



HAL
open science

Développement d'un nouveau système d'implantation ionique en immersion plasma et analyses des processus de nitruration

Laurent Marot

► **To cite this version:**

Laurent Marot. Développement d'un nouveau système d'implantation ionique en immersion plasma et analyses des processus de nitruration. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Poitiers, 2001. Français. NNT: . tel-00003632

HAL Id: tel-00003632

<https://theses.hal.science/tel-00003632>

Submitted on 23 Oct 2003

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

Diplôme National - Arrêté du 30 mars 1992

**ECOLE DOCTORALE SCIENCES POUR L'INGENIEUR
DOMAINE DE RECHERCHE : MILIEUX DENSES ET MATERIAUX**

Présentée par

Laurent MAROT

Développement d'un nouveau système d'implantation ionique en immersion plasma et analyses des processus de nitruration de matériaux métalliques et semi-conducteurs

Directeur de Thèse : **A. STRABONI**

Soutenue le 23 Mai 2001

JURY

H. BUSCAIL	Professeur à l'IUT du Puy en Velay	<i>Rapporteur</i>
J. PELLETIER	Directeur de Recherche, CNRS, LEMD Grenoble	<i>Rapporteur</i>
H. MICHEL	Directeur de Recherche, INPL, Nancy	<i>Examineur</i>
J. P. RIVIERE	Professeur à l'Université de Poitiers	<i>Examineur</i>
M. ZANDONA	Ingénieur, P.S.A, Montbéliard	<i>Examineur</i>
J. M. AGULLO	Ingénieur, PLTS Châtellerauld	<i>Examineur</i>
A. STRABONI	Professeur à l'Université de Poitiers	<i>Examineur</i>

Table des matières

Introduction..... 1

Première Partie : Nitruration des aciers au potentiel flottant 11

A. Etat de l'art et objectif de l'étude 11

I. Principe 13

- 1. La nitruration en bain de sel..... 13
- 2. La nitruration gazeuse 14
- 3. La nitruration ionique 14
- 4. Nitruration au potentiel flottant assistée par plasma..... 15

II. Mécanismes de formation des couches nitrurées 16

- 1. Structure et microstructure des aciers nitrurés 17
- 2. Couches de combinaison : 18
 - 2.1. Le nitruire Fe_4N 18
 - 2.2. Le nitruire $Fe_{2,3}N$ 19
- 3. Couche de diffusion..... 20
- 4. Diffusion dans les aciers et formation de précipités 21
 - 4.1. Précipitation 21
 - 4.2. Nitrures cohérents..... 22

III. Comportement mécanique des aciers nitrurés 23

- 1. Dureté..... 24
- 2. Contraintes résiduelles..... 25
 - 2.1. Contraintes résiduelles dans le cas d'une couche nitrurée..... 26
- 3. Comportement en fatigue..... 27
 - 3.1. Sollicitations en traction..... 27
 - 3.2. Sollicitations en flexion rotative..... 28

Références bibliographiques 30

B. Nitruration des aciers faiblement alliés et inoxydables au potentiel flottant..... 32

I. Mise au point du procédé et des conditions expérimentales 32

- 1. Mise au point du procédé et contrôle de la température 34
 - 1.1. Description des différent types de mise en température..... 34
 - 1.2. Ecart de température en présence de la rampe plasma 36
- 2. Mode de préparation des échantillons, influence de la rugosité 37
- 3. Comparaison des résultats de nitruration suivant différentes conditions de traitements 38
- 4. Conclusion 39

II. Résultats de nitruration au potentiel flottant des aciers faiblement alliés	40
1. Nitruration avec un plasma N ₂ -H ₂	40
1.1. Effet de l'hydrogène dans le plasma.....	40
1.2. Effet de la température du traitement.....	44
1.3. Traitement de nitruration à très basse température.....	48
1.4. Etude par microscopie électronique en transmission	48
2. Nitruration en plasma d'ammoniac (NH ₃).....	50
3. Comparaison des résultats de nitruration pour un acier faiblement allié au chrome.....	52
3.1 Résultats de diffraction des rayons X	53
3.2. Résultats de microdureté	55
3.3 Discussion et conclusion	57
4. Propriétés mécaniques de l'acier 35MV7 nitruré.....	58
4.1. Détermination des contraintes dans la couche de diffusion.....	58
4.2. Mesure de module par méthode résonnante en flexion	60
4.3. Comportement de l'acier 35MV7 nitruré en fatigue.....	62
4.3.1 Essais de résistance à la fatigue en traction compression.....	62
4.3.2. Visualisation des faciès de rupture pour les essais de traction.....	62
4.3.3. Essais de flexion rotative.....	64
5. Discussion.....	66
5.1. État de l'art de la nitruration	66
5.2. Mécanismes proposés pour la nitruration plasma N ₂ -H ₂ d'un acier faiblement allié au potentiel flottant	69
5.3. Conclusion	76
III.Nitruration et oxydation de l'acier inoxydable 304L	78
1. Etat de l'art et choix des conditions de nitruration.....	78
2. Nitruration de l'acier austénitique 304L au potentiel flottant	79
2.1. Préparation des échantillons	79
2.2. Procédé de nitruration	79
2.3. Traitements de nitruration	80
2.3.1. Résultats de la série 1	81
2.3.2. Résultats de la série 2.....	86
2.4. Nanodureté en coupe transverse de l'acier 304L nitruré.....	89
3. Résistance à l'oxydation à chaud de l'acier austénitique 304L après nitruration.....	91
3.1. Comportement des témoins non nitrurés.....	92
3.2. Comportement des aciers nitrurés.....	95
3.3. Conclusion	98
IV. Conclusion de la nitruration des aciers faiblement alliés et inoxydables au potentiel flottant	100
Références bibliographiques	101

Deuxième Partie : Développement du réacteur TAPIIR et implantation par immersion plasma métaux et d'un semi-conducteur le silicium 104

A. Etat de l'art Objectif de l'étude 104

I. Objectifs	104
II. Etat de l'art	105
1. Aspects théoriques de l'implantation et dynamique de gaine	106
2. Etat de l'art de l'implantation ionique par immersion plasma.....	110
Références bibliographiques	114

B. Développement du réacteur TAPIIR : Thermally Assisted Plasma Immersion Implantation Reactor..... 115

I. Introduction	115
II. Description du réacteur TAPIIR	116
1. Description générale.....	116
2. Tube de quartz et four.....	119
3. Groupe de pompage.....	121
3.1. Mise sous vide et régulation de la pression	121
4. Générateur radio fréquence.....	122
4.1. Boîte d'adaptation	123
4.2. Surfatron	124
5. Système de chargement	125
6. Générateur haute tension pulsée.....	126
II. Développement du réacteur TAPIIR	130
1. Développement du générateur haute tension pulsée.....	130
2. Développement du porte échantillons.....	131
3. Mesure de la température lors de l'implantation.....	133
4. Potentiel de l'échantillon entre les impulsions	135

C . Implantation par immersion plasma de métaux et d'un semi-conducteur le silicium 137

I. Description de la procédure expérimentale.....	137
II. Implantation d'alliages base fer.....	138
1. Les aciers faiblement alliés.....	138
2. Les aciers inoxydables.....	141
III. Implantation de matériau réfractaire.....	143
1. Les alliages base titane.....	143
2. Le silicium.....	149
IV. Les alliages base aluminium.....	156
1. Implantation d'alliage d'aluminium AS12UNG.....	156
2. Analyse par DRX à incidence rasante d'aluminium nitrurés.....	157
3. Implantation d'alliage d'aluminium (AS5U3G) dans le réacteur TAPIIR.....	159
V. Discussion et conclusion.....	161
Références bibliographiques.....	163

Conclusion 165

Annexe : Descriptions des techniques de caractérisation..... 169

I. Microdureté.....	169
II. Microscopie électronique à balayage.....	170
III. Microsonde de Castaing.....	170
IV. Diffraction des rayons X.....	171
1. Reconnaissance de phases.....	171
2. Détermination des contraintes résiduelles.....	172
V. Microscopie électronique en transmission.....	172
VI. Techniques d'analyse par réactions nucléaires.....	173

Introduction Générale

Introduction

L'implantation ionique est une technique largement utilisée depuis plus de vingt ans dans l'industrie des semi-conducteurs; elle s'est ensuite développée au niveau de la métallurgie, du biomédical ou du spatial. Cette technique, qui consiste à accélérer des ions pour les faire pénétrer dans une cible, permet d'implanter tous types d'ions dans tous les matériaux (aciers, aluminium, céramiques). Pour une énergie comprise entre quelques keV et 1 MeV, la pénétration des ions reste faible (inférieure au micron), mais entraîne une modification des propriétés de surface sans altérer celle du volume. Une restriction importante de cette technique est sa directionnalité, en effet la zone traitée est limitée à celle du faisceau incident et ne permet pas de façon simple de traiter des pièces de formes complexes (tridimensionnels) et des grandes surfaces. Le coût du traitement reste donc élevé (temps longs et surfaces traitées faibles) et fait que l'implantation ionique n'est applicable qu'à des produits de forte valeur ajoutée.

A partir de 1987 une nouvelle technique s'est développée l'implantation ionique en immersion plasma (en anglais, **PBII** : **Plasma Based Ion Implantation**); elle consiste à effectuer l'implantation directement dans un plasma. Elle permet non seulement de réduire le coût de l'équipement, mais aussi de traiter des pièces de forme complexe ou des grandes surfaces en une seule fois. Son principe est simple puisqu'il consiste à immerger un échantillon dans un plasma et à le polariser par des impulsions de haute tension négative. Les ions du plasma sont alors implantés dans le matériau sur toutes les surfaces exposées au plasma. Cette technique est très attractive d'un point de vue industriel et ouvre la voie à un grand nombre d'applications. D'autre part elle permet de réaliser des matériaux dans des conditions fortement hors d'équilibre. L'énergie des ions permet notamment le mélange dynamique des interfaces.

L'objectif de mon travail de thèse a été de développer un nouveau réacteur (TAPIIR : Thermally Assisted Plasma Immersion Implantation Reactor) d'implantation en immersion plasma; mais aussi d'analyser les mécanismes de nitruration au potentiel flottant de différents aciers afin de pouvoir comparer ces résultats avec ceux obtenus dans le nouveau réacteur. Le réacteur TAPIIR est non seulement basé sur une nouvelle technique d'implantation mais en plus il est le seul, étant donné sa configuration utilisant un chauffage externe, à pouvoir

réaliser des traitements de PBII à des températures élevées (jusqu'à 1000 °C). L'avantage est alors d'implanter différentes espèces et de les faire diffuser à haute température. Les traitements de surfaces par nitruration entraînent des modifications des propriétés mécaniques du matériau, elle augmente notamment la résistance à l'usure, à la fatigue et à la corrosion. La technique de nitruration au potentiel flottant dans le réacteur URANOS (Unité de Réaction Assistée par plasma pour la Nitruration et l'Oxydation des Surfaces) est elle même très novatrice comparée aux procédés thermiques et ioniques; par rapport à ces derniers, elle permet de réduire de manière très significative la température et les durée des traitements. Il était donc intéressant d'étudier les processus de nitruration en potentiel flottant et de les comparer à ceux de la PBII; de plus c'est URANOS qui est le réacteur plasma à la base de notre PBII.

Ce mémoire débute par une brève présentation générale des principales techniques de caractérisations appréhendées pendant cette étude.

La deuxième partie est consacrée à la nitruration des aciers. Nous décrirons tout d'abord les mécanismes de base et les différentes techniques de nitruration. Ensuite nous exposerons les résultats de nitruration au potentiel flottant d'aciers faiblement alliés et inoxydables et nous discuterons les mécanismes mis en jeu, pour la diffusion de l'azote, en particulier à basse température en plasma d'azote et d'hydrogène.

Dans la troisième partie, après avoir effectué un bref rappel sur les caractéristiques de l'implantation ionique en immersion plasma, nous décrirons le développement du réacteur TAPIIR, qui nous a permis d'effectuer différentes implantations d'azote que ce soit sur des aciers ou des alliages d'aluminium à basse température. Une particularité de ce réacteur est de pouvoir implanter à haute température, nous exposerons donc les premiers résultats d'implantation à 900 °C dans du silicium et dans des alliages base titane.

Première Partie :

Nitruration des aciers
faiblement alliés et
inoxydables au potentiel
flottant

Première Partie : Nitruration des aciers au potentiel flottant

A. Etat de l'art et objectif de l'étude

La nitruration est un procédé thermo-chimique destiné à améliorer les propriétés de résistance à la fatigue, les propriétés tribologiques ou la résistance à la corrosion des aciers et des fontes. Comparée aux autres traitements thermo-chimiques de durcissement, la nitruration présente l'avantage de ne modifier que très faiblement les géométries et l'état de surface des matériaux. La nitruration thermique est une technique très employée industriellement, mais elle possède aussi des limitations qui sont la faible vitesse (> 100 heures de traitement) et la haute température de traitement (550-600 °C). Une nouvelle technique (la nitruration plasma) a été développée pour dépasser ces limitations.

La façon la plus simple de créer un plasma de décharge est d'appliquer une tension continue (DC) entre deux électrodes. C'est pourquoi les premiers travaux de nitruration en plasma ont été menés dans des enceintes métalliques, au potentiel de la masse dans les quels on introduisait une pièce supportant les échantillons et polarisée au potentiel négatif. Dans ces conditions, les ions N_2^+ sont accélérés vers la pièce à traiter avec des énergies de l'ordre de quelques centaines d'électrons volts. Pour cette raison, la technique a été appelée **Nitruration ionique**. Par rapport à la nitruration thermique, les vitesses de nitruration sont substantiellement accélérées. En conséquence, la température des échantillons peut être diminuée en ajustant le bombardement ionique, afin de permettre de traiter des matériaux sensibles à la température (Acier inoxydables, Aluminium). De nombreuses entreprises se développent en utilisant ce type de procédé (Nitruvid); ce sont essentiellement des traiteurs à façon mais aussi de grands groupe (PSA en collaboration avec l'Ecole des Mines de Nancy). Cependant avec cette technique de nitruration ionique la température ne peut être abaissée en deçà de 450 °C, en effet l'efficacité du procédé s'effondre pour les températures inférieures à ce seuil. Cette limitation est généralement attribuée à la diffusion volumique de l'azote dans le fer (Energie d'activation = 1,8 eV). Les publications relatives aux autres méthodes de

nituration, micro-ondes, radio fréquence ne mentionnent pas de travaux dans la gamme des basse températures, seul une publication en fait état [Rud98]. En 1997, le laboratoire de métallurgie physique de Poitiers effectue les premières nitrurations au potentiel flottant dans le réacteur URANOS [Mar97]. Dans ce système la génération du plasma est effectuée indépendamment des pièces à traiter. Ce qui signifie que le potentiel de surface des échantillons peut être ajusté par polarisation extérieure ou bien que celui-ci peut être maintenue au potentiel flottant. De la même façon, la température est réglée à l'aide d'un four extérieur, c'est à dire indépendamment du bombardement ionique, contrairement au procédé de nituration ionique. Ce procédé a été initialement développé dans le but d'étudier et de développer l'oxydation plasma de semi-conducteurs [Per86]. Il a également été utilisé pour réaliser la nituration du silicium et de l'oxyde de silicium dans le but de faire croître ou transformer des diélectriques de grille MOS à basse température [Str83]. L'utilisation d'un potentiel flottant dans le cas des semi-conducteurs était nécessaire pour obtenir des croissances de diélectriques en absence de pulvérisation ionique de la surface. Cette technique a été utilisée dans le cadre de la thèse de L. Pichon [Pic99] afin d'étudier la nituration plasma du zirconium, en couches minces et la transformation de surface de ZrO_2 en nitrure de zirconium. L'objet de ce chapitre est donc de décrire les résultats relatifs à l'application de la nituration plasma au potentiel flottant aux aciers faiblement alliés (35MV7, 32CDV13) qui sont des alliages Fe-C avec des éléments d'addition nitrogènes (aciers dits de nituration) et ensuite aux alliages dits inoxydables (18 % Cr, 10 % Ni) connus pour présenter un phénomène de diffusion réduit et d'autres part limités en température de nituration. En effet au-dessus de 450 °C, des nitrures de chrome précipitent qui font perdre à l'acier son caractère inoxydables.

I. Principe

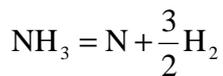
De manière générale le traitement de nitruration consiste à plonger les pièces dans un milieu susceptible de céder de l'azote à la surface, à une température comprise entre 300 et 580 °C ou l'azote peut diffuser de la surface vers le cœur de la pièce. Les procédés les plus couramment utilisés sont la nitruration en bain de sel, la nitruration gazeuse, la nitruration ionique. Cette dernière technique est la plus récente et bien qu'elle nécessite un investissement en équipement élevé, elle présente par rapport aux autres techniques, certains avantages comme des durées ou des températures de traitements plus faibles. La nitruration est de plus en plus utilisée pour des applications industrielles en remplacement d'un traitement de cémentation. Lorsque des pièces mécaniques exigent des tolérances dimensionnelles de grandes précisions et qu'elles nécessitent néanmoins un traitement thermo-chimique de durcissement superficiel, la nitruration apparaît comme le meilleur compromis. Le traitement s'effectuant sans changement allotropique du fer, les déformations résiduelles et le gonflement des pièces restent faibles.

1. La nitruration en bain de sel

Aux températures de nitruration 500 - 550 °C, il est possible d'obtenir une réaction de nitruration à partir de la décomposition thermique d'un cyanure alcalin (potassium ou sodium). Différents bains industriellement utilisés, à base de cyanate et de carbonate peuvent être utilisés, la nitruration peut être activée par insufflation d'air, la réaction est alors plus rapide. Il est possible de former des couches de nitrure de combinaison (composé de ϵ) épaisses, mais souvent la couche de diffusion est faible et la température élevée ne permet pas d'obtenir des valeurs de contraintes importantes [Gre99]. Le principal problème pour cette technique est le traitement des déchets et des effluents.

2. La nitruration gazeuse

Ce type de nitruration se déroule généralement dans un four de type cloche ou puits équipé d'un système de convection forcée de l'atmosphère. Le principe de base est d'amener du gaz ammoniac dans un four doté d'un système de brassage de l'atmosphère et d'une régulation de température. Ce traitement de nitruration peut être considéré d'une façon globale comme un transfert des atomes d'azote du gaz ammoniac dans le matériau. Cette réaction peut s'écrire de la façon suivante :



Pour des températures voisines de 600 °C, un traitement de 10 heures avec de l'azote permet d'obtenir des couches de combinaison d'épaisseur pouvant atteindre les 20 microns et pour certaines conditions la couche de diffusion peut dépasser les 150 microns [Der00].

3. La nitruration ionique

Dans une enceinte contenant un mélange gazeux à base d'azote sous une pression de 10 à 1×10^3 Pa, on applique une tension continue, comprise entre deux électrodes. L'échantillon à traiter fait office de cathode et les parois de la cuve d'anode. Le courant et la tension sont choisis de manière à provoquer une décharge luminescente qui conditionne le départ et l'accélération des électrons libres de l'échantillon métallique vers les surfaces anodiques du four. Lorsque ces électrons entrent en collision avec les molécules de gaz proches de la surface de l'échantillon, celles-ci s'ionisent c'est à dire qu'elles libèrent un ou plusieurs électrons de valence qui peuvent percuter d'autres molécules et libérer ainsi d'autres électrons. De plus, le champ électrique au voisinage de la cathode et de l'anode est suffisamment élevé pour provoquer ainsi l'ionisation des atomes de l'atmosphère gazeuse au voisinage des pièces. L'ensemble des particules ionisées constitue ainsi le plasma dans lequel les ions négatifs formés sont attirés par l'anode tandis que les ions positifs sont attirés par la cathode. C'est le cas des ions azote, qui sont majoritairement positifs et sont attirés par la pièce à traiter. L'interaction entre les ions azote et la matière conduit alors à un processus d'absorption et, suivant les paramètres de traitement, à la formation de nitrures et à la diffusion d'azote atomique à travers la section de la pièce. Le problème pour cette technique est l'impossibilité de dissocier la création du plasma de l'échantillon. En effet, pour des pièces

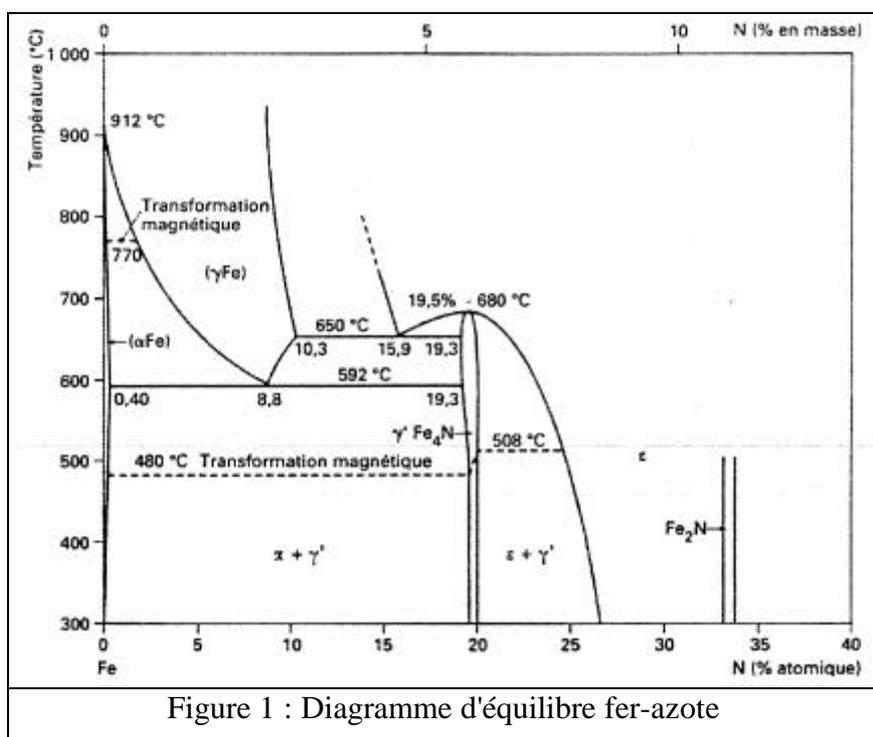
de formes complexes, il se produit des phénomènes de cathode creuse avec un échauffement local de la pièce. C'est pourquoi de nouveaux systèmes sont actuellement développés dans le but de créer le plasma par des électrodes secondaires [Leb99].

4. Nitruration au potentiel flottant assistée par plasma

La nitruration dans le réacteur URANOS est différente de la nitruration ionique, la principale différence est le mode de création du plasma. Dans notre cas le plasma est déporté, c'est à dire qu'il est dissocié des échantillons. Il est créé par l'intermédiaire d'un champ radio fréquence (13,56 MHz). Une onde électromagnétique se propage à l'intérieur du tube de quartz et ionise le gaz présent dans l'enceinte, le plasma diffuse ensuite dans le tube de quartz et enveloppe les échantillons. On a donc aucune polarisation sur l'échantillon, on dit qu'il est alors au potentiel flottant. Aucun courant ne pouvant parcourir l'échantillon, son potentiel se met à l'équilibre par rapport au potentiel plasma (V_P) de façon à repousser le flux des électrons. Le potentiel flottant (V_F) est tel que, $V_P - V_F \approx 5 \text{ kTe}$; il attire donc les ions positifs en leurs communiquant une énergie d'environ de 15 eV (pour $kTe \approx 3 \text{ eV}$). Cette énergie est bien inférieure au seuil de pulvérisation de la plupart des matériaux. Aucune pulvérisation de la surface ne peut donc se produire pendant le traitement. Les espèces actives du plasma neutre (molécules, radicaux) et excité (ions) réagissent avec la surface et diffusent en profondeur dans le matériau sous l'effet de la température. Les traitements dans ce réacteur se déroulent entre 0,1 et 10 Pa, on parle de nitruration basse pression. Outre la composition initiale de l'acier, les paramètres de nitruration comme la nature et la composition du gaz réactif, la température et la durée du traitement influent sur la morphologie et sur l'étendue des couches nitrurées.

II. Mécanismes de formation des couches nitrurées

La détermination de la nature des phases cristallines formées durant la nitruration des aciers nécessite la connaissance des diagrammes d'équilibres, dans la pratique l'équilibre thermodynamique n'est certainement pas atteint néanmoins les diagrammes donnent une indication intéressante sur la nature des phases susceptibles d'être formées. Le diagramme fer-azote (Figure 1) représente les domaines d'existence des phases métallurgiques selon la teneur en azote et la température.



Les caractéristiques cristallographiques des différentes phases de ce diagramme sont regroupées dans le tableau 1. La limite de solubilité de l'azote dans la ferrite dans l'intervalle de température 400 - 580 °C est très faible (< 0,1 % en masse). Dès que cette limite a été dépassée, il y a formation de nitrures de fer γ ou ϵ . Pour la nitruration des aciers il faut prendre en compte le diagramme ternaire fer-azote-carbone. Ceci permet de dire que l'azote est très peu soluble dans les carbures de fer, ainsi que dans le nitride stable Fe_4N γ' (< 0,2 % m) comparée à celle de la phase instable ϵ (Fe_{2-3}N) qui est de 3,7 % massique à 560 °C. Cependant, dans les aciers on ajoute des éléments d'alliages pour améliorer certaines propriétés et notamment l'aptitude à la trempe. Dans ce cas la présence d'éléments d'addition vient fortement perturber les domaines d'existence des phases déjà répertoriées et provoque

également l'apparition de nouvelles phases. Les éléments d'addition les plus couramment rencontrés sont le chrome, le vanadium, le molybdène, le titane, le manganèse qui sont tous capables de former des carbures, des nitrures, des carbonitrures. Dans les aciers dit de nitruration, les éléments d'addition sont destinés à favoriser la germination et la croissance de précipités de nitrure qui augmentent la dureté du matériau.

Phases	Structure cristalline	Paramètres cristallins	Teneur (% N massique)
α	C.C	0,2866 0,2864 (0;11 m. % N)	0,1 % à 590 °C 0,003 % à 200 °C
γ	C.F.C	0,361(1,42 m. % N) 0,365 (2,76 m. % N)	
γ' (Fe ₄ N)	C.F.C	0,3795	Max 5,75 % Min 5,3 %
ϵ (Fe ₂₋₃ N)	H.C	a = 0,27 c = 0,4371	Max 10,75 % Min 7,25 %
Tableau 1 : Caractéristiques cristallographiques des phases du système fer-azote			

1. Structure et microstructure des aciers nitrurés

Le traitement de nitruration provoque des changements métallurgiques importants dans le matériau traité et quelque soit le traitement utilisé, les couches nitrurées d'aciers peuvent toujours être décrites suivant le schéma suivant :

- une couche de combinaison composée en proportions variables de nitrure de fer de type Fe₄N ou Fe₂₋₃N. L'épaisseur de cette couche située en extrême surface peut varier de 0 à 50 μm . Elle porte également aussi le nom de couche blanche à cause de son aspect métallographique après une attaque au Nital.

- une couche de diffusion dont l'épaisseur peut varier de quelques dizaines de microns à 1 mm. Dans cette zone, l'azote est principalement combiné avec les éléments d'alliages pour former des nitrures intragranulaires qui peuvent conduire à des durcissements importants selon les éléments d'alliages.

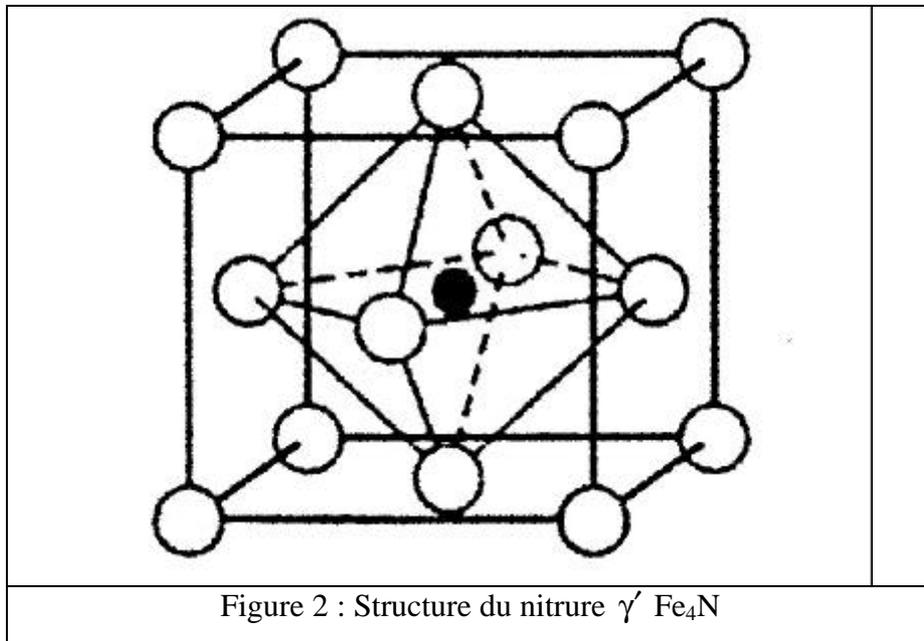
- et le cœur du matériau qui n'est pas modifié que par le traitement thermique subi durant la nitruration.

2. Couches de combinaison :

Les phases majoritaires sont les structures de fer $\text{Fe}_4\text{N} - \gamma'$ et $\text{Fe}_{2-3}\text{N} - \epsilon$

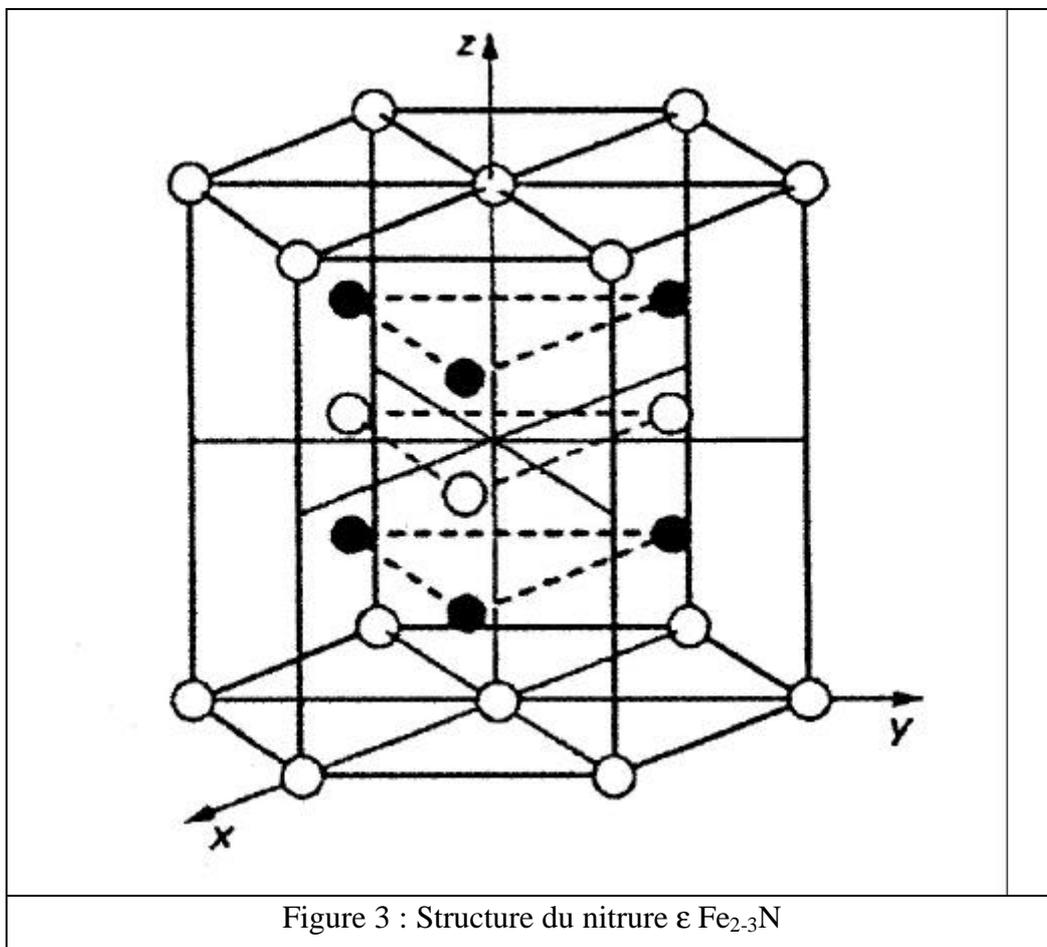
2.1. Le nitrure Fe_4N

Ce nitrure possède une symétrie cubique (Figure 2) isomorphe de la pérovskite CaTiO_3 de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ et il n'est stable qu'en dessous de 680°C . La maille de fer possède quatre atomes de fer en coordonnées $(0,0,0)$; $(1/2,1/2,0)$; $(1/2,0,1/2)$; $(0,1/2,1/2)$ et un atome d'azote en position $(1/2,1/2,1/2)$. Les atomes de fer forment un réseau Cubique à Faces Centrées (CFC) et l'atome d'azote occupe de façon ordonnée un quart des sites octaédriques du cristal en formant une structure cubique simple. Cette disposition entraîne l'apparition de raies supplémentaires de type (100) et (110) sur les spectres de diffraction X. Ce nitrure est le premier à se former dans la série des nitrures de fer car il précipite dès les basses températures et ne nécessite qu'une teneur locale en azote de l'ordre de 20 % atomique. Son affinité pour le carbone est par ailleurs très faible puisque seulement 0,2 % massique de carbone peut être dissous dans sa structure. De plus, cette phase améliore la résistance à la fissuration.



2.2. Le nitrure Fe_{2-3}N

Ce nitrure possède une maille élémentaire de symétrie hexagonale (Figure 3). Il appartient au groupe d'espace $P6_3/mmc$. Les atomes de fer forment un réseau Hexagonal Compact (HC) déformé par la présence d'éléments interstitiels qui se placent dans les sites octaédriques. Ces sites forment un réseau hexagonal de paramètres a et $c/2$. Cette phase possède un domaine de composition important qui s'étend de 8,25 à 11 % massique en azote. Le remplissage progressif de sites octaédriques génère une structure HC d'atomes d'azote dont le paramètre de maille varie également suivant la fraction d'azote présente dans le réseau. Cette phase, est le plus souvent appelée carbonitrure ϵ tant son affinité pour le carbone est grande; la teneur en carbone dans cette phase peut atteindre jusqu'à 3 % massique. C'est d'ailleurs un moyen d'obtenir des couches de combinaison monophasées ϵ par nitruration ionique. Par ailleurs, de nombreux auteurs s'accordent sur la grande dureté et les bonnes propriétés tribologiques de cette phase et sa ductilité accrue par rapport à la phase γ' . Elle permet entre autre d'améliorer la résistance à l'usure en évitant certains problèmes d'adhésion.



3. Couche de diffusion

Sous la couche de combinaison, les atomes d'azote provenant du composé diffusent vers le cœur du matériau ainsi que le prévoient les lois de Fick. La diffusion dans la ferrite peut être décrite par une loi donnant la densité de flux J_D . Dans le cas où la diffusion est uniaxiale on a :

$$J_D = -D \frac{\partial c}{\partial z}$$

D est le coefficient de diffusion macroscopique exprimé en cm^2/s . Cette relation n'est valable que pour des faibles concentrations d'azote. Ce coefficient de diffusion macroscopique D varie, en première approximation, avec la température suivant une loi de type Arrhenius :

$$D = D_0 \exp \frac{-\Delta H_d}{RT}$$

ΔH_d est l'enthalpie de diffusion en joule, R la constante des gaz parfaits, T la température en kelvin (K). D_0 est constant en première approximation. Les lois de conservation de la matière permettent d'écrire la seconde loi de Fick dans le cas uniaxial :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right)$$

La résolution de cette équation, si on suppose D indépendant de c , pour les conditions initiales et aux limites suivantes : $t = 0, c(z,0) = 0, c(\infty,t) = 0$ et $c(0,t) = c_0 \forall t$, donne l'expression suivante dans le cas d'un milieu semi-infini avec une concentration de surface constante :

$$c(x,t) = c_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (4)$$

La fonction erfc est la fonction erreur complémentaire, c_0 la limite de solubilité de l'azote dans le fer α , D ne dépend pas de la concentration en azote. L'équation (4) est bien évidemment insuffisante pour décrire convenablement la courbe réelle de concentration d'azote. En effet, deux phénomènes sont à l'origine des insuffisances de ce modèle simple : la concentration de surface n'est pas forcément à l'équilibre; ou bien le flux de transport de l'azote à la surface est limitatif. Localement, un phénomène de piégeage de l'azote sur les précipités limite le transport en volume. D'après l'équation (4), on constate que la profondeur efficace de nitruration suit une loi en \sqrt{t} pour une température donnée, c'est ce qui est souvent observée.

4. Diffusion dans les aciers et formation de précipités

Lors de la nitruration, les atomes d'azotes interstitiels ont une vitesse de diffusion plus importante que celle des atomes des éléments d'addition qui sont en substitution dans le réseau cristallin. Les lois de diffusion classiques ne suffisent pas pour décrire l'évolution de la répartition de l'azote dans la couche nitrurée. Nous avons vu que la diffusion est associée à un enrichissement local de la matrice en azote, par conséquent, il y a formation et croissance de précipités soit avec le fer soit avec les éléments d'alliages. Localement, nous sommes en présence de "puits de matière". Schématiquement une partie de l'azote sert à la précipitation du nitrures alors que l'autre partie diffuse vers le cœur de la pièce. Un autre phénomène se produit en même temps : la création de déformations locales. Lorsque ces déformations sont plastiques, la densité de dislocations augmente en créant autant de courts-circuits de diffusion, il faut alors modifier le coefficient de diffusion. Les joints de grains constituent naturellement des singularités dans la diffusion de l'azote, en effet, des nitrures peuvent précipiter dans ces joints.

4.1. Précipitation

Les nitrures se forment à partir de l'azote en solution solide en insertion et aussi à partir des éléments d'alliage en solution solide de substitution lorsque la limite de solubilité de l'azote dans la ferrite est atteinte. Il est possible de déterminer thermodynamiquement, en fonction de leur teneur en azote et des différentes enthalpies libres de formation ΔG_0 des nitrures, la nature des précipités formés. L'enthalpie de formation est reliée à l'enthalpie libre par la relation :

$$\Delta G_0 = \Delta H - T\Delta S$$

ΔS est l'entropie de formation. Le tableau 2 donne les enthalpies de formation, la structure cristallographique et les précipités cristallins des différents précipités rencontrés. Ces enthalpies sont généralement plus faibles que celles de la formation des carbures. Ces valeurs peuvent expliquer que lors du traitement de nitruration, ces carbures qui contiennent des éléments nitrogènes comme le chrome ou le vanadium, vont avoir tendance à se dissoudre pour former des nitrures plus stables thermodynamiquement. Les nitrures formés peuvent être de différents types : ils peuvent avoir un caractère incohérent s'ils se forment à partir des carbures présents dans la ferrite ou aux joints de grains et aussi à partir des éléments d'alliages

en substitution. Ils peuvent également être sous forme cohérents ou semi-cohérents s'ils se forment à partir d'éléments d'addition présents en solution solide dans la ferrite.

Nitruure	% massique d'azote	Structure cristalline	Enthalpie de formation (kJ/mol)	Paramètre cristallin (nm)
Fe ₂ N	11,2	W ₂ C	-3,76	-
Fe ₄ N	5,9	Fe ₄ C	-10,9	0,379
Cr ₂ N	11,8	NV ₂	-114	a = 0,4796 c = 0,4470
CrN	21,2	NaCl	-118	0,4149
MoN	6,8	CFC	-69,4	0,4160
Mo ₂ N	12,7	H	-	-
Mn ₄ N	-	Fe ₄ C	-127	0,3865
Mn ₃ N ₂	-	-	-191	a = 0,4194 c = 0,4031
VN	21,6	NaCl	-251	0,4169
AlN	34,1	ZnS	-320	a = 0,3104 c = 0,4965
TiN	22,6	NaCl	-336	0,4237
Ti ₂ N	11,4	TiN	-	a = 0,414 c = 0,8805
Si ₃ N ₄	39,9	Si ₃ N ₄	-748	a = 0,7748 c = 0,5617

Tableau 2 : Données thermodynamiques et cristallines de quelques nitrures

4.2. Nitrures cohérents

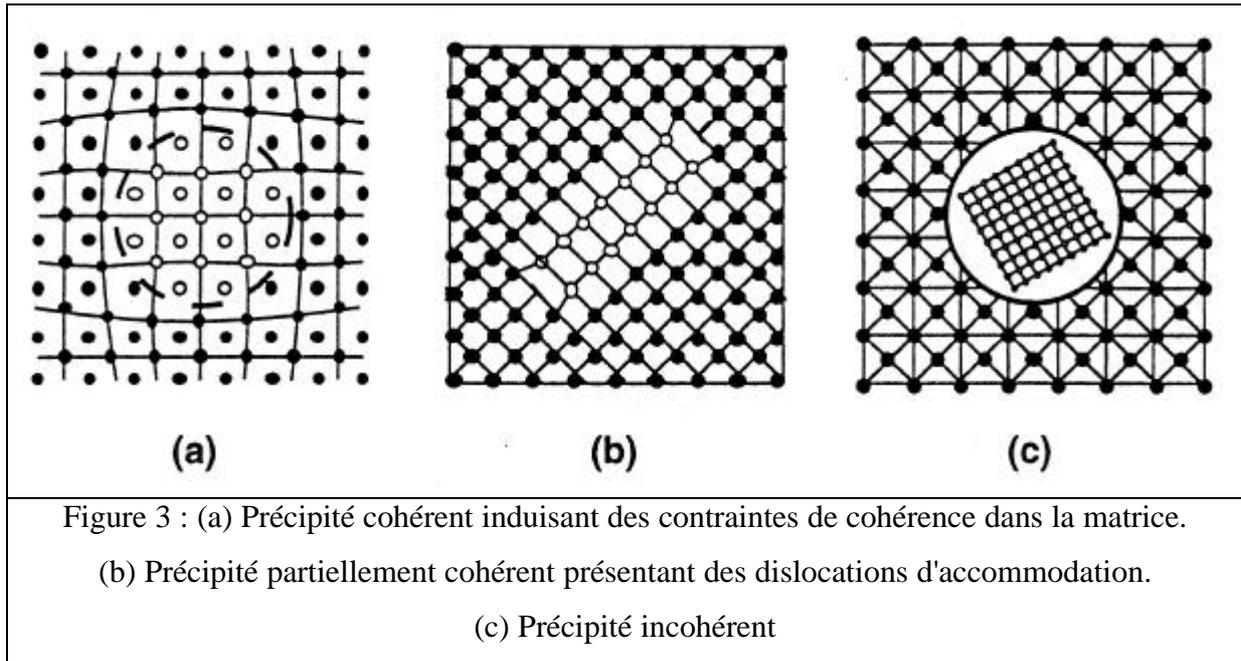
Ces nitrures possèdent tous la même structure cristallographique (CFC) et ils précipitent tous dans la ferrite de la même façon. Ils possèdent un paramètre de maille de l'ordre de 0,4 nm et lors du traitement de nitruration, ils précipitent en cohérence avec la ferrite suivant les relations d'orientations cristallographiques de Baker - Nutting (BAIN) :

$$(001)_{\text{Fe}_\alpha} // (001)_{\text{Mn}}$$

$$[001]_{\text{Fe}_\alpha} // [001]_{\text{Mn}}$$

Dans un cristal cubique, l'existence des familles de plans équivalents de type {100} va induire une précipitation de ces nitrures suivant trois directions normales entre elles. Pour minimiser leurs énergies totales, les précipités vont former des disques avec un diamètre de l'ordre d'une dizaine de nanomètres et une épaisseur de quelques nanomètres. Un modèle a été proposé par Jack [Jac75], pendant la nitruration une précipitation homogène intervient par la formation

continue d'amas d'atomes en solution d'insertion ou de substitution. (Figure 3). La première étape de la formation des zones de Guinier-Preston se traduit par une répartition locale en forme de disques des atomes en solution. Par la suite, les phénomènes de croissance transforment ces amas en un véritable précipité avec la composition stœchiométrique attendue et qui sont en général incohérents. Ces précipités vont suivant la température et le temps de traitement coalescer



III. Comportement mécanique des aciers nitrurés

Le traitement de nitruration conduit à l'établissement d'une couche durcie dans la zone superficielle des pièces les rendant plus aptes à résister à l'usure. La stabilité thermodynamique des nitrures formés au cours de la nitruration accroît sensiblement la résistance des pièces à la corrosion (Deuxième Partie B-III). Conjointement au durcissement, il s'établit dans la zone superficielle un champ de contrainte résiduelle de compression dont l'effet bénéfique sur la résistance à la fatigue est remarquable. Dureté et contraintes résiduelles sont étroitement liées aux conditions de traitements, à la composition chimique et à la microstructure initiale des pièces.

