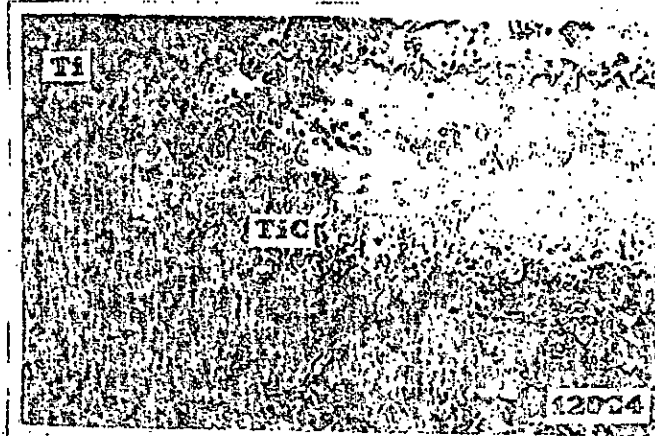
FIG IV.4 : EFFET DE RECUIT SUR LA MORPHOLOGIE DE Ti/120C4; 720X



Recuit à  
800 C



Recuit à  
900 C

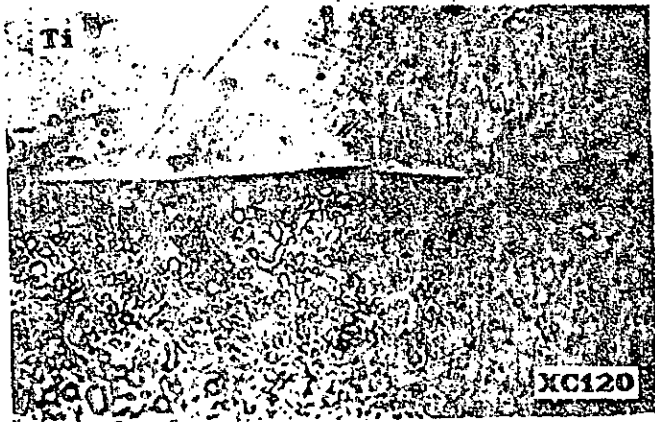


Recuit à  
1000 C



Recuit à  
1100 C

FIG IV.5 : EFFET DE RECUIT SUR LA MORPHOLOGIE DE TI/12004; 720X



Sans  
Recuit



Recuit  
500 C



Recuit  
900 C



Recuit  
1100 C

FIG IV.6 : EFFET DE RECUI T SUR LA MORPHOLOGIE DE TI/XC120



Après avoir traité l'échantillon Ti/12004 à 600°C par recuit, une structure très fine de TiC est apparue au voisinage de l'interface.

Lorsque le même échantillon est porté à une température de traitement de l'ordre de 700°C, la couche produite garde toujours la même structure.

Cette dernière apparaît plus nettement sur la photographie correspondant à E<sub>4</sub>.

L'observation des faciès couche/substrat traité à 900°C met en évidence des structures fibreuses dans les colonnes indirectionnelles.

Sur la photo correspondant à E<sub>6</sub>, on remarque bien que la microstructure est à prédominance en plaquettes disposées perpendiculairement à la surface du substrat.

A titre de comparaison, la microstructure de Ti(C,N) déposé ioniquement sur l'acier au Carbone [24] est en accord à celle obtenue par notre résultats.

Rappelons que ce genre de morphologie se rencontre dans plusieurs cas de changement de phase à l'état solide. La structure de la phase naissante est habituellement sous forme d'aiguilles orientées parallèlement à certain plan de la phase mère environnante [13].

L'augmentation de la quantité de carbone diffusante du substrat provoque une propagation progressive de TiC dans le Ti. Cependant, il faut noter que la tendance de carbone de titane est évoluée lorsque la température de recuit est augmentée de 700 à 1100°C.

Lorsque les deux ancrés revêtus subissent un recuit à 1100°C, la matrice du Titane est transformée totalement en TiC. Le produit obtenu se présente en une structure presque granulaire.

---

La structure résultante est en concordance à celles obtenues par d'autres recherches .

A.C. RAGHURAM et R.F. BUNSHAH [37] montrent que les grains de TiC déposé par ARE augmentent proportionnellement avec la température du substrat .

Le grossissement des grains de TiC dépend fortement du taux élevé de déposition , alors que la forte densité du courant de substrat favorise la diminution de la taille des grains [24,35]

Dans le procédé que nous avons utilisé , nous avons cependant pu conclure que lamorphologie des dépôts de TiC dépend uniquement de la température de traitement par recuit .

### 3- La microdureté :

Avant d'exposer les résultats de la microdureté, nous rappelons que la méthode utilisée est présentée au paragraphe III-4 ..

Dans celui-ci, il est à souligner que pour les valeurs HV 0.05 portées au tableau IV-3 chacune d'elles représente une moyenne de 5 mesures au microduromètre .

La fig IV-7 représente l'évolution de la microdureté de la couche déposée en fonction de la température de recuit .

Température	sans	500	600	700	800	900	1000	1	0
HV 0.05 $\frac{Ti}{12004}$	740	620	760	800	1180	1840	2610	2	0
HV 0.05 $\frac{Ti}{XC120}$	760	635	795	875	1140	1750	2530	2	0

Tableau IV-3

Variation de la microdureté en fonction de la température

Les valeurs correspondantes aux échantillons E<sub>0</sub> et E<sub>1</sub> sont 740 HV 0.05 et 760 HV 0.05 respectivement .

Nous voudrions souligner toute la prudence nécessaire pour la comparaison des deux valeurs .

La deuxième dispose d'une faible supériorité évidente par rapport au première . Cette différence ne s'explique que par les épaisseurs des dépôts .