1. Dureté

La dureté d'un matériau est une propriété mécanique représentant la résistance à la pénétration d'un indenteur dont la forme dépend du procédé d'indentation choisi. Pendant l'essai de dureté il se forme une empreinte d'indentation entourée d'une zone déformée plastiquement. Plus la dureté est élevée, plus l'empreinte et la zone déformée sont réduites. La déformation plastique est le résultat de microdéformations intervenants à l'échelle de la maille cristalline à partir des défauts microstructuraux comme les précipités, les atomes en insertion ou en substitution et les dislocations. L'obtention de ce profil de microdureté permet de déterminer la profondeur de nitruration. Ce paramètre est défini comme étant la profondeur correspondant à une valeur de dureté de 100 points Vickers supérieure à celle du cœur. De cette façon, différents traitements peuvent être comparés entre eux. La microdureté étant fortement dépendante de la microstructure de la couche nitrurée et surtout de la nature des précipités qui sont formés, les éléments d'addition présents dans l'acier ainsi que les paramètres de traitements vont donc avoir une influence sur les profils obtenus après traitements. Trois types d'interaction se produisent entre les éléments d'addition et l'azote et conduisent à trois formes caractéristiques de profils de microdureté comme le montre la figure 4. Les aciers 35MV7 et 32CDV13 que nous étudierons par la suite appartiennent à la catégorie des aciers qui ont un comportement intermédiaire. Les conditions de traitement jouent aussi un rôle non négligeable sur l'établissement du profil de microdureté en particulier, la température de traitement. Nous avons vu que les microdéformations interviennent dans les profils de microdureté, la DRX permet d'étudier le réseau cristallin des matériaux.

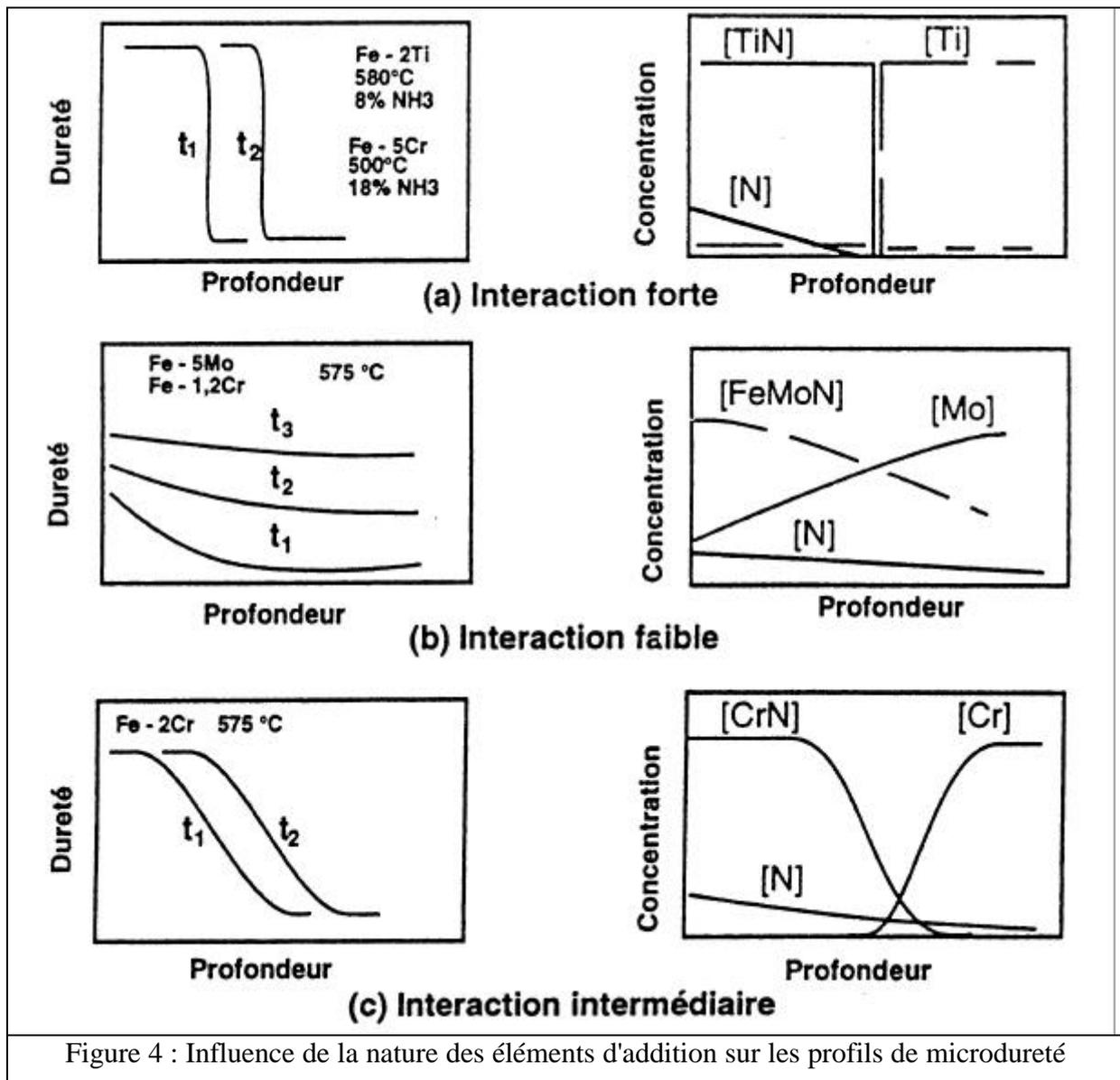


Figure 4 : Influence de la nature des éléments d'addition sur les profils de microdureté

2. Contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles sont des contraintes multiaxiales statiques, en équilibre mécanique, qui persistent dans une pièce après qu'une sollicitation mécanique ou thermique lui ait été appliquée. La diffractométrie X permet, en utilisant des distances inter-réculaires des phases comme jauges de déformation, de mesurer ces contraintes résiduelles. Les composantes du tenseur de contraintes sont déduites de ces déformations par une relation simple appelée loi des $\sin^2\psi$.

2.1. Contraintes résiduelles dans le cas d'une couche nitrurée

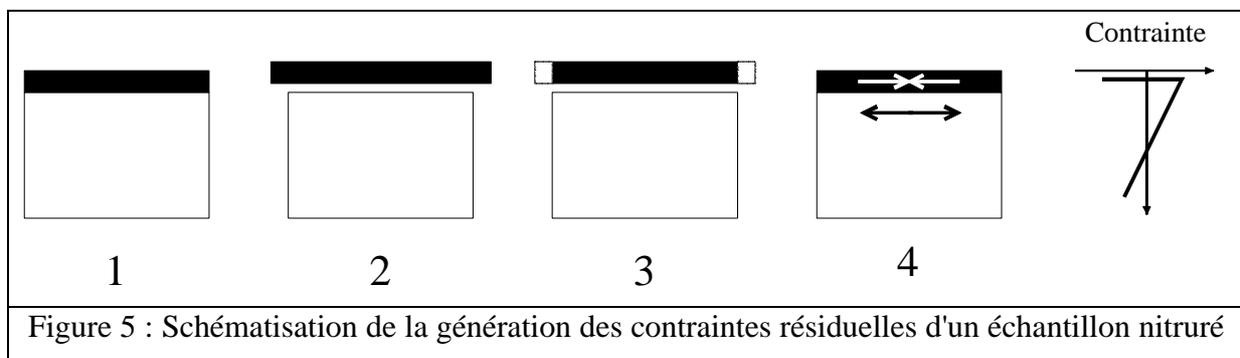
La mise sous contrainte d'une couche nitrurée peut être schématisée comme le montre la figure 5 :

Stade 1 : état initial du matériau en proche surface

Stade 2 : déformation de la couche superficielle due à l'insertion d'azote (augmentation du volume)

Stade 3 : la sous-couche du matériau ne se déforme pas ou peu et impose les déformations à la couche superficielle à cause de sa massivité

Stade 4 : l'incompatibilité des déformations engendre le champ de contraintes dans la couche nitrurée; l'équilibre mécanique de la pièce donne la répartition finale des contraintes



L'établissement du profil de contrainte se fait donc sur toute l'épaisseur de la couche de diffusion dans tout le domaine où se déroule la précipitation. Dans le cas particulier du traitement de nitruration, Barrallier [Bar92] a montré que l'apparition des contraintes de compression dans la couche de diffusion était due à la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage pendant le traitement. Les précipités ainsi formés (principalement des nitrures de chromes pour l'acier 32CDV13) ayant un volume massique plus faible que celui de la matrice ferritique vont provoquer un gonflement de celle-ci qui va alors induire le champ de contraintes observé. Cette étude a également permis de mettre en évidence que les contraintes apparaissaient durant le traitement et qu'elles variaient très peu pendant le refroidissement. Compte tenu de la symétrie axiale du traitement de nitruration, le champ de contrainte est asymétrique et les contraintes de cisaillement associées aux contraintes normales sont négligeables.

3. Comportement en fatigue

L'endommagement par fatigue est l'une des principales causes de la rupture des pièces mécaniques sous l'action de contraintes cycliques induites par des sollicitations extérieures, bien que ces contraintes soient inférieures à la limite élastique des matériaux employés. Il existe néanmoins une limite, appelée limite d'endurance en fatigue, en dessous de laquelle les contraintes cycliques ne conduisent pas à la rupture. Lorsque ces contraintes sont supérieures à cette limite, la rupture par fatigue du matériau intervient par amorçage et propagation d'une fissure. L'amorçage de la fissure conduisant à la rupture résulte de différentes causes suivant la nature du matériau. Pour un matériau nitruré, l'étude des mécanismes d'endommagement par fatigue est rendue délicate du fait du comportement global du matériau qui s'apparente à un matériau fragile hétérogène bien que le cœur soit ductile. Pour les matériaux homogènes, les microfissures en surface prennent généralement naissance dans des irrégularités géométriques produites par des glissements successifs de certains plans cristallographiques. Pour les matériaux nitrurés, la création de microfissures en surface est plus difficile car le glissement cyclique ne peut s'effectuer librement du fait du durcissement et du champ de contraintes résiduelles de compression dans la zone superficielle. Par conséquent, les contraintes cycliques nécessaires à l'amorçage des microfissures sont plus élevées pour la couche nitrurée que pour le matériau de base où l'azote n'a pas diffusé. Cependant, la limite d'endurance en fatigue d'un échantillon durci superficiellement n'est pas toujours supérieure à celle d'un même échantillon non traité. L'amélioration de la résistance à la fatigue apportée par le traitement de durcissement dépend en effet du type de sollicitation auquel est soumis l'échantillon. En traction compression, par exemple il y a peu ou pas d'amélioration.

3.1. Sollicitations en traction

Les traitements de durcissements superficiels ne sont pas utilisés pour améliorer les propriétés de résistance à la traction. Néanmoins, en situation, une pièce peut subir des efforts de traction. Le matériau de base destiné à la nitruration possède généralement une limite élastique relativement faible et son comportement à la rupture est de type ductile. Un matériau nitruré peut être considéré comme un multimatériau, résultat de l'association d'une couche superficielle fragile reposant sur un cœur ductile. Dans le cas général, l'épaisseur nitrurée est faible comparée aux dimensions des pièces. Dans ces conditions, le traitement influe peu sur

la contrainte de rupture et sur la limite élastique; par contre la ductilité peut être fortement réduite. Selon Mittemeijer [Mit83] la différence de déformation entre le cœur et la couche durcie est responsable d'un système de contraintes transversales. A partir d'une valeur critique, ces contraintes produisent des fissures dans la couche durcie entraînant la ruine du matériau.

3.2. Sollicitations en flexion rotative

Pour des sollicitations en flexion rotative, la nitruration généralement accroît la limite d'endurance. Cet accroissement est dû à la présence de contraintes résiduelles de compression dans la zone superficielle des pièces, qui en se superposant à la contrainte appliquée, décalent le maximum vers le cœur du matériau. (Figure 6). C'est pourquoi l'amorçage des fissures se produit généralement en dessous de la surface à partir de sites de concentration de contraintes comme les inclusions. De la Cruz [Cru98] met en évidence cinq étapes pour la fissuration par fatigue d'un échantillon nitruré :

- 1: amorçage de la fissure à partir d'une inclusion située sous la couche nitrurée,
- 2: propagation lente de la fissure qui s'arrête de propager vers la surface du fait de la diminution du facteur d'intensité de contraintes due aux contraintes résiduelles,
- 3: propagation de la fissure vers le matériau à vitesse croissante,
- 4: rupture de la couche nitrurée lorsque le facteur d'intensité de contrainte est suffisamment élevé,
- 5: rupture finale du matériau caractérisée par un faciès de rupture de cupules dans le cœur.

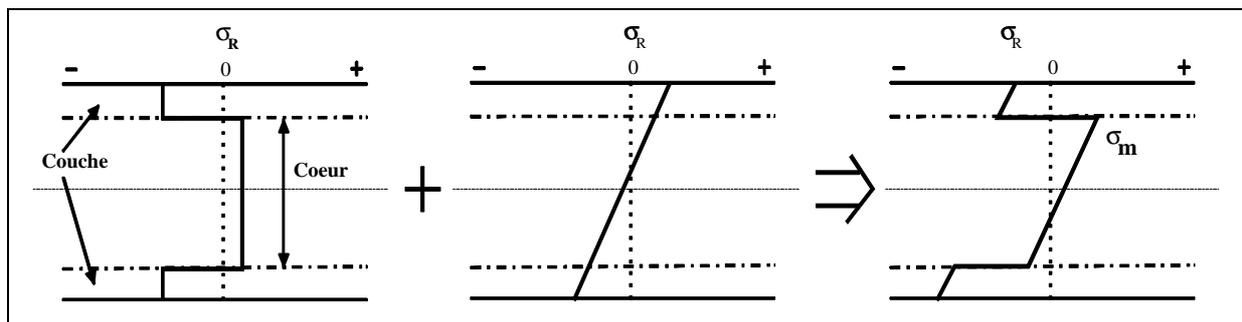


Figure 6 : Représentation schématique de la superposition des contraintes résiduelles et des contraintes appliquées (cas de la flexion)

Un modèle développé par Sun [Sun90] permet de trouver la limite d'endurance en fatigue du matériau nitruré avec la relation suivante:

$$S_{\text{lim}} = \frac{D}{D-2d} \sigma_h$$

σ_{lim} est la limite d'endurance en fatigue du matériau nitruré

D est le diamètre de l'échantillon

δ est l'épaisseur de la couche durcie

σ_h est la contrainte appliquée à l'interface cœur / couche nitrurée lorsque la contrainte en surface est égale à la limite d'endurance en fatigue du matériau nitruré.

Cette relation est vérifiée par [Gen00], pour un acier AISI 4140 nitrurée ioniquement. On constate que plus la profondeur de nitruration est importante plus la limite d'endurance l'est aussi.

Références bibliographiques

[Bar92] : L. Barrallier, Genèse des contraintes résiduelles de nitruration, thèse de Doctorat

[Cru98] : P. De la Cruz, M. Odén et T. Ericson, Mater. Sci. Eng. A. 242, 181 (1998)

[Der00] : C. Dermaix, G. Veyssiere, L. Henry, Journées Traitements de Surface Anti-Corrosion, Limoges, Novembre (2000)

[Gen00] : K. Genel, M. Dmrikol, M. Çapa, Mater. Sci. Eng. A279, 207 (2000)

[Gre99] : B. Grellet, Journées Spécialisées du CACEMI, Paris, Mars (1999)

[Jac75] : K. H. Jack, Proceedings of Heat Treatment 73, Thermals Society, 39 (1975)

[Leb99] : J. P. Lebrun et Y. Corre, Journées Spécialisées du CACEMI, Paris, Mars (1999)

[Mar97] : L. Marot, Nitruration activée par plasma d'alliages de fer, caractérisations mécaniques de surface, Mémoire de DEA de l'Université de Poitiers (1997)

[Mit83] : E. J. Mittemeijer, Proceeding of Heat Treatment 83, 161 (1983)

[Per86] : J. Perrière, J. Siejka, N. Réмили, A. Laurent, A. Straboni et B. Vuillermoz, J. Apply. Phys. 59 (8), 2752 (1986)

[Pic99] : L. Pichon, Croissance par pulvérisation réactive à double faisceau d'ions et par traitement thermique en plasma d'ammoniac de nitrures de Zirconium métalliques et semi-conducteurs, caractérisations optiques et structurales

[Rud98] : J. Rudnicki, P. Beer, A. Sokolowska et R. Marshal, Surf. Coat. Technol. 107, 20 (1998)

[Str83] : A. Straboni, B. Vuillermoz et A. Vareille, Proceeding of 163rd Meeting of Electrochem. Soc. (abstract 867 RNP) San Francisco (1983)

[Sun90] : Y. Sun, T. Bell, Mat. Sci. Eng. A140, 419 (1990)

Première Partie :

Nitruration des aciers
faiblement alliés et
inoxydables au potentiel
flottant

B. Nitruration des aciers faiblement alliés et inoxydables au potentiel flottant

I. Mise au point du procédé et des conditions expérimentales

Le réacteur URANOS (Unité de Réaction Assistée par plasma pour la Nitruration et l'Oxydation des Surfaces) (Photographie 1, Schéma 1) sera décrit dans la troisième partie (B) en détail. Il se compose d'un tube de quartz, d'un système de pompage, d'un four et d'un générateur radio fréquence. La principale différence avec le réacteur (TAPIIR) décrit ultérieurement, est qu'aucune tension n'est appliquée sur l'échantillon, nous parlerons alors de nitruration au potentiel flottant. En effet l'échantillon posé sur un berceau de quartz, est isolé de la masse. Aucun courant ne pouvant le parcourir, son potentiel se met à l'équilibre par rapport au potentiel plasma (V_P) de façon à repousser le flux des électrons. Le potentiel flottant (V_F) est tel que, $V_P - V_F \approx 5 \text{ kTe}$; il attire donc les ions positifs en leur communiquant une énergie d'environ 15 eV (pour $kTe \approx 3 \text{ eV}$). Cette énergie est bien inférieure au seuil de pulvérisation de la plupart des matériaux. Aucune pulvérisation de la surface ne peut donc se produire pendant le traitement. Un système de chargement particulier sur ce réacteur a été installé. Il permet de déplacer les échantillons dans le four, par l'intermédiaire de bras en porte à faux (Cantilever) qui se déplacent sous vide. Les échantillons peuvent être placés dans une zone dite froide, c'est à dire près de la porte où la température est basse, ou dans une zone dite chaude au milieu du four où la température est régulée par le four. Grâce à cette possibilité de déplacement deux modalités de mise en température ont été mises au point. Un procédé (Rampe thermique) avec une montée en température de l'échantillon en l'absence de la phase plasma et un procédé (Rampe plasma) avec une montée en température s'effectuant en présence de la phase plasma.



Photographie 1 : Réacteur URANOS

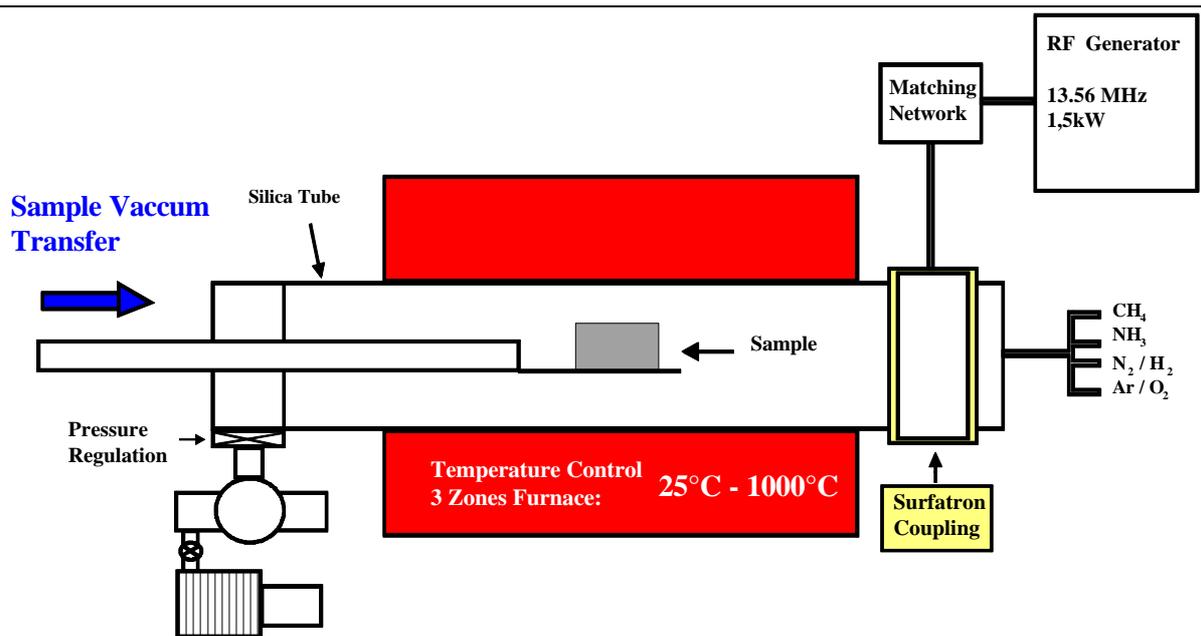


Schéma 1: Description du réacteur

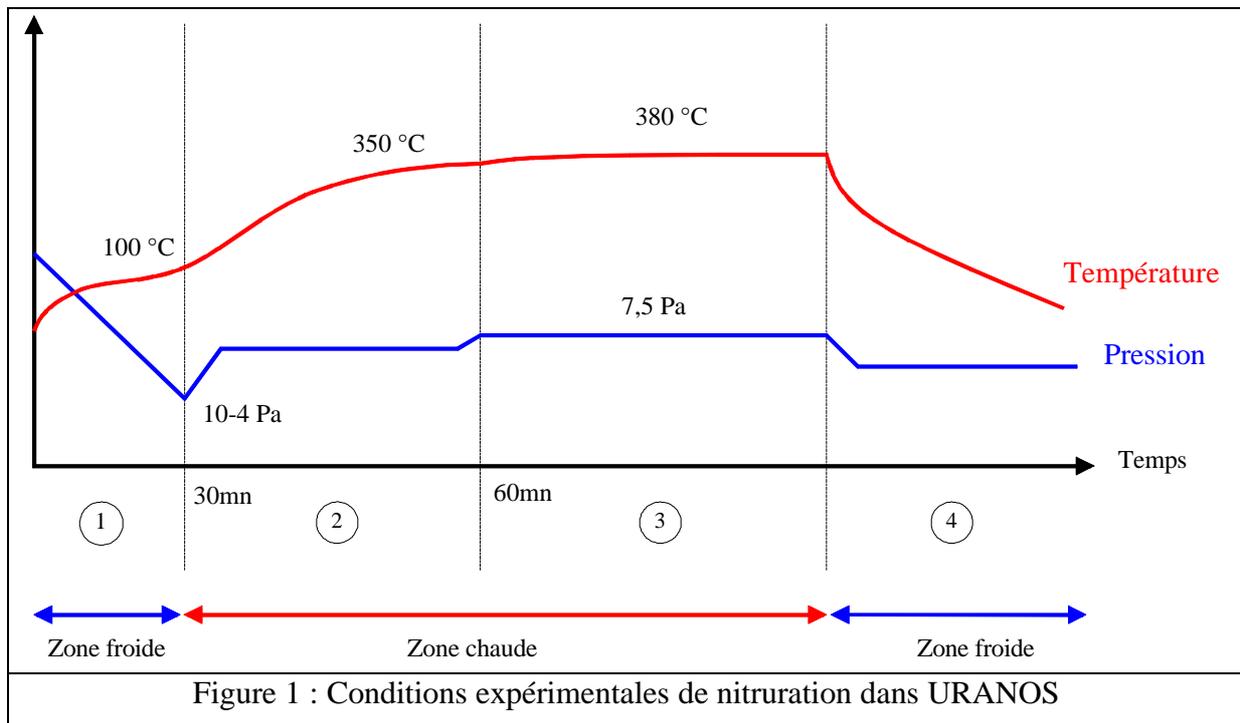
1. Mise au point du procédé et contrôle de la température

Nous allons maintenant décrire les conditions opératoires du traitement de nitruration et contrôler la température d'un échantillon pendant le traitement. En effet il faut vérifier que l'énergie apportée par le plasma à un échantillon placé dans le four n'est pas supérieure à celles du four à basses températures. Nous avons distingué deux rampes de montée en température des échantillons : une rampe purement thermique et une rampe en présence du plasma. En effet sur les aciers en extrême surface se trouve une couche d'oxyde, cette couche passivante pour les aciers inoxydables, peut faire barrière aux réactions et limiter la diffusion de l'azote dans le matériau. L'avantage du procédé à rampe plasma c'est de mettre l'échantillon en température en milieu réducteur (plasma N_2-H_2) et aussi éviter la croissance de la couche d'oxyde en surface de l'acier. De plus d'un point de vue industriel ce procédé est plus simple. L'autre procédé permet par contre de bloquer la réaction de nitruration pendant la montée en température et de maintenir pendant tout le traitement une température constante de l'échantillon.

1.1. Description des différents types de mise en température

Tout d'abord pour ce procédé, on introduit l'échantillon en zone froide du four et on chauffe jusqu'à la température souhaitée, le tube se trouve sous vide et la pression basse est autour de 10^{-4} Pa (Etape 1), les différentes étapes sont visualisées sur la figure 1. Après 30 minutes et pendant la même durée, l'échantillon est amené dans la zone centrale du four sous un flux d'azote (Etape 2). L'échantillon est maintenant à la température souhaitée, on peut alors créer le plasma. Pour cela on introduit les gaz réactifs, via des débitmètres. Dans notre cas le débit total est maintenu constant à 50 sccm (standard cubic centimeter) et la pression dans l'enceinte contrôlée à 7,5 Pa (Etape 3). A la fin du traitement le générateur radio fréquence et le four sont arrêtés; l'échantillon est déplacé en zone froide sous un balayage d'azote (Etape 4). La sortie se déroule après 12 heures de refroidissement. Un étalonnage en température a été effectué en réalisant des mesures in situ. C'est à dire que nous avons suivi la température des échantillons, identiques à ceux utilisés pour les traitements, dans lequel nous avons introduit un thermocouple à 1 mm sous la surface. Nous avons simultanément contrôlé la température du four. Cet enregistrement a été réalisé pour trois températures programmées sur le régulateur du four. La figure 2 représente la température d'un échantillon pour un four

programmé à 295 °C. Pendant les trente premières minutes, l'échantillon se situant en zone froide, nous constatons un écart entre les deux thermocouples (100 °C pour l'échantillon et 265 °C pour le four). Après le passage en zone chaude et au bout d'une heure, les températures sont identiques et égales à la valeur de consigne. En revanche lorsque l'on crée le plasma, la température de l'échantillon atteint 340°C et se maintient à cette température. Cet écart de 45 °C est dû à l'énergie rayonnée par le plasma. En effet sans chauffage, un échantillon dans le tube peut dépasser 100°C après 1 heure d'immersion dans le plasma. Les températures de traitement annoncées sont donc celles mesurées par cette technique après stabilisation du plasma. En fin de traitement le refroidissement est de 9 °C par minute, puis plus lent ensuite. Les figure 3 et 4 montrent les mêmes enregistrements pour des températures de consignes de 350 et 435 °C. Nous constatons que plus la température est élevée, plus l'échauffement apporté par le plasma est faible, à 460 °C, l'écart n'est plus que de 25 °C. Au delà de 700 °C, les échanges thermiques par rayonnement (en σT^4) entre le four et l'échantillon étant très supérieurs à ceux liés aux émission du plasma, l'écart entre le four et l'échantillon est pratiquement nul.



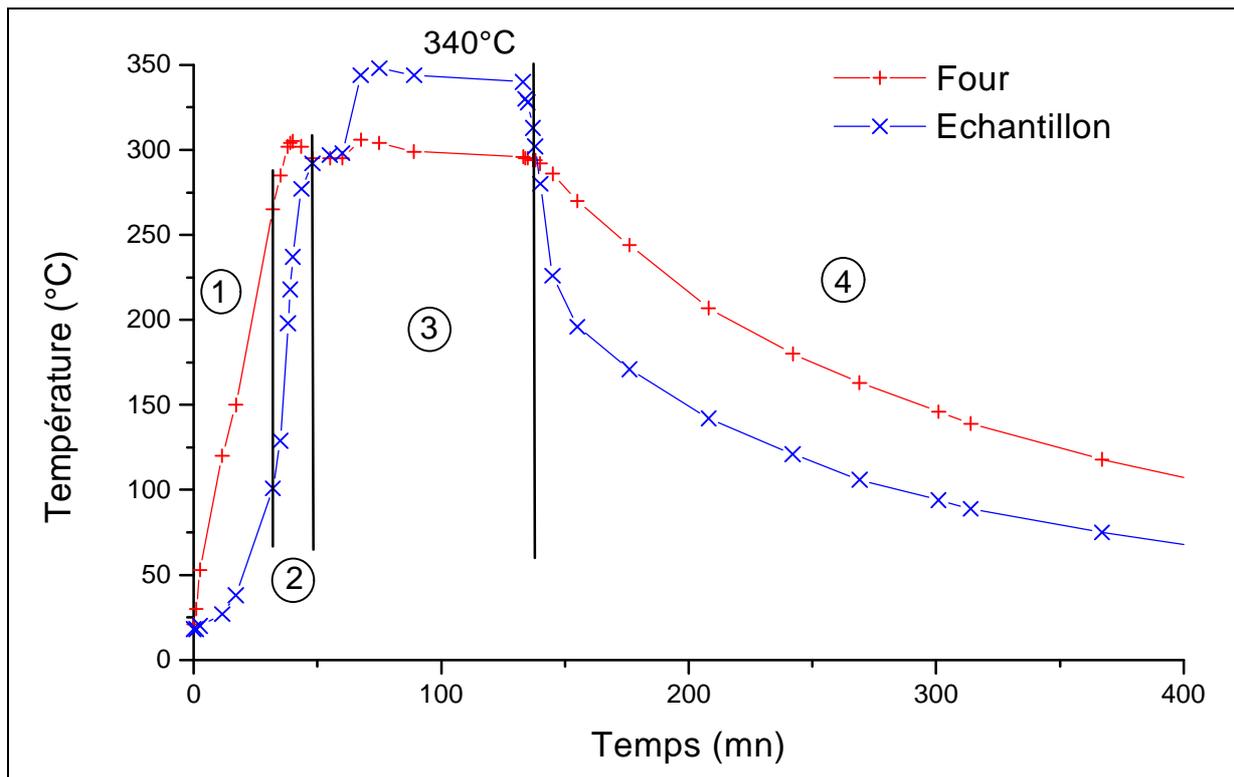


Figure 2 : Montée en température d'un échantillon pour une consigne du four à 295 °C

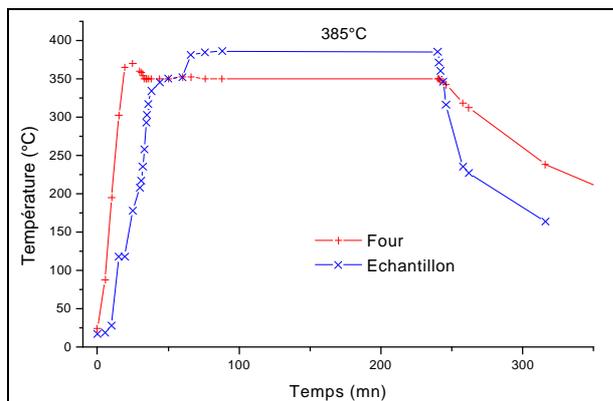


Figure 3 : Montée en température pour une consigne du four à 350 °C

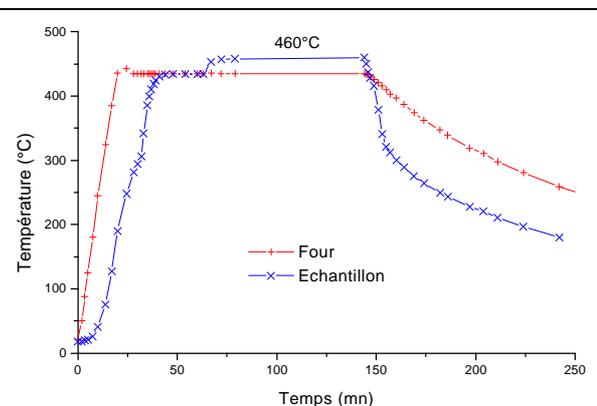
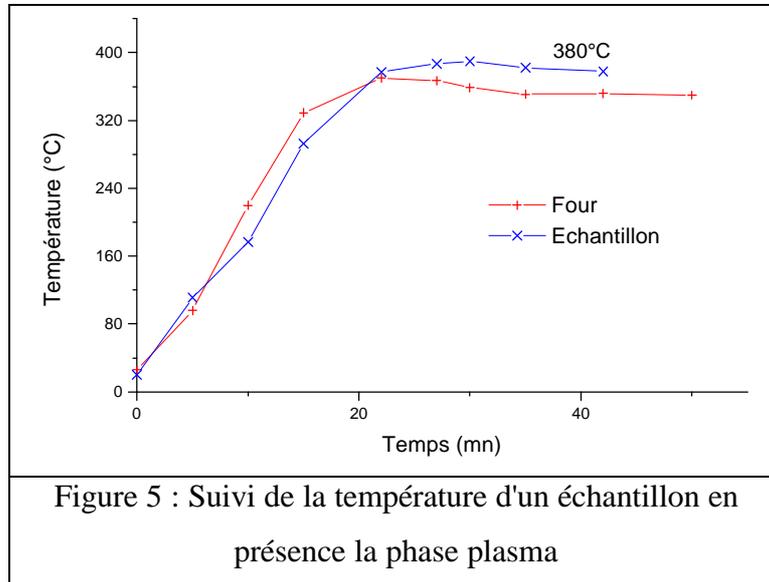


Figure 4 : Montée en température pour une consigne du four à 435 °C

1.2. Ecart de température en présence de la rampe plasma

Dans ce cas, les échantillons sont introduits en zone centrale du four en même temps qu'on effectue la mise sous vide du tube; la pression est de 10^{-3} Pa après 10 minutes. A ce stade, on allume le four et on crée le plasma. L'échantillon effectue sa montée en température en présence du plasma réactif. Pendant la durée de la rampe, l'échantillon subit un traitement plasma à température variable. La figure 5 représente le suivi de la température pour une

consigne du four de 350°C. On observe dans ce cas, après stabilisation, le même écart de température que celui constaté à la figure 3. Les autres étapes sont identiques à celles décrites précédemment.



2. Mode de préparation des échantillons, influence de la rugosité

Les différents traitements ont été réalisés sur des parallélépipèdes (16×9×5 mm) d'acier ferritique 35MV7UA1 de composition massique indiquée dans le tableau suivant (Tableau 1). Cet acier qui a subi un traitement de bainitisation, est utilisé chez PSA pour la fabrication de vilebrequins. Avant le traitement, les échantillons sont polis à l'eau avec du papier abrasif de carbure de silicium de grain décroissant (320 à 4000); ceci correspond à une rugosité de 1 µm au final. Ils sont ensuite nettoyés à l'éthanol avant l'introduction dans le réacteur. D'autres traitements ont été réalisés sur des éprouvettes de flexion non découpées ayant simplement subi une rectification, nous distinguerons ces deux états de surface (poli, rectifié) pour vérifier l'influence de la préparation des substrats sur la nitruration.

C	Mn	Ni	Cr	Mo	V
0,3 – 0,38	1,65 – 1,95	0,15 – 0,25	0,18 – 0,28	0,04 – 0,07	0,09 – 0,15
Cu	Ti	Al	Si	S	P
< 0,4	<0,01	0,015 – 0,04	0,1 – 0,4	0,02 – 0,04	< 0,035

Tableau 1 : Composition massique de l'acier 35MV7UA1

3. Comparaison des résultats de nitruration suivant différentes conditions de traitements

Nous allons maintenant regarder lors de traitements de nitruration l'influence de la montée en température et de l'état de surface d'un échantillon. Pour chaque procédé nous avons traité en même temps dans le réacteur, un échantillon rectifié et un échantillon poli. Le tableau 2 reprend les duretés de surface pour les deux procédés, la dureté du matériau non traité est de 330 Vickers

	Rectifié	Poli
Procédé rampe thermique	888	775
Procédé rampe plasma	1158	914

Tableau 2 : Dureté de surface en Vickers pour une charge de 25 grammes pour un traitement à 380 °C, 10 % d'hydrogène et 4 heures.

On constate que les valeurs de microdureté sont supérieures pour le procédé rampe plasma et avec un état de surface rectifié. En ce qui concerne la diffusion, quels que soient les conditions, on ne note pas de différence entre les différents profils et les longueurs de diffusion sont de 65 μm pour le procédé rampe thermique et 70 μm pour le procédé rampe plasma. La DRX de surface (Figure 6) montre la présence plus importante de nitrure Fe_3N pour des échantillons ayant subi un traitement suivant le procédé rampe plasma et pour ceux ayant subi une préparation de surface limitée à une simple rectification.

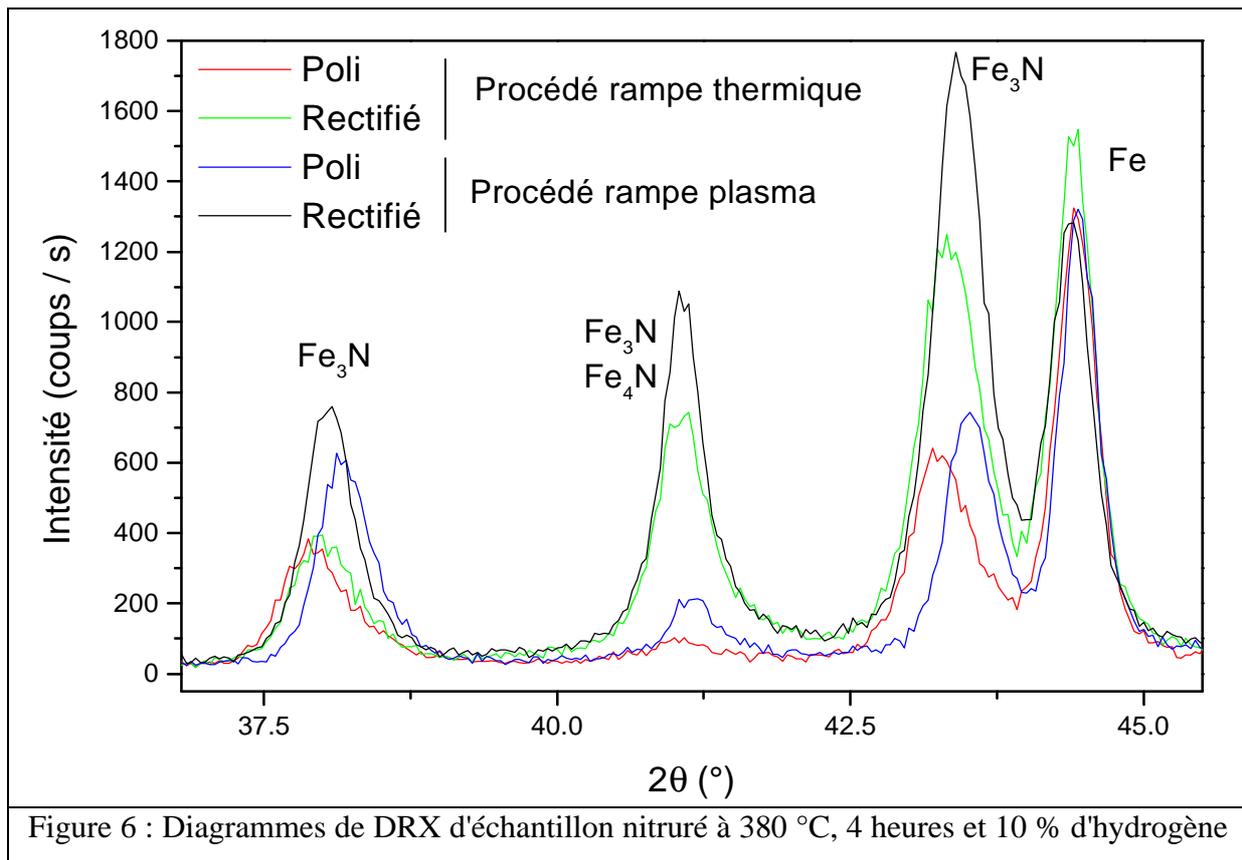


Figure 6 : Diagrammes de DRX d'échantillon nitruré à 380 °C, 4 heures et 10 % d'hydrogène

4. Conclusion

Nous venons de voir les variations relatives aux différentes conditions de traitement. On remarque que les duretés de surface sont supérieures pour les échantillons simplement rectifiés; le polissage de la surface avant le traitement peut limiter la formation des nitrures. En effet, la surface en contact avec le plasma est plus faible après le polissage, les réactions sont alors plus limitées. De plus le fait de monter en température pendant la phase plasma peut permettre de réduire plus vite la couche d'oxyde qui fait barrière de diffusion et ainsi accélérer la formation de nitrures. On peut conclure qu'un état de surface simplement rectifié et une rampe thermique favorise la formation de nitrure ϵ très dur mais dans tous les cas les profils de diffusion ne sont pas modifiés. En ce qui concerne les mesures de températures, le contrôle in situ nous permet d'annoncer la température exacte de l'échantillon pour les conditions de traitements, qui font l'objet de ce chapitre suivant.

II. Résultats de nitruration au potentiel flottant des aciers faiblement alliés

1. Nitruration avec un plasma N_2-H_2

1.1. Effet de l'hydrogène dans le plasma

Les études de nitruration plasma ont été réalisées avec différents pourcentages d'hydrogène dans le plasma. Le mélange réactif, est décrit par le pourcentage d'hydrogène, c'est à dire le rapport du débit de H_2 par rapport au débit total du mélange (N_2-H_2). La figure 7 représente les duretés de surface en fonction du pourcentage d'hydrogène introduit dans le mélange pour un traitement de 4 heures à 380 °C. Nous constatons que sans hydrogène nous n'avons presque pas d'évolution de la dureté, alors que pour 10 % d' H_2 nous obtenons une dureté maximum qui est de 1000 Vickers. Ensuite nous avons un plateau entre 50 et 75 % d'hydrogène. Nous avons effectué des analyses de DRX sur ces échantillons pour chaque traitement; la figure 8 donne la nature des phases en surface. Sur cette figure, les deux diagrammes de DRX pour des traitements avec 75 % et sans hydrogène ne sont pas représentés. En effet pour ces deux traitements les diagrammes ne révélaient pas la formation de nitrures, bien plus, avec le traitement sans hydrogène il y avait des oxydes à la surface de l'échantillon. On constate, sur les autres diagrammes que, suivant le pourcentage d'hydrogène introduit, différents nitrures se forment en surface du matériau. Un faible pourcentage (1,6 %) permet de former des nitrures Fe_3N , majoritaire dans la couche de combinaison pour 10 % d'hydrogène, alors que pour des pourcentages d'hydrogène élevés on favorise la formation de Fe_4N .

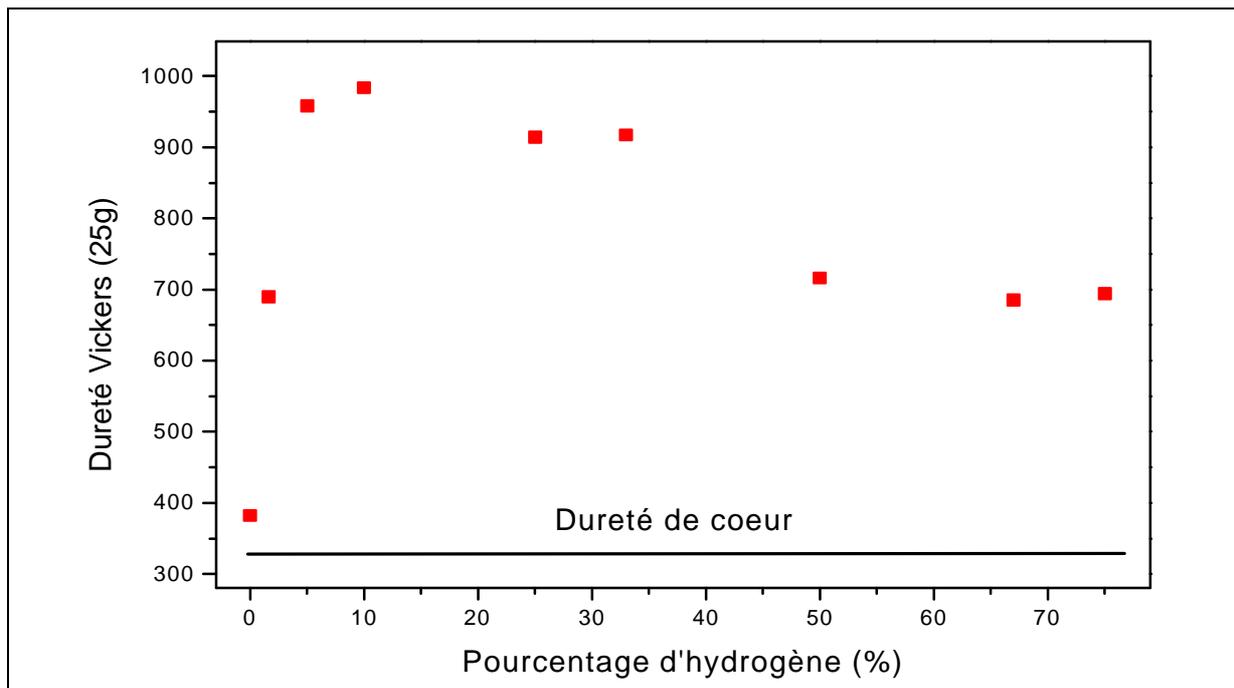


Figure 7 : Dureté de surface de l'acier pour un traitement à 380 °C, 4 heures en fonction du pourcentage d'hydrogène dans le plasma

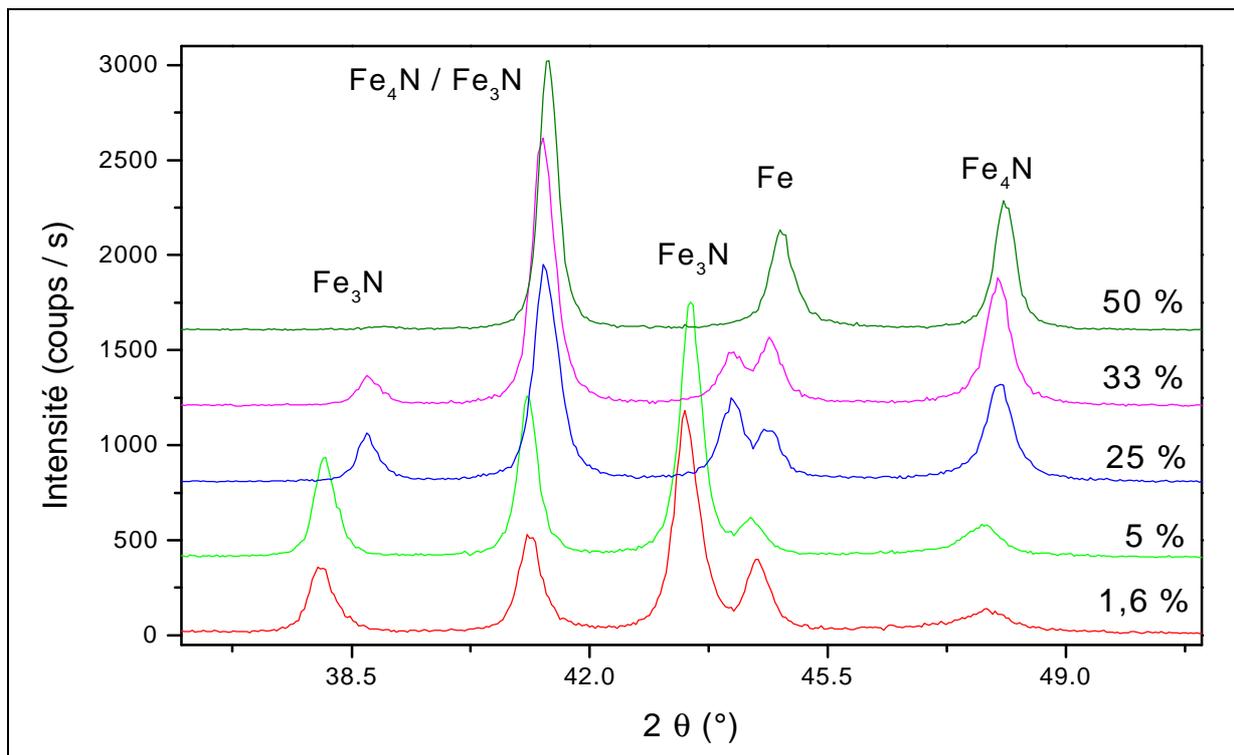


Figure 8 : Diagrammes de DRX de l'acier traité à 380 °C, 4 heures pour différents pourcentages d'hydrogène

Les profils de concentration d'azote sur la figure 9 sont donnés dans le cas d'un traitement sans hydrogène et pour un traitement à 10 % d'hydrogène dans le mélange N_2-H_2 , à 380 °C, 4 heures. Pour tous ces profils la couche de combinaison n'est pas prise en compte. On constate que sans hydrogène l'incorporation d'azote est très faible non seulement en surface comme l'ont démontrées la DRX et la microdureté, mais aussi en profondeur ($< 0,05$ % en masse). Par contre avec de l'hydrogène, l'azote diffuse en profondeur sur plus de 200 μm . Les résultats précédents ont montré que pour toutes les conditions de nitruration employées, la présence d'hydrogène était indispensable pour nitrurer l'acier 35MV7. En effet sans hydrogène, c'est à dire en plasma N_2 seul, il est impossible de former des nitrures en surface et la diffusion de l'azote en profondeur ne se produit pas (Figure 9). De plus, si le pourcentage d'hydrogène augmente, la profondeur de diffusion en fait de même (Figure 10). On constate sur ces figures que pour des forts taux d'hydrogène, l'azote diffuse en profondeur mais ceci ne permet plus la formation de nitrures en surface du matériau.

Pour approfondir le rôle de l'hydrogène, nous avons réalisé l'expérience suivante : nous avons traité un échantillon avec tout d'abord un plasma composé uniquement d'hydrogène pendant 30 minutes et ensuite en plasma d'azote seul. Ceci s'est déroulé suivant le procédé rampe thermique pendant 4 heures, pour deux températures 380 et 460°C. Les mesures de dureté de surface sont équivalentes à un traitement contenant de l'hydrogène pendant la phase plasma et en DRX on retrouve aussi des nitrures Fe_4N et Fe_3N . Les filiations de duretés (Figure 11) sont semblables à celles obtenues pour des traitements ayant 10 % d'hydrogène dans le plasma. A partir de ces deux expériences on pourrait dire que l'hydrogène sert tout d'abord à réduire la couche d'oxyde en surface du matériau et permet l'adsorption de l'azote. Il faut expliquer, à ce moment là, pourquoi les profils sont plus profonds quand on augmente le pourcentage d'hydrogène. Cela peut vouloir dire que la couche d'oxyde est d'autant plus mince que le pourcentage d'hydrogène augmente, l'explication n'est pas satisfaisante. On pense que dès qu'on introduit un peu d'hydrogène, la couche d'oxyde n'apparaît pas. Il semble qu'il y ait aussi un effet de l'hydrogène sur la diffusion. Une explication pourrait être une décarburation de l'acier avec une mise à disposition d'une grande quantité d'éléments d'alliage initialement piégés dans les carbures qui serait alors susceptibles de précipiter sous formes de nitrures. Mais aussi, la densité d'azote atomique pourrait être sensiblement augmentée par la présence d'hydrogène dans le plasma N_2-H_2 , ce qui pourrait augmenter la réactivité du plasma.

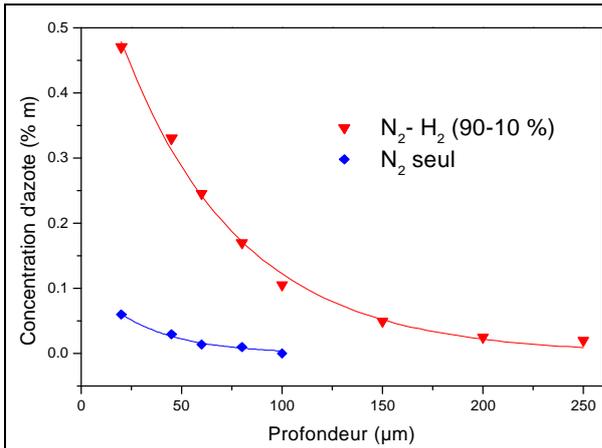


Figure 9 : Profils de concentration d'azote pour des traitements de 4 heures à 380°C

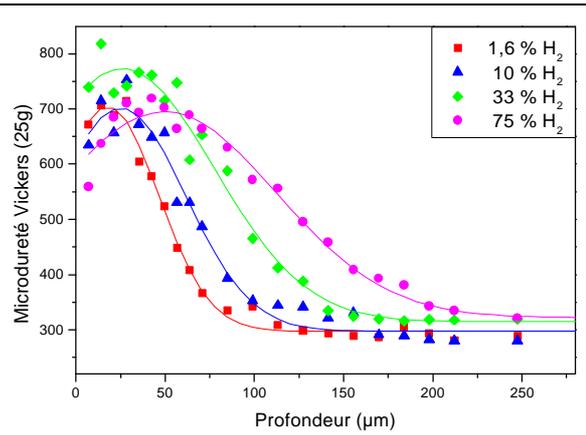


Figure 10 : Profils de microdureté pour un traitement 380°C, 4 heures pour plusieurs pourcentages d'hydrogène

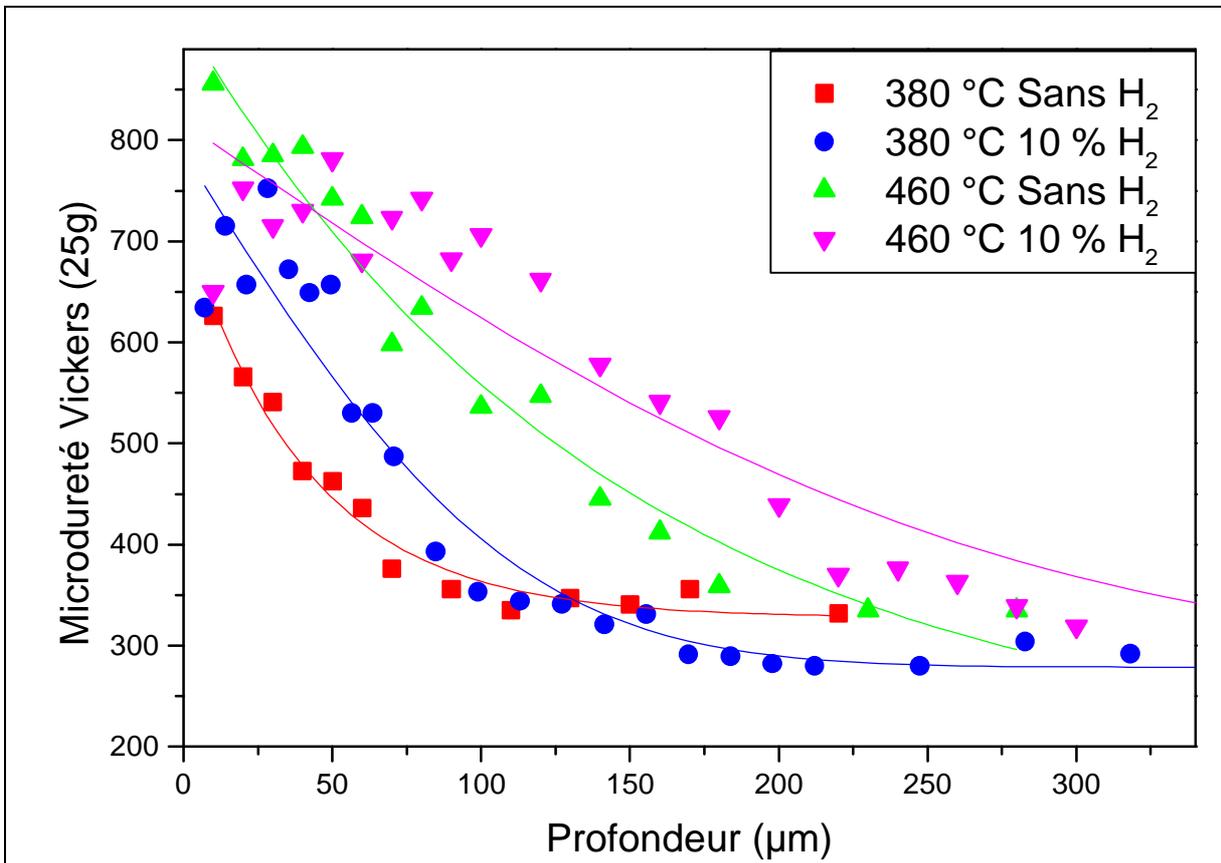
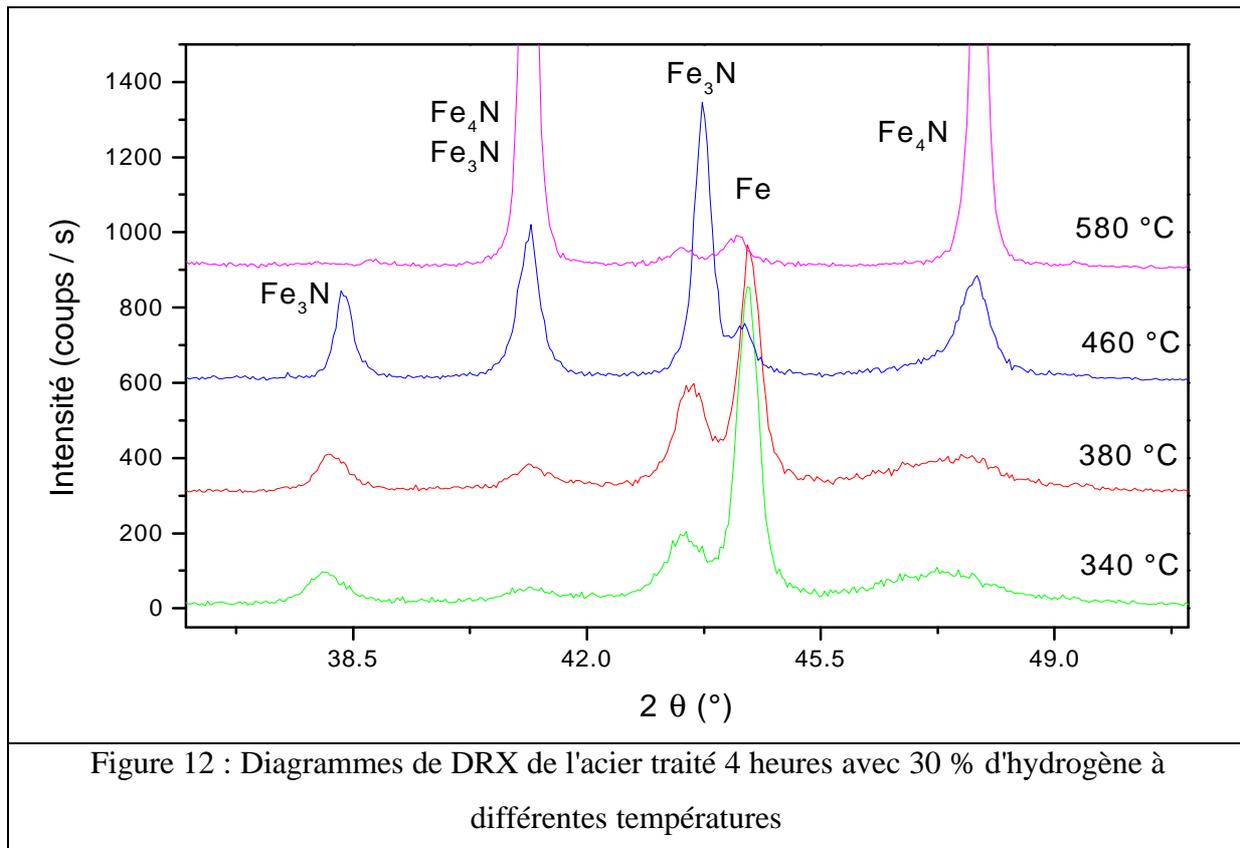


Figure 11 : Profils de microdureté pour des traitements à 380 °C et 460 °C avec ou sans hydrogène dans la phase plasma

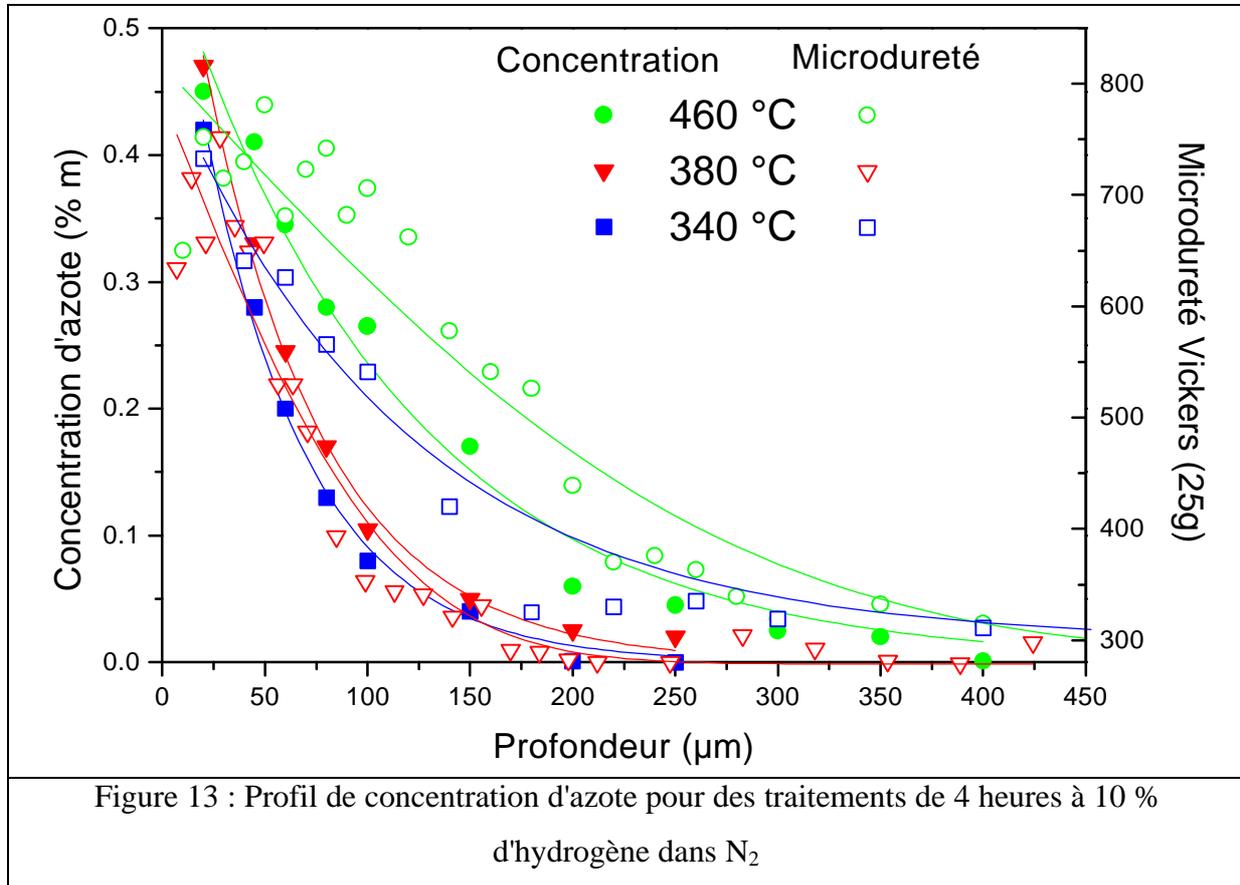
1.2. Effet de la température du traitement

Après ces premiers résultats de nitruration avec une atmosphère azote / hydrogène il était intéressant de tester l'effet de la température du traitement. Des analyses systématiques ont été réalisées en profondeur que ce soit en mesure de dureté, de contrainte et de concentration d'azote, mais en reconnaissance de phases présentes à la surface. Différents paramètres ont été pris en compte, la température (340, 380 et 460 °C), le pourcentage d'hydrogène (10, 30, 75 %) et la durée (2, 4, 8 heures).

La figure 12 représente les diagrammes de DRX de l'acier nitruré à différentes températures. On constate que le nitruure Fe_3N se forme à basse température alors que pour les hautes températures on forme exclusivement un nitruure Fe_4N . On peut donc dire que lorsque la température et le pourcentage d'hydrogène sont faibles, la formation de nitruures riches en azote est facilitée.



Les profils de concentration d'azote (Figure 13) sont donnés pour des traitements de 4 heures à 10 % d'hydrogène et à différentes températures. On constate que plus la température du traitement augmente, plus la longueur de diffusion est élevée.



Les différents diagrammes de DRX en surface permettent de connaître la position des pics de la ferrite et de suivre l'évolution du paramètre de maille de cette phase en fonction des conditions de nitruration. Nous constatons une variation de volume de la maille de la ferrite due à l'insertion d'azote lors du traitement. Les figures 14 et 15 représentent les variations du paramètre de maille en fonction de la température et en fonction de la durée du traitement. On remarque que le paramètre de maille de la ferrite est d'autant plus important que la température est élevée, ou bien que la durée du traitement augmente.

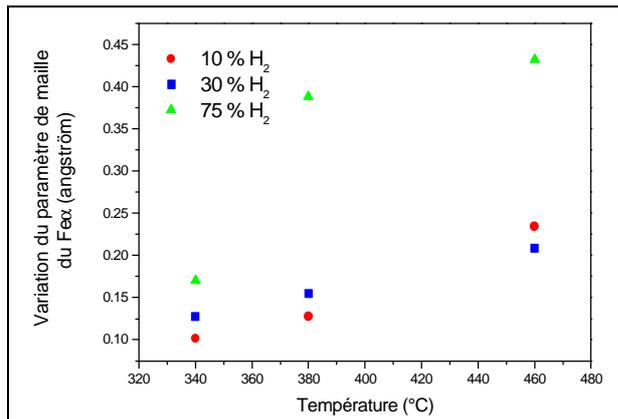


Figure 14 : Variations du paramètre de maille de la ferrite pour 4 heures de traitement en fonction de la température (raie 200)

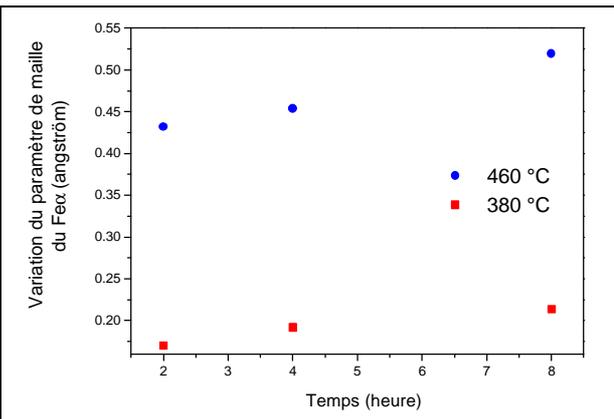


Figure 15 : Variations du paramètre de maille de la ferrite pour 10 % d'hydrogène en fonction de la durée du traitement (raie 200)

A partir des diffractogrammes obtenus après polissages électrochimiques successifs, nous avons suivi l'évolution du paramètre de maille de la ferrite dans la couche de diffusion. On prendra comme exemple un traitement avec 30 % d'hydrogène, 4 heures et aux trois températures déjà citées. Une relation peut être établie entre le paramètre de maille de la ferrite et le pourcentage atomique de l'azote :

$$C_N (\%) = (a - 0,28664) / 0,00263 \quad (1)$$

Cette formule est déduite de la relation donnant le paramètre de maille de la martensite en fonction des pourcentages d'azote et de carbone [Che90]. Nous pouvons alors comparer ces profils aux gradients de concentrations obtenus par microsonde de Castaing (Figure 16). Nous constatons que, pour les trois températures, les profils obtenus par microsonde sont supérieurs à ceux calculés par diffraction. Outre le fait que la formule de Mittemeijer est une approximation, on peut dire que l'azote incorporé ne se trouve pas uniquement en insertion dans la maille ferritique mais aussi sous forme de précipités avec les éléments d'alliages. De plus la limite de solubilité de l'azote dans le fer est de 0,1 % en masse à 580 °C, or sous la couche de combinaison la concentration d'azote dépasse les 0,5 %, on a donc bien précipitation de nitrures par réaction avec les éléments d'alliages.

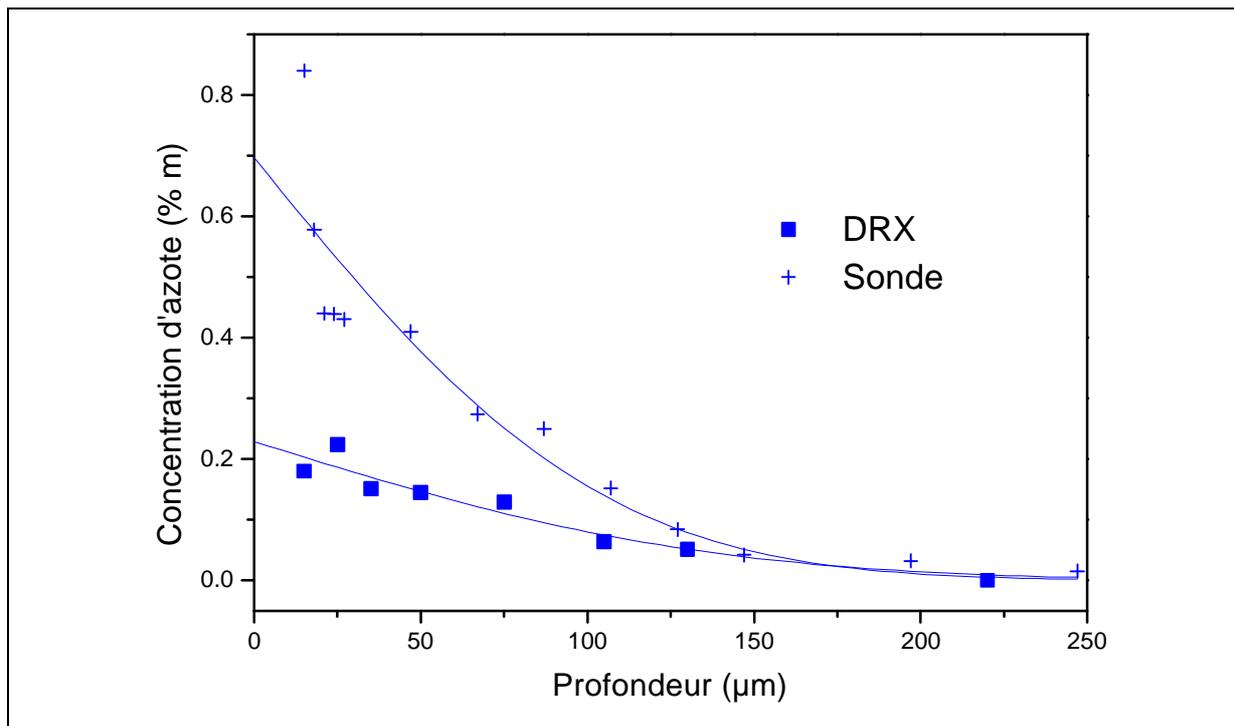


Figure 16 : Corrélation gradient azote par sonde et gradient azote par DRX pour un traitement de 4 heures N₂-H₂ (90-10 %) à 460 °C

A partir des différents profils de microdureté réalisés sur une autre série de traitement, nous pouvons tracer la profondeur de nitruration en fonction de la racine carré du temps, ces résultats sont présentés sur la figure 17.

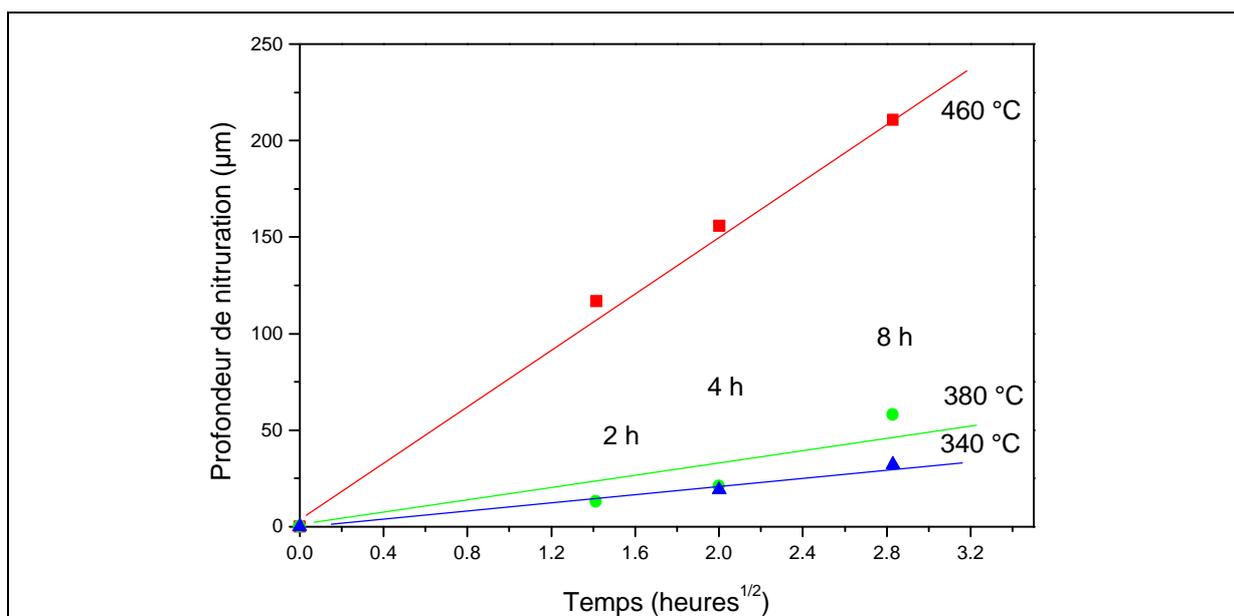


Figure 17 : Longueurs de diffusion en fonction de la racine carrée du temps pour un traitement N₂-H₂ (90-10 %)

1.3. Traitement de nitruration à très basse température

Pour tester la limite basse en température en deçà de laquelle on peut encore effectuer un traitement de nitruration dans ce réacteur nous avons réalisé trois traitements à 100, 180, 300 °C; la durée était de 4 heures, avec 10 % d'hydrogène dans le mélange gazeux. Pour ces traitements la température était contrôlée in situ, c'est à dire qu'un thermocouple était introduit dans l'échantillon sous sa surface. Les duretés de surface et les paramètres de maille sont donnés dans le tableau 3. En DRX on remarque la présence de nitrure uniquement pour le traitement à 300 °C et c'est pour ce traitement que l'on a une variation de dureté en coupe transverse sur environ 35 microns. Dans les deux autres cas, on a seulement une dilatation du paramètre de maille du fer en surface (Tableau 3). On remarque qu'à 300 °C des duretés 2 fois plus élevées et un profil de microdureté sur 25 µm sont obtenus. En dessous à 180 °C, on observe néanmoins une augmentation de la dureté de surface de plus de 50 %. A 100 °C, l'augmentation est faible mais encore visible.

Température	Initial	100 °C	180 °C	300 °C
Dureté Vickers (25g)	330	381	507	715
Paramètre de maille : $a_{Fe\alpha}$	2,8675	2,8673	2,8704	2,8772

Tableau 3 : Dureté de surface et paramètre de maille du fer α en fonction de la température

1.4. Etude par microscopie électronique en transmission

Sur les différentes micrographies en haute résolution réalisées, nous pouvons observer des franges de Moiré, qui consistent en une superposition de deux réseaux cristallographiques correspondant à des précipités de petite tailles. L'analyse à partir des clichés de diffraction électronique, n'a pas encore été réalisée, la nature des précipités (nitrure de fer, de manganèse ou autres) est cours de détermination. Nous présentons sur la figure 18, une micrographie en haute résolution d'un acier nitruré, nous observons sur un agrandissement, des zones de Moiré témoignant de la présence de précipités.

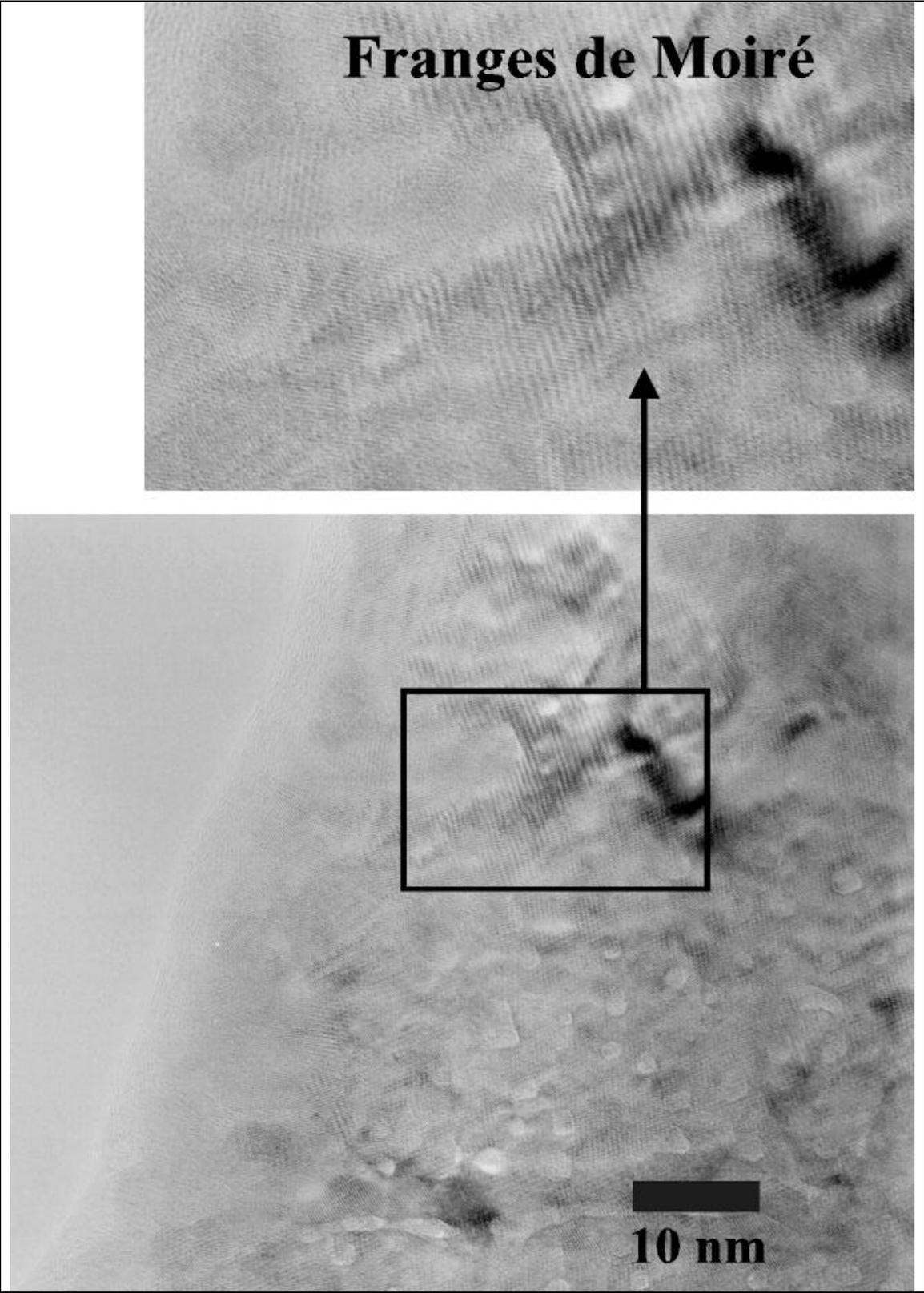


Figure 18 : Micrographie haute résolution d'un acier 35MV7 nitruré 4 heures à 460°C

2. Nitruration en plasma d'ammoniac (NH₃)

Nous allons maintenant regarder l'effet du gaz ammoniac sur les traitements. Pour ces expériences la durée (2, 4, 8 heures) et la température (380, 460, 580 °C) étaient des paramètres variables. Les résultats de DRX, ainsi que les coupes transverses ont montré l'absence de couche de combinaison en surface contrairement aux nitrurations avec de l'azote et de l'hydrogène. En profondeur, aux températures de nitruration, un grand nombre d'atomes d'azotes diffusants est disponible pour former des nitrures de dureté très supérieure à la ferrite, d'autant plus facilement que les alliages possèdent des éléments d'addition avides d'azote. Le phénomène qui accompagne la diffusion des atomes et donc le piégeage de l'azote est la précipitation des nitrures. Le durcissement par nitruration dans la zone de diffusion est dû à ces précipités de nitrure qui limite la mobilité des dislocations. On peut donc réaliser des filiations de dureté sur chaque traitement, ceci permet de comparer les profondeurs de nitruration, cette distance est définie comme la dureté de cœur (mesurée en Vickers) augmentée de 100 points. Si nous traçons la profondeur de nitruration en fonction de la racine carrée du temps de traitement (Figure 19), nous obtenons des droites caractéristiques d'un phénomène de diffusion. En ammoniac pour un traitement de 8 heures à 380 °C, la profondeur de nitruration dépasse les 270 μm. Il faut noter que pour deux heures de traitement, les mesures expérimentales des profondeurs de nitruration montrent un faible écart entre les trois températures. La figure 20 représente les profils de concentration d'azote, déterminés par microsonde de Castaing, pour des traitements de 2 heures aux trois températures. On constate que la diffusion de l'azote est activée par la température, à 580 °C on obtient de grande longueur de diffusion.

En résumé, on remarque une différence de concentration de surface, par rapport aux nitruration en N₂-H₂, ceci montre que le transport pour l'ammoniac est moins limitatif. L'explication est vraisemblablement liée à l'absence de couche de combinaison, en effet les profils de diffusion sont plus importants pour l'ammoniac qui ne produit pas de couche de combinaison par rapport au plasma N₂-H₂.