Notre cas est en concordance à celle du GOLLIGNON [131] , ce dernier propose qu'un dépôt plus épais génère des contraintes plus importantes .

Toujours à titre de comparaison, nous devons remarquer que la microdureté de la couche brute déposée est plus grande que celle traitée à basse température . cela peut être dû au fait que la couche de Titane n'est pas dans son état le plus stable et présente des contraintes provoquées par l'incorporation des impuretés comme l'Argon , l'Oxygène durant l'épave de déposition .

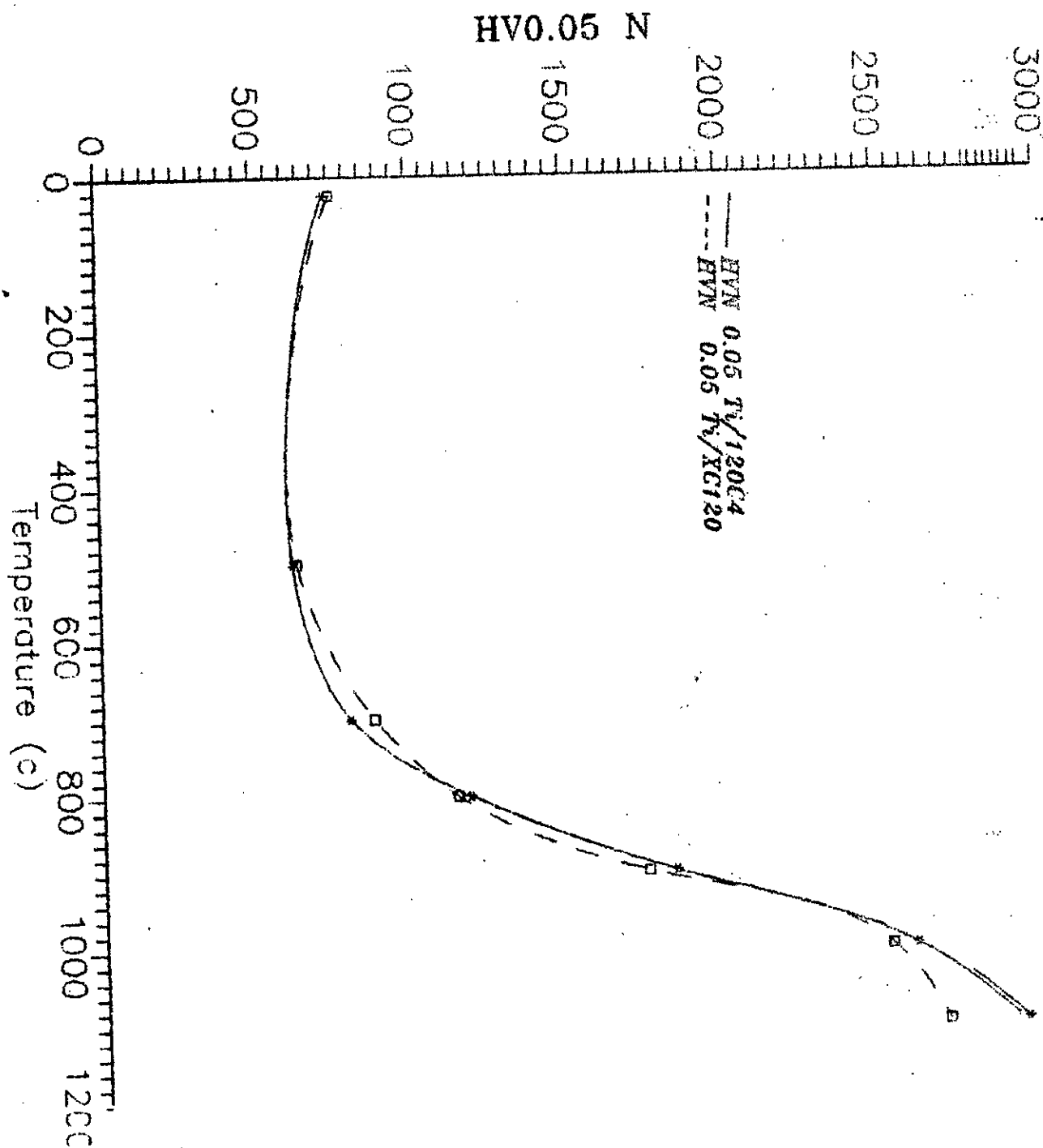


FIG IV.7  
 EFFET DE RECUIT SUR LA MICRODURETE  
 DE LA COUCHE DEPOSE

**\* Recuit de 500 à 700°C :**

Le recuit sous vide à 500°C est utilisé uniquement pour minimiser les contraintes précédentes. Ceci est tout à fait en accord avec les résultats d'analyse par RX.

Nous constatons que dans cette plage de température, la microdureté prend des valeurs dans l'ordre croissant. Cette faible augmentation peut être expliquée par une très faible diffusion de carbone du substrat qui n'a pu être décelé par le moyen d'analyse utilisé.

La microdureté des couches minces ayant subi un recuit juste à 700°C présentent relativement une faible augmentation, ceci peut être dû principalement au changement de phase.

**\* Recuit de 700 à 1000°C :**

Pour des températures de recuit comprises entre 700 et 1000°C, la microdureté des couches déposées augmente rapidement. On peut penser que dans ce domaine de température, le flux d'atomes de Carbone provenant du substrat est élevé, une plus grande quantité de Carbure de Titane créé par la suite serait responsable au durcissement observé.