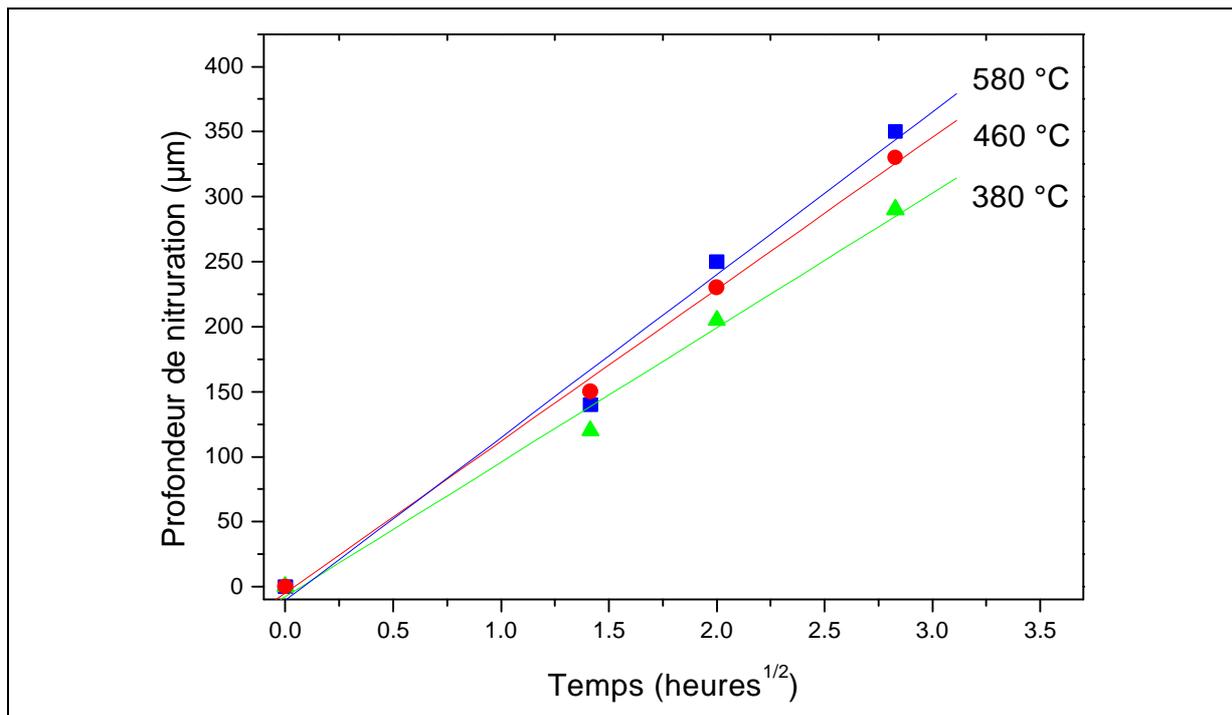


Figure 19 : Longueurs de diffusion en fonction de la racine carrée du temps pour un traitement NH₃

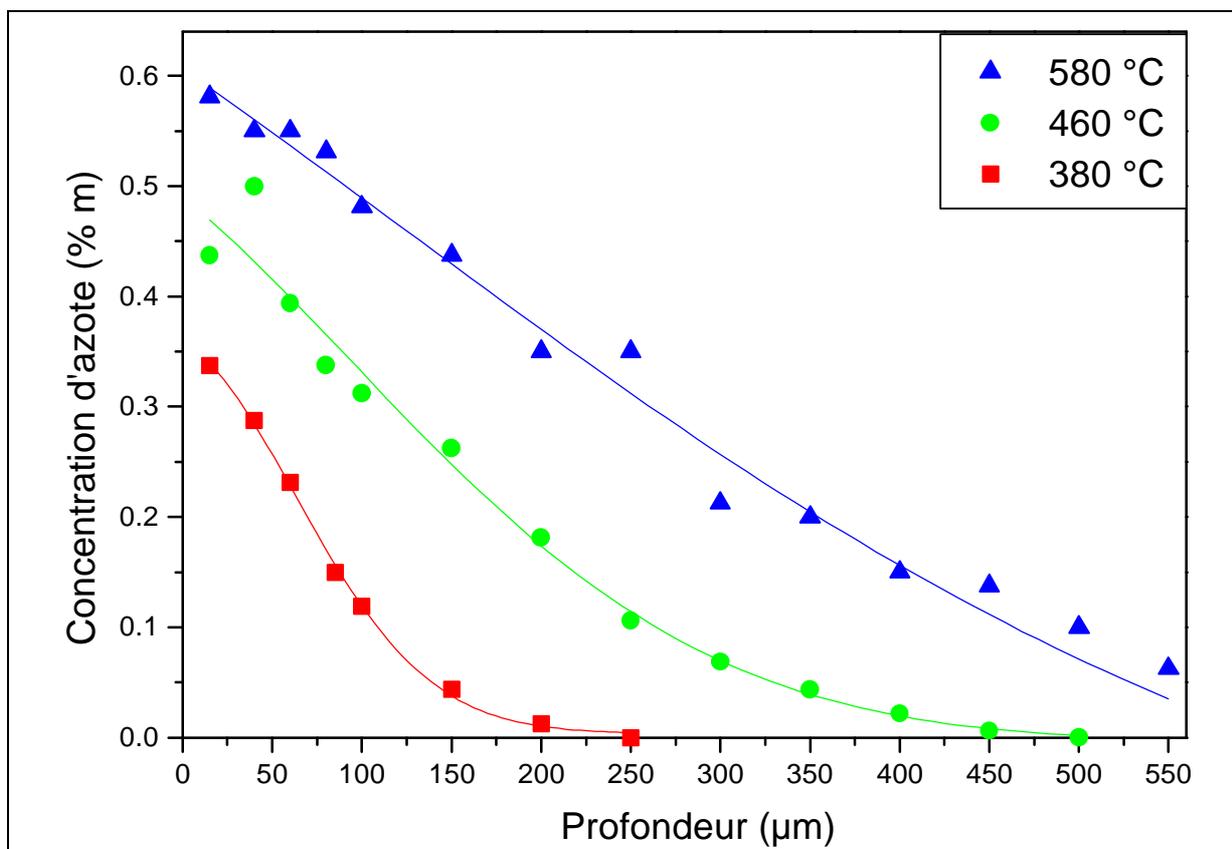


Figure 20 : Profils de concentration d'azote pour des traitements de 2 heures en NH₃

3. Comparaison des résultats de nitruration pour un acier faiblement allié au chrome

L'acier 32CDV13 est un acier de hautes caractéristiques qui est utilisé pour les pièces mécaniques sensibles, par exemple les trains d'atterrissages des avions. La nitruration, améliorant la résistance à la fatigue, il est intéressant de regarder l'effet d'une nitruration au potentiel flottant de manière à introduire des contraintes plus élevées à basse température et éviter les déformations. De plus, pour comparer avec les traitements de nitruration exposés précédemment des essais de nitruration sur cet acier dont la composition est donnée dans le tableau 4, ont été réalisés dans le réacteur URANOS. Il est aussi intéressant de regarder l'influence des éléments d'additions en particulier le chrome qui est absent de l'acier 35MV7, en effet cet élément à une forte affinité pour l'azote. Cet acier a été élaboré par Peugeot (Belchamp).

	C	Mn	Ni	Cr	Mo	Si	S	P	Fe
% massique	0,28- 0,36	0,30- 0,80	2,7- 3,3	0,7- 1,2	0,20- 0,40	<0,50	0,02- 0,04	<0,025	compl

Tableau 4 : Compositions massiques de l'acier 32CDV13

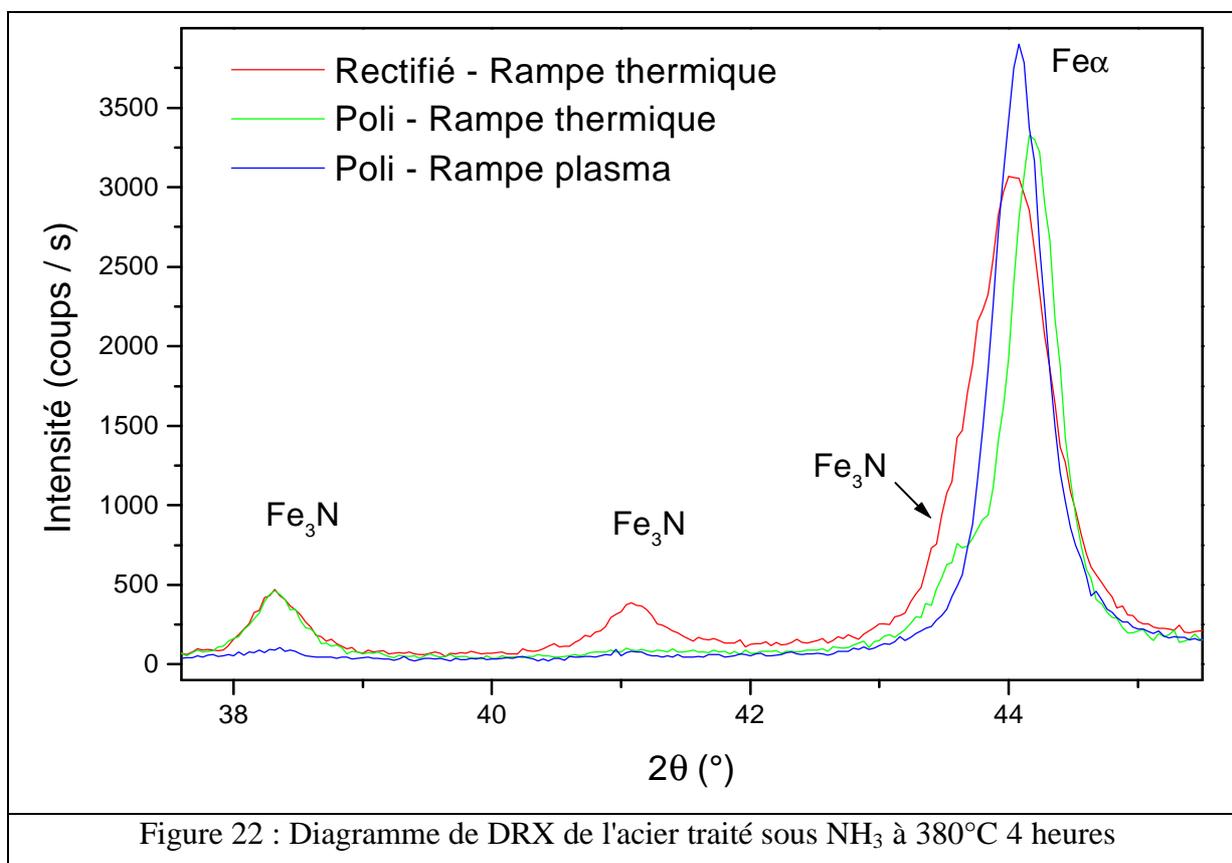
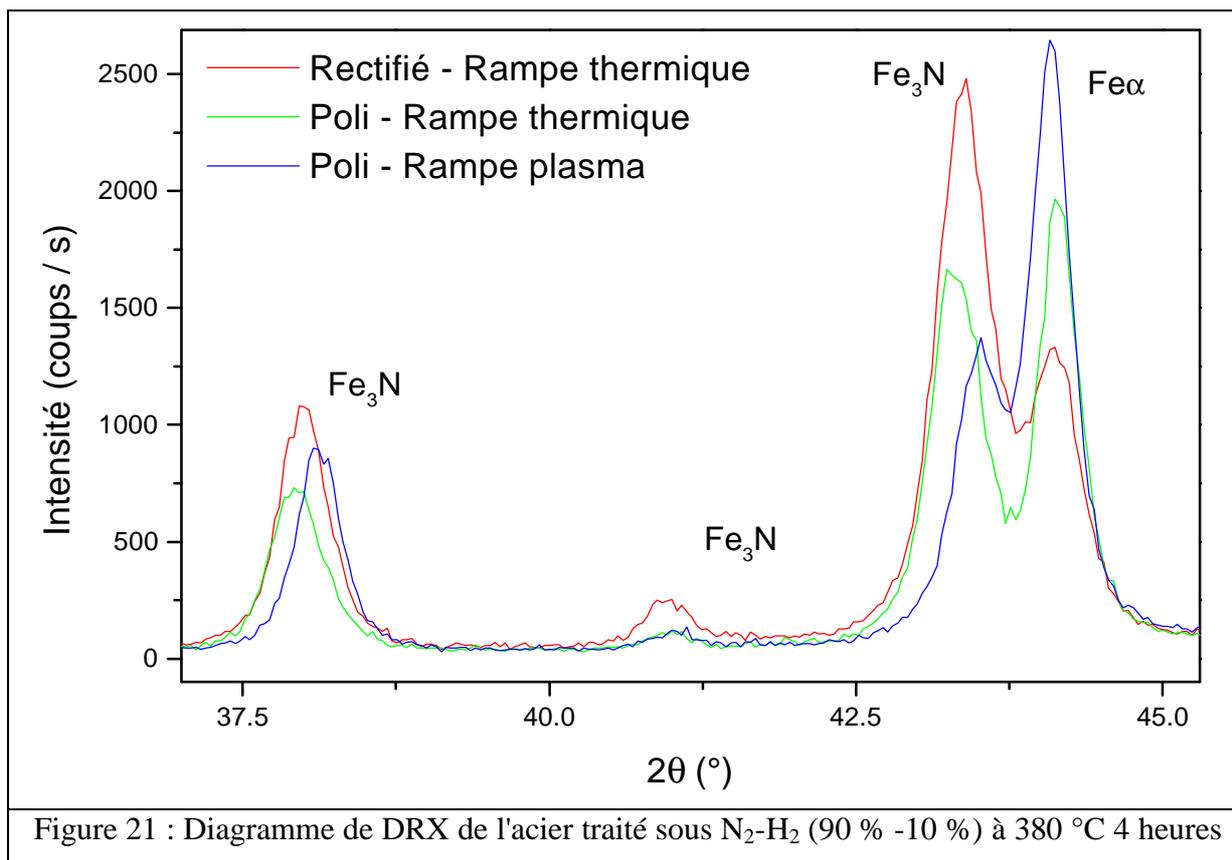
Six conditions de traitement ont été sélectionnées. Les conditions expérimentales étaient les suivantes : 380 °C, 4 heures de traitement et le gaz utilisé était soit NH₃ soit un mélange N₂-H₂ avec un pourcentage respectivement de 90 % et 10%. Comme pour l'acier 35MV7 nous avons distingué une rampe plasma et une rampe thermique et deux états de surface. C'est à dire que nous avons traité un échantillon brut de rectification et un autre rectifié puis poli sous eau avec plusieurs papiers abrasifs de carbure de silicium de grain décroissant. Le tableau 5 reprend les différentes conditions.

	NH ₃ - 380 °C - 4 heures	N ₂ /H ₂ (90%/10%) - 380 °C - 4 heures
Procédé rampe thermique	Rectifié	Rectifié
	Poli	Poli
Procédé rampe plasma	Poli	Poli

Tableau 5 : Conditions de traitements de nitruration

3.1 Résultats de diffraction des rayons X

Le diagramme de DRX obtenu en configuration $\theta/2\theta$ révèle sur le matériau initial la présence de la phase cubique centrée du fer. Les deux états de surface (rectifié et poli) avant traitement présentent une légère variation de paramètre de maille calculée à partir des pics de diffraction. Pour l'échantillon rectifié on trouve $a_{\text{Fe}\alpha} = 0.28699$ nm et $a_{\text{Fe}\alpha} = 0,28740$ nm pour celui qui est poli. Ces paramètres de maille sont proches du fer pur qui est de 0,28640 nm. Dans le cas, de la nitruration avec un mélange réactif composé d'azote et d'hydrogène, les diagrammes de DRX révèlent la présence d'un composé défini de nitrure Fe_3N de structure hexagonale, qui est une phase très dure et qui a de bonnes propriétés en frottement. La figure 21 présente les trois diagrammes de DRX pour le traitement $\text{N}_2\text{-H}_2$. Pour ces diffractogrammes, nous n'avons pas de différence notable; dans tous les cas la profondeur sondée par les rayons X (1 à 3 μm) entraîne la diffraction des plans de la structure Fe_3N et celle du Fe_α . Pour un traitement de nitruration avec de l'ammoniac, les différents diagrammes de DRX (Figure 22) mettent aussi en évidence la présence de nitrure Fe_3N dans les trois cas. Mais en comparant les intensités relatives des différents pics du fer α et ceux du nitrure Fe_3N , nous constatons que nous avons très peu de nitrure en surface pour le traitement utilisant de l'ammoniac.



3.2. Résultats de microdureté

Les résultats de microdureté de surface sont présentés dans le tableau 6; les valeurs données sont la moyennes sur dix pointés effectués de manière aléatoire sur la surface. A partir de ces valeurs, nous avons tracé la dureté de surface en fonction de la charge appliquée dans le but de comparer l'effet des différents gaz (Figure 23), des conditions de montée en température et de préparation de surface (Figure 24).

		Hv 500g (Vickers)		Hv 100g (Vickers)		Hv 25g (Vickers)	
Acier 32CDV13		220		236		256	
		NH ₃	N ₂ -H ₂	NH ₃	N ₂ -H ₂	NH ₃	N ₂ -H ₂
Procédé rampe thermique	Rectifié	751	682	-	-	-	-
	Poli	708	656	815	862	895	998
Procédé rampe plasma	Poli	760	655	929	907	1030	1065

Tableau 6 : Valeurs de microdureté de surface pour les différents traitements à 380 °C

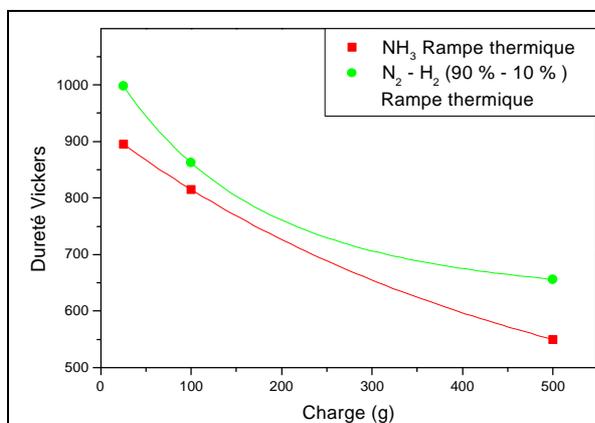


Figure 23 : Dureté Vickers en fonction de la charge appliquée, pour un traitement à 380 °C

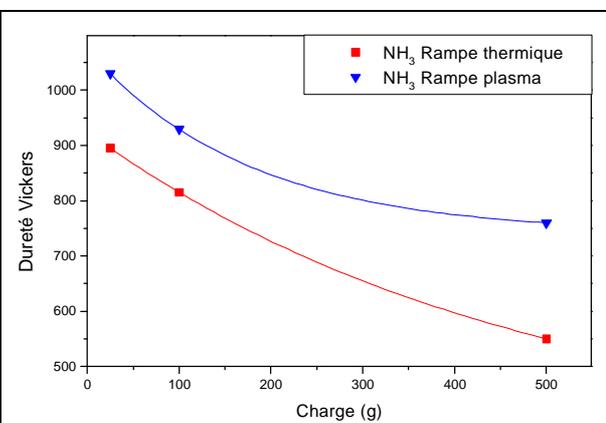
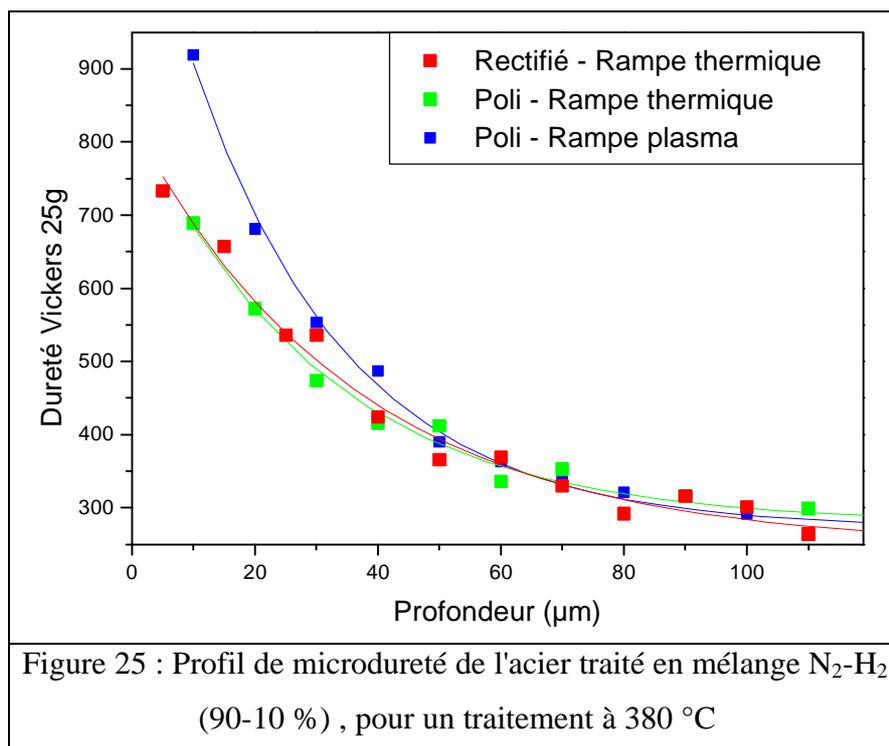


Figure 24 : Dureté Vickers en fonction de la charge appliquée, pour un traitement à 380 °C

Les valeurs à 100 et 25 grammes ne sont pas données pour l'échantillon rectifié car l'état de surface ne permettait pas une lecture correcte de la taille de l'empreinte laissée par l'indenteur. En comparant les traitements pour une charge de 500 grammes, nous ne constatons pas de différence significative suivant le traitement et l'état de surface. Nous avons une dureté multipliée par 3 à cette charge et par 4 à 25 grammes. En effet à 500 grammes la profondeur

de l'empreinte est de 7,6 μm alors qu'elle n'est que de 1,3 μm à 25 grammes et dans ce dernier cas nous ne sollicitons que l'extrême surface du matériau. Par contre, la figure 23 montre que, pour un même procédé, les valeurs obtenues avec un traitement $\text{N}_2\text{-H}_2$ sont supérieures et la figure 24 indique que l'élévation de dureté est plus marquée pour le procédé rampe plasma. Comme nous l'avons déjà vu pour l'acier 35MV7, les gradients de concentration d'azote se superposent aux filiations de dureté. Nous n'avons donc effectué pour cette étude que des profils de dureté. La figure 25 représente les profils de microdureté en fonction de la profondeur pour les différents traitements avec un mélange azote, hydrogène. L'état de surface initial et les différentes conditions de nitruration utilisées n'ont pas d'effet sur les profils de microdureté en volume, contrairement à la surface. Dans les trois cas la longueur de diffusion, définie comme la dureté de cœur plus 100 Vickers, est de 60 μm pour 4 heures de traitement à 380 °C. Pour le cas du traitement avec de l'ammoniac les profils et les longueurs de diffusion sont sensiblement les mêmes.



Après une attaque au Nital, en coupe transverse, les observations au microscope électronique à balayage montrent que dans le cas du traitement avec de l'ammoniac nous n'observons pas de couches de combinaison, alors que pour le traitement $\text{N}_2\text{-H}_2$ l'épaisseur de la couche est de 2,2 μm pour l'échantillon rectifié, de 0,9 μm pour celui poli avec le procédé rampe thermique et 1 μm pour celui poli avec le procédé rampe plasma.

3.3 Discussion et conclusion

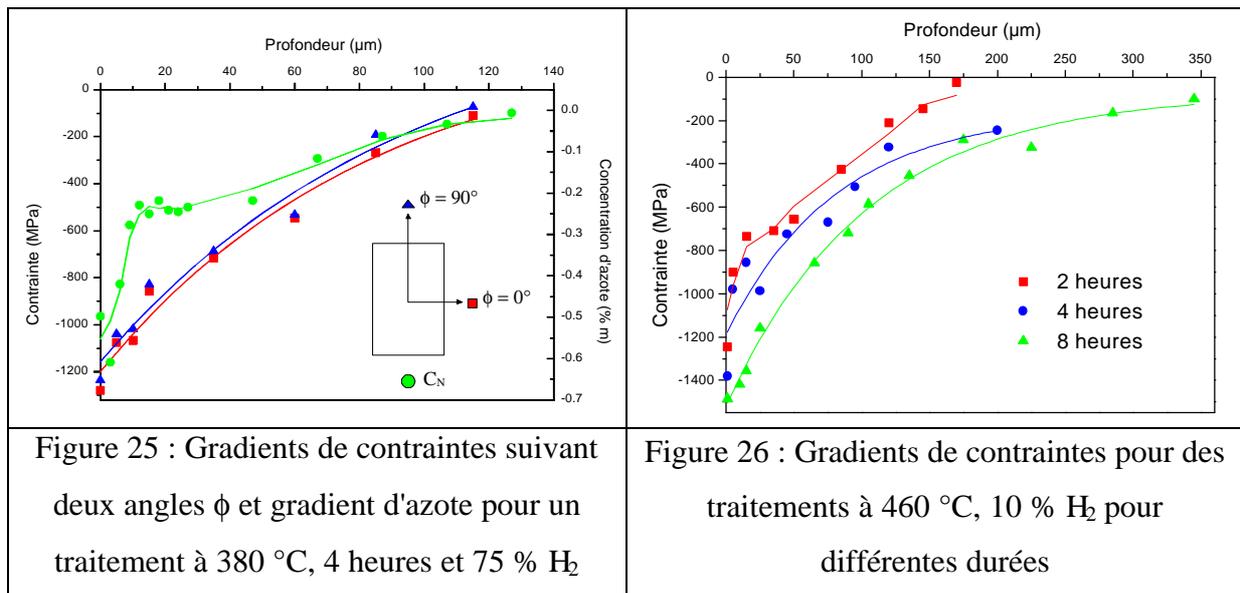
Avec l'ensemble des résultats, nous pouvons dire qu'une forte concentration d'azote dans le plasma favorise la formation de composé défini Fe_3N . Ce composé influence les valeurs de microdureté de surface, c'est à dire que l'on a des valeurs supérieures pour un traitement $\text{N}_2\text{-H}_2$. Ceci peut être expliqué par la présence d'une couche ϵ (Fe_3N) très dure à la surface. Alors que cette couche n'apparaît pas dans le cas du traitement avec de l'ammoniac, c'est exactement le même phénomène pour l'acier 35MV7. Le fait d'effectuer une montée en température en présence ou non de la phase plasma (Rampe thermique ou plasma) ne modifie pas sensiblement les résultats. Les seules différences sont les valeurs de microdureté de surface, comme le montre la figure 24, qui sont supérieures pour le procédé rampe plasma. Bien que dans ce dernier cas le temps passé par l'échantillon à la température du traitement soit plus court, la montée pendant la phase plasma peut éviter la croissance de la couche d'oxyde présente en surface et de ce fait faciliter l'adsorption d'azote. Par contre, l'état de surface avant traitement affecte sensiblement la formation de la couche de combinaison, en effet on a $2,2 \mu\text{m}$ pour un échantillon rectifié contre $0,9 \mu\text{m}$ pour un échantillon poli. Sans polissage, la surface de l'échantillon en contact avec le plasma est plus importante et les réactions de nitrurations sont facilitées. Mais on peut aussi dire en comparant les longueurs de diffusion que le nitrure en surface n'est pas une barrière pour la nitruration, en effet les longueurs sont identiques.

Nous venons de montrer que la nitruration de l'acier ferritique 32CDV13 était réalisable dans le réacteur URANOS. On peut former ou non, une couche de combinaison (Fe_3N) de quelques microns suivant le mélange réactif choisi et pour des durées de 4 heures à $380 \text{ }^\circ\text{C}$ les longueurs de diffusion sont de $60 \mu\text{m}$. Pour l'acier 35MV7 on retrouve les mêmes longueurs de diffusion. En effet dans ce cas le faible pourcentage de chrome ($< 1,2 \%$ en masse) n'influence pas la diffusion de l'azote en profondeur. Nous n'observons pas de profils de microdureté ayant une décroissance très rapide (effet du piégeage du chrome), comme dans le cas des aciers inox (Deuxième Partie B-III) où là, le pourcentage de chrome est presque 20 fois plus élevé.

4. Propriétés mécaniques de l'acier 35MV7 nitruré

4.1. Détermination des contraintes dans la couche de diffusion

Compte tenu de la symétrie axiale du traitement de nitruration, le champ de contrainte est asymétrique. Les contraintes de cisaillement associées aux contraintes normales sont négligeables. La détermination des contraintes dans les directions $\phi = 0^\circ$ et $\phi = 90^\circ$ a montré l'homogénéité du traitement des échantillons (Figure 25). Les contraintes résiduelles sont des contraintes de compression et elles affectent une profondeur comparable à ce que l'on observe en effectuant une filiation de dureté. Les gradients montrent que quels que soient les températures et les atmosphères étudiées ici, un long traitement ou des températures élevées favorisent la mise en précontrainte du matériau (Figure 26 et 27). Pour des traitements à basse température 340 et 380 °C et des temps courts le maximum de compression est atteint pour les forts pourcentages d'hydrogène (Figure 28).



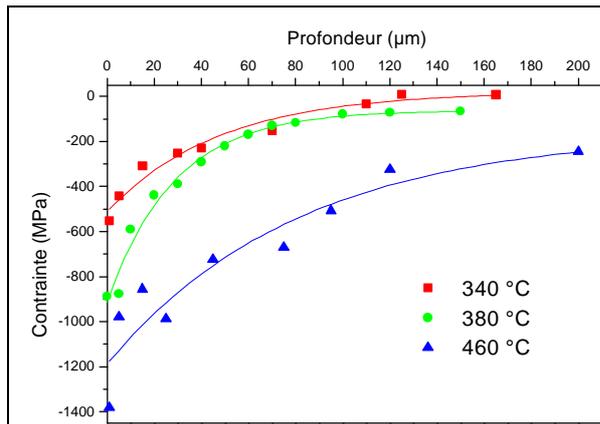


Figure 27 : Gradients de contraintes pour des traitements de 4 heures, 10 % H₂ pour différentes températures

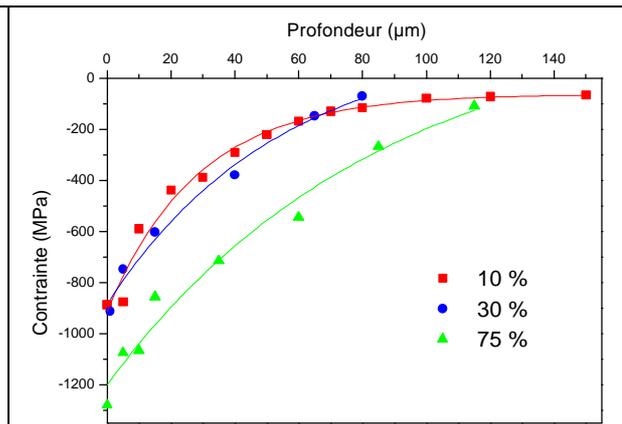
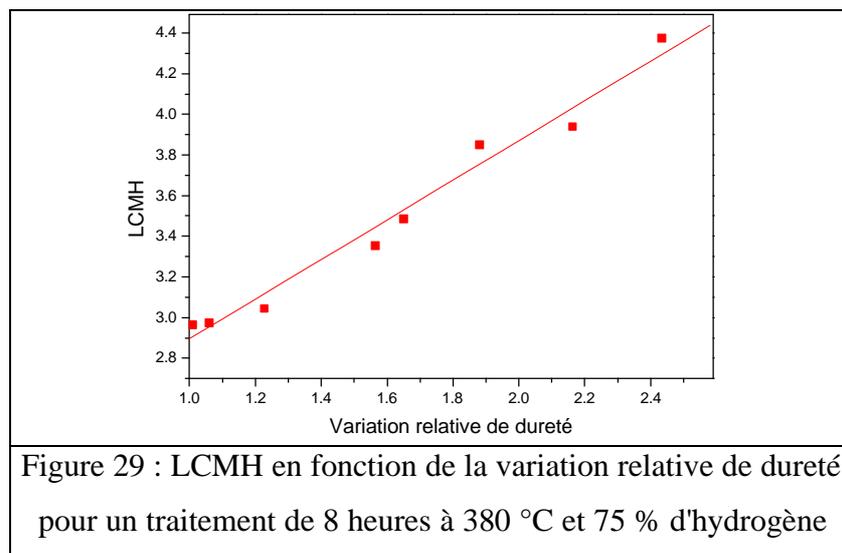


Figure 28 : Gradients de contraintes pour des traitements à 350 °C, 4 heures et pour des pourcentages d'hydrogène différents

Remarquons également que le maximum de contrainte en valeur absolue est plus élevé en proche surface (20 premiers micromètres) quelle que soit la température. En effet, pour ces températures basses il n'y a pas de relaxation thermique de l'acier, les contraintes résiduelles sont liées à la fraction volumique totale des précipités et à basse température les précipités sont plus nombreux et ont une dispersion plus importante. Dans ce cas, la déformation serait mieux répartie en volume augmentant localement les contraintes dans la matrice présente autour de ces précipités. Cette déformation peut être due à l'augmentation de volume spécifique des précipités formés qui ont des paramètres de maille très différents de celui de la ferrite, mais aussi à la différence de coefficient de dilatation des nitrures et de la matrice [Bar92]. L'effet de l'hydrogène sur les gradients de contraintes est le même que celui relevé pour les profils de microdureté. C'est à dire que l'hydrogène accélère la diffusion de l'azote et l'apparition de contraintes compression variables avec la profondeur. Dans le cas particulier du traitement de nitruration thermique Barrallier [Bar92] a montré que l'apparition des contraintes de compression dans la couche de diffusion était due à la précipitation des nitrures d'éléments d'alliage pendant le traitement. Les précipités ainsi formés (principalement des nitrures de chromes) ayant un volume plus fort que celui de la matrice ferritique vont provoquer un gonflement de celle-ci qui va alors induire le champ de contraintes observé. Cette étude a également permis de mettre en évidence que les contraintes apparaissent durant le traitement et qu'elles variaient très peu pendant le refroidissement.

En analysant la forme des pics de diffraction en différents points de la couche durcie, on peut montrer qu'il existe une forte corrélation entre la dureté et la variation de dimension des pics de diffraction. Pour mettre en évidence cette relation nous présentons sur la figure 29

la largeur de corde à mi-hauteur (LCMH) du pic de diffraction en fonction de la variation relative de dureté. On a une correspondance linéaire entre ces deux quantités c'est à dire que l'on a peu de nitrures de grande taille susceptibles d'être visibles en diffraction. La variation linéaire de la LCMH peut correspondre au piégeage des dislocations par des clusters d'atomes précédent la formation de nitrures et d'autre part, à la présence de précipités en trop faible quantité ou présentant des caractéristiques radiocristallographiques rendant difficile leur détection par DRX. Ces précipités pourraient être en particulier des nitrures de manganèse puisque les travaux de Sato [Sat88] ont montré que cette précipitation était possible.



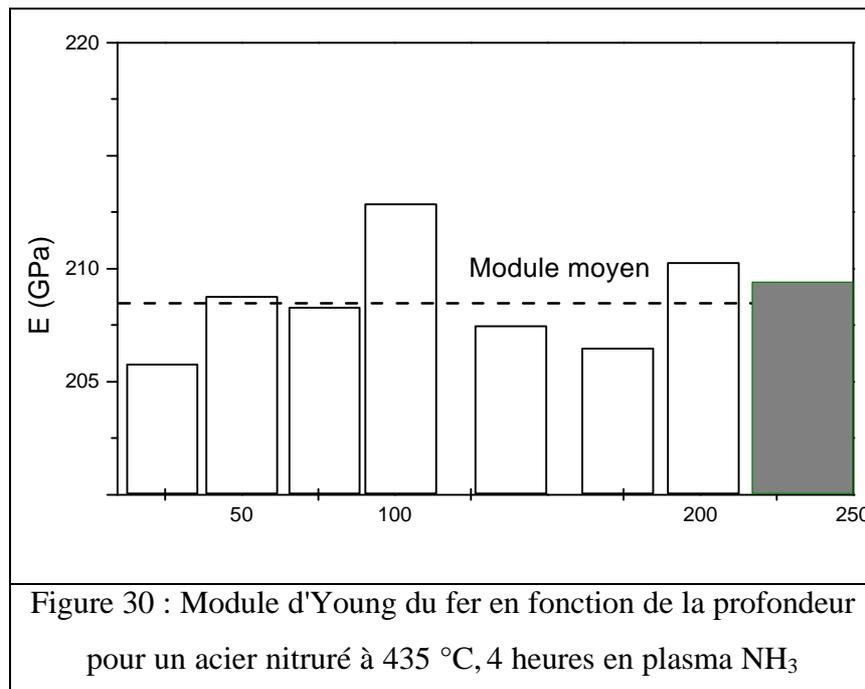
4.2. Mesure de module par méthode résonnante en flexion

La méthode de mesure résonnante du module d'Young d'échantillons massifs ($F^2 \propto E$) a été étendue aux matériaux revêtus par la théorie des vibrations de poutres composites. Pour des matériaux multicouches une relation entre le module E_i , le module de la $i^{\text{ème}}$ couche de masse volumique ρ_i et l'épaisseur relative ε_i (rapport à l'épaisseur du substrat) et ΔF_i , la variation de fréquence liée à cette même couche s'écrit:

$$E_i = \frac{E_s}{3} \left| \frac{r_i}{r_s} + \frac{2 \left(\frac{\Delta F_i + F}{F} \right)^2}{\varepsilon_i} \right|$$

où E_s , ρ_s , et F sont respectivement le module, la masse volumique et la fréquence de résonance du substrat. En pratique, cela demande de peler successivement le composite afin d'étudier, couche par couche, les caractéristiques ε_i , ρ_i , E_i . Dans le cas d'un acier nitruré présentant un gradient de propriétés (microdureté et contraintes résiduelles), l'épaisseur traitée

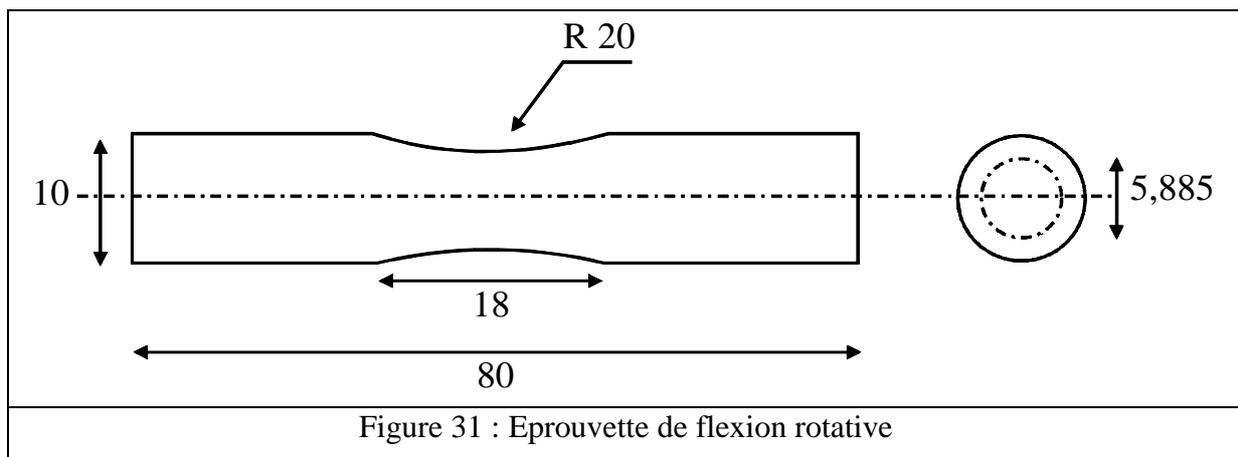
(200 μm) peut être considérée comme la superposition de couches plus fines et homogènes. Comme indiqué précédemment, on pèle à partir de la surface des couches successives de l'ordre de 50 μm et on applique le formalisme multicouche. Le module du substrat mesuré est de 208,8 GPa et la figure 30 donne les résultats pour les différentes couches. Ces mesures ont été réalisées par P. Gadeau au Laboratoire de Mécanique et Physique des Matériaux (LMPM-ENSMA, Poitiers). On ne constate donc ni une variation significative de module d'Young des couches nitrurées, ni à fortiori de gradient de module. En effet, les précipités de nitrure, vraisemblablement des nitrures d'éléments d'additions, sont plus rigides que la matrice de fer. Cependant ils sont en quantité trop faible par rapport à la ferrite pour influencer le module moyen du "composite". Ceci confirme que la ferrite elle-même n'est pas du tout modifiée par le traitement de nitruration. Le durcissement du matériau est lié aux précipités et à leur interface avec la matrice.



4.3. Comportement de l'acier 35MV7 nitruré en fatigue

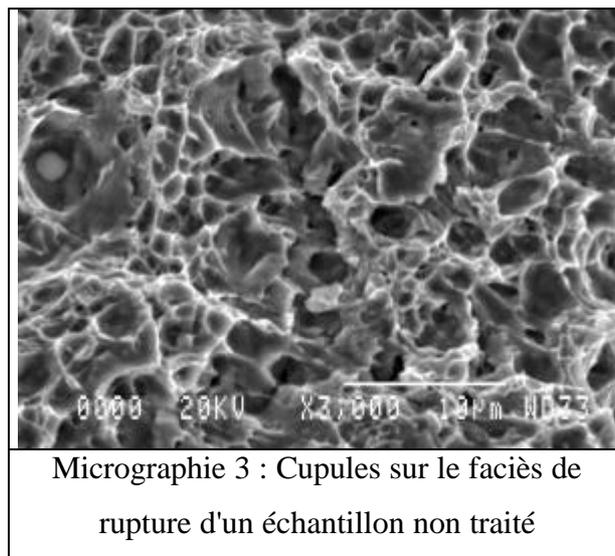
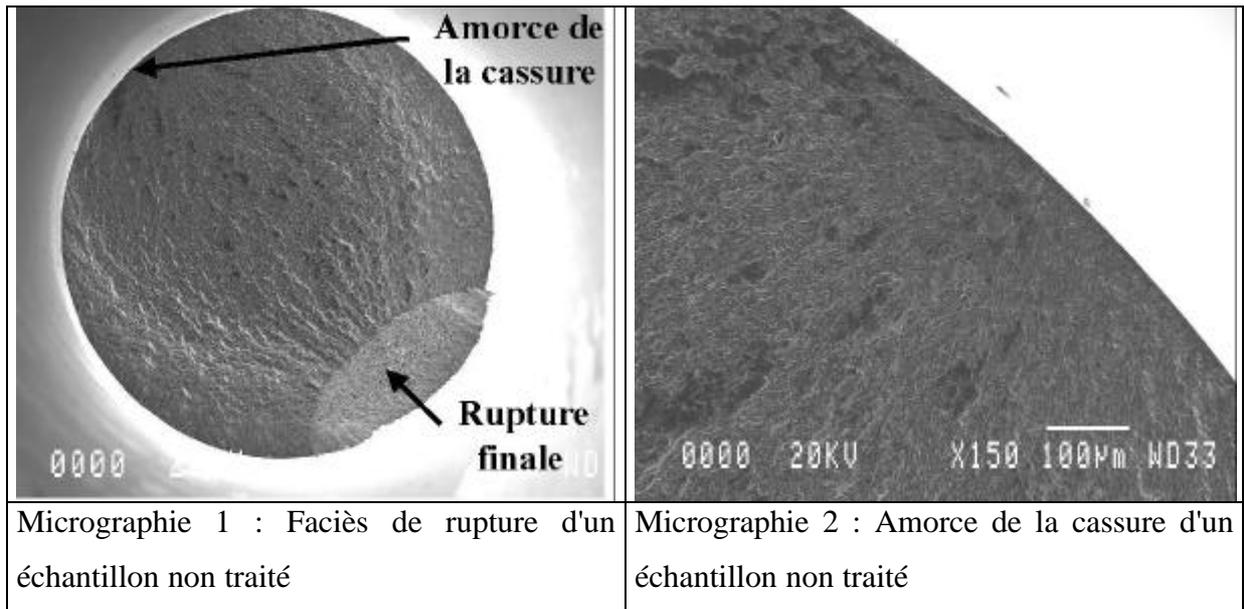
4.3.1 Essais de résistance à la fatigue en traction compression

Des essais de traction compression dynamiques ont été réalisés sur des éprouvettes de flexion toroïdales lisses non rectifiées après nitruration (Figure 31). Différentes contraintes ont été appliquées pour une fréquence de 115 Hz, à température ambiante. Les conditions de nitruration étaient 460 °C, 4 heures, et deux atmosphères réactives : N₂-H₂ (90-10 %) et NH₃. Les différents résultats obtenus pour plusieurs contraintes appliquées n'ont pas montré d'amélioration significative entre le matériau non traité et les deux traitements de nitruration. On constate que pour les deux traitements, la limite d'endurance en fatigue n'est pas améliorée par rapport au matériau non traité. Ceci provient du type de sollicitations dans ces essais; en effet dans cette configuration le matériau est sollicité dans son ensemble en traction compression et non seulement dans les zones de surface.



4.3.2. Visualisation des faciès de rupture pour les essais de traction.

Sur les éprouvettes de référence la fissure de fatigue s'amorce ici à la surface (Micrographies 1 et 2), on distingue nettement la zone de rupture par fatigue de la zone de rupture statique. La zone initiale de rupture présente peu de fissures secondaires et peu de cupules (Micrographie 3). La fissure de fatigue s'amorce ici à la surface, peut être à cause d'un défaut.



Pour les éprouvettes nitrurées, ici le cas d'un traitement sous NH_3 , la fissure de fatigue ne s'amorce pas en extrême surface mais plutôt à une profondeur de 220 μm , sur une inclusion (Micrographies 4 et 5). On retrouve les faciès de rupture caractéristiques en œil de poisson (Micrographie 6) avec un aspect mixte (ductile / fragile) caractérisé par quelques cupules et un grand nombre de microfissures secondaires (Micrographie 7). L'observation des faciès de rupture pour le traitement $\text{N}_2\text{-H}_2$ n'a pas montrée de différence significative par rapport au traitement NH_3 .

<p>Couche nitrurée</p> <p>Amorce de la cassure</p> <p>Rupture finale</p> <p>0000 20KV</p>	<p>0000 20KV X2,000 10µm WD30</p>
<p>Micrographie 4 : Faciès de rupture d'un échantillon nitruré 4 heures - 380 °C - NH₃</p>	<p>Micrographie 5 : Amorce de la rupture sur une inclusion</p>
<p>0000 20KV X120 100µm WD</p>	<p>Inclusion</p> <p>Fissure secondaire</p> <p>0000 20KV X400 10µm WD30</p>
<p>Micrographie 6 : Rupture de l'éprouvette nitrurée, forme en œil de poisson</p>	<p>Micrographie 7 : Agrandissement de la zone de rupture, fissures secondaires</p>

4.3.3. Essais de flexion rotative

Nous avons vu que pour des sollicitations de traction compression, le traitement de urquoi, nous avons mené les essais de flexion rotative sur des éprouvettes déjà décrites et non rectifiées après nitruration. limite d'endurance en fatigue. Pour chaque condition 10 éprouvettes ont été testées et ont réacteur URANOS. On constate que pour un traitement à 380 °C sous NH₃ tenue en fatigue de l'acier de 30 %. Par contre, le fait d'augmenter la température de traitement conditions la profondeur de nitruration est plus importante.

Conditions de traitements	Limite de fatigue (MPa)
Référence	482
- N -H -	590
460 °C – 2- 2 4 heures	
580 °C N ₂ H ₂ 4 heures	
380 °C NH ₃ – 4 heures	630

vettes fissurées après l'essai de fatigue, et cassées dans l'azote liquide ont été examinées au MEB sans préparation. Les observations sont identiques à celles présentées la surface et la zone initiale de rupture présente quelques fissures secondaires mais pas de cupules. Pour les 2- 2 et pour toutes les températures la fissure de fatigue s'amorce une inclusion. A plus haute température on a observée que la zone d'amorçage est plus profonde, ce qui conforte l'observation précédente fatigue ne met pas en évidence de différence très significative des faciès de rupture suivant les traitement à 580 °C, sont certainement liés à l'existence de contrainte de compression plus se soit le traitement sous NH₃ différence est qu'il ne se forme pas de couche de combinaison sous NH . Pourtant dans ce type de sollicitation la couche de combinaison (quelques microns) ne devrait pas jouer de rôle particulière). D'un autre coté, si les essais de fatigue se font avec une force de frottement fatigue, d'avoir une couche suffisamment épaisse (5 µm) tout en conservant une contrainte élevée. Des es manganèse, élément présent dans notre acier montre une augmentation de 50 % de la limite d'endurance mais pour une nitruration de 24 heures. Ils ont observé les mêmes faciès de ture des éprouvettes nitrurées en forme d'œil de poisson (fish

pouvoir prédire la limite d'endurance du matériau en fonction des conditions de nitruration. Si on applique le modèle développé par Sun (Deuxième Partie, A), on s'aperçoit que ce n'est pas possible. En effet à 560 °C, on a une profondeur de nitruration deux fois plus grande que pour 380°C, or la limite d'endurance n'évolue pas. Pour que cette relation soit vérifiée, il faut que tous les traitements soit effectués à température constante pour ne pas entraîner de modifications des contraintes résiduelles. Il serait intéressant d'avoir une profondeur de nitruration élevée, tout en gardant des contraintes élevées; dans cette perspective, un traitement de 8 heures à 380 °C devrait donner de meilleurs résultats.

5. Discussion

5.1. État de l'art de la nitruration

Nous allons avant de discuter ces différents résultats faire l'état de l'art de la nitruration. Nous pouvons distinguer différents procédés de nitruration comme nous l'avons vu dans la deuxième partie A-I. Un premier critère qui peut être sélectionné pour distinguer les différents résultats de nitruration est la pression. En effet, les traitements en bain de sel, thermique, et certains traitements de nitruration ionique se déroulent à des pressions variant de 10 Pa jusqu'à la pression atmosphérique. Généralement, pour ces procédés, la nitruration n'est possible que pour des températures élevées, soit au-dessus de 550 °C. En nitruration basse pression et en présence d'un plasma, il est intéressant et possible d'abaisser la température du traitement; de plus ces procédés permettent généralement de réduire les temps de traitements. On peut aussi distinguer les différents modes de génération du plasma et aussi la présence ou non d'hydrogène dans la phase réactive.

En nitruration gazeuse, il est possible, pour des traitements longs (96 heures à 560 °C), d'atteindre des concentrations d'azote de 1,5 % en masse sur 300 μm et même avoir des profils de diffusion sur plus de 600 μm [Bar92]. A l'aide d'un programme Thermo-calc, Barralier a calculé les différents diagrammes de phases possibles et déterminé que pour un acier 32CDV13 des précipités VN, CrN, Cr₂N et Fe₂₋₃N pouvaient se former dans la matrice ferritique. Toujours en nitruration gazeuse, Du [Du94] a montré que la mobilité de l'azote dans les couches de combinaison γ' ou ϵ était indépendante de la concentration d'azote en

surface. De plus, Torchane [Tor94] a regardé la croissance de ces couches γ ϵ et en racine carrée du temps. Avec un procédé micro-couches de combinaison épaisses (20 μm) pour des températures de l'ordre de 560 °C et 4 [Bel99] a montré l'uniformité du traitement sur des barres de longueur 50 cm. En nitruration ionique Karamis [Kar92] a remarqué que ϵ est plus ductile que la couche γ' et que, les nitrures ϵ sont plus durs que les nitrures γ' . La diffusion d'azote est importante plus la couche de diffusion est restreinte. Lors de traitements longs (100 heures), les précipités de ϵ sont plus nombreux que ceux de γ' . La dureté de surface est plus élevée que celle du cœur. Pour un procédé commercial (Klöckner), Mahboudi [Mah95] a étudié la relation entre la dureté de surface et la température de nitruration. En effet, les précipités, à basse température, plus petits et en plus grand nombre sont plus efficaces pour augmenter la dureté de surface. Les profils de dureté de différents alliages présents dans l'acier gouvernent à la fois les niveaux et les profils de microdureté; par exemple une composition en chrome importante induit une dureté de surface élevée et une température de nitruration plus basse (300 °C). Le procédé utilisé était un procédé de nitruration ionique à 400 Pa. Leurs traitements ont révélé la présence d'une fine couche de ϵ , mais la diffusion de l'azote n'est pas suffisante pour former une couche de γ' . Les techniques de nitruration basse pression, les procédés triodes avec une polarisation continue à radio-fréquences (2,45 MHz) et les procédés de décharge thermoïonique où on assiste le plasma par une autre électrode. Et enfin les techniques de nitruration basse température (350 °C) avec un échantillon de 10 mm de diamètre et une fréquence de 10 MHz. Pour des durées de 5 heures et une composition du mélange N_2/H_2 de 75 et 25 %, la longueur de diffusion de l'azote est limitée à 30 μm ; de plus en DRX rasant, ils ont noté la présence de γ' en surface du matériau et à plus haute température 450 °C,

une longueur de diffusion qui augmente tandis que la dureté de surface chute. Ils ont remarqué aussi, que les molécules neutres jouaient un rôle plus important que les ions pour la nitruration avec un plasma RF. Ceci a aussi été remarqué par Fewell [Few00] qui pour un acier 316, a obtenu un composé γ_N alors que le plasma restait confiné autour de l'antenne excitatrice et ne diffusait pas sur l'échantillon. Ils suggèrent que les espèces réactives n'étaient pas les ions; ce point de vue n'est pas en accord avec Czerwiec [Cze98]. Toujours dans un réacteur de PBII, équipé d'une excitation radio fréquence (RF) de 13,56 MHz, mais sans polarisation de l'échantillon, Baldwin [Bal97] a réalisé une étude comparative entre des aciers faiblement alliés et un acier inoxydable. Pour une pression de 1 Pa à 400 °C, différents nitrures se forment en surface du matériau, ceci augmente la dureté de surface d'un facteur 2 pour les aciers faiblement alliés; l'étude en coupe transverse n'a pas été réalisée. De la même manière, ils montrent l'importance des espèces neutres pour la nitruration. Pour les procédés micro-ondes, Musil [Mus00] a réalisé une nitruration d'un acier faiblement allié à 0,1 Pa, des profils significatifs de microdureté n'ont été obtenus que pour des températures de 500 °C. De plus, pour un plasma composé uniquement d'azote la nitruration est possible dans ce réacteur, mais les profils de microdureté sont moins profonds qu'avec 30 % d'hydrogène dans le plasma. Comme Baldwin, Musil remarque la possibilité de nitrurer en dehors de la décharge. Toujours avec ce même procédé, Zhan [Zha98] montre que la formation de composé nitruré est possible à 500 °C. Par contre, sans hydrogène ils n'ont pas formé de composé en surface en révélant même la présence d'oxydes à la surface. L'introduction d'hydrogène dans un rapport N_2-H_2 de 4/1, favorise la formation de nitrure ϵ et pour un rapport de 1/4, c'est le composé γ' qui se forme majoritairement. Ils ont réalisé une expérience sans polarisation de l'échantillon, dans ce cas la profondeur de nitruration est moindre, mais effective. La formation d'une couche épaisse de combinaison est aussi possible à basse pression; ainsi, D'Haen [Hae95] rapporte formation à 500 °C d'une couche de 10 μm pour 9 heures de traitement.

Différents modèles de diffusion de l'azote dans les aciers ont été proposés. Le problème pour ces modèles est leur validité pour les aciers; en effet ceux de Somers [Som93], Torchane [Tor96], Du [Du96] et Bockel [Boc98], ne tiennent pas compte de la précipitation des éléments d'alliages avec l'azote, mais plutôt diffusion dans la couche de combinaison puis la celle de l'azote dans le fer. Dans tous les cas la concentration d'azote dans le fer ne dépasse pas la limite de solubilité, c'est à dire 0,1 % en masse. Deux autres modèles tiennent compte de la précipitation des éléments d'alliages dans la zone de diffusion celui de

Sun [Sun97] et Gouné [Gou00]. Sun utilise dans son modèle la précipitation d'éléments CFC, c'est à dire TiN, CrN, VN et AlN. Il a comparé les profils calculés par son modèle aux profils expérimentaux. Le pourcentage d'éléments d'addition influence nettement les profils de diffusion en particulier pour les fortes concentrations; par exemple pour des teneurs en chrome élevé le profil de concentration d'azote est très abrupt. Pour Gouné le modèle est basé sur l'étude de deux alliages binaires : Fe-V et Fe-Mn. Il a analysé l'effet des précipités dans la couche de diffusion qui sont dans un cas VN et dans l'autre Mn_3N_2 et Mn_6N_5 . Pour une température de 570 °C, en nitruration en bain de sel la concentration juste après la couche de combinaison est indépendante du temps, ce qui laisse à penser que l'on a atteint un équilibre thermodynamique. Les profils mesurés sur l'alliage Fe-V révèlent que l'on a une concentration d'azote en excès. Celle-ci est définie comme la différence entre la concentration d'azote totale et la somme de la concentration d'azote des précipités sous forme stœchiométrique et l'azote en insertion dans le fer. Ceci peut s'expliquer par la formation d'un champ de contrainte autour des précipités, qui déformerait la matrice ferritique et permettrait d'introduire de l'azote en sur-stœchiométrie autour des précipités. La mesure effectuée après nitruration des concentrations de vanadium et manganèse montre que ces éléments ne diffusent pas à cette température, ce sont bien les atomes d'azote qui migrent en position interstitielle. Les profils de microdureté en coupe transverse des deux alliages nitrurés dans les mêmes conditions, montrent que l'on a des duretés supérieures pour l'alliage Fe-V, en effet les précipités VN (Structure CFC) sont cohérents avec la matrice de fer α (Structure CC), alors que les précipités Mn_6V_5 sont de nature incohérentes (Quadratique).

5.2. Mécanismes proposés pour la nitruration plasma N_2-H_2 d'un acier faiblement allié au potentiel flottant

Les aciers dits de nitruration sont élaborés à l'aide d'éléments d'addition distribués dans la matrice de ferrite. Les éléments d'addition piègent l'azote durant la nitruration pour former des précipités de nitrure. On a vu que ces précipités durcissent plus ou moins le matériau, suivant leur taille et leur densité et suivant leur relation de cohérence avec la matrice. Leur capacité de piégeage de l'azote est certainement aussi fortement dépendante de leur organisation. Des concentrations élevées d'éléments d'addition, en particulier le chrome, conduisent généralement à un piégeage qui limite les longueurs de diffusion. D'autre part l'azote piégé sur ces éléments est susceptible d'être dépiégé durant le traitement. Les vitesses de piégeage et dépiégeage dépendent des espèces réactives injectées par la phase gazeuse ou

la phase plasma. Les espèces réactives peuvent être des radicaux NH_x ou bien l'azote, ou l'hydrogène sous forme atomique ou moléculaire. Beaucoup d'éléments de la littérature convergent pour admettre l'idée que les espèces neutres sont plus actives que les espèces chargées. D'autre part les premiers sont en densité beaucoup plus élevées (10^{16} cm^{-3}) que les espèces chargées (10^{10} cm^{-3}). Le transport de ces espèces depuis le plasma vers la surface peut être limitatif. Il peut être limité par ce que la vitesse de réaction de surface est faible ou bien à cause de la présence d'une couche barrière à la surface (oxyde ou couche de combinaison). On peut donc distinguer plusieurs étapes du transport de l'azote dans le matériau à partir d'un plasma $\text{N}_2\text{-H}_2$ ou NH_3 .

1. Les radicaux NH_x ou les espèces N_xH_y sont absorbés, certains réagissent avec des sites (X) occupés par les éléments d'addition; d'autres occupent les sites d'insertion de la ferrite (I).
2. Le niveau de concentration d'azote à la surface augmente pour atteindre une limite fixée par la somme des places possibles (en X) et celles possibles en insertion (I).
3. L'azote diffuse alors en profondeur à partir d'une concentration de surface constante. On peut alors traiter le profil de concentration comme celui d'une fonction erreur complémentaire.

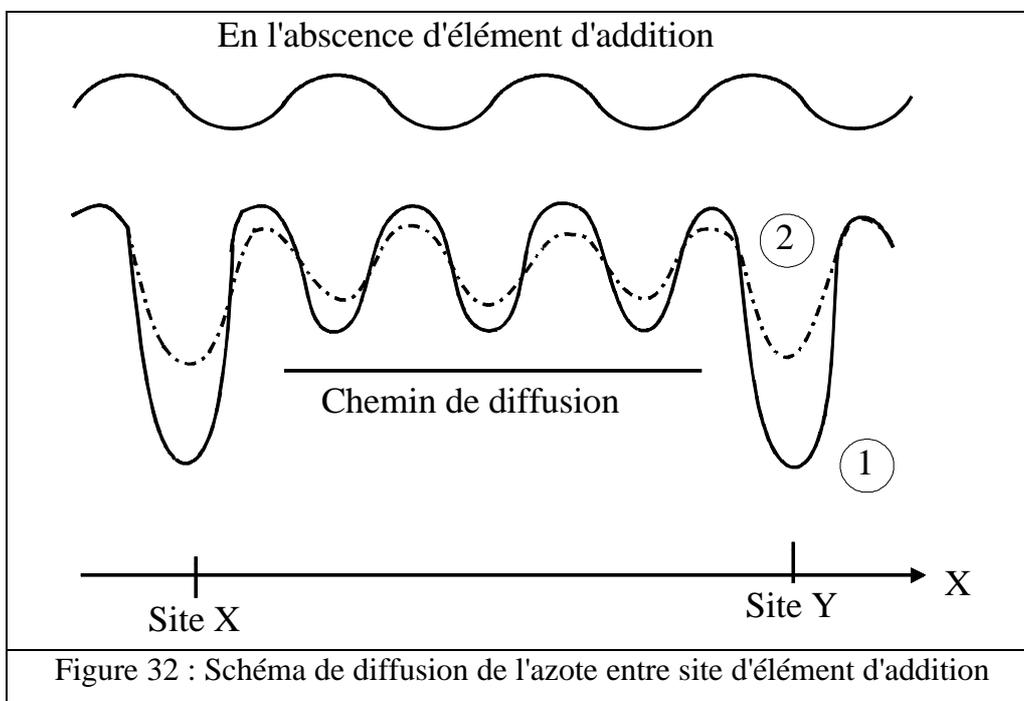
Si on admet ce modèle simple, cela signifie que l'étape (2) n'est pas limitative. C'est à dire qu'une concentration d'équilibre de surface est très vite atteinte, qu'il n'existe pas en particulier de couche barrière pouvant s'y opposer. D'autre part cela signifie que l'azote est aussi facilement piégé et dépiégé par les sites X. Enfin, qu'il existe des chemins privilégiés de diffusion permettant à l'azote de se transporter d'un site piégé vers un autre. Ce schéma semble assez bien s'appliquer à nos résultats de nitruration plasma $\text{N}_2\text{-H}_2$ de l'acier faiblement allié 35MV7. En effet on peut noter que la concentration de surface (C_s) demeure constante et de l'ordre de 0,5 % m quel que soit le temps et la température du traitement. Cette concentration est la somme de celles des atomes d'azote en position I ($\approx 0,1$ % m : limite de solubilité) et de celles des atomes en position X (0,4 % m). Ce qui signifie qu'une relation d'équilibre fixe le niveau de concentration des atomes d'azote en X pour chaque espèces d'impuretés d'éléments d'additions:



où A étant l'élément d'addition. D'après l'article de Gouné [Gou00], on peut évaluer le niveau des atomes piégés par le vanadium à 0,5 %

qui donne un niveau comparable à celui que nous mesurons à la surface sous la couche de combinaison. La diffusion de l'azote s'opère de site en site suivant le schéma présenté à la figure, de réaction les sites X peuvent être plus ou moins profonds.

La présence d'hydrogène atomique peut faciliter le dépiégeage d'azote en affaiblissant les liaisons N-A (ou ce qui est équivalent à un déplacement de la relation d'équilibre vers la droite). Dans ce cas, la profondeur des pièges diminue, (Figure 32). Le potentiel périodique initial (0) est modifié après nitruration dans le sens (1) > (2).



D'autre part, la diffusion entre sites réactifs (X) peut s'effectuer de différentes façons suivant la concentration des éléments d'addition et suivant leur ségrégation. Pour de faibles concentrations ou en présence d'amas de ces éléments, les sites X seront éloignés les uns des autres. Le chemin de diffusion entre sites est constitué des sites d'insertion (I). Dans le cas contraire par exemple des concentrations d'éléments d'addition élevées avec absence de ségrégation, les sites réactifs peuvent être proches les uns des autres et un réseau de chemin de diffusion privilégiées connectant les sites entre eux peut se former au sein de la matrice. Ces derniers peuvent par exemple emprunter les courts-circuits de diffusion constitués par les

jointes de grains (les sites de germination des précipités de nitrure sont vraisemblablement aussi situés dans ces mêmes régions).

En résumé les hypothèses de notre modèle de nitruration plasma N₂-H₂ seraient les suivantes :

1. Le transport de la phase plasma vers la surface n'est pas limitatif (nombreux sites réactifs en surface, et pas de couche faisant barrière).
2. Le piégeage d'azote sur les sites réactifs de volume donne lieu à la croissance de petits précipités (à basse température).
3. Le dépiégeage est favorisé par la présence d'hydrogène atomique.
4. Un réseau de chemin de diffusion entre sites (interconnectés) favorisent le transport de l'azote de site en site.

En conséquence on peut considérer le matériau comme un milieu où un pourcentage significatif (quelques %) des sites susceptibles d'accueillir l'azote est déterminé par la présence des éléments d'addition. Etant donné l'absence de limitation du transport en surface on peut considérer que tous les sites possibles de surface sont occupés et que la concentration de surface est maintenue constante. On ramène alors le problème de diffusion à celui d'un matériau où la limite de solubilité est fixée par la concentration d'éléments d'addition et où le coefficient de diffusion est un coefficient effectif (D_{eff}) qui peut être réduit par l'effet du piégeage par rapport au coefficient de diffusion de l'azote dans le fer; mais aussi accéléré par la faculté avec laquelle l'azote peut se dépiéger et se déplacer via les chemins de diffusion privilégiés. Le traitement mathématique se ramène à une :

Solution de l'équation de diffusion à coefficient constant (D_{eff}) et avec une concentration de surface constante C_s .

On peut introduire l'équation de transport à partir de l'ouvrage Philibert [Phi91], cette équation est :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n_L}{\partial x} \right) = \frac{\partial n_L}{\partial x} + n_t \times \frac{\partial \theta}{\partial t}$$

où θ est la fraction de pièges occupés et n_L est la concentration de particules en solution (N_L leur fraction molaire).

$$\text{avec } \frac{\partial \theta}{\partial t} = k \times N_L (1 - \theta) - k' \theta$$

ou k et k' sont respectivement les constantes de vitesses de réactions du 1^{er} ordre de piégeage et de dépiégeage. La concentration totale d'azote est égale à la somme de n_t et de $n_t \times \theta$

Dans ce cas le coefficient effectif devient:

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_{\text{th}}}{1 + K \times N_t (1 - \theta)^2}$$

N_t est la fraction molaire des éléments piégés et $K = \frac{k}{k'}$ (k : piégeage; k' : dépiégeage)

Si un faible nombre de piège est occupé, on a :

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_{\text{th}}}{(1 + K \times N_t)}$$

les profils correspondant suivent alors une loi classique avec concentration de surface constante et coefficient de diffusion constant soit une fonction d'erreur complémentaire (erfc).

Analyse des profils de concentration

Comme le montre la figure 11, la concentration de surface lors de la nitruration N_2-H_2 est voisine de 0,5 % m. Cette concentration est égale à la somme des 0,1 % , limite de solubilité de l'azote dans le fer et des 0,4 % d'azote piégés sur les éléments d'addition. D'après Gouné, qui a travaillé sur des alliages binaires contenant du vanadium et du manganèse, on peut estimer les concentrations d'azote dans ces pièges à 0,5 et 0,3 % respectivement. Si on en fait le calcul en prenant nos concentration dans l'acier 35MV7, c'est à dire 0,12 % V, 1,8 % Mn et 0,23 % Cr, on a donc une concentration totale d'azote massique de 0,7 % . Cette concentration est la somme de 0,3 % (pour Mn), 0,1 % (pour V), (0,1 % pour Fe), et 0,2 % (pour Cr; le maximum possible pour 0,23 % de chrome dans l'acier). Ceci corrobore notre hypothèse (1) d'un équilibre atteint en surface. La solution de $C(x)$ à concentration de surface constante et de la forme :

$$C_N(x) = C_S \times \text{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{eff}} t}} \right)$$

A partir des différents profils de concentration d'azote et par une méthode itérative, on peut déterminer le coefficient de diffusion effectif (D_{eff}). Nous avons effectué ce calcul pour les différentes conditions étudiées (Tableau 8). Dans ce tableau on rapporte les coefficients de

diffusion obtenus à l'aide des profils de concentration d'azote des aciers nitrurés en plasma NH_3 et $\text{N}_2\text{-H}_2$ et qui ont été calculés à partir de la formule d'Ahrénius :

$$D = D_0 \exp \frac{-E}{RT}$$

avec $D_0 = 6,6 \times 10^{-7}$ (m^2/s); $E = 77900$ (J/mol) et $R = 8,32$. Pour comparaison, on a porté le coefficient de diffusion thermique de l'azote dans le fer α .

	D_{eff} (m^2/s) - NH_3 - 2 heures de traitement	D_{eff} (m^2/s) - $\text{N}_2\text{-H}_2$ (90-10 %) - 4 heures de traitement	D (m^2/s) – Diffusion thermique de l'azote dans le Fer α
340 °C	-	$1,66 \times 10^{-13}$	$1,53 \times 10^{-13}$
380 °C	$6,68 \times 10^{-13}$	$2,02 \times 10^{-13}$	$3,91 \times 10^{-13}$
460 °C	$2,98 \times 10^{-12}$	$7,25 \times 10^{-13}$	$1,87 \times 10^{-12}$
580 °C	$8,82 \times 10^{-12}$	-	$1,13 \times 10^{-11}$

Tableau 8 : Coefficients de diffusion calculés à partir des profils de concentration d'azote pour l'acier 35MV7 et le fer en nitruration thermique

Avec les coefficients calculés à partir des profils de concentration d'azote on peut tracer la droite d'Arhénius, c'est à dire le logarithme népérien de D en fonction de l'inverse de la température. Les figures 33 et 34, représentent ces droites pour les traitements en plasma $\text{N}_2\text{-H}_2$ et NH_3 , dans les deux cas la droite pour le fer est donnée. De l'ordonnée à l'origine on peut extraire le coefficient D_0 et de la pente de la droite on tire l'énergie d'activation de la réaction.

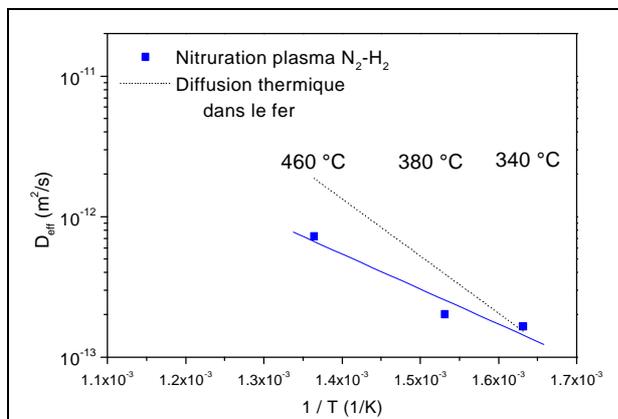


Figure 33 : Droite d'Arhénius pour un acier traité 4 heures en $\text{N}_2\text{-H}_2$ (90-10 %)

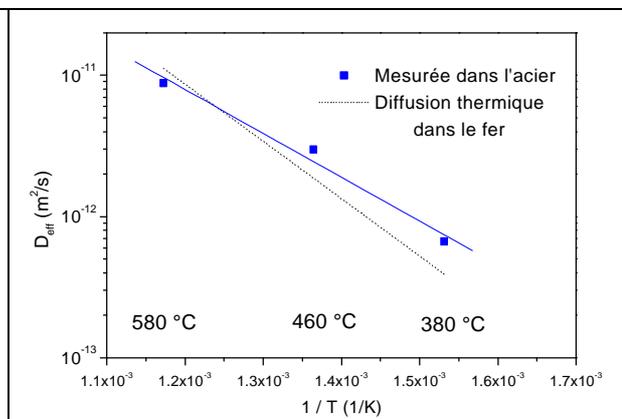
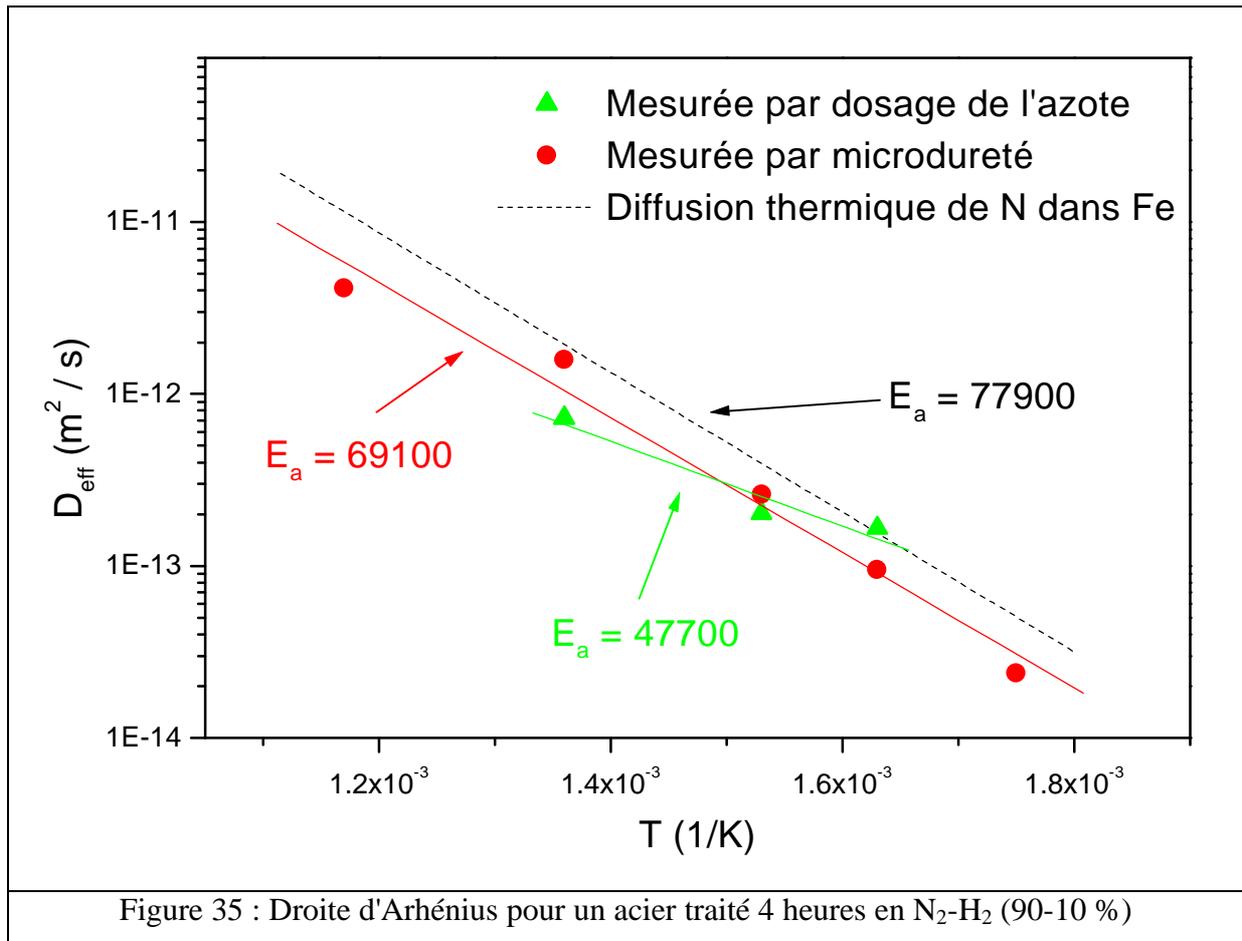


Figure 34 : Droite d'Arhénius pour un acier traité 2 heures en NH_3

Le tableau 9 reprend ces résultats; on constate que les valeurs de D_0 et E dans l'acier sont en générale inférieures à celles de l'azote dans le fer pur. De la même manière que pour les profils de concentration d'azote, nous pouvons à partir des profils de microdureté calculer les coefficients de diffusion effectifs et l'énergie d'activation et le D_0 correspondants. Dans ce cas on considère la dureté de cœur comme zéro de la fonction erfc. La figure 35 représente de la même manière la droite d'Arrhénius pour les D_{eff} calculés à partir des profils d'azote, mais aussi ceux calculés à partir des profils de microdureté. Nous constatons une bonne corrélation entre ces deux méthodes. En comparant la droite théorique pour le fer avec celle de l'acier on constate que la pente (énergie d'activation) et l'ordonnée à l'origine (D_0) sont légèrement inférieures aux valeurs trouvées pour le fer pur; on trouve $D_0 = 7,1 \times 10^{-8}$ (m^2/s) et $E = 69100$ (J/mol). Nous avons aussi calculé à partir du profil de concentration d'azote (Figure 9) le coefficient de diffusion effectif pour un traitement de 4 heures à 380°C en plasma d'azote seul. La valeur trouvée ($D = 6,95 \times 10^{-14}$ m^2/s) aussi voisine de celle calculée ($D = 3,91 \times 10^{-13}$ m^2/s) pour la diffusion dans du fer pur à la même température.

	$\text{N}_2\text{-H}_2$	NH_3	Fer α
D_0 (m^2/s)	$1,7 \times 10^{-9}$	$4,2 \times 10^{-8}$	$6,6 \times 10^{-7}$
E (J/mol)	47700	59500	77900
Tableau 9 : Valeurs de D_0 et E pour un acier nitruré en plasma $\text{N}_2\text{-H}_2$ ou NH_3			



5.3. Conclusion

Nous avons vu que la nitruration de l'acier 35MV7 était réalisable à basse température (300 °C) dans ce réacteur. Dans tous les cas plus on augmente la température du traitement, plus la longueur de diffusion de l'azote augmente. L'hydrogène dans le plasma semble avoir plusieurs effets lors du traitement, tout d'abord de réduire la couche d'oxyde présente en surface du matériau, car à partir du moment où l'on introduit de l'hydrogène dans le mélange gazeux, l'enrichissement en azote se fait sur plusieurs centaines de microns. De plus, l'expérience avec un plasma d'hydrogène puis un plasma d'azote seul montre que si la couche d'oxyde est réduite, l'azote peut diffuser en profondeur. Mais nous pouvons aussi dire, que des forts pourcentages d'hydrogène dans le plasma accélère la cinétique d'enrichissement de l'azote dans le matériau. Ce même phénomène a été observé pour l'acier inoxydable 304L (Deuxième Partie, B-III) et aussi par Zahn [Zah98] pour un acier faiblement allié. Comme pour Zahn, le pourcentage d'hydrogène dans le plasma fait évoluer la composition de la couche de combinaison, un rapport N_2/H_2 de 9/1 favorise la phase ϵ alors qu'un rapport de 3/7

favorise la phase γ' . Pour un plasma d'ammoniac, on remarque aussi l'absence de composé nitruré en surface et des longueurs de diffusion importantes. Le fait de travailler à basse pression, peut être un élément de réponse concernant les bons résultats obtenus à basse température, en effet à haute pression (> 100 Pa) une seule publication [Rud98] donne des résultats permettant une nitruration à une température de 300 °C. L'importance du mode de création de plasma peut aussi être un élément de réponse. Nous avons ici une excitation radio fréquence ($13,56$ MHz) et un plasma dit froid, c'est à dire sans polarisation et donc sans pulvérisation de l'échantillon. Dans un autre réacteur avec ces mêmes conditions de plasma (sans polarisation de l'échantillon), la nitruration à basse température d'aciers faiblement alliés et inoxydables est effective [Bal97] et [Mah96]. Ces auteurs suggèrent que ce ne sont pas les espèces excités (ions) mais plus les espèces neutres qui sont réactives pour la nitruration. Le mode de création du plasma et le fait que l'échantillon soit au potentiel flottant semble être très important pour nitrurer à basse température. En effet comme nous le constaterons dans la troisième partie, un échantillon ne se trouvant pas au potentiel plasma (V_P) n'est pas nitruré dans un réacteur similaire. D'un point de vue microstructural, au niveau de la couche de diffusion, le fait de nitrurer à basse température permet d'obtenir des densités de précipités élevées dans la matrice de fer, ceci influe notamment sur les contraintes résiduelles du matériau. On obtient des valeurs de contraintes résiduelles élevées (-1400 MPa) en surface et des profils qui suivent le gradient de concentration d'azote. La corrélation pour ces aciers entre les gradients de contraintes résiduelles, les profils de concentration d'azote et les profils de microdureté met en évidence la relation qui existe entre les propriétés mécaniques et la diffusion de l'azote. Ces propriétés mécanique entraînent, par exemple pour l'acier 35MV7 nitruré à 380 °C, une amélioration de la limite de la tenue en fatigue de 30 %. Cette étude a aussi permis de vérifier l'homogénéité du traitement dans ce réacteur. En effet, 11 éprouvettes de flexion rotative, disposées verticalement et espacées de 3 à 4 cm les unes des autres, n'ont pas montré de différence au niveau du gain de leur de leurs limite d'endurance après traitement.

III. Nituration et oxydation de l'acier inoxydable 304L

1. Etat de l'art et choix des conditions de nituration

Les propriétés des aciers inoxydables peuvent être améliorées en incorporant de l'azote en surface du matériau. Vers 400 °C une couche dure, résistante à l'usure et à la corrosion peut se former en surface, elle est appelée "expanded austenite" ou phase S que l'on appellera austénite dilatée et notée γ_N . On a alors une phase où l'azote se trouve en solution solide interstitielle qui peut contenir jusqu'à 50 % d'azote atomique, ce qui correspond à la saturation des sites octaédriques. Cette couche peut être obtenue par différents procédés comme l'implantation ionique (fort flux), l'implantation ionique en immersion plasma et la nituration plasma, qui doivent nécessairement se situer autour de 400 °C.

En effet, la nituration des aciers inoxydables en dessous de 300 °C entraîne la formation d'une structure hexagonale ϵ - $(Fe, Cr, Ni)_2N$; entre 300 °C et 450 °C on obtient la phase γ_N , puis au-dessus de cette température on a diffusion du chrome et formation de deux phases cubiques centrées FeNi et CrN [Meh00, Sam94]. La plupart des travaux de nituration se déroulent pour des températures comprises entre 300 et 450 °C; c'est donc dans cette gamme de température que la phase γ_N se forme et que le caractère inoxydable est conservé. Dans le cas de l'implantation ionique certains auteurs, [Meh00, Özt95] ont obtenu des couches γ_N pouvant atteindre 5 μm avec environ 30 % d'azote en surface. En PBII on retrouve également une couche γ_N de quelques microns qui a de bonnes propriétés tribologiques [Män98, Bla96]. Pour la nituration ionique, Kumar [Kum00] a réalisé des couches de 3 μm d'austénite dilatée pour une faible pression de traitement (0,15 Pa). C'est dans cette gamme de pression, mais sans polarisation du substrat que la nituration plasma dans le réacteur URANOS sera réalisée dans la suite de l'étude. Deux études [Tia00, Bel99] sur la corrosion d'aciers inoxydables après un traitement de nituration révèlent une amélioration du comportement en corrosion aqueuse de l'acier; dans le cadre de cette étude nous testerons l'oxydation à haute température, sous air.

2. Nitruration de l'acier austénitique 304L au potentiel flottant.

2.1. Préparation des échantillons.

Les différents traitements ont été réalisés sur des disques (\varnothing 10 mm) prélevés dans un barreau d'acier inoxydable austénitique AISI 304L de compositions massiques et atomiques indiquées dans le tableau suivant:

	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Fe
% massique	0,16	0,65	1,69	<0,003	0,019	10,46	18,54	compl
% atomique	0,07	1,28	1,70	<0,01	0,03	9,84	19,69	compl

Tableau 11 : Compositions massiques et atomiques de l'acier 304L

Avant le traitement, les échantillons sont polis sous eau avec du papier abrasif de carbure de silicium de grains décroissants (320 à 4000) ce qui correspond à une rugosité finale de $1\mu\text{m}$. Ils sont ensuite nettoyés à l'éthanol avant l'introduction dans le réacteur.

2.2. Procédé de nitruration

Les traitements de nitruration ont été réalisés dans le réacteur URANOS en respectant la procédure suivante. Tout d'abord, les échantillons sont introduits dans la zone centrale chaude du réacteur, cette étape se déroule en même temps que le pré-vidage du tube pour arriver à une pression de l'ordre de 5×10^{-4} Pa après 10 minutes. A partir de ce moment on allume le four à la température souhaitée et on crée le plasma avec une puissance incidente de 700 W. Le débit du mélange gazeux est maintenu constant à 50 sccm (Standard cubic centimeter) et la pression dans l'enceinte est contrôlée à une valeur de 7,5 Pa. La montée en température de l'échantillon se fait pendant la phase plasma; ceci peut permettre de réduire la couche de passivation présente en surface qui peut limiter la diffusion de l'azote. La courbe de montée en température de l'échantillon en fonction du temps est représentée dans la deuxième partie (B-I). A la fin du traitement, l'échantillon est refroidi sous un flux d'azote.

2.3. Traitements de nitruration

La nitruration plasma est censée être plus efficace que la nitruration thermique; elle permet donc d'abaisser les températures de traitement ou de réduire les durées de traitement; d'autre part l'hydrogène dans la phase plasma joue un rôle important dans le procédé. Deux séries de nitruration ont donc été réalisées : la première permet d'évaluer l'importance du pourcentage d'hydrogène dans le plasma, la seconde de vérifier le rôle de la température et du temps de traitement. Dans tous les cas la température du traitement a été choisie en dessous de 450°C pour ne pas former de nitrures de chrome et donc garder le caractère inoxydable de l'acier. Pour la première série d'expériences, seul le pourcentage d'hydrogène a varié, la température et la durée du traitement étant constantes. Pour la seconde série, le pourcentage d'hydrogène était fixé, nous avons fait varier la température et la durée du traitement. Les conditions de traitements de ces deux séries sont données dans le tableau 12. Pour évaluer l'effet d'une couche d'oxyde en surface avant le traitement d'oxydation à 1000°C un traitement duplex, nitruration puis oxydation, a été réalisé sur un échantillon. Nous avons donc ajouté après le traitement de nitruration 1 heure de plasma d'oxygène à la même température.

	Température (°C)	Durée (heures)	% d'hydrogène
Série 1	430	2	0
	430	2	10
	430	2	40
	430	2	70
Série 2	430	2	40
	430	8	40
	300	8	40
	430	8 + 1 heure en oxygène	40
Tableau 12 : Conditions de traitements			

2.3.1. Résultats de la série 1

La figure 36 montre le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) obtenu en configuration $\theta/2\theta$, $\lambda = 0.154$ nm de l'acier non traité et poli avec les conditions énoncées précédemment. Les positions 2θ et les intensités relatives I_R des pics de diffraction tirées du diagramme et celles de l'acier 304L de la fiche ICDD - PDF n° 33-03397 (International Center of Diffraction Data - Powder Diffraction File) sont données dans le tableau 13.