La diffraction des rayons X met en évidence les phases qui ont une influence sur la microdureté. Dans ceci, les intensités diffractées correspondant au Titane pur a tendance de réduire la microdureté sont dans l'ordre décroissant tandis que le TiC présente des pics dans l'ordre croissant.

Le grossissement des grains de la couche et la longue portée de diffusion d'atomes de carbone du substrat sont deux processus compétitifs qui auraient probablement aussi une influence sur la microdureté dans les températures précédentes.

**\* Recuit de 1000 à 1100°C :**

Pour des températures situées dans le domaine (1000-1100°C) la microdureté est faiblement augmentée.

Les mesures de la microdureté faites sur les échantillons E<sub>7</sub> et

Elles montrent que la dureté de ces deux derniers est d'autant plus importante que celle des autres échantillons.

Le durcissement serait donc lié à la formation complète du Carbure de Titane qui provoquerait un renforcement des dépôts.

A  $1100^{\circ}\text{C}$  la longue portée de diffusion d'atomes de Carbone atteint la face externe de la couche, ces atomes occupent les interstices de Titane surfacique, c'est dans cet effet qu'on aura une disparition totale de la phase de  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ .

Rappelons que les épaisseurs de la couche déposée sur 120C4 et XC120 sont respectivement  $4,01 \mu\text{m}$  et  $4,21 \mu\text{m}$ .

A partir de ceci, on peut dire que la différence entre les épaisseurs peut provoquer un écart de la microdureté mesurée après un recuit de  $1100^{\circ}\text{C}$ .

Cet écart est dû principalement aussi à la concentration de carbone provenant des deux substrats vers la couche, ce phénomène est expliqué comme suit :

Dans le cas des aciers au Chrome, le Carbone dissout intersticiellement, migre avec une énergie d'activation de l'ordre de  $33 \text{ Kcal/mole}^{-1}$  tandis que la migration de carbone d'acier non allié est effectuée à  $34 \text{ Kcal/mole}^{-1}$ .

La présence des travaux sur la microdureté des couches minces de  $\text{TiC}$  par d'autres auteurs pour la comparaison avec nos résultats nous rend la tâche facile pour situer ceux-ci.

J.E.SUNDGREN et COL [27] ont trouvé que le film de  $\text{TiC}$  préparé par ARE, traité par recuit sous vide à haute température présentant 4000 HV, cette valeur a été prouvée par la présence d'un excès de carbone, ce dernier, comme ils l'ont souligné ne doit pas apparaître comme l'état de Graphite libre, mais peut être localisé intersticiellement dans la maille de  $\text{TiC}$ .

Selon J.L.MUKHERJEE et COL [32], une couche de  $\text{TiC}$  déposée par pulvérisation réactif à haute température sur des aciers présente une dureté de 2400 HV. Le gaz réactif ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) peut excéder une valeur critique de carbone, ce dernier vient

contribuer à la formation d'une nouvelle phase de graphite qui serait responsable à l'adoucissement du dépôt.

Pour notre cas, l'examen par diffraction des RX ne révèle pas la présence de la phase de graphite libre et ceci bien que la teneur en Carbone diffusant du substrat soit totalement soluble dans le Titane.

Nos résultats d'analyse sont en concordance à ceux obtenus par T.SHIKAMA et COL [25,33] qui trouvent une dureté très élevée pour TiC déposé par magnétron-sputtering sur des plaques en molybdène.

Toujours à titre de comparaison, nos résultats confirment ceux de B.WANDLER et K.JAKUBOWSKI [34] qui ont obtenu des couches de TiC presque stochiométrique de 3500 HV 0.05 après leur déposition sur les Aciers par ARE et traitement sous vide par recuit à 1000°C.

#### 4- L'adhérence :

Nous ne sommes pas uniquement basé sur l'évolution de la microdureté pour confirmer la validité des dépôts obtenus. Il faut bien noter que l'amélioration de la propriété ainsi obtenue n'est effective que si l'adhérence des dépôts est suffisante.

L'adhérence doit être considérée ici comme la résistance mécanique de l'interface ou plus généralement la résistance de la région de transition située entre la couche et le substrat. Celle-ci comme mentionnée dans les paragraphes II-5 et III-4-5 dépende de la technologie de déposition, de la nature du substrat et de sa préparation.

Après avoir présenté la méthode de caractérisation de l'adhésion utilisée, les résultats obtenus au cours de cette étude sont indiqués dans le tableau IV-4.

Température	sans	500	600	700	800	900	1000	1100
$L_c \frac{T_i}{12004}$	150	190	280	640	800	830	890	-
$L_c \frac{T_i}{X0120}$	150	170	310	680	780	840	860	-

Tableau IV-4

#### Variation de l'adhésion en fonction de la température

Les résultats de mesure de l'adhésion effectués sur les différents échantillons ont effectivement montré que la charge critique augmentait avec la température de recuit.

Cette dépendance se comprend d'ailleurs initialement puisque plus la température de recuit est élevée plus on aura une diffusion de certains éléments du substrat dans le revêtement.

Rappelons dans notre cas que l'adhérence a été évaluée au moyen du test de la rayure équipé d'un microscope par lequel l'écaillage de la couche doit être observée quand la charge appliquée est supérieure ou égale à la charge critique.