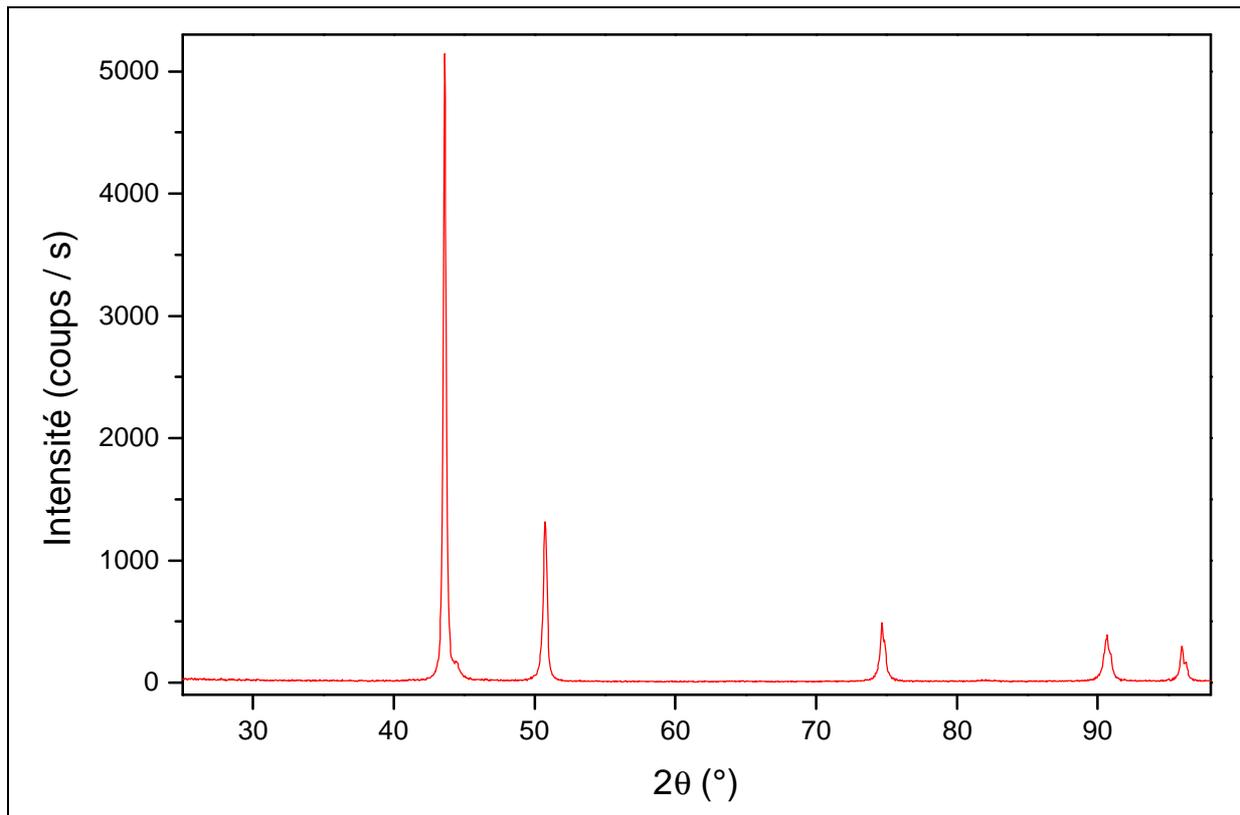
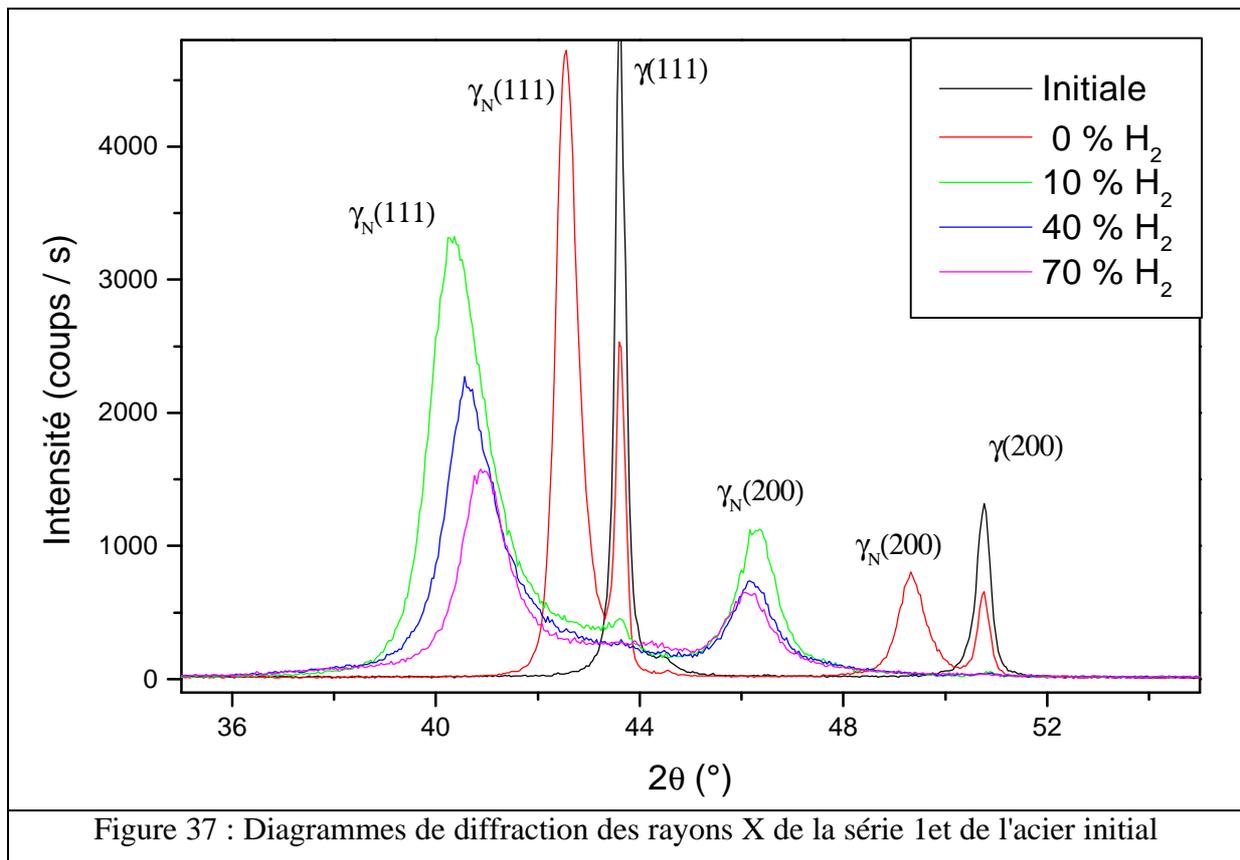


Figure 36 : Diagramme de diffraction des rayons X de l'acier non traité

$\gamma(hkl)$		$\gamma(111)$	$\gamma(200)$	$\gamma(220)$	$\gamma(311)$	$\gamma(222)$
Expérimentale	2θ (°)	43,040	50,120	74,160	90,120	96,680
	I_R (%)	100	25,5	8,1	6,2	3,5
ICDD-PDF n°33-0397	2θ (°)	43,583	50,792	74,699	90,697	95,968
	I_R (%)	100	45	26	30	12

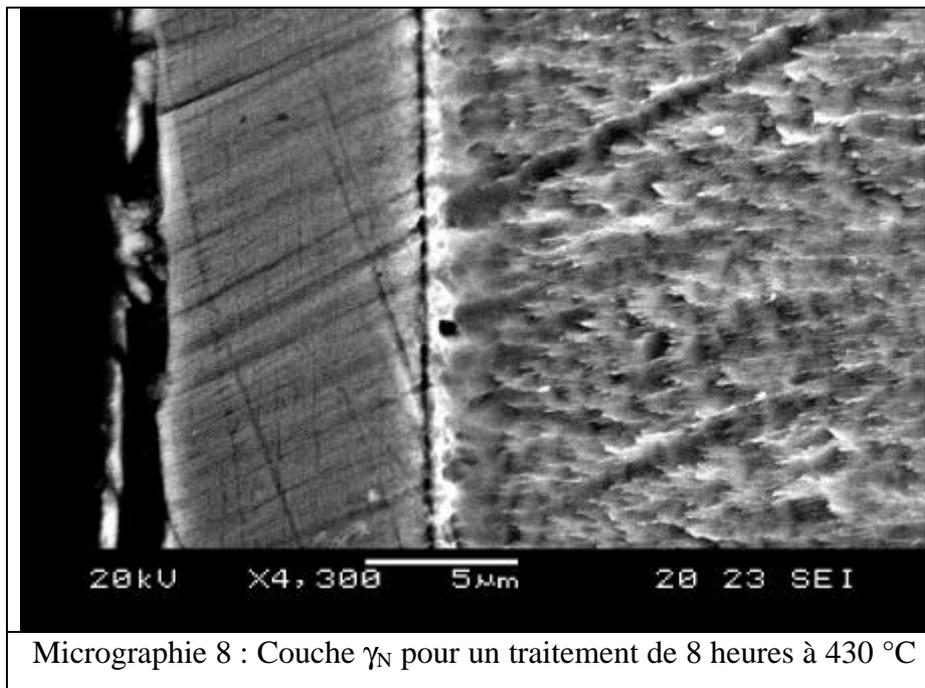
Tableau 13 : Positions 2θ et intensité relative de l'austénite γ de l'acier 304 L non traité

Les pics obtenus expérimentalement sont ceux d'une structure Cubique à Faces Centrées (CFC), avec un paramètre de maille calculé à partir des 4 premiers pics de diffraction qui est égal à $a_\gamma = 0,35918$ nm (paramètre de maille de l'austénite $a_\gamma = 0,35911$ nm). La figure 37 montre les différents diagrammes obtenus sur les aciers traités de la série 1; pour ce domaine angulaire la profondeur sondée par les rayons X est de 1 à 2,3 μm .



Pour le diagramme sans hydrogène dans le mélange gazeux (courbe rouge) on constate l'apparition d'une nouvelle phase décalée vers les petits angles par rapport aux pics l'austénite initiale. Cette phase possède une structure CFC de paramètre de maille supérieur à celui de l'austénite notée γ_N , elle correspond à une solution solide CFC d'azote dans l'acier, les atomes d'azote occupant les sites octaédriques de la maille CFC. Les autres diffractogrammes montrent la disparition progressive des pics de l'austénite γ , on constate donc que plus on introduit d'hydrogène dans le plasma plus l'épaisseur de la couche nitrurée (γ_N) augmente. A partir de 40 % la profondeur sondée par les rayons X ne met plus en évidence le substrat. Cette même évolution des diagrammes de DRX a déjà été observée par [Kum00, Gün99]. Ils ont dans leur cas une épaisseur maximale pour 20 % d'hydrogène et ont corrélé ces résultats à l'émission optique du plasma. Ils suggèrent que la présence d'hydrogène n'augmente pas la

présence d'espèces actives nitrurantes dans la phase plasma mais plutôt à la surface de la pièce. Nous pouvons également observer cette variation d'épaisseur de la couche γ_N par microscope électronique en réalisant une coupe des échantillons. A titre d'exemple, la micrographie 8 présente une couche γ_N pour 8 heures de traitement à 430 °C attaqué avec 2/3 d'acide chlorhydrique et 1/3 d'acide nitrique.



Le décalage angulaire des pics de la phase γ_N révèle la dilatation du paramètre de maille de 9 %, pour une famille de plans diffractants choisie. Par exemple, le paramètre de maille pour le diagramme à 40 % d'hydrogène, calculé avec la largeur de corde à mi-hauteur est égal à 0,33838 nm pour les plans (111) et 0,33930 nm pour les plans (200). Ces résultats suggèrent que la concentration en azote est plus importante dans les grains parallèles à la surface (200) que pour ceux de la famille (111). Ceci se retrouve dans les études [Méh00, Bla99, Özt95], qui explique cette différence par une diffusion plus rapide dans les directions [1,0,0]. C'est à dire que l'on a une distorsion non cubique, de type tétragonal du paramètre de maille due aux contraintes résiduelles et aux différences de module élastique pour les différentes directions. Cet effet se retrouve sur la texture du matériau, en effet plus on a de matière qui diffracte suivant un plan, plus on a de grains orientés parallèlement à la surface et plus la texture est importante. La figure 38, montre des balayages en oméga des plans (111) de l'échantillon traité (430 °C, 8 heures) et de la phase austénite de l'acier initial. L'intensité élevée pour l'échantillon nitruré révèle une texture importante pour ces plans. La figure 39 montre les

mêmes balayages pour les plans (200), la faible intensité permet de dire que l'on a une faible texture pour l'échantillon traité suivant ces plans. On constate que l'on a une réorganisation préférentielle des grains pendant le traitement de nitruration.

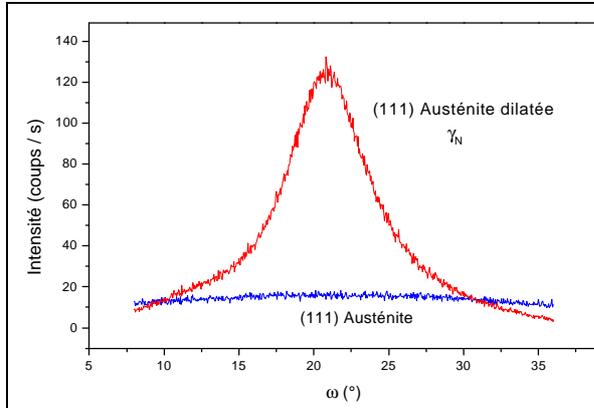


Figure 38 : Balayage en oméga des plans (111) pour l'austénite initiale et traitée.

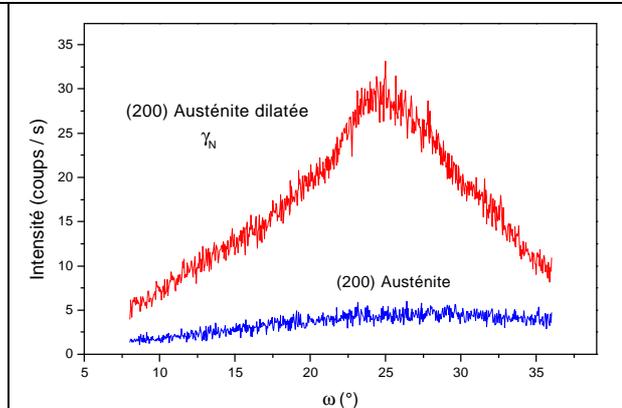


Figure 39 : Balayage en oméga des plans (200) pour l'austénite initiale et traitée.

Les différents diffractogrammes de la série 1 révèlent aussi que les pics de la phase γ_N sont élargis et dissymétriques. Cet aspect montre que le paramètre de maille n'est pas constant et varie non seulement en fonction du pourcentage d'azote mais aussi en fonction de la profondeur de la couche. A partir des diagrammes de DRX, nous pouvons calculer la concentration en azote de la couche γ_N . La concentration en azote atomique C_N se déduit de la relation suivante:

$$a_0 = a_M + \alpha C_N \quad (1)$$

où a_0 et a_M sont respectivement le paramètre libre de contrainte de l'échantillon et de l'acier massif en nanomètre et α la constante de Vegard. Cette relation peut être utilisée pour des aciers austénitiques en négligeant les contraintes de la couche traitée, approximations faites par Blawert [Bla96] et en prenant la valeur $\alpha = 0,0013$ (nm / %) donnée par Saker [Sak91]. Le calcul se fait sur les pics (200) en prenant $a_0 = 0,35945$ nm (donné par le diffractogramme de l'acier non traité). De plus la formule (1) a déjà été employée par Méheust [Meh00] pour le même acier implanté en azote et dans ce cas les pourcentages calculés sont en adéquation avec des analyses de réactions nucléaires (NRA) à quelques pourcents près. Le tableau 14 reprend les résultats de concentration d'azote pour la série 1.

Pourcentage d'hydrogène Série1	a_{200} (nm)	$C_{N(200)}$ (% at)	Hv 100g (GPa)	Epaisseur de la couche γ_N (μm)
Témoin	0,35955	-	2,6	-
0 %	0,36910	7,4	2,9	0,8
10 %	0,39184	25,0	3,2	3,7
40 %	0,39250	25,4	8,7	5
70 %	0,39335	26,0	10,8	7

Tableau 14 : Paramètre de maille, concentration en azote, dureté Vickers et épaisseur de la couche γ_N pour 2 heures de traitement à 430 °C

On constate que sans hydrogène dans le plasma, on incorpore peu d'azote en surface (7,4 % at) alors que pour 10 % d'hydrogène la couche γ_N contient 25 % d'azote atomique. Cette concentration est constante pour les concentrations supérieures d'hydrogène. Il se produit un phénomène de saturation de la maille cfc vers 25 %. D'un autre coté, l'augmentation du pourcentage d'hydrogène dans le plasma fait évoluer l'épaisseur de la couche nitrurée, ce qui se traduit par une variation de la microdureté en surface (Tableau 14). Nous constatons ici que les valeurs de microdureté de surface dépendent de la dureté du substrat et pour une faible part de la dureté de la couche traitée. Ceci est visible pour les valeurs obtenues avec l'échantillon traité sans hydrogène : nous n'avons aucune modification de dureté en surface alors que le diffractogramme et l'observation au MEB qui permet de mesurer l'épaisseur de la couche, révèlent la formation d'une phase γ_N . En effet, pour les charges appliquées la faible épaisseur de la couche n'influence pas la mesure de dureté. Dans le cas du traitement à 70 % d'hydrogène les valeurs de microdureté obtenues sont celles de la couche γ_N . Pour cette mesure, les conditions satisfont la règle du dixième, c'est à dire que le rapport de la profondeur d'indentation sur l'épaisseur de la couche doit être inférieure à 0,1. Nous constatons donc que plus le pourcentage d'hydrogène augmente, plus l'épaisseur de la couche augmente.

2.3.2. Résultats de la série 2

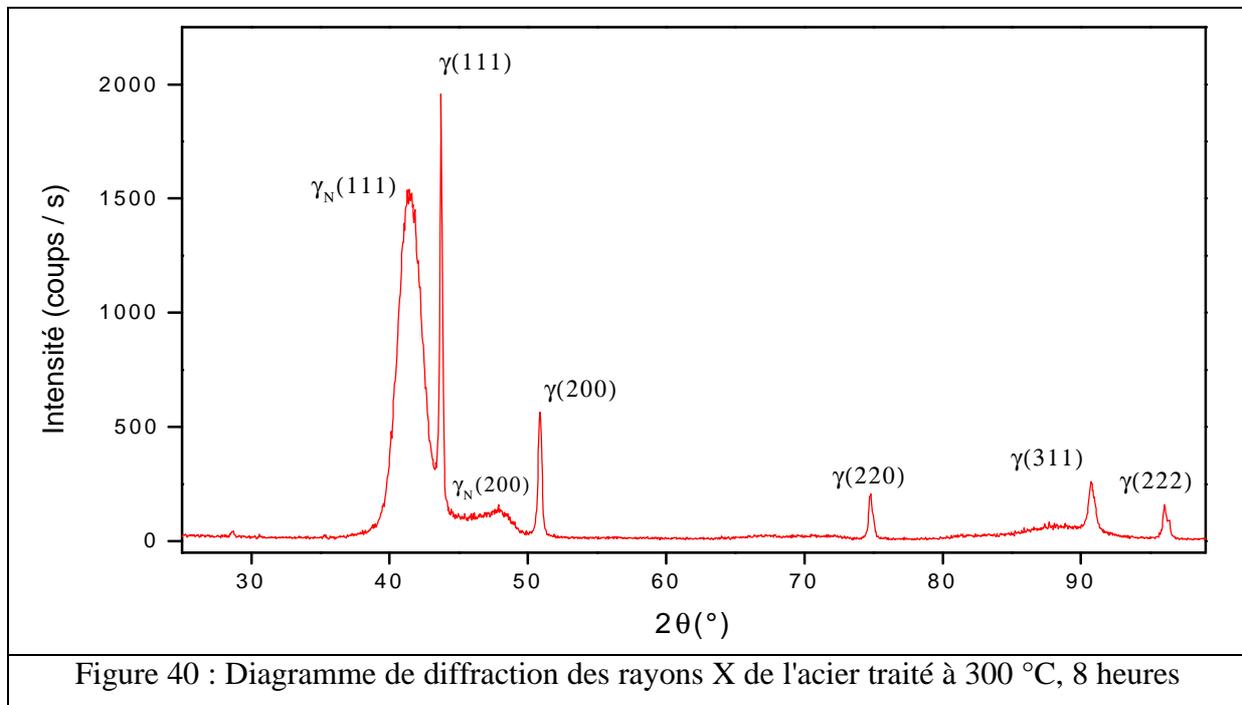
Pour cette série les conditions sont reprises dans le tableau 15. Ces conditions ont été choisies pour pouvoir réaliser un traitement d'oxydation ultérieur. Les résultats des DRX sont présentés sur les figures 40 et 41. Pour la figure 40, c'est à dire pour une nitruration à 300 °C 8 heures, nous constatons la présence de la phase γ_N en surface. Nous pouvons calculer la concentration d'azote incorporée en surface à partir de l'équation (1) paragraphe 2.3.1, on trouve alors 14 % at. Dans ce cas, la température joue un rôle limitant dans la diffusion de l'azote car malgré les 8 heures de traitement la couche mesure seulement 1,5 μm d'épaisseur. Ceci se retrouve dans les résultats de microdureté présentés dans le tableau 15. Nous ne constatons pas d'évolution entre la dureté de surface de l'acier traité à 300 °C et celle du témoin pour la même charge appliquée, malgré la présence d'austénite dilatée.

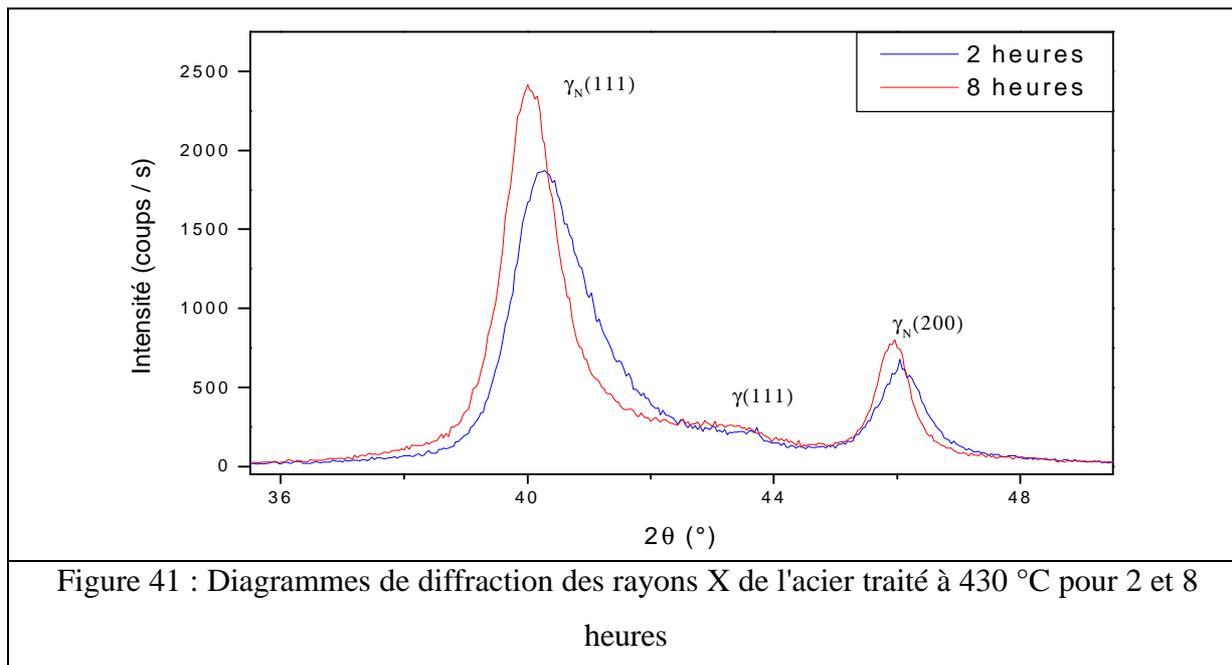
Série2	a_{200} (nm)	$C_{N(200)}$ (% at)	Hv 100g (GPa)	Epaisseur de la couche γ_N (μm)
Témoin	0,35955	-	2,6	-
430 °C - 2 heures	0,39371	26,4	4,4	5,3
430 °C - 8 heures	0,39479	27,2	12,9	8,6
300 °C - 8 heures	0,37782	14,1	2,6	1,5
430 °C - 8 heures + 1 heure d'oxygène	0,39426	26,8	9,9	10

Tableau 15 : Paramètre de maille, concentration en azote, dureté Vickers et épaisseur de γ_N pour 40 % d'hydrogène

La figure 41 représente les diagrammes après nitruration à 430°C pour 2 et 8 heures de traitement. Nous remarquons sur cette figure une réduction de la largeur à mi-hauteur de 67 % de la raie (111) pour 8 heures de traitement comparé à 2 heures. On peut donc dire que la concentration en azote suit un profil plus monotone et que l'on a une couche plus épaisse pour un traitement de 8 heures. Cette remarque est confirmée par les observations au MEB qui permettent de mesurer l'épaisseur des couches γ_N , résultats présentés dans le tableau 15. Les valeurs de microdureté présentées dans le même tableau montrent que pour 8 heures de traitement à 430 °C, nous avons une dureté 5 fois supérieur à celle du substrat. Par contre, le calcul des concentrations en azote à partir des diagrammes de DRX ne révèle pas de

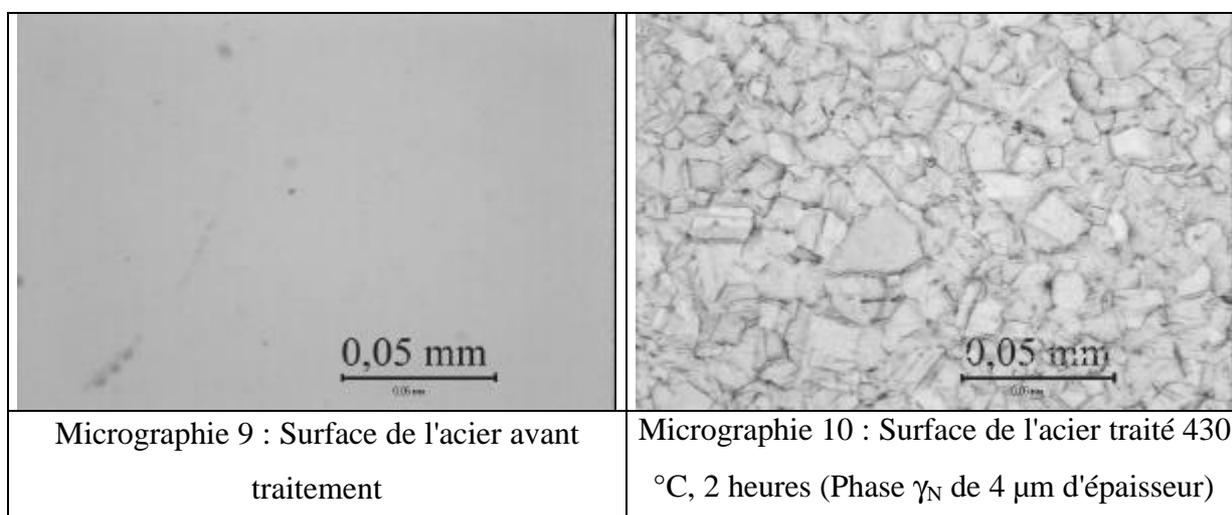
changement entre 2 et 8 heures de traitement. On peut donc dire que l'on a un phénomène de saturation de la maille cfc par les atomes d'azote pour des valeurs de l'ordre de 27 %. Cette saturation du pourcentage d'azote incorporé a déjà été observée dans le même acier par [Méh00]. Pour le traitement à 430 °C, 8 heures, qui a fait l'objet d'une oxydation après la nitruration, le diagramme de DRX montre la présence d'un film d'oxyde en surface composé de magnétite (Fe_3O_4) et d'hématite (Fe_2O_3). Ce film était censé réduire la cinétique d'oxydation à haute température, or dans notre cas il ne contenait pas d'oxyde de chrome et c'est précisément cet oxyde (Cr_2O_3) qui est connu pour passiver la surface de l'acier inoxydable. Ceci est dû à une température de traitement qui était trop basse pour que le chrome diffuse dans l'acier et s'oxyde à sa surface, phénomène qui ne se produit que pour des nitrurations supérieures à 450 °C.





2.3. Etat de surface après le traitement de nitruration

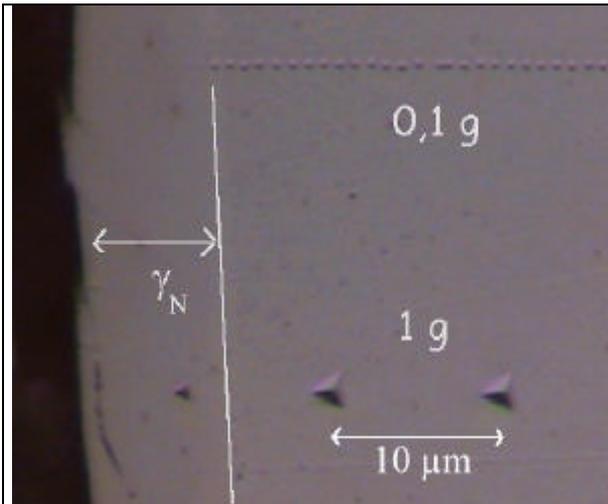
Nous avons regardé l'état de surface avant et après le traitement. Les micrographies 9 et 10 présentent la surface avant et après un traitement de 2 heures à 430 °C. Lorsque l'on forme la phase γ_N en surface du matériau on révèle les différents grains de la matrice (Micrographie 10). La rugosité sur ces échantillons a été mesurée avec un profilomètre Talysurf 10. Avant traitement elle est de 0,01 μm et de 0,045 μm pour le traitement déjà cité, ceci est provoqué par la formation de la phase γ_N , en effet pour un traitement avec une couche de seulement de 0,8 microns d'épaisseur, la rugosité est la même que celle de l'échantillon initial.



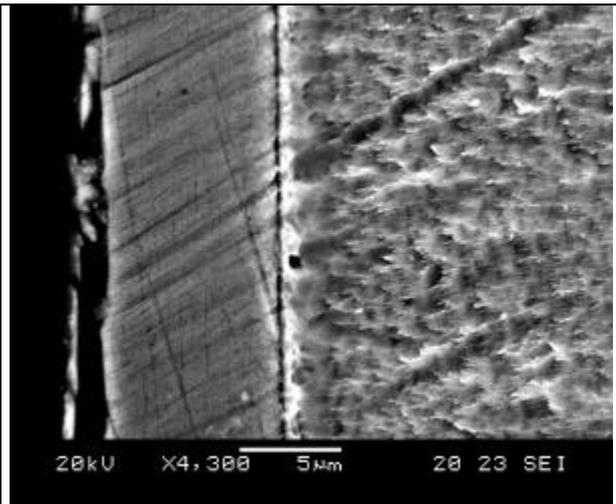
2.4. Nanodureté en coupe transverse de l'acier 304L nitruré

Les filiations de nanodureté ont été réalisées au laboratoire sur un nanoindenteur NHT par E. Le Bourhis en utilisant un indenteur pyramidale de type Berkovitch. Nous allons examiner la nanodureté effectuée en coupe transverse sur un échantillon nitruré 8 heures à 430 °C avec 40 % d'hydrogène dans le mélange N₂-H₂. L'échantillon a été coupé et enrobé à chaud puis poli mécaniquement jusqu'au quart de micron. La micrographie 11 représente les différentes empreintes obtenues, nous avons également repris sur la micrographie 12 la coupe de ce même acier mais attaqué à l'Eau Régale, cette attaque permet de distinguer la couche γ_N . Sur la micrographie 11, pour une charge de 0,1 g, on ne distingue plus les empreintes dans la couche traitée, on les observe, en bas sur la micrographie, seulement pour une charge 10 fois plus élevée. La figure 42 présente la dureté Vickers pour une charge de 0,1 gramme ainsi que le module d'Young en fonction de la profondeur. On constate que la dureté moyenne de la couche est 13,5 GPa ce qui correspond à la valeur trouvée en surface pour une charge de 25 grammes qui était de 12,9 GPa. De plus le gradient chute très brutalement, on retrouve la dureté du substrat 4 microns après la couche et même sur 1 microns la dureté varie de 11 à 5 GPa. Cela montre qu'il n'y a pas de durcissement après la couche γ_N . Tout l'azote introduit se retrouve piégé dans la maille austénitique et en particulier par le chrome, élément nitrogène. On remarque également, que le module d'Young varie peu dans cette couche, il augmente de 15 % par rapport au module du matériau de base; c'est à dire que le matériau est affecté de manière plastique mais pas de manière élastique. Les courbes de force en fonction du déplacement sont données pour le matériau à cœur et pour la couche traitée sur la figure 43. On peut déduire de ces courbes la profondeur de pénétration plastique dans la couche est de 20 nm à 1 mN (0,1g).

On peut conclure qu'il est possible de former avec ce procédé une couche d'austénite dilatée très dure et épaisse en surface de l'acier inoxydable 304 L, de plusieurs microns et qu'on ne constate pas de variation de nanodureté en profil après cette couche.



Micrographie 11 : Empreinte de nanodureté en coupe transverse de l'acier nitruré 8 heures à 430 °C dans un plasma N₂-H₂ (60-40%)



Micrographie 12 : Coupe transverse de l'acier nitruré 8 heures à 430 °C dans un plasma N₂-H₂ (60-40%)

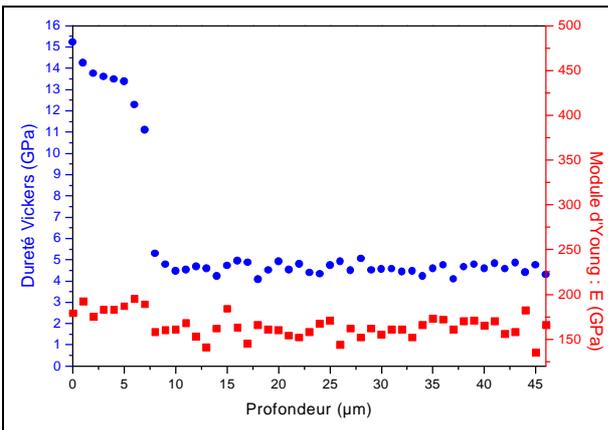


Figure 42 : Dureté Vickers et module d'Young en coupe transverse de l'acier 304L nitruré 8 heures à 430 °C dans un plasma N₂-H₂ (60-40%)

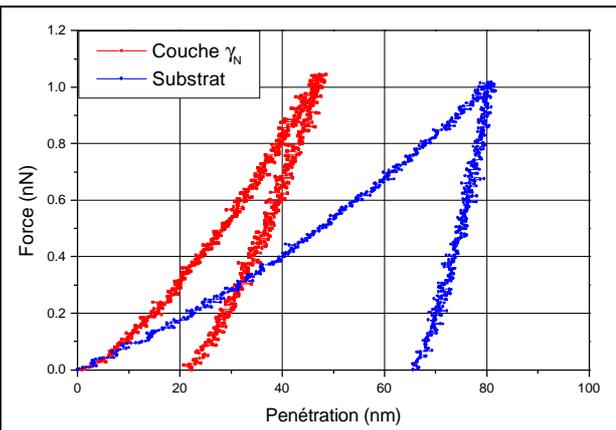
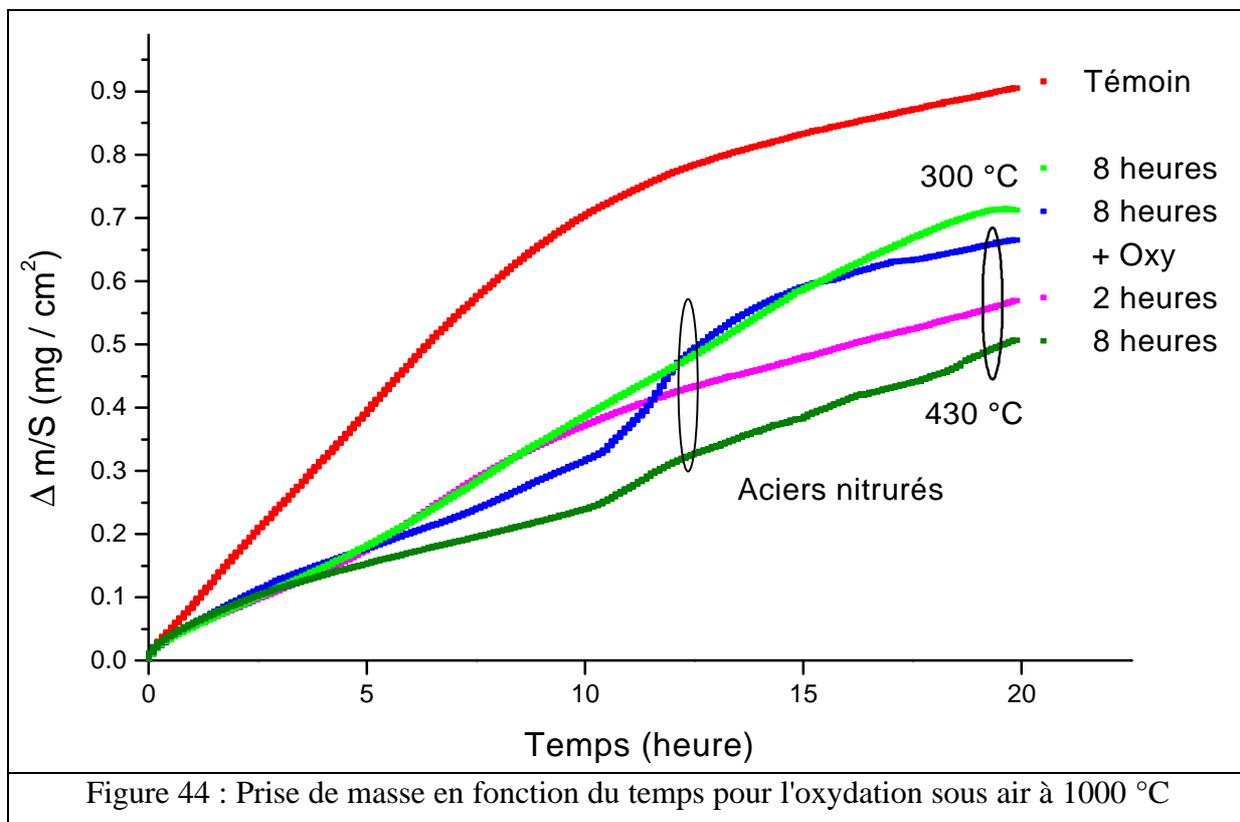


Figure 43 : Courbe force – pénétration obtenue pour l'acier nitruré 8 heures à 430 °C dans un plasma N₂-H₂ (60-40%); en section transverse dans la couche nitrurée et à cœur

3. Résistance à l'oxydation à chaud de l'acier austénitique 304L après nitruration

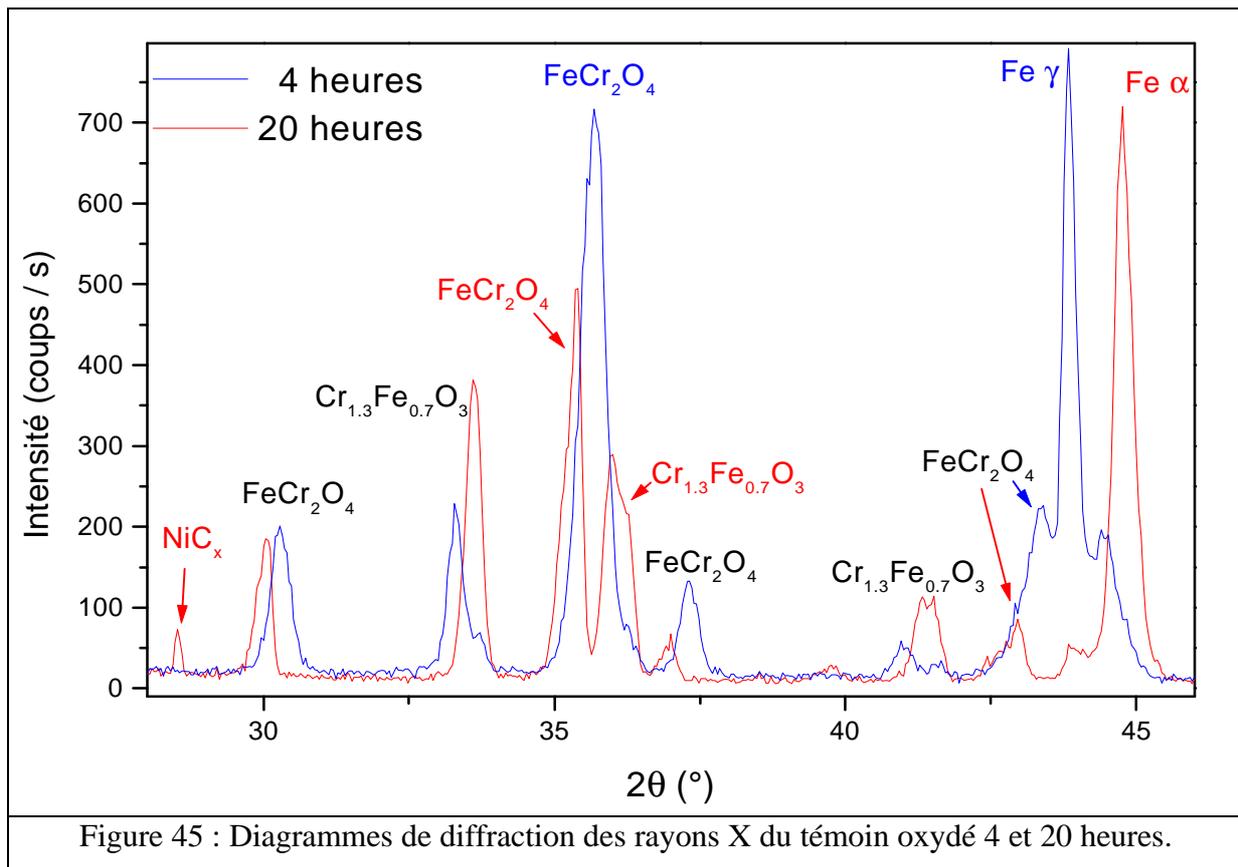
Les différentes oxydations ont été réalisées dans un four à 1000 °C sous air au Laboratoire Vellvave sur L'élaboration et l'Etude des Matériaux (Le Puy en Velay) par H. Buscaïl. Il se produit une réaction d'oxydation qui évolue au cours du temps, la cinétique d'oxydation est alors suivie en mesurant la prise de masse de l'échantillon par analyse thermogravimétrique (ATG). Le gain de masse est ramené à l'unité de surface afin de comparer les différents résultats. La réaction se déroule de la manière suivante : l'échantillon est d'abord chauffé sous un flux d'argon pour éviter une oxydation lors de la montée en température. De 950 à 1000 °C, il est chauffé sous air, puis à 1000°C on tare la thermobalance et on mesure le gain de masse pendant les 20 heures de l'expérience. Cette variation de masse est représentée sur la figure 44. Pour identifier les différents oxydes qui se forment en surface au cours du temps, certains tests ont été arrêtés après 10 heures d'oxydation pour un échantillon nitruré à 430 °C 8 heures et après 4 heures pour le témoin.



Pour les échantillons préalablement nitrurés nous constatons une réduction de la cinétique d'oxydation pouvant aller jusqu'à un facteur 2, (pour un traitement de 8 heures à 430°C). La tendance générale est de dire que plus la température de nitruration est élevée et plus la durée du traitement est longue, meilleur est le comportement en oxydation à 1000°C sous air. Les courbes cinétiques des échantillons nitrurés sont en général d'allure linéaire. Ceci indique que le processus de diffusion dans la couche d'oxyde d'épaisseur croissante n'est pas l'étape limitante (au moins jusqu'à 20 heures). Ceci n'est pas le cas du témoin car la cinétique suit une loi parabolique, c'est à dire que la couche d'oxyde qui se forme limite la vitesse de la réaction.

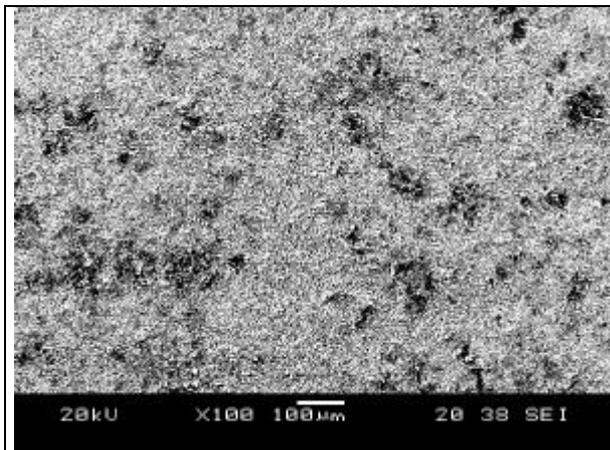
3.1. Comportement des témoins non nitrurés

Dans les premières heures d'oxydation, la courbe présente une allure linéaire représentative de la vitesse d'oxydation du métal de base. En effet tant que les premières couches d'oxyde n'ont pas atteint une épaisseur et une compacité critiques, elles ne limitent pas la vitesse d'oxydation. Cette cinétique linéaire jusqu'à 10 heures révèle la formation d'une couche de type spinelle qui ne joue pas le rôle de barrière de diffusion. Ces oxydes (FeCr_2O_4) se retrouvent sur la figure 41 qui montre le diagramme de DRX du témoin oxydé après 4 et 20 heures. Après 4 heures, on remarque une forte proportion d'oxyde (FeCr_2O_4) par rapport à un oxyde mixte $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ en comparant les intensités relatives des différentes phases. Ensuite on rencontre une seconde étape où les oxydes formés, principalement les oxydes riches en chrome, font prendre à la cinétique une allure parabolique. En effet après 20 heures d'oxydation, nous constatons sur la figure 45 que la phase $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ est plus importante dans la couche diffractante que la phase FeCr_2O_4 . Une autre remarque concernant ces deux diagrammes est l'apparition de la phase du fer α pour la plus longue durée, en effet on doit avoir un apport en chrome (α -gène) près de l'interface interne qui modifie localement la structure de l'acier.