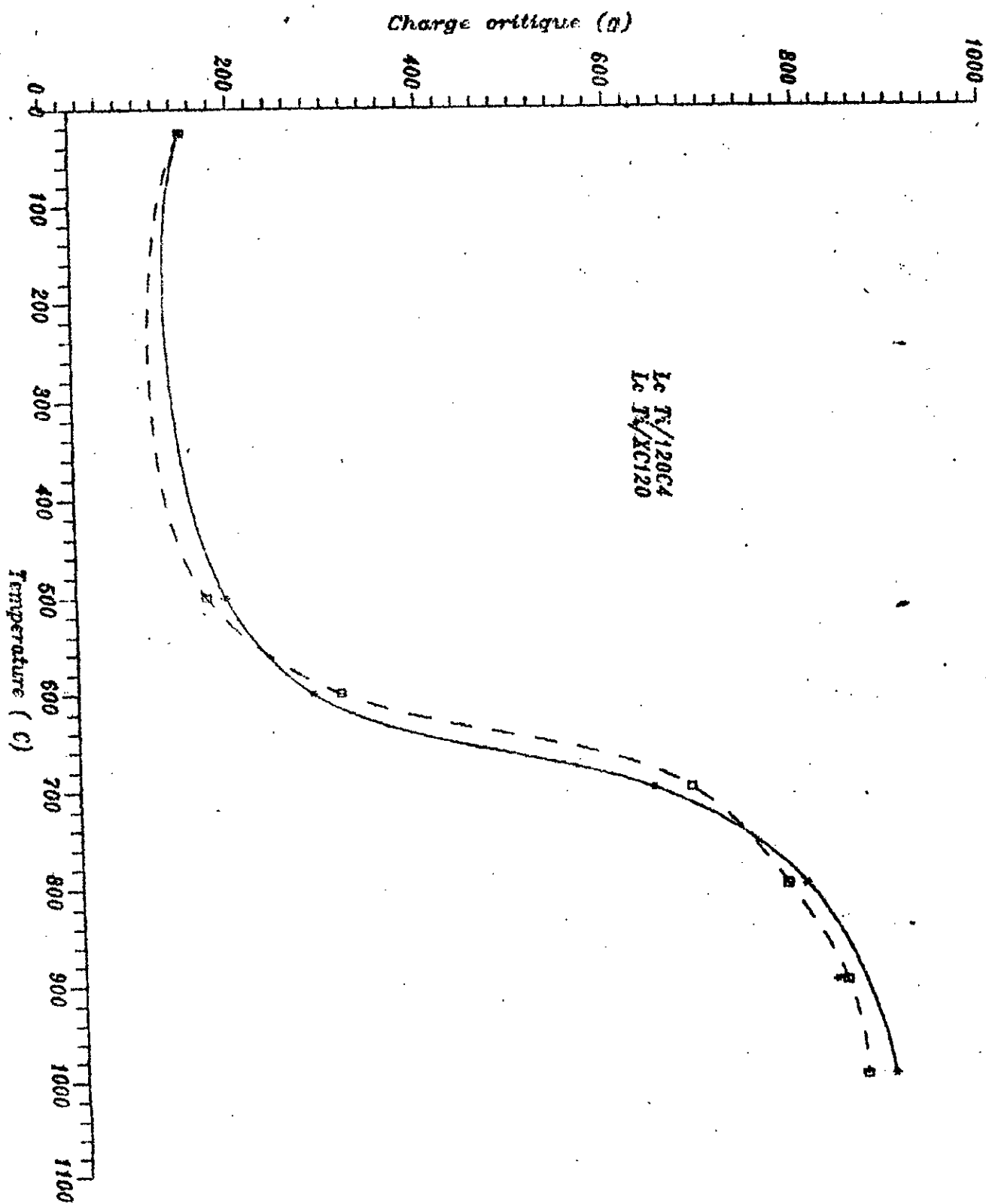


FIG IV.8  
EFFET DE RECUIT SUR L'ADHESION COUCHE/SUBSTRAT

Malgré l'existence d'un faible écart sur le plan de l'épaisseur, la perte d'adhérence de titane sur 120C4 et XC120 débutera pour une même charge de 150 grammes.

Cette valeur explique que le titane obtenu en couche mince est plus adhérent que celui obtenu par d'autres recherches. Elle montre aussi que le magnétron-sputting peut résoudre un certain nombre de problèmes en ce qui concerne l'adhérence de dépôt substrat utilisé dans le domaine de l'électronique.

Revenons maintenant à l'interprétation des valeurs construisant les courbes ( $L_c - TC$ ) sur lesquelles deux zones différentes peuvent être envisagées.

**\* Recuit de 500 à 700°C :**

Pour des températures de recuit comprises entre (500-700°C) les résultats de l'adhésion mesurés montrent que les valeurs de la charge  $L_c$  croît très nettement.

On constate qu'après recuit à 700°C les écaillages des dépôts revêtant les deux aciers sont produites à partir des charges critiques 640 et 680 grammes respectivement.

On soulignera aussi que les dégâts produits de l'essai destructif sont purement adhésifs, c'est à dire que la repture a lieu dans l'interface parallèlement à la surface du substrat.

**\* Recuit de 700 à 1000°C :**

Dans l'intervalle de températures (700 - 1000°C), l'adhérence des dépôts prend ensuite une faible augmentation.

On constate que tous les dégâts produits dans cette zone sont de type cohésif c'est à dire que les reptures sont initiées dans la région interfaciale et se propagent dans le revêtement.

Dans ce domaine, il serait intéressant de dire que la formation d'une solution solide de Carbure de Titane entre le substrat et la couche peut donner une plus grande amélioration pour la propriété d'adhésion.

Le TiC formé joue par la suite le rôle d'une couche intermédiaire. Le volume de la solution produite augmente quand la température de recuit varie de 700 à 1000°C.

Dans cette plage de température le plan moyen interfaciale Ti - TiC peut se diffuser le long de l'épaisseur de la couche déposée mais n'atteint pas la valeur maximale.

#### \* Recuit à 1100°C :

Après un recuit à 1100°C, la nouvelle interface moyenne balaye toute l'épaisseur de la couche déposée.

ceci peut être dû au phénomène de longue portée de diffusion d'atome de Carbone dans le film de Titane.

Ce film est transformé totalement en TiC sur lequel aucune perte d'adhérence n'est constatée même pour une charge limite de 1000 grammes.

Sur la base des valeurs d'adhérence mesurées, il est possible de conclure que les écaillages produites dans les deux premières zones sont appropriées uniquement à la couche de Titane non transformée.

Le mécanisme exact pour améliorer l'adhésion couche/substrat n'est pas définitivement claire à cause de plusieurs paramètres qui ont une influence sur cette propriété.

La connaissance de la composition chimique du substrat semble jouer un rôle très important.

A cet égard, les auteurs [63,64] ont montré que le film de TiN déposé sur les Aciers contenant du Chrome et du Cobalt présente une meilleure adhésion à celle déposée sur d'autres Aciers.

Le Silicium, le Molybdène qui ont été établis dans ces articles peuvent également contribuer à l'augmentation de l'adhésion.

Dans notre cas, nous remarquons que les valeurs de la charge critique caractérisant l'adhérence des films produits sur l'acier 120C4 sont plus grandes que celles des mêmes couches revêtantes l'acier XC120.

Cette augmentation peut être due aux éléments actifs comme le Chrome et le Silicium qui ont une faible énergie d'activation.

### 5- Trempe :

L' échantillon  $E_7$  qui présente les meilleures propriétés a subi une trempe car la température élevée de recuit a pour effet de modifier les caractéristiques mécaniques de son substrat .

La trempe effectuée corrige non seulement l'acier revêtu mais c'est un essai de choc thermique par lequel l'adhérence couche/substrat peut être contrôlée .

Après avoir réchauffé à  $650^{\circ}\text{C}$  , maintenu isothermiquement pendant 50 min, trempé à l'ambiante dans l'huile ,l'échantillon est exempt de l'exfoliation (Enlèvement d'une partie de la couche) ceci nous conduit à dire que la couche de TiC présente une meilleure liaison avec 12004 .

La diffraction par rayons X et l'analyse métallographique indiquées par la suite confirment notre discussion .

Dans le nouveau diffractogramme ,deux pics de faibles intensités ont été décelés en plus de ceux correspondant à TiC .

L'un représente la martensité du substrat ,l'autre correspond à  $\text{TiO}_2$  . Voir figure IV-9 .

La légère contamination de la surface du film à haute température par l'oxygène de l'air est liée en premier lieu au dispositif utilisé .

dans le but d'éviter l'altération des états de surface ,il est donc nécessaire d'effectuer la trempe dans des fours sous vide spécial .

Concernant les propriétés mécaniques ,le Carbure de Titane de l'échantillon trempé garde la même valeur de la microdureté que celle correspondant à  $E_7$  .

Les empreintes d'indentation qui ont été faites sous une charge de 50 grammes apparaissent sur la photo , voir figure IV-10 .