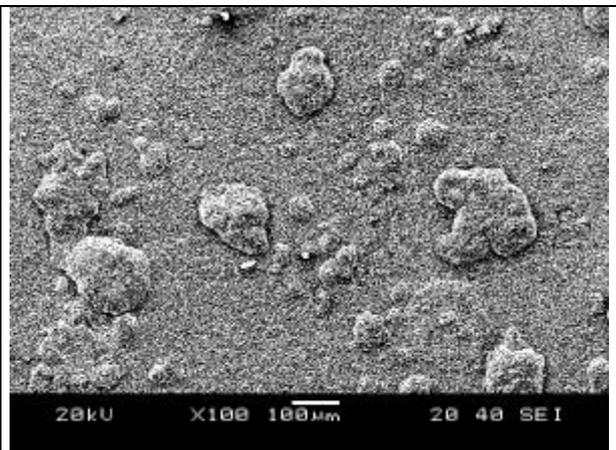


Les résultats obtenus au MEB sur le témoin montrent une surface homogène après 4 heures d'oxydation (Micrographie 13), comparée à celle obtenue après 20 heures d'oxydation (Micrographie 14), où nous constatons la formation d'amas en surface. A plus fort grossissement (Micrographie 15), on remarque que ces amas émergent de la surface et que leur structure cristalline est différente de celle des précipités de surface. En ce qui concerne la cartographie X, elle permet de mettre en évidence la répartition spatiale des différents éléments. La figure 46 présente l'image en électrons secondaires ainsi que les raies O K α , Si K α , Cr K α , Mn K α , Fe K α et Ni K α . La barre d'échelle représentée indique le nombre de coups comptabilisés pour un élément donné au cours des différents balayages de la zone étudiée. Les zones riches en un élément sont représentées par les couleurs jaunes et rouges, alors que les zones pauvres en cet élément sont données par les couleurs bleues et noires. Nous observons que ces amas sont des zones riches en fer et appauvries en chrome et manganèse. Si on compare les pourcentages atomiques de surface (Tableau 16) obtenus en analyse chimique, on constate une augmentation du chrome et une diminution du fer pour 20 heures d'oxydation et apparition d'une concentration importante de manganèse (6,5%). On constate aussi un phénomène contradictoire, c'est à dire un appauvrissement en moyenne de la

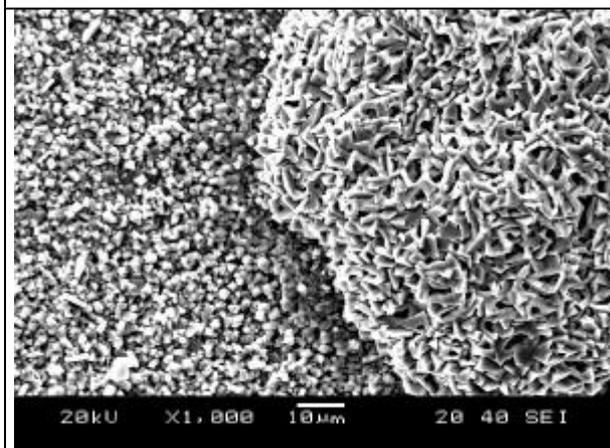
concentration en fer de la surface, alors que d'un autre côté on voit apparaître des amas riches en fer pour les longues durées d'oxydation.



Micrographie 13 : Surface du témoin après 4 heures d'oxydation



Micrographie 14 : Surface du témoin après 20 heures d'oxydation



Micrographie 15 : Surface du témoin après 20 heures d'oxydation

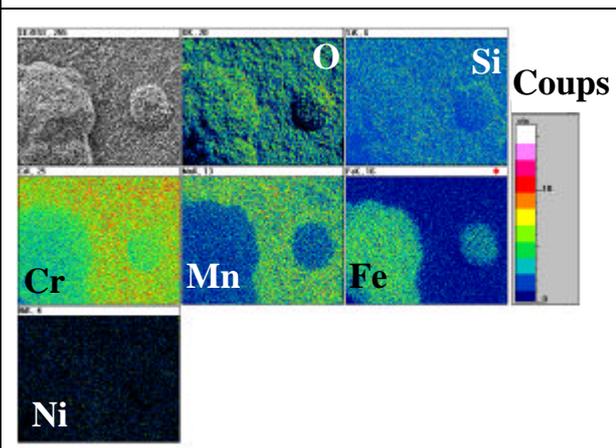
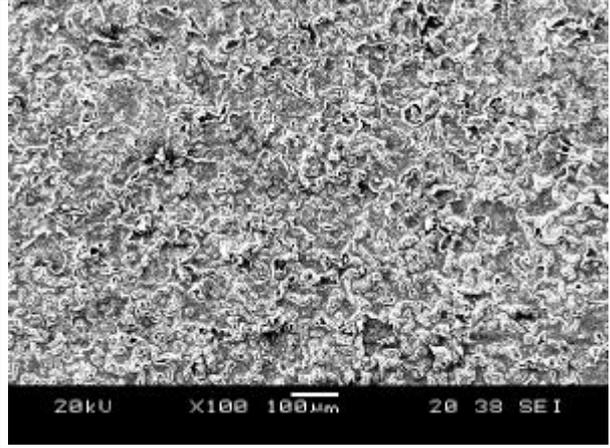
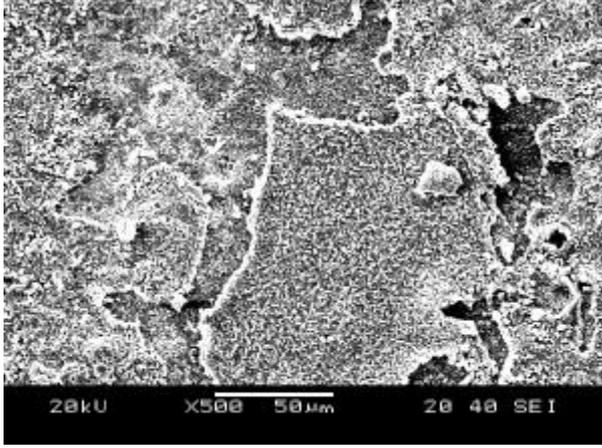
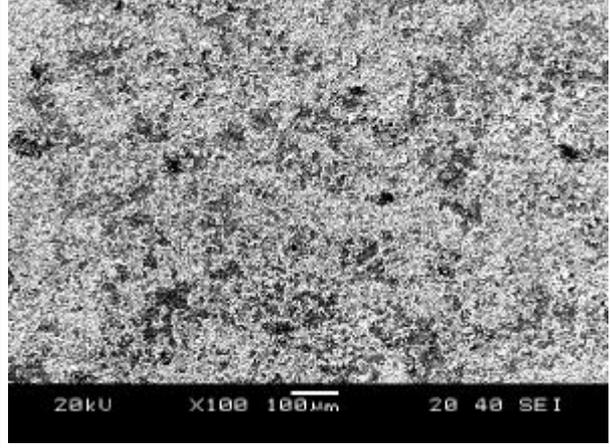
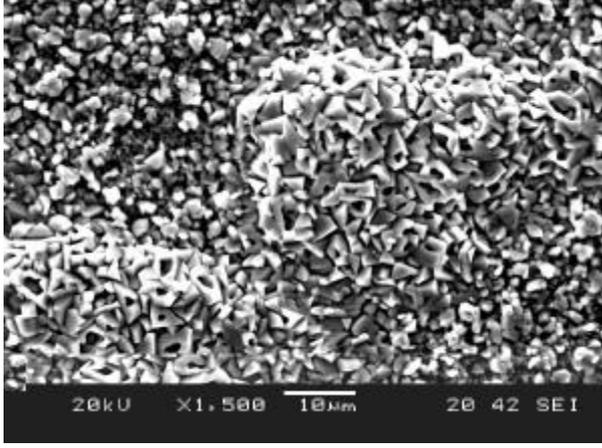


Figure 46 : Cartographies de la surface du témoin après 20 heures d'oxydation

	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
Oxydation 4 heures	58	2	9	0,5	23	6
Oxydation 20 heures	61	0,5	27	7	5	0,2

Tableau 16 : Pourcentages atomiques des éléments en surface du témoin après 4 et 20 heures d'oxydation

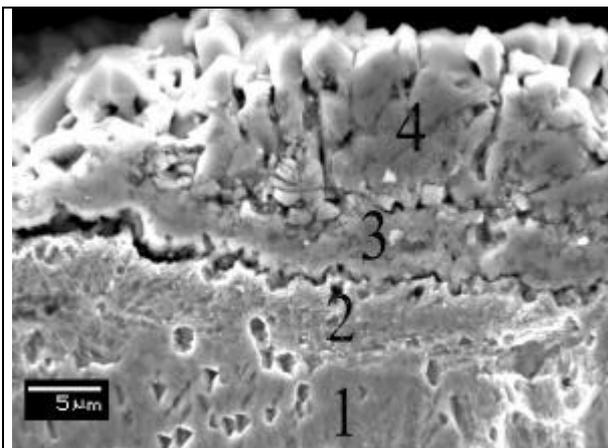
Les observations de surface pour les deux durées d'oxydation semblent identiques (Micrographie 16 et 17). On note la présence de fissures dans la couche avec des décollements qui révèlent, en cartographie X, des zones plus riches en fer. De la même manière, les différents pourcentages (Tableau 17) révèlent aussi un enrichissement en chrome et un appauvrissement en fer de la surface pour les oxydations les plus longues. Pour un traitement à 430 °C pendant 2 heures, l'état de surface (Micrographie 18), le diagramme de DRX et les concentrations obtenus après oxydation, sont semblables aux résultats obtenus pour un traitement de 8 heures. Par contre, a plus fort grossissement on commence à voir apparaître les structures déjà rencontrées pour le témoin oxydé 20 heures (Micrographie 19), ceci montre que l'on tend vers le même état après oxydation.

	
<p>Micrographie 16 : Surface de l'acier nituré 8 heures à 430 °C, après 10 heures d'oxydation</p>	<p>Micrographie 17 : Surface de l'acier nituré 8 heures à 430 °C, après 20 heures d'oxydation</p>
	
<p>Micrographie 18 : Surface de l'acier nituré 2 heures à 430 °C, après 20 heures d'oxydation</p>	<p>Micrographie 19 : Surface de l'acier nituré 2 heures à 430 °C, après 20 heures d'oxydation</p>

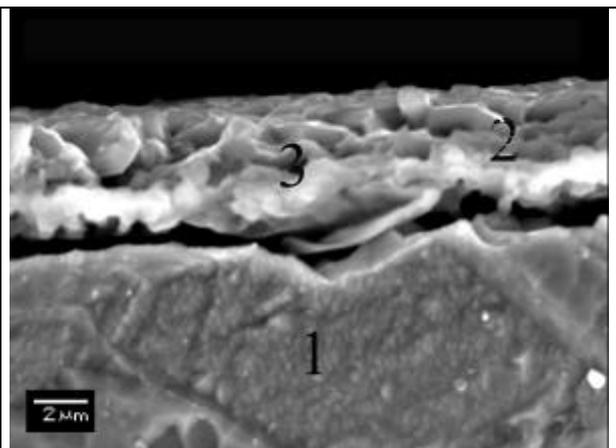
	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
Oxydation 10 heures	58	0,3	14	4	23	0,3
Oxydation 20 heures	61	2,2	18	6	15	0,4

Tableau 17 : Pourcentage atomiques de surface de l'échantillon nitruré 8 heures à 430 °C après 10 et 20 heures d'oxydation

En coupe transverse, sur un témoin oxydé 20 heures, la micrographie 20 avec les différents pointés montre une zone en proche surface (Points 3 et 4) avec des concentrations en chrome et en fer similaires, puis une zone très riche en chrome (Point 2) et enfin le substrat (Point 1). Les concentrations des différents points sont reprises dans le tableau 18. Dans le cas du traitement à 430 °C et 8 heures (Micrographie 21), toujours pour 20 heures d'oxydation on observe une seule zone très riche en chrome (30 % at).



Micrographie 20 : Coupe transverse du témoin oxydé 20 heures



Micrographie 21 : Coupe transverse de l'échantillon nitruré 8 heures à 430 °C et oxydé 20 heures

	O	Si	Cr	Fe	Ni
Micrographie12					
Point 1	-	1	19	70	9
Point 2	64	-	27	10	-
Point 3	65	-	13	23	-
Point 4	56	-	15	29	-
Micrographie 13					
Point 1	-	0,8	20	69	10
Point 2	54	1	34	10	1,2
Point 3	58	2	33	6	0,4
Tableau 18 : Concentrations atomiques des différents points des micrographies 20 et 21					

Pour les autres conditions de nitruration, nous avons une réduction de la cinétique d'oxydation comparée à celle du témoin. Mais les diagrammes de DRX et les différentes micrographies : 18 et 19 révèlent la même structure finale que pour le témoin oxydé 20 heures. Dans tous les cas nous constatons un enrichissement en chrome de la surface après 20 heures d'oxydation. Le principal effet de la nitruration semble être une limitation de la diffusion du fer vers la surface. Les travaux de Méheust [Méh00] sur l'implantation d'azote dans ce même acier ont montré la présence de liaisons chimiques préférentielles entre les atomes d'azote et de chrome. Ces liaisons et celles avec les atomes de fer peuvent renforcer la structure austénitique de l'acier et éviter l'apport en surface des éléments métalliques. De plus, nous avons vu que pour deux heures de traitement de nitruration, que se soit en DRX ou au MEB, la surface était d'un point de vue structural identique à celle du témoin oxydé. Il serait aussi intéressant d'effectuer une oxydation plus longue (100 heures) sur un échantillon nitruré afin de déterminer si sa cinétique d'oxydation rejoint celle du témoin.

3.3. Conclusion

La nitruration plasma d'un acier austénitique 304L dans le réacteur URANOS permet de former exclusivement une couche γ_N d'une épaisseur de 9 microns à 430°C. La structure de cette couche est dans ce cas CFC et contient environ 27 % atomique d'azote, ce qui conduit à des valeurs de dureté en surface, mais aussi sur toute l'épaisseur de la couche très élevées (13 GPa), soit 5 fois celle du substrat. De plus la diffusion de l'azote se limite à l'épaisseur de la

couche, en effet en profil il n'y a pas de modification de nanodureté après cette limite. Cette couche non seulement ne détériore pas le caractère inoxydable de l'acier, mais de plus permet de réduire d'un facteur 2 la cinétique d'oxydation à 1000°C dans l'air. En effet, l'azote présent dans la maille austénitique, semble limiter les processus de diffusion et ralentir l'apport d'éléments métalliques en surface et en particulier le fer; cette couche joue le rôle d'une barrière de diffusion. La vitesse d'oxydation reste ainsi constante tant que la couche γ_N n'est pas entièrement consommée. Les aciers nitrurés recouverts des couches d'austénite dilatée présentent donc une résistance à l'oxydation beaucoup plus élevées que les aciers non traités.

IV. Conclusion de la nitruration des aciers faiblement alliés et inoxydables au potentiel flottant

D'un point de vue général nous venons de montrer la faisabilité des traitements de nitruration au potentiel flottant à basse température dans le réacteur URANOS. Quel que soit la nuance d'aciers, faiblement allié ou inoxydable, une couche dure apparaît en surface et dans le cas des aciers faiblement alliés une couche de diffusion s'étend sur plusieurs centaines de microns. On constate que les éléments d'addition présents dans l'acier interviennent sur les profils de diffusion de l'azote. En effet, pour les aciers faiblement alliés (35MV7 ou 32CDV13), le faible pourcentage d'éléments d'aditions (< 3 %m) ne limite pas la diffusion de l'azote. Au contraire, les éléments d'addition permettent d'obtenir des duretés élevées sur des grandes distances en profondeur. Pour les aciers inoxydables (304L) le phénomène de diffusion est totalement différent. En effet, on obtient aussi une couche très dure en surface de γ_N (5 fois la dureté du substrat) mais la diffusion en volume semble se limiter à cette couche. On ne constate pas de variation de nanodureté en profil quelque microns après cette couche comparé à la valeur du substrat. Pour cet acier le traitement basse température évite la précipitation du chrome sous forme de nitrure, ceci n'altère pas le caractère inoxydable de l'acier et même cette couche permet de réduire la cinétique d'oxydation à haute température d'un facteur 2. Les résultats de nitruration obtenus dans ce réacteur sur des aciers mais aussi des alliages de titane, de la zircone, du silicium peuvent s'expliquer par la forte réactivité du plasma radio fréquence à basse pression. Mais aussi, l'échantillon se trouvant au potentiel flottant pendant le traitement, aucune pulvérisation de la surface ne vient perturber l'adsorption et la diffusion d'espèces azotés. Le rôle de l'hydrogène dans le plasma comme nous l'avons vu est aussi important mais reste double, c'est à dire de réduire la couche d'oxyde en surface et d'accélérer la cinétique d'enrichissement de l'azote dans le matériau. En effet, que ce soit pour les aciers faiblement alliés ou inoxydables plus le pourcentage d'hydrogène est élevé plus la profondeur de nitruration est importante. La présence d'hydrogène bien que nécessaire pour l'acier 35MV7 n'est pas obligatoire pour l'acier inoxydable, ceci semble confirmer l'idée que l'hydrogène joue surtout sur la cinétique d'enrichissement en azote. Il faut aussi noter que l'hydrogène présent dans le plasma ne pose pas de problème de fragilisation, en effet la limite d'endurance en fatigue pour un acier faiblement allié est améliorée après un traitement de nitruration.

Références bibliographiques

- [Bal97] : M. J. Baldwin, G. A. Collins, M. P. Fewell, S. C. Haydon, S. Kumar, K. T. Short et J. Tendys; J. Appl. Phys. 36, 4941 (1997)
- [Bar92] : L. Barrallier, Genèse des contraintes résiduelles de nitruration, Thèse de Doctorat ENSAM (1992)
- [Bel99] : N. Bellakhal, K. Draou et J.L. Brisset, J. Chem. Research (S), 38 (1999)
- [Bel99] : T. Belmonte, S. Bockel, H. Michel et D. Ablitzer, Surf. Coat. Technol. 112, 5 (1999)
- [Bla96] : C. Blawert, A. Weisheit, B.L. Mordike et F.M. Knoop, Surf. Coat. Technol. 85, 15 (1996)
- [Bla99] : C. Blawert, B.L. Mordike, Y. Jirásková et O. Scjneeweiss, Surf. Eng. 15 (6), 469 (1999)
- [Boc98] : S. Bockel, E. Hess, T. Belmonte, D Ablitzer et H. Michel, La Revue de Métallurgie. Mai, 651 (1998)
- [Che99] : L. Cheng, A Böttger, T. H. Keisser, E. J. Mittemeijer, Script. Metall. Mater 22, 509 (1990)
- [Cru98] : P. De la Cruz, M. Odén, T. Ericson, Mat. Scienc. Eng; A242, 181 (1998)
- [Cze98] : T. Czerwiec, H. Michel et E. Bergmann, Surf. Coat. Technol. 108-109, 182 (1998)
- [Du94] : H. Du et J. Ågren. The Minerals, Metal & Materials Society (1994)
- [Du96] : H. Du et J Ågren, Metal. Trans. A 27A, 1073 (1996)
- [Few00] : M. P. Fewell, J. M. Priest, M. J. Baldwin, G. A. Collins et K. T. Short, Surf. Coat. Technol. 131, 284 (2000)
- [Gou00].: M. Gouné, T. Belmonte, J. M. Fiorani, S. Chomer et H. Michel, Thin Solid Films. 677-378, 543 (2000)
- [Gün99] : R. Günzel, M. Betzl, I. Alphonsa, B Ganguly, P.I John et S. Mukherjee, Surf. Coat. Technol. 112, 307 (1999)
- [Hae95] : J. D'Haen, C. Quaeys, G. Knuyt, M. D'Olieslager et L. M. Stals, Surf. Coat. Technol. 74-75, 405 (1995)
- [Kar92] : M. B. Karamis, Thin Solid Films. 217, 38 (1992)
- [Kum00] : S. Kumar, M.J. Bladwin, M.P Fewell, S.C Haydon, K.T Short, G.A Collins, J. Tendys, Surf. Coat. Technol. 123, 29 (2000)
- [Li00] : C.X. Li, Y. Sun, T. Bell, Mat. Scienc. Eng. A292, 18 (2000)
- [Mah95] : F. Mahboudi, M. Samandi, D. Dunne, A. Bloyce et T. Bell, Surf. Coat. Technol. 71, 135 (1995)

- [Mah96] : F. Mahboudi, M. Samandi, D. Dunne, Surf. Coat. Technol. 85, 44 (1996)
- [Mal94] : H. Malvos, H. Michel et A. Ricard, J. Phys. D. 27; 1328 (1994)
- [Män98].: S. Mändl, R. Günzel, E. Richter et W. Möller, Surf. Coat. Technol. 100-101, 372 (1998)
- [Meh00] : P. Méheust Thèse de L'Université d'Orléans (2000)
- [Mus00] : J. Musil, J. Vlcek et M. Ruzicka, Vacuum. 59,940 (2000)
- [Özt95] : O. Öztürk et D.L. Williamson, J. Appl. Phys. 77 (8), 3839 (1995)
- [Phi91] : J. Philibert, Diffusion and mass Transport in solids, les Editions de physique (1991)
- [Rud98] : J. Rudnicki, P. Beer, A. Sokolowska et R. Marshal, Surf. Coat. Technol. 107, 20 (1998)
- [Sak91] : A. Saker, C. Leroy, H. Michel et C. Frantz, Mater. Sci. Eng. A 87, 5326 (1991)
- [Sam94] : M Samandi, B.A Shedden, T. Bell, G.A. Collins, R. Hutchings et J. Tendys, J. Vac. Sci. Technol. B 12(2), 935 (1994)
- [Sat88] : K. Sato, K. Tikashi, Y. Inoue, J. Mat. Scien. 23, 4445 (1988)
- [Som93] : M. A. J. Somers et E. J. Mttemejair, Metal. Trans. A 26A, 57 (1995)
- [Sun97] : Y. Sun et T. Bell, Mater. Sci. Eng. A. 224, 33 (1997)
- [Tia00] : X. Tian et P.K. Chu, Scripta Mater. 43, 417 (2000)
- [Tor94] : L. Torchane, Mise au point d'un modèle cinétique de croissance de couches nitrurée et de carbonitrides de fer lors d'un traitement de nitruration en phase gazeuse au moyen des mélanges $\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-H}_2$, $\text{NH}_3\text{-Ar}$ et $\text{NH}_3\text{-Ar-C}_3\text{H}_8$, Thèse de Doctorat INPL (1994)
- [Tor96] : L. Torchane, P. Bilger, J. Ducluy et M. Gantois, Metal. Trans. A 27A, 1823 (1996)
- [Zha98] : R. J. Zhan, C. Wang, X. Wen et X. Zhu, Surf. Coat. Technol. 105, 72 (1998)

Deuxième Partie :

Développement du réacteur
TAPIIR et implantation par
immersion plasma de métaux
et d'un semi-conducteur le
silicium

Deuxième Partie : Développement du réacteur TAPIIR et implantation par immersion plasma métaux et d'un semi-conducteur le silicium

A. Etat de l'art Objectif de l'étude

I. Objectifs

L'implantation ionique en immersion plasma (**PBII** : **Plasma Based Ion Implantation**) telle qu'elle est pratiquée dans le réacteur TAPIIR (Thermally Assisted Plasma Immersion Implantation Reactor) permet d'effectuer des traitements dans une gamme de température très étendue. Suivant les matériaux envisagés, on est donc en mesure d'induire, à partir de la zone implantée en surface, le transport des espèces sur des distances très supérieures au parcours moyen R_p (Projected Range). Les longueurs de diffusion sont très variables suivant l'espèce et le matériau considéré. Nous avons choisi deux familles de matériaux pour lesquels l'azote montre des propriétés de diffusion très différentes. Les alliages base fer (aciers faiblement alliés, aciers inoxydables) pour lesquels, comme le montre la première partie, des longueurs de diffusion de plusieurs centaines de microns sont réalisables à une température inférieure à 500 °C et des alliages réfractaires base titane (TiAl6V4) et une céramique, le silicium, pour lesquels des longueurs de diffusion appréciables ne peuvent être obtenus que pour des températures supérieures à 700 et 900 °C respectivement. D'autre part la nitruration de certains matériaux conduit à la croissance de composés de surface qui peuvent être des nitrures très denses faisant obstacle à la diffusion. C'est le cas par exemple du nitrure de silicium et du nitrure d'aluminium. Dans ce cas, l'intérêt de la PBII peut être de surmonter l'obstacle de la barrière du nitrure en réalisant l'injection de fortes densités de défauts dans le film. L'objectif de ce chapitre est donc de vérifier les effets potentiels de la PBII sur ces différentes gammes de matériaux et quand c'est possible de les comparer avec la nitruration au potentiel flottant qui a fait l'objet de la première partie.

II. Etat de l'art

Développée par Conrad en 1987 [Con87], l'implantation ionique par immersion plasma consiste à polariser un échantillon immergé dans un plasma, par une brève impulsion négative à très haute tension. Les ions collectés à travers la gaine autour de l'échantillon sont implantés dans le matériau sur une profondeur de l'ordre de 10 à 120 nm pour des tensions comprises entre quelques kV à 100 kV. Cette technique, dont la mise en œuvre est bien moins onéreuse que l'implantation ionique classique par faisceau d'ions, a l'avantage de pouvoir traiter des grandes surfaces, des objets tridimensionnels, et aussi d'avoir accès à de faibles énergies pour les ions (quelques keV). Les études de la gaine qui s'instaure autour de l'objet polarisé, ainsi que la condition pour laquelle la gaine est non-collisionnelle, montrent que le procédé PBII nécessite un plasma dense (densité $n_e = 1 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$), de grand volume à très basse pression (0.1-1 Pa). Cette technique présente certains avantages par rapport à l'implantation classique:

- non directionnalité de l'implantation
- faibles coûts d'investissements et de fonctionnement
- doses élevés ($10^{16} \text{ cm}^{-2}/\text{s}$)
- grande surface d'implantation
- possibilité d'implanter à faible énergie (1-10 kV)

Toutefois cette technique présente quelques limitations:

- le chauffage des substrats pour les rapports cycliques d'implantation élevés, ceci peut nécessiter leurs refroidissement
- l'existence de courants élevés à débiter
- un rendement en énergie faible due aux électrons secondaires
- impossibilité de trier en masse les ions implantés
- émission de rayon X depuis les parois du réacteur qui collectent les électrons secondaires émis par le bombardement ionique du substrat

La PBII constitue donc une technique très attractive pour la production de couches implantées au niveau industriel, par exemple dans la métallurgie ou dans la microélectronique.

1. Aspects théoriques de l'implantation et dynamique de gaine

Lorsqu'un potentiel négatif est appliqué à un substrat, les électrons présents dans le plasma et près de la surface sont repoussés, il se forme une gaine d'électrons. Si les impulsions sont maintenues suffisamment longtemps, les ions sont accélérés sur la cible avec une tension V_0 appliquée par le générateur au substrat. Pour un temps plus long, la gaine suit la loi de Child-Langmuir et évolue vers un régime permanent de gaine statique.

Le modèle analytique de Lieberman [Har73] repose sur l'approximation quasi-statique de la gaine de Child-Langmuir (Figure 1) et permet d'étudier la dynamique de gaine ainsi que les courants collectés à la surface lorsqu'une impulsion négative est appliquée sur un substrat dans un plasma. Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- a. Régime de gaine non collisionnelle qui correspond à des pressions faibles;
- b. L'échelle des temps considérée lors de l'implantation est supérieur à ω_{pi} ;
- c. La tension eV_0 appliquée sur le substrat est très supérieure à l'énergie thermique des électrons kT_e . L'épaisseur de la gaine est donc grande devant la longueur de Debye électronique ($\lambda_D \ll s_0$);
- d. L'épaisseur de la gaine est donnée par l'approximation quasi-statique de Child-Langmuir. Le flux d'ions qui traverse la gaine est fourni par les ions découverts par le mouvement de la lisière de la gaine et par les ions accélérés dans la pré-gaine (courant ionique de Böhn) à la vitesse acoustique ionique $V_B = (kT_e/M)^{1/2}$;
- f. Le champ électrique est invariant et indépendant du temps lors du passage des ions au travers de la gaine.

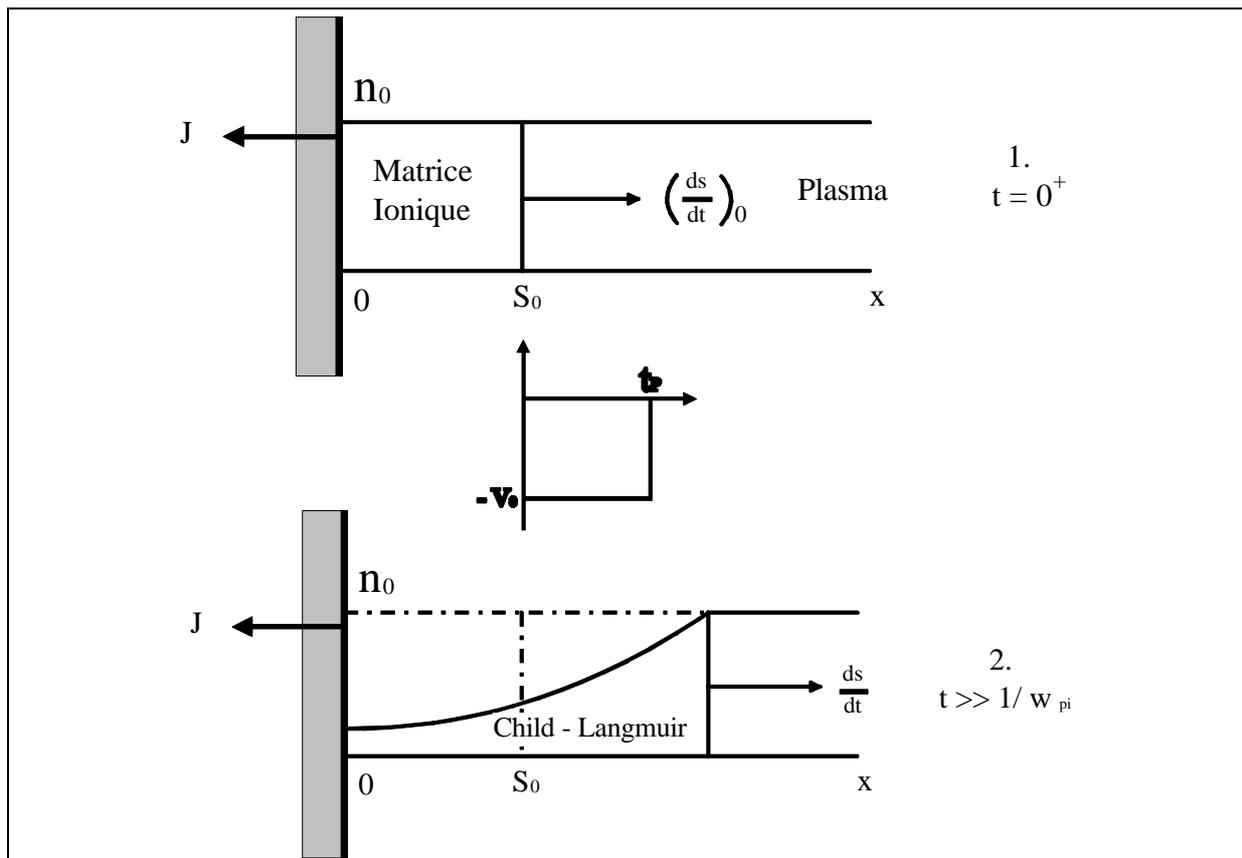


Figure 1 : Evolution de la gaine pour un substrat plan : à $t = 0^+$ - (1) correspondant au régime de la matrice ionique et à $t \gg \omega_{pi}$ - (2) correspondant au régime de gaine quasi-statique de Child-Langmuir

Nous allons maintenant regarder comment évolue la gaine au court du temps, ceci nous permettra d'estimer la longueur maximale de la gaine et ainsi connaître les dimensions d'un réacteur afin d'éviter tous claquages. La gaine se forme pendant une échelle de temps de l'ordre de l'inverse de la fréquence plasma électronique $\frac{1}{\omega_{pe}}$, qui est donné par :

$$\frac{1}{\omega_{pe}} = \left(\frac{\epsilon_0 m_e}{n_e e^2} \right)^{1/2}$$

on trouve pour une densité électronique $n_e = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, un $\omega_{pe}^{-1} = 1,8 \times 10^{-10} \text{ s}$. Pendant cette durée les électrons sont repoussés tandis que les ions ne bougent pas. Il se forme autour du substrat une gaine ionique exempte d'électrons. Le calcul s'obtient à partir de l'équation de Maxwell :

$$\epsilon_0 \nabla E = \rho$$

et en considérant l'approximation de Boltzman : $n_e = n_0 \exp\left(-\frac{e\phi}{kTe}\right)$ valable dans la gaine on

a alors :

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\rho}{\epsilon_0} = \frac{e \times n_s}{\epsilon_0}$$

et on trouve une épaisseur de gaine initiale (s), pour $t < \frac{1}{\omega_{pi}}$ qui est :

$$s = \left(\frac{2\epsilon_0 V_0}{en_0} \right)^{1/2}$$

ou ϵ_0 est la permittivité du vide, V_0 le potentiel appliqué à l'échantillon, e la charge de l'ion et n_0 la densité électronique du plasma. Après il se forme une gaine quasi-statique de Child-Langmuir pendant une durée de ω_{pi}^{-1} . L'inverse de la fréquence plasma ionique est donnée par

$$\frac{1}{\omega_{pi}} = \left(\frac{\epsilon_0 m_i}{n_i e^2} \right)^{1/2}$$

pour une densité $n_i = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, un $\omega_{pi}^{-1} = 3 \times 10^{-8} \text{ s}$. Les ions de la matrice ionique près du substrat sont accélérés vers celui-ci. Pour le calcul de ω_{pe} et ω_{pi} , ϵ_0 est la permittivité du vide, e la charge de l'électrons, n_e et n_i la masse des électrons et des ions. Dans la pré-gaine les ions

de masse M sont accélérés à la vitesse de Böhn : $u_B = \left(\frac{kTe}{M} \right)^{1/2}$ avec Te la température

électronique et k la constante de Boltzman. La densité de courant ionique (J_c) est donnée par

$J_c = neV$ avec $n = n_0 e^{-\frac{\phi_p}{kT}} \approx 0,61 n_0$ et ϕ_p le potentiel du plasma, on trouve

$$J_c = n_0 \left(u_B + \frac{\partial x}{\partial t} \right) \text{ avec}$$

$$J_c = \frac{4}{3} \epsilon_0 \left(\frac{2e}{M} \right)^{1/2} \frac{V_0^{3/2}}{x^2} \quad \text{Loi de Child-Langmuir}$$

La densité de courant et la gaine évoluent vers leurs régimes permanents (gaine statique) décrite par la précédente loi.

En égalisant J_C à la charge par unité de temps qui traverse la limite de la gaine on trouve l'évolution de la limite de gaine donnée par :

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{4\epsilon_0}{0,61 \times 9n_0} V_0^{3/2} \left(\frac{2e}{M} \right)^{1/2} \frac{1}{x^2} - u_B$$

et en prenant $t_p \rightarrow \infty$ on a le maximum de la gaine qui est donné par :

$$x^{\max} = \frac{V_0^{3/4}}{(ekTe)^{1/4}} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{n_0}}$$

soit par exemple à 35 kV et pour un plasma de 10^{10} cm^{-3} la gaine stationnaire est de 15 cm.

Estimation de la dose

Le contrôle du flux des ions arrivant sur l'échantillon est indispensable pour réaliser une implantation à dose connue. Le nombre d'ions arrivant sur la surface durant une impulsion provient du courant d'ions découverts par l'expansion de la gaine et du courant stationnaire extrait en bord de gaine. Pour des géométries non planes, il faut considérer que la densité de courant j_s au bord d'une gaine de rayon s collecté sur le substrat augmente d'un facteur de :

$$f_d = \begin{cases} 1 & \text{Géométrie plane} \\ \frac{d+r_0}{r_0} & \text{Géométrie cylindrique} \\ \left(\frac{d+r_0}{r_0} \right)^{1/2} & \text{Géométrie sphérique} \end{cases}$$

La dose en ions par impulsion est donnée par :

$$F_p = \frac{1}{Ze} \int_0^{t_p} j_{\text{ion}} \partial t = n_0 v_B \left[\int_0^{t_p} f_d \partial t + \int_0^s f_d \partial d \right]$$

que l'on intègre sur la durée de l'impulsion t_p et sur l'épaisseur de la gaine (s) et j_{ion} est la densité de courant donnée par :

$$j_{\text{ion}} = \frac{I_{\text{total}}}{A(1+\gamma)}$$

ou A est la surface du substrat, I_{total} est le courant total collecté durant toute l'impulsion et γ le coefficient d'émission secondaire. Un point important dans le calcul du courant est le

coefficient γ , en effet la gaine est traversée par un courant à double composantes, à savoir, un faisceau d'ions accélérés en direction de l'échantillon et un faisceau d'électrons secondaires émis lors du bombardement ionique, accélérés en sens inverse. Ce coefficient dépend de la tension d'accélération des ions, de l'espèce implantée et du matériaux choisi, le tableau 1 donne les coefficients calculés par Shanin [Sha91], pour des ions N^{2+} sur de l'acier inoxydable (304), du titane et de l'aluminium. Pour un plasma RF d'azote Collins [Co197] donne des coefficients plus faibles à 10 kV : $\gamma = 0,8$ et à 40 kV $\gamma = 2,8$ pour un substrat d'acier.

Un problème spécifique à la PBII est l'émission de rayon X. En effet les électrons secondaires émis par le bombardement ionique du substrat rencontrent les parois du réacteur et produisent des rayons X. A titre d'exemple, l'épaisseur nécessaire de plomb, pour réduire la dose à l'extérieur d'un réacteur à $7 \mu S/h$ est de 2,2 mm pour une tension d'accélération des ions de 60 kV [Män96].

Matériaux	Energie (KeV)		
	20	30	40
Acier inoxydable	4,4	5,3	5,4
TiAl6V4	4,5	4,6	5,2
Aluminium	11,1	11,8	12,8

Tableau 1 : Coefficient d'électrons secondaires mesuré pour des ions azote pour différents matériaux

2. Etat de l'art de l'implantation ionique par immersion plasma

L'implantation ionique en immersion plasma est appliquée dans plusieurs domaines, on peut citer la métallurgie pour les métaux et alliages et dans la microélectronique pour les semiconducteurs. Au départ la PBII a été développée dans le but de traiter des métaux pour améliorer leurs propriétés mécaniques à savoir : les problèmes de frottement, d'usure, de résistance à la fatigue et à la corrosion.

Traitement des alliages base fer

La comparaison entre un procédé PBII à 40kV et un procédé de nitruration ionique à 300, 400, 500 °C montre qu'en PBII on ne forme pas de nitrure en surface d'un acier faiblement allié (34CrAlNi7) [Bla98]. A basse température, en PBII la concentration d'azote en surface n'est pas suffisante pour permettre la précipitation de nitrure en surface. A 300 °C, seul les traitements PBII donnent des résultats en dureté de surface, comparés à la nitruration ionique. Les résultats de nitruration d'un acier traité à 300 °C en PBII sont identiques à ceux d'un traitement de nitruration ionique à 500 °C. Une étude de Mahboudi [Mah96] compare PBII et nitruration flottante, sans polarisation du substrat avec un plasma radio fréquence à 0,2 Pa. En PBII, il constate l'absence de couche de combinaison en surface et suppose que la formation et la nucléation de précipités en surface sont interrompues par le bombardement ionique. Toujours en PBII, il trouve pour toutes les températures des valeurs de dureté et des longueurs de diffusion plus importantes qu'en nitruration flottante. En effet, entre les impulsions haute tension, les espèces neutres et les ions sont thermochimiquement adsorbés à la surface du matériau. La combinaison de l'implantation et de la diffusion thermochimique de l'azote entraîne des longueurs de diffusion plus importantes pour la PBII. Les conditions opératoires, c'est à dire durée des impulsions, fréquence de répétition sont importantes en PBII. Par exemple un faible rapport cyclique favorise la formation de nitrure à la surface d'un acier faiblement allié [Bla*98]. Par contre pour un acier inoxydable plus on augmente la fréquence de répétition, plus la concentration en azote est importante. De la même manière sur des aciers, les plus hautes tensions d'implantation favorisent des duretés plus élevée en surface [Col98]. De plus, toujours sur les aciers inoxydables en augmentant la pression pendant l'implantation de 0,1 à 0,5 Pa la couche γ_N devient plus épaisse. Pour les aciers inoxydables Mändl [Män98] remarque que la diffusion de l'azote est contrôlée thermiquement. En effet, il obtient une couche contenant de l'azote sur 4 μm d'épaisseur alors que le R_p est de 230 nm pour des ions N_2^+ à 40 kV dans l'acier.

Traitement des matériaux réfractaires

Alliages base titane

Sur des alliages de titane, l'implantation d'azote permet de réduire l'usure du matériaux. A 550 °C sur du TiA6V4, il se forme en PBII du TiN cette phase augmente la dureté de surface et

réduit le coefficient de frottement. [Joh96]. En PBII Wang [Wan97], avec un plasma RF (13,56 MHz), constate pour des basses températures d'implantation la disparition de la phase β et la formation d'une nouvelle phase qui se forme entre les grains de la phase α de quelques nanomètres. Il note la présence en surface de TiN, ceci augmente la microdureté et la résistance à l'usure. Sur du titane la comparaison entre de la PBII de deux modes de création de plasma, permet de dire qu'un plasma RF (13,56 MHz), donne de meilleurs résultats après traitement que dans le cas d'un plasma crée par une décharge dans un filament [Tan98]. Ils supposent que le plasma RF à une plus grande densité mais aussi permettrait de meilleures réactions à la surface. De plus, l'implantation d'oxygène sur du titane ou des alliages base titane permet de former des couches contenant de l'oxygène sur 200 nm à 550 °C. Cette couche de TiO₂ est biocompatible et donne de bons résultats en test in vivo [Män00].

Semiconducteurs

La PBII permet de traiter de grandes surfaces, de fournir des flux en ions élevés (10^{16} cm⁻²/s) et de réaliser des implantations à basse énergie. Les applications nécessitant de fortes doses où le profil de concentration en profondeur n'est pas un élément critique sont concernées. Les procédés de dopage de silicium polycristallin, la fabrication de structures SSI (Silicium Sur Isolant) par le procédé SPIMOX ou le procédé SMART-CUT sont des applications possibles. La technique SPIMOX (Separation by Plasma Implantation of Oxygen) consiste à implanter des ions oxygènes dans un substrat de silicium à forte dose et à énergie suffisamment élevée pour obtenir une couche de silice enterrée tout en conservant en surface un film de silicium monocristallin après recuit [Lu98]. Le procédé SMART-CUT consiste à implanter de l'hydrogène vers 200 à 500 nm sous la surface pour des doses très importantes. L'hydrogène forme des bulles qui permettent de cliver la partie supérieure du wafer, traité en une seule fois, pour faire des couches de silicium de centaines de nanomètres d'épaisseur. [Lu98].