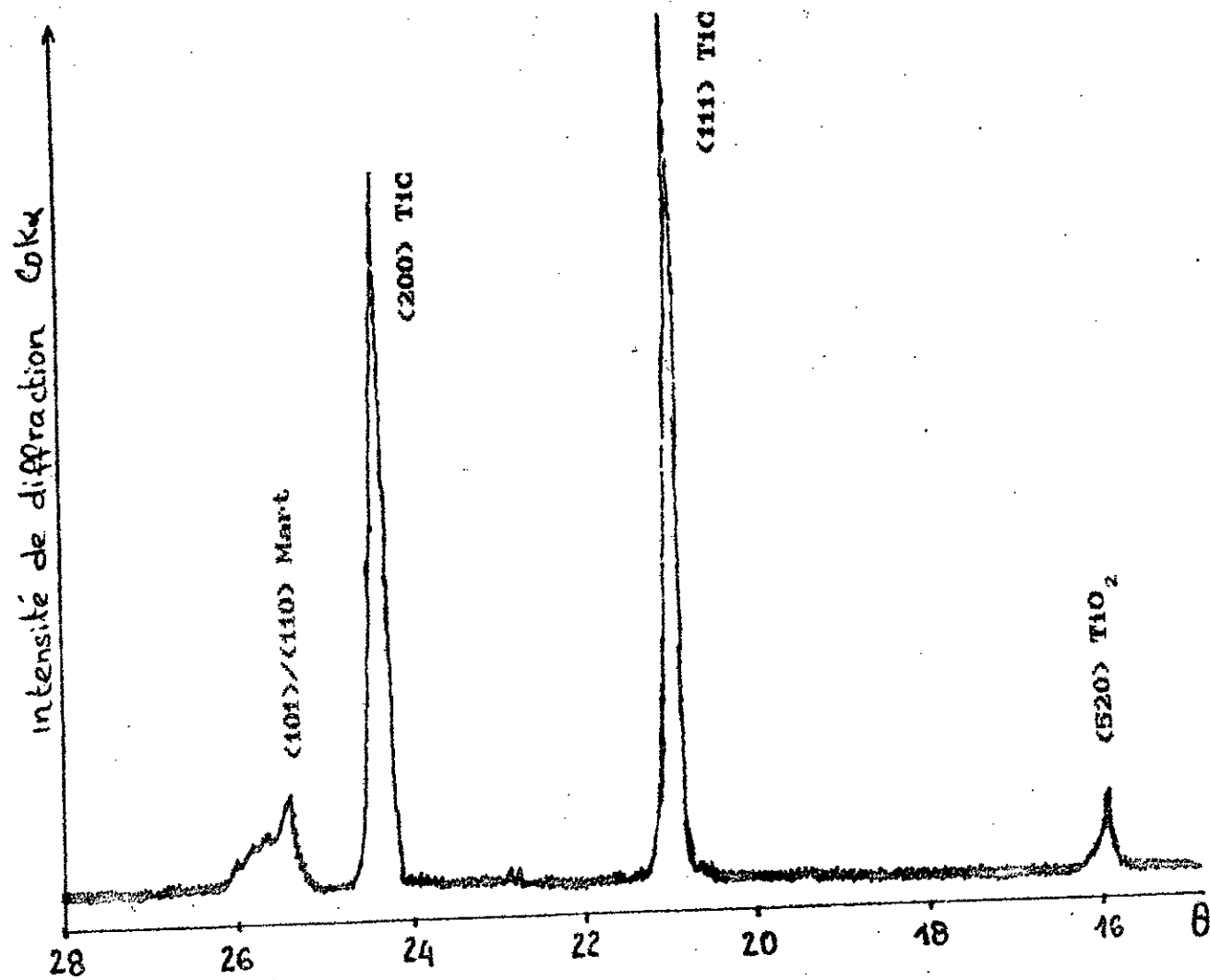
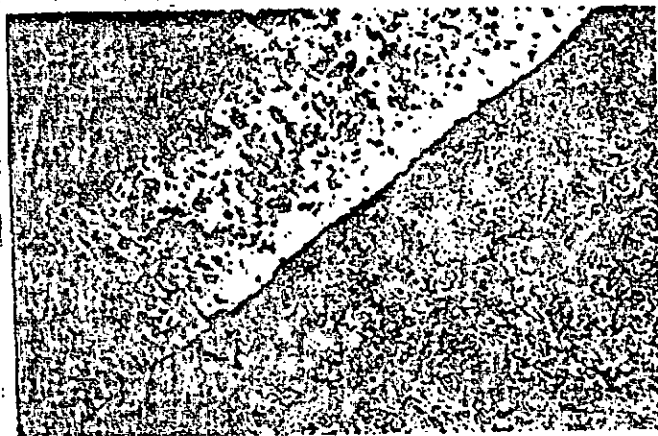
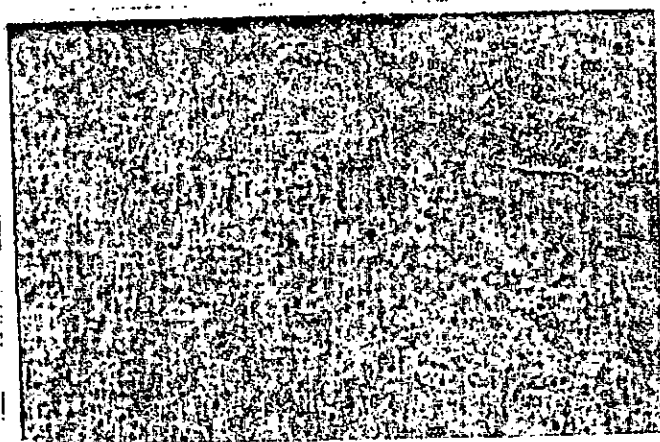


FIG IV.9  
DEFFRACTOGRAMME DE L'ECHANTILLON E<sub>7</sub> TREMPE SOUS VIDE A 950 C



TIC/120C4  
Trempe



TIC/120C4  
Trempe +  
Microdurete

FIG IV.10  
ANALYSE METALLOGRAPHIQUE DE L'ECHANTILLON E<sub>2</sub>  
TREMPE SOUS VIDE A 850 C ; 720X

## **CONCLUSION**

**Conclusion :**

Notre travail a consisté essentiellement à présenter une technique récente qui permet l'augmentation des performances des aciers à outils par la création de Carbure de Titane présentant des caractéristiques élevées.

En effet, après déposition par magnétron-sputtering d'une couche mince de Titane pur de 4  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sur les aciers 120C4 et XC120, les échantillons (couche/substrat) ont subi des recuits sous vide dans l'intervalle (500-1100°C).

Dans cette plage de température, le film déposé est transformé progressivement en carbure de Titane.

La transformation de phase qui s'est déroulée principalement par diffusion de carbone de substrat dans la couche a été déterminée par diffraction des rayons X et analyse métallographique.

La dureté et l'adhésion des couches produites ont évolué suivant les températures de traitement, leur valeurs ainsi obtenues sont en accord avec l'évolution des propriétés physico-chimiques déterminées par les moyens physiques utilisés.

Globalement, il est nécessaire de constater que les résultats obtenus ont été partagés suivant trois intervalles de température.

Nous notons qu'aux températures de recuit 500 et 600°C, les films minces conservent leur caractère monophasique de  $\text{Ti}_x$ , ils gardent presque les mêmes valeurs de dureté et de l'adhésion que ceux des échantillons témoins.

Il est à noter que dans l'intervalle de température 700 à 1000°C la phase naissante qui apparaît à 700°C est augmentée tandis que la phase mère de Titane subit une diminution. Ce phénomène provoque un durcissement et une adhésion élevés du dépôt obtenu.

Après un recuit sous vide à 1000°C, la couche de Titane est transformée totalement en  $\text{TiC}$  qui serait responsable de l'augmentation de la dureté et de l'adhésion couche / substrat.



Nous constatons qu'après avoir traité les échantillons par recuit sous vide à haute température, le film revêtant l'acier 120C4 une microdureté quatre fois plus grande que celle du substrat, il est aussi évident de dire que l'adhésion a considérablement augmenté, elle est environ sept fois plus importante que celle de l'échantillon témoin.

A cet effet, l'échantillon E<sub>7</sub> subit une trempe afin de corriger les propriétés mécaniques, physiques et structurales du substrat qui ont été modifiées durant le recuit.

Dans cette phase, il est préférable d'effectuer les deux traitements précédents dans une seule opération (Trempe étagée) afin d'éviter la contamination de la couche par des altérations externes.

Nous pensons finalement que l'objectif visé par ce travail a été atteint. Il faut par ailleurs souligner que la méthode de déposition utilisée est onéreuse, nous proposons à cet effet d'envisager l'utilisation de la méthode de déposition par voie chimique en gardant le même traitement thermique par recuit sous vide.

## ***BIBLIOGRAPHIE***

---

**Bibliographie :**

- [ 1 ] C . Weissmantel , Le vide , les couches minces .41 N 230  
Jan-Fev (1986) pp : 45 - 63
- [ 2 ] J . Machet , Le vide , les couches minces . 41 N 230  
Jan-Fev (1986) pp : 07 - 12
- [ 3 ] A . Celerier , Le vide , les couches minces .41 N 230  
Jan-Fev (1986) pp : 85 - 87
- [ 4 ] G . Cholvy , J.L. Derep , H . Michel , M . Gantois  
Le vide , les couches minces 41 N 230 Jan-Fev (1986)  
pp : 71 - 75
- [ 5 ] J . Danroc , A . Aubert, A . Gaucher , J.P. Ferrat  
Le vide , les couches minces . 41 N 230 Jan-Fev (1986)  
pp : 77 - 82
- [ 6 ] L.E. Toth , Transition métal carbides and nitrides  
academic , NEW YORK (1971)
- [ 7 ] J.P. Peyre , Galvano-organo-traitement de surface .  
(Janvier 1984) 542 pp : 81 - 84
- [ 8 ] A . Kinbara and S . Baba , Thin solid films , thin films -  
(1983) . pp : 359 - 364
- [ 9 ] Mitsunori , Kobayashi et Yoshihiko Doi , Thin solid films  
54 (1978) pp : 67 - 74
- [ 10 ] H . Michel , P . Jaquot , R . Fillit et M . Gantois  
Le vide , les couches minces . 41 N 230 Jan-Fev (1986)  
pp : 65 -69
- [ 11 ] L . Dupont , D . Degout et G . Farges  
Le vide , les couches minces .41 N 230 Jan-Fev (1986)  
pp :55-59
- [ 12 ] Kazuo Nakamura , Knosuke Inagawa , Kazuyuki Tsuruoka  
et Suji Komiya , Thin solid films 40 (1977)  
pp : 155 - 157
- [ 13 ] Dr Collignon , Le vide , les couches minces .  
41 N 230 Jan-Fev (1986) pp : 117 - 123
- [ 14 ] Yves Pauleau , Le vide , les couches minces 233  
Aout-Septembre -Octobre (1986) pp : 367 - 377
- [ 15 ] L . Protin et G . Fleury ; Le vide ,les couches minces .  
233 Aout-Octobre-Septembre (1986) pp : 397-403
- [ 16 ] W . Schintemeister , W . Wallgram et J . Kenz  
Thin solid films 107 (1983) pp : 117 - 127
- [ 17 ] P . G . Snell , Jernkont Ann 154 (1970) pp : 413 - 421

- [ 18 ] B . E . Jacobson , R.F. Bunshah and R . Nimmagada  
Thin solid films 54 (1978) pp : 107 - 118
- [ 19 ] G . Farges ; Le vide, les couches minces .41 N 230 (1986)  
pp : 97 - 100
- [ 20 ] Jean Jacques Besset, Technique de l'ingénieur  
M 1655 et M 1657 (1990)
- [ 21 ] R.F. Bunshah ,A.H. Shabaik ,R . Nimmagadda et J. Coy  
Thin solid films 45 (1977) pp : 453 - 462
- [ 22 ] H.J. Boving et H.E. Hintermann ; Thin solid films .  
153 (1987) pp : 253 - 265
- [ 23 ] C. Brault , G. Cholvy et V . Cossin  
Galvano-organo-traitement de surface Mai(1989) 596  
pp : 473 - 480
- [ 24 ] H.M. Gabriel et K.H. Kloos, Thin solid films 118 (1984)  
pp : 243 - 254
- [ 25 ] T. Shikama , H. Shinno , M. Fukutomi , M. Fujisuka  
M Kitajima et M. Okada ; Thin solid films 101 (1983)  
pp : 233 - 242
- [ 26 ] L. Hermite Sebire ,R. Colmet ,R. Naslain ,J. Desmaison  
et J. Gabriel ; Thin solid films 138 (1986)  
pp : 221 - 233
- [ 27 ] Jan . Eric . Sundgren , Birgit E . Jacobson et Marukay  
Hibbs Bd 75 (1984) H .11 pp : 855 - 861
- [ 28 ] J. Vetter et R. Rochtzki , Thin solid films 192 (1990)  
pp : 253 - 261
- [ 29 ] B.E. Jacobson ,R.F. Bunshah et Nimmagadda  
Thin solid films 63 (1979) pp : 357 - 362
- [ 30 ] B. Wendler ; Thin solid films 141 (1986) pp : 223 - 228
- [ 31 ] A. Leonhardt ,D. Schlafer ,M. Seidler ,D. Selbmann et  
M. Schonherr ; Journal of less common metals 87 (1982)  
pp : 63 - 69
- [ 32 ] Jahar L. Mukherjee ,L.C. Wu ,J.E. Greene et H.E Cook  
J.Vac Sci technol Vol 12 N° 4 JULY/AUG (1975)  
pp : 850 - 853
- [ 33 ] T. Shikama ,H. Araki ,M. Fujitsuka ,M. Fukutomi  
H. Shinno et M. Okada ; Thin solid films 106 (1983)  
pp : 185 - 194
- [ 34 ] B. Wendler et K. Jakubowski ; J. Vac sci technol A6(1)  
Jan / Feb (1988) pp : 93 - 97

- [ 35 ] M. Eizenberg et S.P. Murarka , J.app.phy 54(6) June (1983)  
pp : 3190 - 3194
- [ 36 ] A.K.Dus ,V.C. George ,R.P.Agarwala et R. Krishnan  
Thin solid films 121 (1984) pp : 35 - 42
- [ 37 ] A.C. Rahuram et R.F. Bunshah, J.Vac sci technol Vol 9  
N 6 (Nov-Dec 1972) pp : 1389-1394
- [ 38 ] Masao Fukutomi, Masakazu Fujitsuka et Masato Shi Okada  
Thin solid films 120 (1984) pp : 283-292
- [ 39 ] P.A. Steinmann, P. Laeng et H.E. Hintermann  
Le vide, les couches minces 220 Jan-Fev (1984)  
pp : 87 - 94
- [ 40 ] J. Tousset , Le vide N 194 Nov-Dec (1978) pp: 201-211
- [ 41 ] R. Ksarri , Thèse de Doctorat USTHB (1987)
- [ 42 ] Pierre. Coulomb, Les textures dans les métaux de réseau  
cubique Dunod (1972)
- [ 43 ] J. Burke , La cinétique des changements de phase dans les  
métaux Masson et Cie (1986)
- [ 44 ] J.P. Eberhart , Méthodes physiques d'études des minéraux  
et des matériaux solides , Paris (1976)
- [ 45 ] B. Coll et P. Collignon , Survidi 3 - 5 Oct (1983)  
Toulouse , Le vide, les couches minces pp : 117-121
- [ 46 ] J.F. Boulineau, J.Machet , Cip 85 , Antibes (1985)  
Le vide, les couches minces suppl au N 226  
Mars-Avril pp : 67 - 77
- [ 47 ] P. Jaurdain, G. Veilledent, J. Guille, J. Machet et P.  
Saulnier , 4<sup>ème</sup> colloque international sur les plasmas  
et la pulvérisation cathodique Nice Sept (1982) , Le vide  
les couches minces 212 (1982)
- [ 48 ] A. Bessaudou, J.Machet, Cip 85 , Antibes , Le vide les  
couches minces suppl au N 226 Mars-Avril (1985)  
pp : 15-20
- [ 49 ] G. Lemperiere et J.M.Pointevin, Thin solid films 111  
(1984) pp : 339 - 349
- [ 50 ] W.D. Sproul et M.H. Richman , J.Vac sci technol Vol 12 N  
4 July/Aug (1975) pp : 842-844
- [ 51 ] B. Wendler, Vacuum Vol 36 (1986) pp : 107 - 109
- [ 52 ] K.Storms , The refractory Carbides , Academic Press New  
York and London (1967) pp : 01-17
- [ 53 ] W.D. Munz, G. Hessberger, Le vide, les couches minces 210  
Jan-Fev (1982) pp : 55-68

- [ 54 ] M.Maillat, H. Boving et H.E.Hintermann , Thin solid films  
64 (1979) pp : 243-248
- [ 55 ] W.R. Stovill , Thin solid films 22 (1974) pp : 111-120
- [ 56 ] A. Pan et E. Greene , Thin solid films 78 (1981)  
pp : 25-34
- [ 57 ] N.G.Odrey, E.Tongson, J.V. Biggers, B.E.Knox et I.Ham  
Thin solid films 79
- [ 58 ] N.K.Sharma et W.S. Williams, Thin solid films 54 (1978)  
pp : 75 - 83
- [ 59 ] Kaizo Kuwahara, Tsunetaka Sumomoge et Mitsunori  
Thin Solid films 78 (1981) pp : 41-47
- [ 60 ] James. J.Oakes, Thin Solid films 107 (1983)  
pp : 159-165
- [ 61 ] P.N.Favennec , Le vide ,les couches minces N 234  
Nov-Dec (1986) pp : 455 - 473
- [ 62 ] John . A. I. Ihornion , Thin solid films 107 (1983)  
pp : 3 - 19
- [ 63 ] M.Y.Al Jaroudi, H.T,G Hentzell et S.E. Hornstrom  
Thin solid films 190 (1990) pp : 265 - 277
- [ 64 ] J.Stanislav ,J.Sikac, M.Cermak , Thin solid films 191  
(1990) pp : 255 - 273
- [ 65 ] P.K. Srivastava, V.D.Yankar et K.D.Chopra  
Thin solid films 161 (1988) pp : 107 - 116
- [ 66 ] S.Schiller,U.Heisig,G.Beister, K.Steinfeldler,J.Strumpfel  
CHR Kornadorfer et W.Sieber , Thin solid films 118  
(1984) pp : 255 - 270
- [ 67 ] V.Valvoda, R.Kuzel, Jr et R.Gerny , Thin solid films  
156 (1988) pp : 53 - 63
- [ 68 ] J.E.Sundgren, B.O.Johansson et S.E.Karlsson  
Thin solid films 80 (1981) pp : 77 - 83
- [ 69 ] Masao Fukutomi, Masakazu Fujitsuka , Masahiro Kitajima  
Tatsuo Shikam et Masatoshi Okada , Thin solid films 80  
(1981)
- [ 70 ] M.Kitajima, T. Noda et M.Okada , Thin solid films 156  
(1988) pp : 231 - 238
- [ 71 ] B.Wendler et Y.Benarious , XV Conférence on applied  
crystallography August 9 - 12 (1992) Gieszyn Poland . .