Les alliages base aluminium

Concernant l'aluminium Richter [Ric00] montre qu'à 500 °C, la formation d'une couche de nitrure d'aluminium (AlN) de 15 μ m en PBII est réalisable (40 kV, 8 heures). En nitruration plasma, 6 heures à 500 °C on forme 1,5 μ m d'AlN sur un alliage AlMgSi1, pour le même alliage et la même durée en PBII on atteint les 12 μ m de nitrure; on constate ici

l'avantage de l'implantation en immersion plasma. Sur de l'aluminium pur une étude [Bla97] donne des résultats de couche d'AlN de 50 nm pour des conditions de traitement de 500 °C, 3 heures, 40 kV, en plasma d'azote. Cette faible épaisseur correspond au Rp pour des ions N^{2+} à 40 kV, par contre il n'explique pas pourquoi la couche ne dépasse pas le micron.

D'autres applications sont possibles en PBII, on peut former en surface d'un matériau des couches carbonées de type DLC (Diamond Like Carbon) [Wal97]. Ce revêtement améliore considérablement les propriétés mécaniques du matériau revêtu. Dans ce type de réacteur (PBII), on peut aussi implanter des ions métalliques. Par exemple pour un acier à outils, en évaporant du titane dans le réacteur, avec un plasma d'azote pour des impulsions de 40 μ s à 5 kV et une fréquence de répétition de 10 KHz, on peut obtenir 1 μ m de TiN en 3 minutes. Cette couche très dure a de bonnes propriétés en usure [Gün00].

Références bibliographiques

- [Bla*98] : C. Blawert, B. L. Mordike, U. Huchel, S. Srämke, G. A. Collins, K. T. Short et J. Tendys, , Surf. Coat. Technol. 98, 1181 (1998)
- [Bla97] : C. Blawert et B. L. Mordike, Nucl. Instr. and Meth. B127-128, 873 (1997)
- [Bla98] : C. Blawert, B. L. Mordike, G. A. Collins, K.T. Short et J. Tendys, Surf. Coat. Technol. 103-104, 240 (1998)
- [Col97] : G. A. Collins, K. T. Short et J. Tendys, Surf. Coat. Technol. 93, 181 (1997)
- [Col98] : G. A. Collins, R. Hutchings, K. T. Short et J. Tendys, Surf. Coat. Technol. 103-104, 240 (1998)
- [Con87] : J. R. Conrad, J. L. Radtke, R. A. Dodd, et F. J. Worzala, . Appl. Phys. 62, 4591 (1987)
- [Gün00] : R. Günzel, N. Shevshenko, W. Matz et J.P. Celis, 7^{ème} Conference Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen 2000 à paraître dans Surface and Coatings Technology
- [Har73] : N. E. W. Hartley, J. Vac. Sci. Technol. A 3(6), 2670 (1973)
- [Joh96] : S. M. Johns, T. Bell, M. Samandi et G. A. Collins, Surf. Coat. Technol. 85, 7 (1996)
- [Lu98] : X. Lu, S. S. K. Iyer, J. Lee et N. W. Cheung, J. Electr. Mater. 27 (9), 1059 (1998)
- [Mah96] : F. Mahboudi, M. Samandi et D. Dunne, Surf. Coat. Technol. 85, 44 (1996)
- [Män00] : S. Mändl, G. Thorwarth, R. Sader, F. Zeilhofer, H. Horch et B. Rauschenbach, 7^{ème} Conference Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen 2000 à paraître dans Surface and Coatings Technology
- [Män96] : S. Mändl, J. Brutscher, R. Günzel et W. Möller, J. Vac. Sci. Technol. B14(4), 2701 (1996)
- [Män98] : S. Mändl, R. Günzel, E. Richter et W. Möller, Surf. Coat. Technol. 100-101, 372 (1998)
- [Ric00] : E. Richter, R. Günzel, S. Parascandola, T. Telbizova, O. Kruse et W. Möller, Surf. Coat. Technol. 128-1229, 21 (2000)
- [Sha91] : M. Shanin, J. T. Scheur, R. P. Fetherston et J. R. Conrad, J. Appl. Phys. 70, 4756 (1991)
- [Tan98] : B. Y. Tang, P. K. Chu, S. Y. Wang, K. W. Chow et X. F. Wang, Surf. Coat. Technol. 103-104, 248 (1998)
- [Wal97] : K. C. Walter, M. Nastasi et C. Munson, Surf. Coat. Technol. 93, 287 (1997)
- [Wan97] : S. Y. Wang, P. K. Chu, B. Y. Tang, X. C. Zeng, Y. B. Chen et X. F. Wang, Surf. Coat. Technol. 93, 309 (1997)

B. Développement du réacteur TAPIIR : Thermally Assisted Plasma Immersion Implantation Reactor

I. Introduction

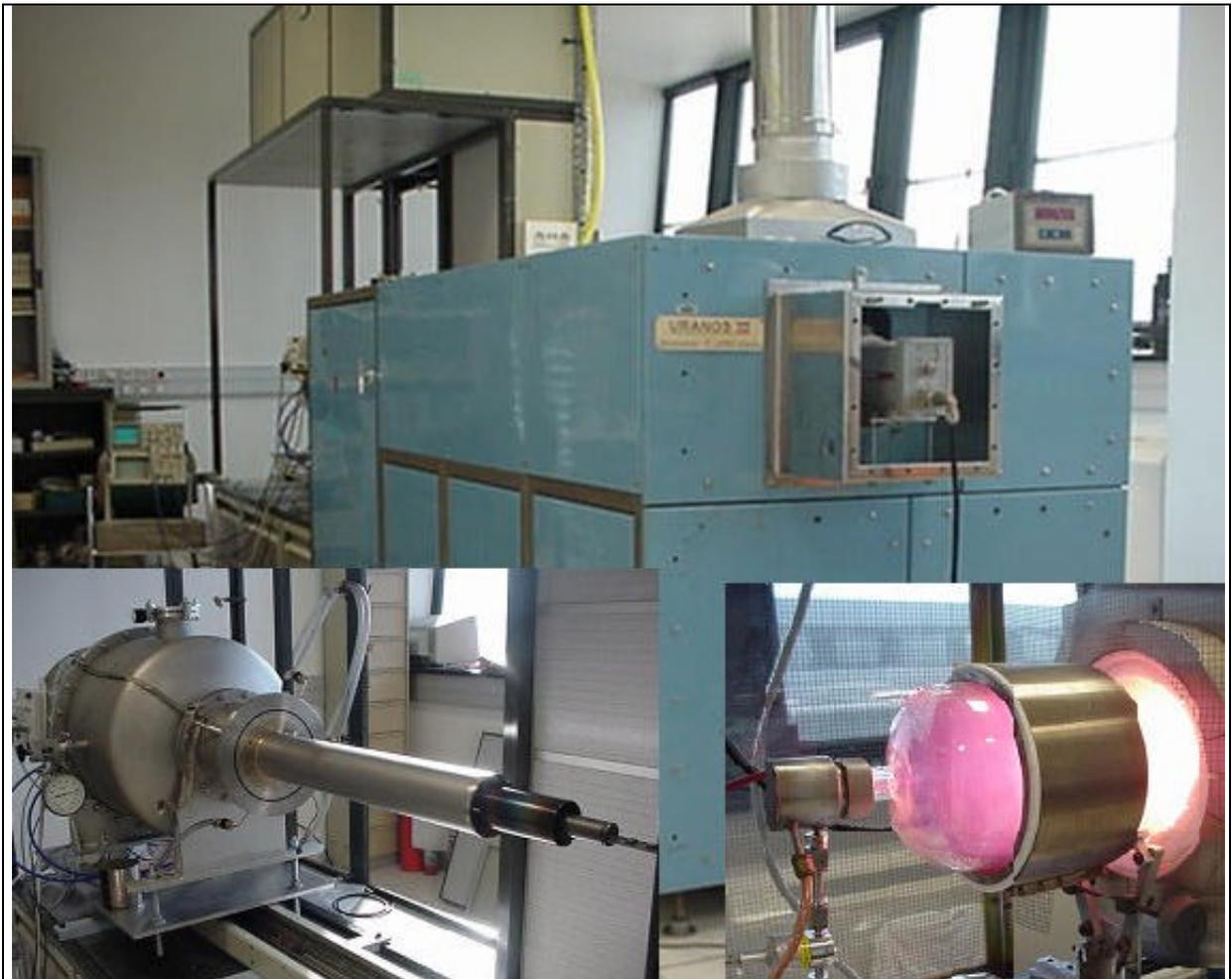
Le système d'implantation par immersion plasma a été développé à partir d'un réacteur déjà existant URANOS (Unité de Réaction Assistée par plasma pour la Nitruration et l'Oxydation des Surfaces). Le réacteur URANOS a été développé au CNET (Centre National d'Etudes des Télécommunications) de Grenoble (Brevet International ref 1983) pour réaliser la croissance de diélectrique sur du silicium par réaction du silicium avec un plasma réactif. Il permettait de faire croître des couches de dioxyde de silicium (SiO_2) ou de nitrure de silicium (Si_3N_4) ou oxynitrure de silicium (SiO_xN_y). Ce procédé utilisé dans l'industrie de la microélectronique permet, par exemple d'isoler les transistors sur les wafers de silicium, pour les diélectriques de grille durcis ou créer des barrières de diffusion dans le cas de Si_3N_4 .

Deux réacteurs URANOS ont été transférés au laboratoire de Poitiers en 1994. Le premier équipé d'un ellipsomètre in situ permet d'étudier les cinétiques de transformations de croissance d'une surface baignée par un plasma. Le second réacteur est un prototype industriel qui présente les avantages de disposer de blindages et de circuits de commandes et de détection filtrés contre les émissions Radio Fréquence. Ses caractéristiques techniques et géométriques étaient tout à fait adaptées aux impératifs de sécurité (Rayon X, haute tension) que nécessitent la PBII (**P**lasma **B**ased **I**on **I**plantation), c'est donc à partir de ce réacteur URANOS qu'a été développé la PBII. Dans cette partie nous décrivons tout d'abord le réacteur puis les développements réalisés et la mise au point de cette technologie.

II. Description du réacteur TAPIIR

1. Description générale

Le réacteur URANOS se compose de quatre parties : un tube de quartz avec un four; un groupe de pompage; un générateur radio fréquence et un système de chargement. Sur cet équipement (URANOS), un générateur haute tension pulsée a été adapté, l'ensemble forme le réacteur TAPIIR : Thermally Assisted Plasma Immersion Implantation Reactor (Photographie 1). Le schéma de principe de l'ensemble est représenté sur la figure 1 et une vue en trois dimensions est représentée sur la figure 2.



Photographie 1 : Le réacteur TAPIIR (Thermally Assisted Plasma Immersion Implantation Reactor)

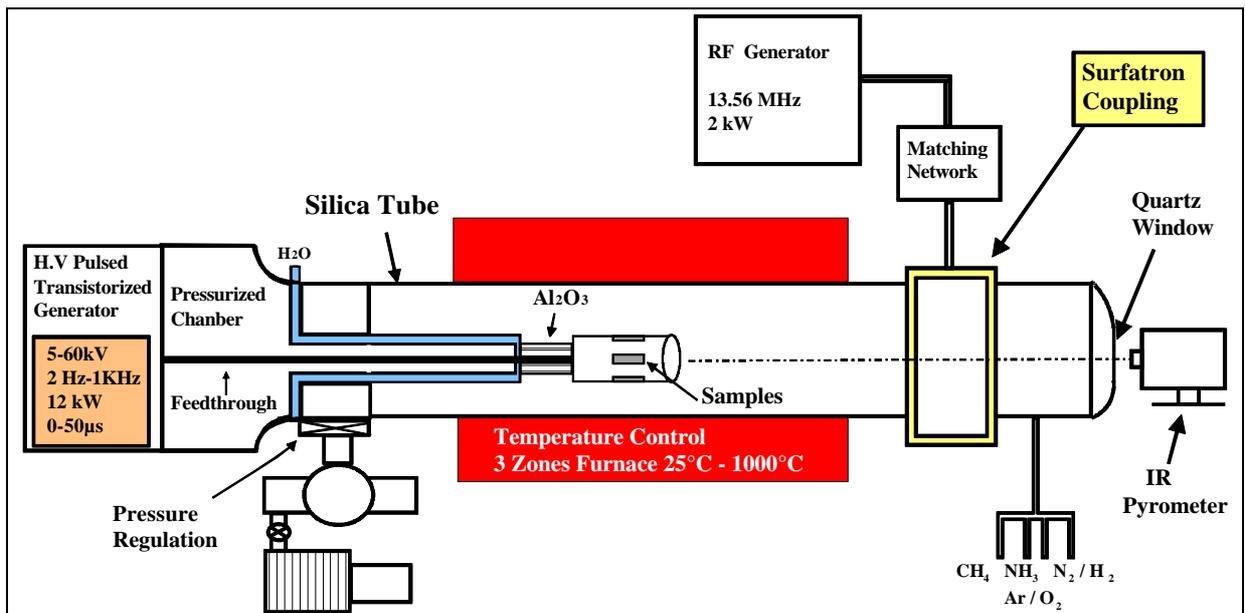


Figure 1 : Schéma de principe du réacteur TAPIIR

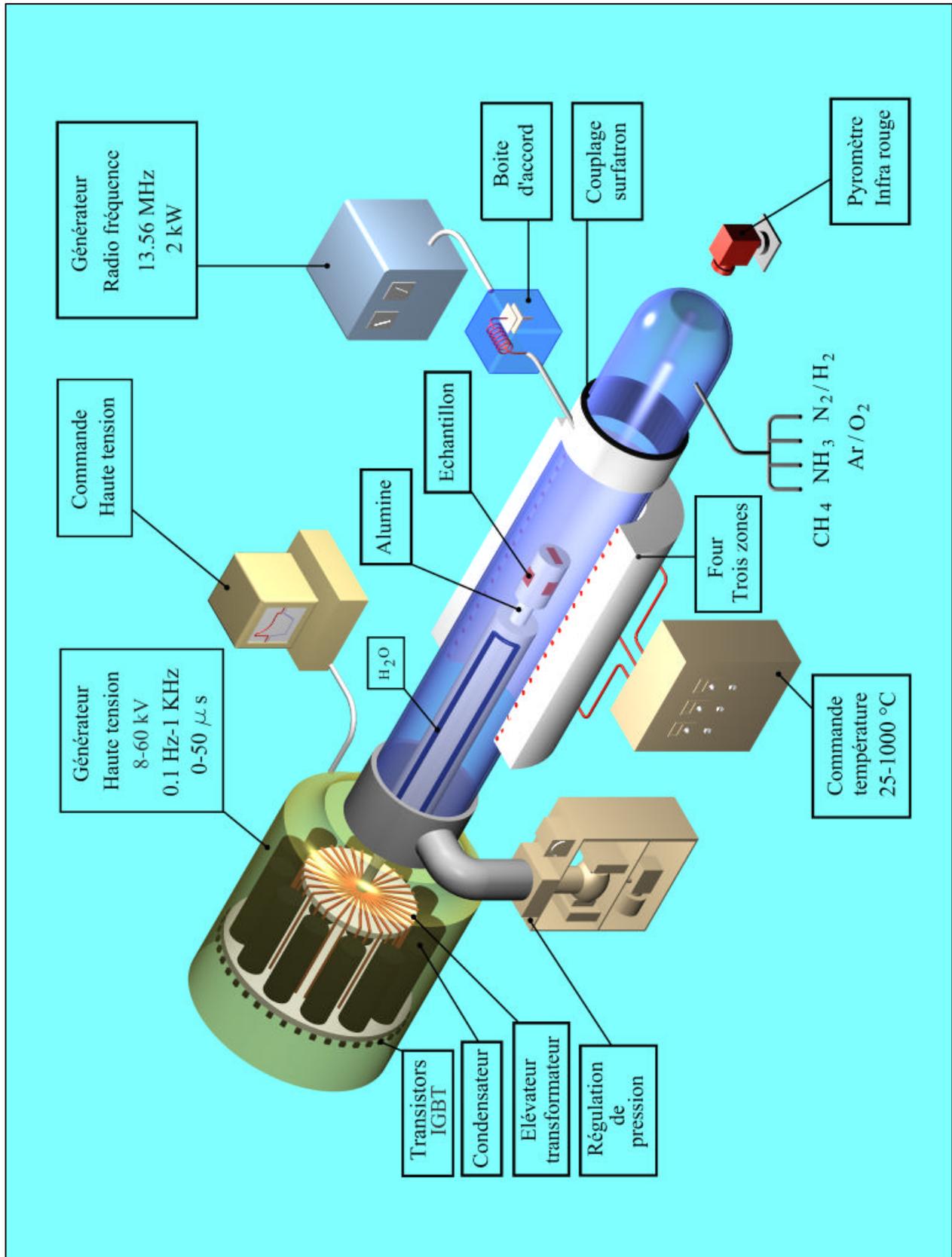


Figure 2: Représentation schématique du réacteur TAPIIR

2. Tube de quartz et four

L'enceinte de traitement est constituée d'un tube de quartz d'un diamètre de 18 cm pour une longueur de 2 m. Le quartz possède deux avantages : il supporte très bien les hautes températures et n'entraîne pas de pollution pendant les traitements. Ce tube est entouré d'un four trois zones (Figure 3), c'est à dire que les régulateurs de températures sont chargés de commander chacune des 3 zones du four à partir d'une consigne donnée. Le régulateur principal (TC1) régule en température tandis que TCG et TCD régulent en tension de manière à ce que la température des zones extrêmes soit la même et soit fixée par le régulateur principal (TCC est utilisée comme référence). Il suffit donc de programmer la consigne de température au régulateur central (Rc) pour obtenir la même température dans les trois zones ; les deux autres régulateurs ajustant les températures des zones gauche et droite par rapport à la température de la zone centrale. Ce système de régulation permet d'avoir une température homogène autour de l'échantillon. Le four permet de réguler la température ambiante jusqu'à 1000°C.

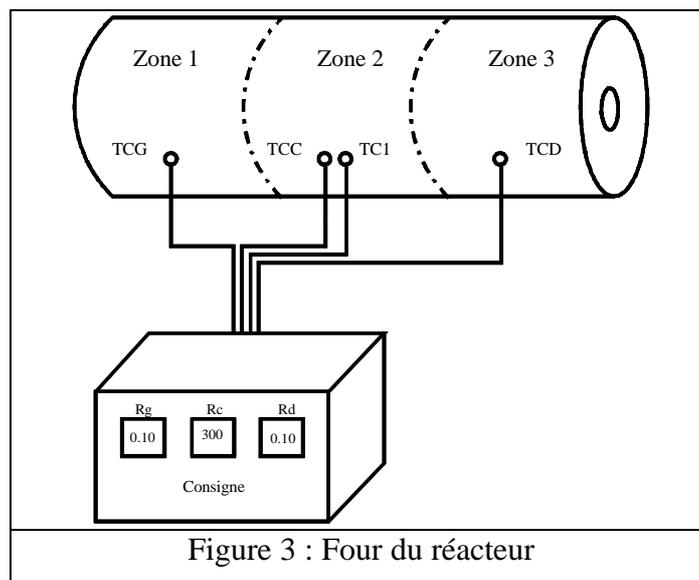
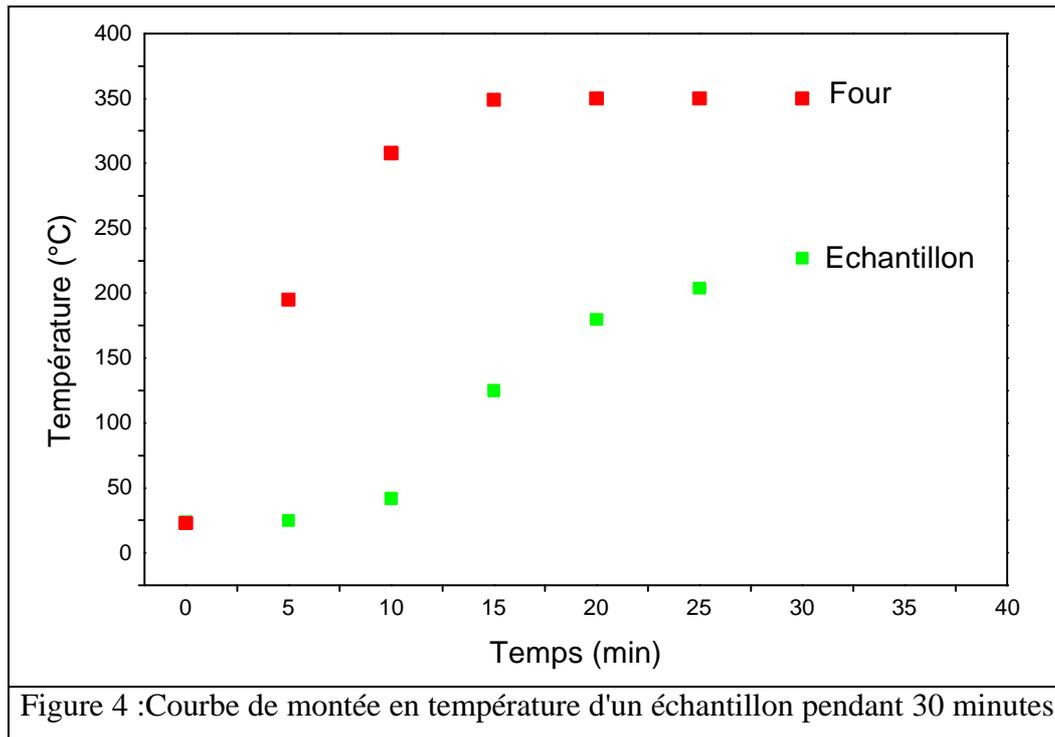


Figure 3 : Four du réacteur

La figure 4 représente la courbe de montée en température d'un échantillon dans le four en fonction du temps. La mesure de la température se fait via un thermocouple placé sous la surface de l'échantillon, cette étape de chauffage dure 30 minutes avant l'implantation. L'échantillon est placé dans un porte échantillon cylindrique (Photographie 4, B-II.2), il y a dissipation de la chaleur dans tout le cylindre qui est légèrement refroidi par le contact de la double paroi du système de chargement, comme le montre la figure 1. C'est pourquoi, l'échantillon n'atteint pas la température du four après 30 minutes.



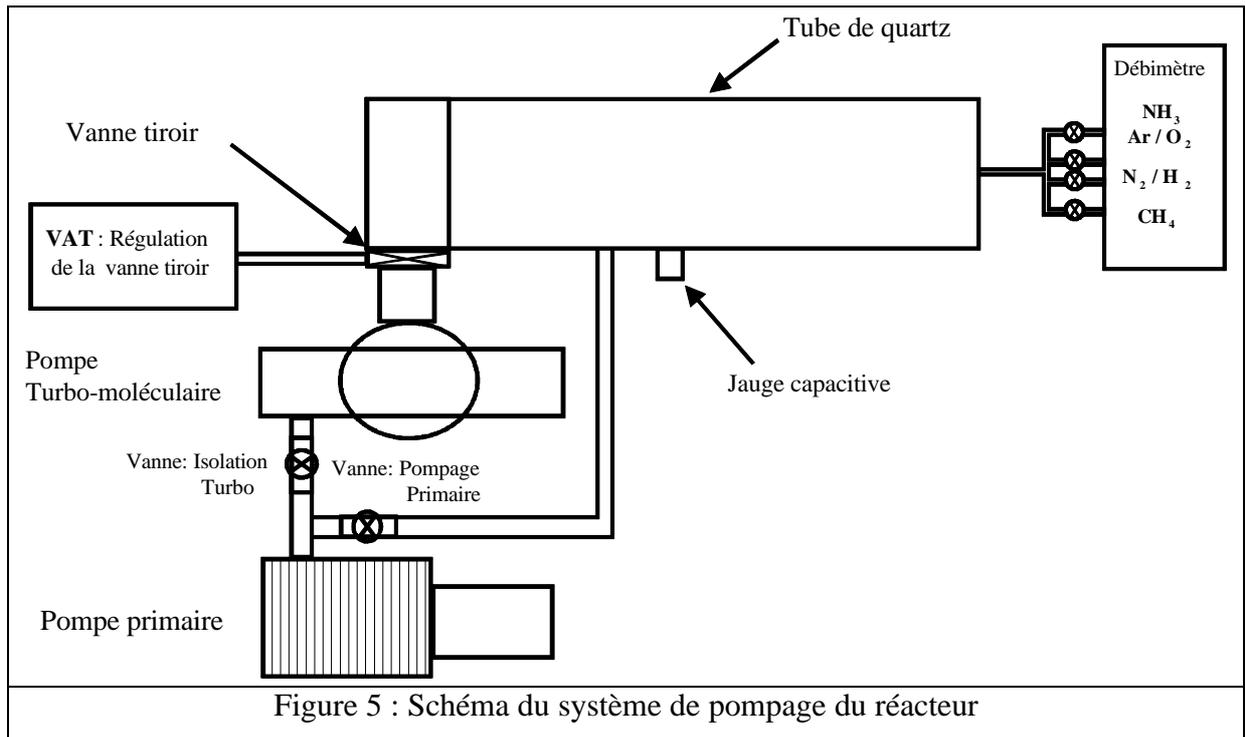
En outre ce four et l'ensemble des parois du réacteur ont été recouverts de trois feuilles de plomb de 1 mm d'épaisseur afin d'absorber les rayons X générés par le bombardement des électrons sur la masse. La mesure de la température de l'échantillon est effectuée par un pyromètre. En effet l'échantillon pendant l'implantation est bombardé par des ions, ceci provoque un échauffement de la surface du matériau qui atteint une température différente que celle affichée par le contrôleur du four. Cette mesure se fait par un pyromètre à double longueurs d'ondes (1,50 à 1,60 μm et 1,65 à 1,71 μm) pour la gamme de température de 250 à 500 °C. Pour les hautes températures il faut changer le capteur du pyromètre pour pouvoir aller jusqu'à 1000 °C. Ce capteur calcule la température à partir du rapport des énergies émises par la cible à deux longueurs d'ondes. Cet avantage permet de s'affranchir des problèmes d'émissivité variable suivant les matériaux et l'état de surface ainsi que des problèmes de transmission du quartz, bien que dans notre cas le pouvoir de transmission du quartz pour les longueurs d'ondes utilisées par le pyromètre soit supérieur à 95%. La mesure de la température se fait en visant l'échantillon, dans notre système le diamètre du spot est de 3 cm ce qui représente la taille du porte échantillon. Par contre la mesure avec ce pyromètre est perturbée par les émissions du plasma, en effet lorsqu'un plasma est réalisé dans le tube la lecture de la température n'est plus possible, dans le cas où le plasma émet dans la gamme de longueur d'onde de détection (c'est le cas de l'azote mais pas celui de l'oxygène), la mesure se fait en arrêtant le générateur radio fréquence.

3. Groupe de pompage

Le système de pompage du réacteur se compose de deux pompes, une primaire et une secondaire turbo-moléculaire. La pompe primaire est une pompe à palettes à deux étages; c'est une pompe rotative à palettes à joint d'huile. Cette pompe qui a un débit nominal de 19 m³/h permet d'atteindre un vide limite de 10⁻² Pa. La pompe secondaire est une pompe turbo-moléculaire plasma de type CVD. Le principe de fonctionnement de cette pompe est le suivant : le rotor tourne à une vitesse élevée (60000 t/min) aspirant les molécules de gaz présentes dans le tube par choc élastique. La très grande vitesse de rotation de cette pompe assure un bon pompage des gaz légers, en particulier l'hydrogène, très important pour nous. La pompe turbo-moléculaire est reliée à la pompe primaire par l'intermédiaire d'une vanne. Le débit de la pompe est de 500 l/s pour l'azote et permet d'arriver à un vide limite de 1×10⁻⁵ Pa. Le vide limite dans le réacteur est de 5×10⁻⁶ Pa.

3.1. Mise sous vide et régulation de la pression

Le principe de mise sous vide est le suivant : on isole la pompe turbo-moléculaire en fermant la vanne d'isolation turbo, puis on commence le pompage primaire en ouvrant la vanne de pompage primaire (Figure 5). Lorsque la pression est de l'ordre de 10⁻¹ Pa on ferme cette même vanne et on ouvre la vanne tiroir qui isole la pompe turbo du tube. Si l'ouverture de cette vanne, à conductance variable de type tiroir VAT, est maximale le vide limite que l'on peut atteindre en 30 min est de l'ordre de 2×10⁻⁵ Pa. La pression à l'intérieur du tube peut-être régulée par l'intermédiaire du boîtier de commande de la vanne VAT. C'est à dire que la valeur de la pression qui est mesurée dans le tube par une jauge capacitive de type Baratron est recopiée sur la vanne VAT, cette dernière adapte alors son ouverture en fonction du débit des gaz pour atteindre la pression de consigne souhaitée. Différents gaz (N₂ ; O₂ ; H₂ ; NH₃ ; CH₄ ; Ar) peuvent être introduits dans le tube par l'intermédiaire de débitmètres massiques, les débits variant de 0 à 100 sccm (standard cubic centimeter) sont contrôlés séparément.



4. Générateur radio fréquence

Le générateur se compose d'un oscillateur à quartz, d'un préamplificateur transistorisé et d'un amplificateur d'extrémités équipées de tubes. L'oscillateur à quartz oscille à 13,56 MHz, cette oscillation est amplifiée jusqu'à 60 W et est transmise à l'amplificateur d'extrémité à deux tubes. Les tubes de puissance HF sont utilisés dans un circuit à grille commune. La puissance de sortie maximale délivrée par les tubes est de 2 kW. Les tubes sont deux triodes de puissance à grand gain et sont surdimensionnés conformément à l'application de plasma. C'est pourquoi il n'y a pas de détérioration des tubes causés par des contournements dans le système de plasma ou pendant des désadaptations d'impédance importantes. Le découplage est effectué dans le circuit d'anodes à partir duquel le signal HF est conduit sur un système de mesure puissance HF (réflectométrie). Ici les signaux de la valeur instantanée de puissance sont formés séparément pour la puissance directe et la puissance réfléchie.

4.1. Boîte d'adaptation

La boîte d'adaptation ou boîte d'accord, permet de régler la puissance réfléchie au minimum. Le circuit de la boîte d'accord qui était sur le type d'un schéma en L, circuits classiques des réacteurs plasma, a été modifié en un schéma en Π . Faire l'accord est une procédure qui consiste à adapter l'impédance de charge vers l'entrée de la boîte d'adaptation à une valeur d'impédance de 50Ω réelle. C'est seulement dans ces conditions que la puissance réfléchie vers l'émetteur est à zéro et que le débit de la puissance optimale à la charge est possible. La boîte d'accord est composée d'une bobine refroidie par eau et de condensateurs variables. Pour faire l'accord, les condensateurs d'ajustage (et le cas échéant aussi l'inductance) sont réglés dans la boîte d'adaptation. Par le potentiomètre "Accord Tunning" le condensateur d'accord de la boîte d'adaptation à l'entrée et celui de "Accord loading" le condensateur de charge de la boîte d'adaptation à la sortie sont ajustés de manière à baisser la puissance réfléchie. La figure 6 représente les valeurs de puissance réfléchie que l'on obtient en fonction de la position des moteurs des condensateurs. Pour une position donnée, la puissance réfléchie est minimale, on dit que dans ce cas l'accord est réalisé.

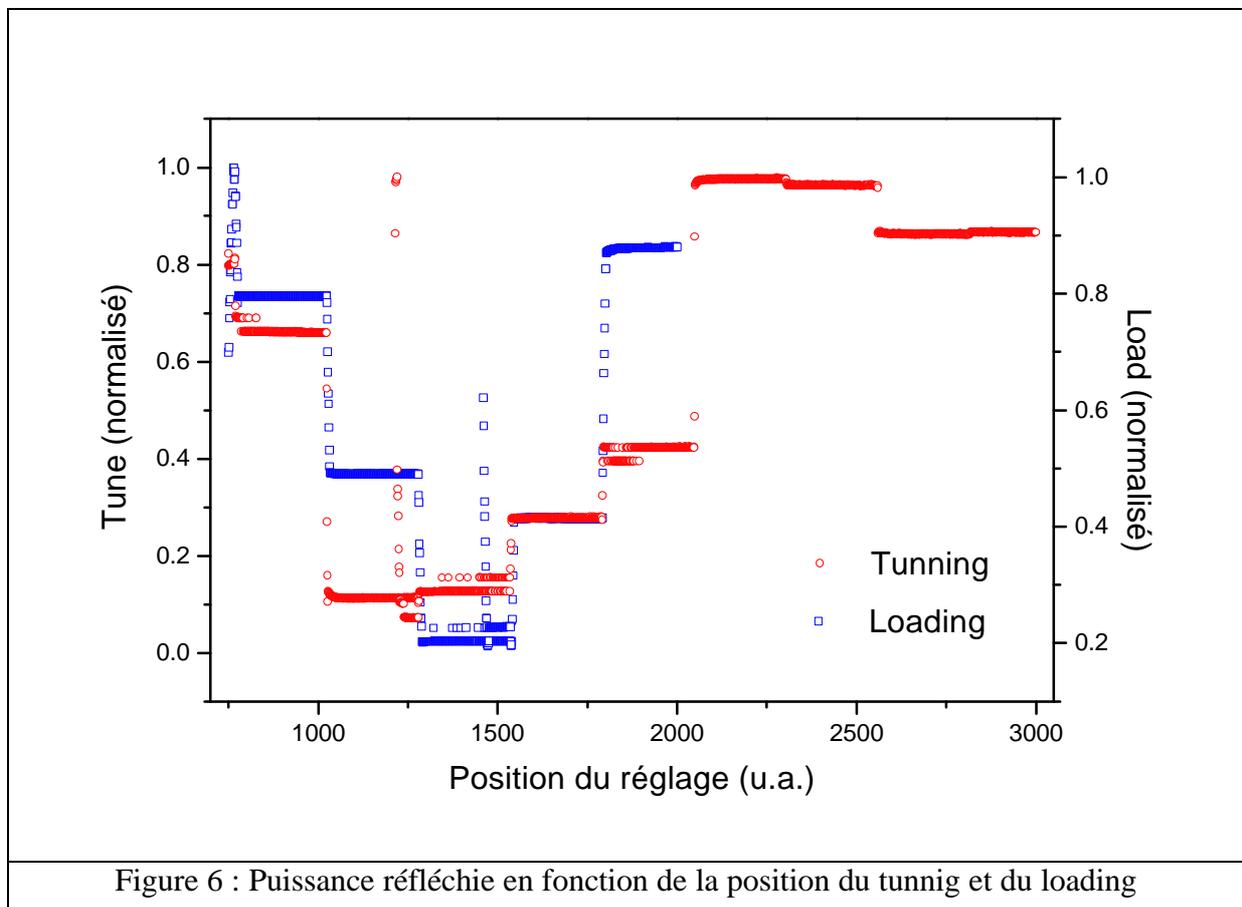
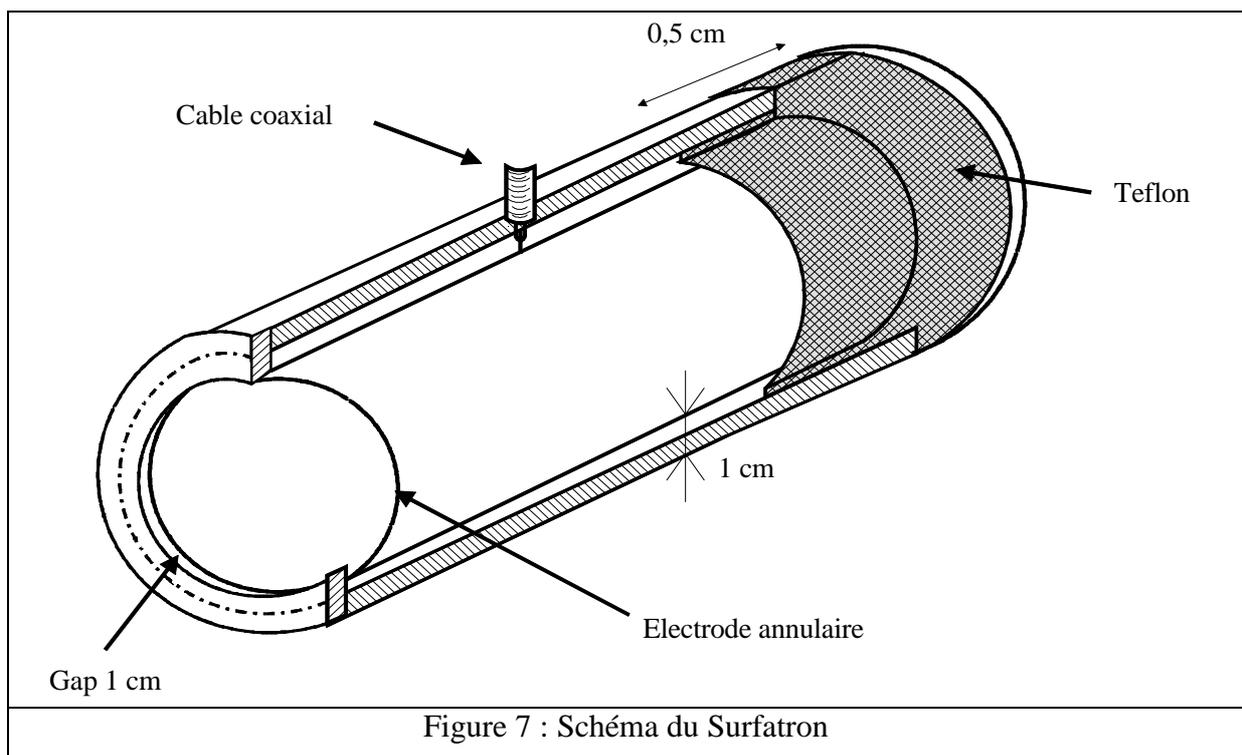


Figure 6 : Puissance réfléchie en fonction de la position du tunning et du loading

La procédure d'accord est la suivante : on augmente la puissance incidente à la valeur souhaitée puis on règle au minimum la valeur de la puissance réfléchie avec le condensateur d'accord puis on affine ce réglage avec le deuxième condensateur de charge. L'impédance de la boîte d'accord est alors adaptée sur l'impédance de 50Ω du câble HF et du générateur.

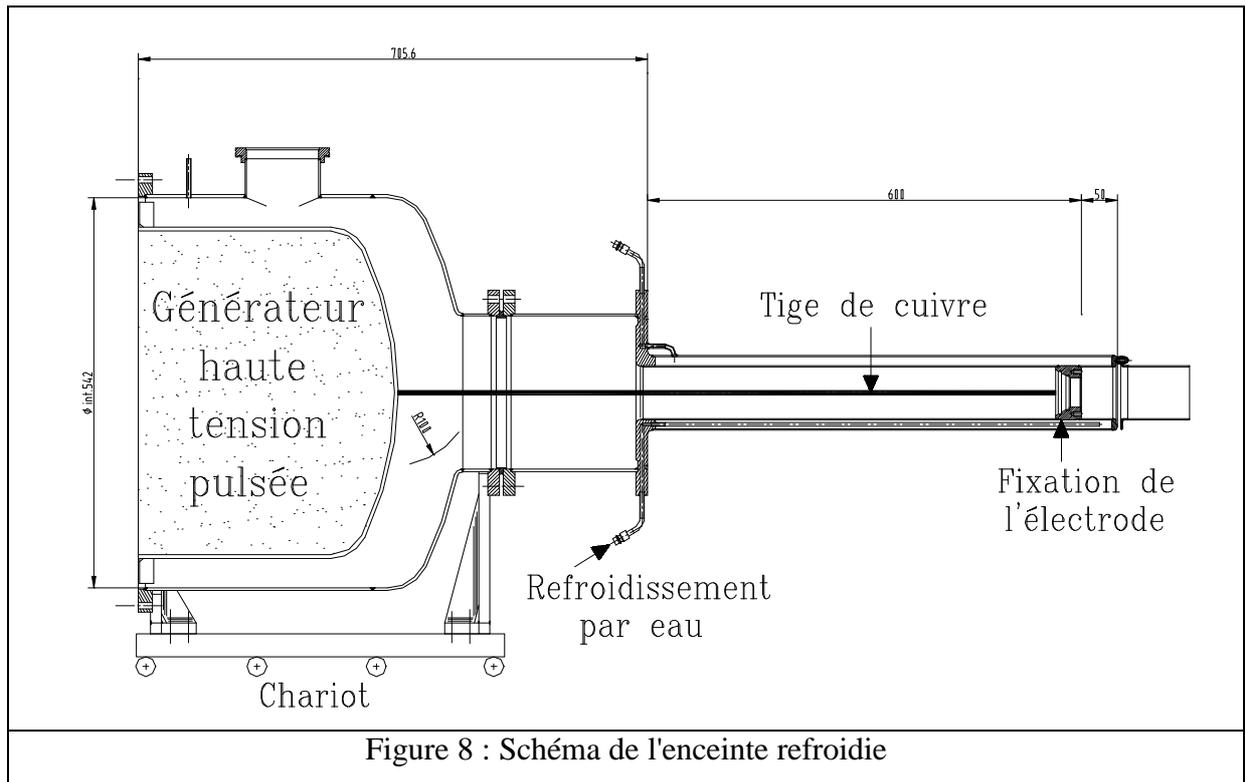
4.2. Surfatron

Une fois la puissance HF adaptée, il faut la coupler au gaz du réacteur de quartz. Au départ ce couplage était effectué par l'intermédiaire d'une simple électrode annulaire enroulée autour du tube. La propagation de l'onde électromagnétique de surface n'était pas optimum ce qui limitait l'excursion de la gamme de pression de création du plasma. Ceci posait problème, en effet on ne pouvait pas maintenir le plasma allumé pour des pressions inférieures à 10^{-1} Pa. Or c'est dans cette gamme de pression que la majeure partie des expériences de PBII se déroule. Ce système de couplage a donc été remplacé par un système de type surfatron. Le surfatron est en fait composé d'une électrode annulaire où la puissance HF est injectée et d'une partie circulaire l'entourant connectée à la masse (Figure 7). La connexion de la boîte d'accord au surfatron se fait par un câble coaxial. La propagation de l'onde excitatrice dans le tube est dans ce cas plus efficace, ce qui nous permet de créer un plasma pour des pressions variant de 2×10^{-2} à 1×10^2 Pa.



5. Système de chargement

Le système de chargement se compose d'une enceinte refroidie avec une électrode haute tension et d'un emplacement où vient s'encastrer le générateur haute tension (Figure8). Ce système se déplace à l'aide d'un chariot motorisé qui permet d'introduire les échantillons dans le tube. L'électrode haute tension sert de passage isolant entre l'enceinte à la masse et la partie sous tension, elle est en alumine avec une âme centrale métallique. Cette partie est connectée au générateur haute tension par une tige de cuivre ($\varnothing = 1,2$ cm). Dans sa partie la plus étroite de l'enceinte, la tige de cuivre se trouve dans un cylindre de diamètre 7 cm. Or dans cette partie il faut éviter tout problème de claquage électrique. On a tout d'abord essayé de travailler avec l'air présent dans l'enceinte comme isolant électrique. Mais dès que l'on dépassait les trente kV, des claquages se produisaient. La solution retenue, a été un pompage préalable de l'air présent dans l'enceinte, puis une mise en surpression d'azote (3 bar absolu). En effet, le générateur possède une enveloppe en résine qui ne permet pas de faire le vide dans cette partie. A partir de ce moment plus aucun claquage ne se produisait dans l'enceinte pour des tensions avoisinant les 55 kV, le générateur étant limité à 60 kV. La fermeture du tube est assurée par l'ensemble de l'enceinte, le chariot vient plaquer un joint torique sur la partie métallique qui se trouve au bout du tube. A partir de ce moment on peut commencer la procédure de pompage. Dans ces conditions, la traversée isolante et donc l'échantillon est située au milieu du four, l'échantillon est alors dans la zone contrôlée en température.

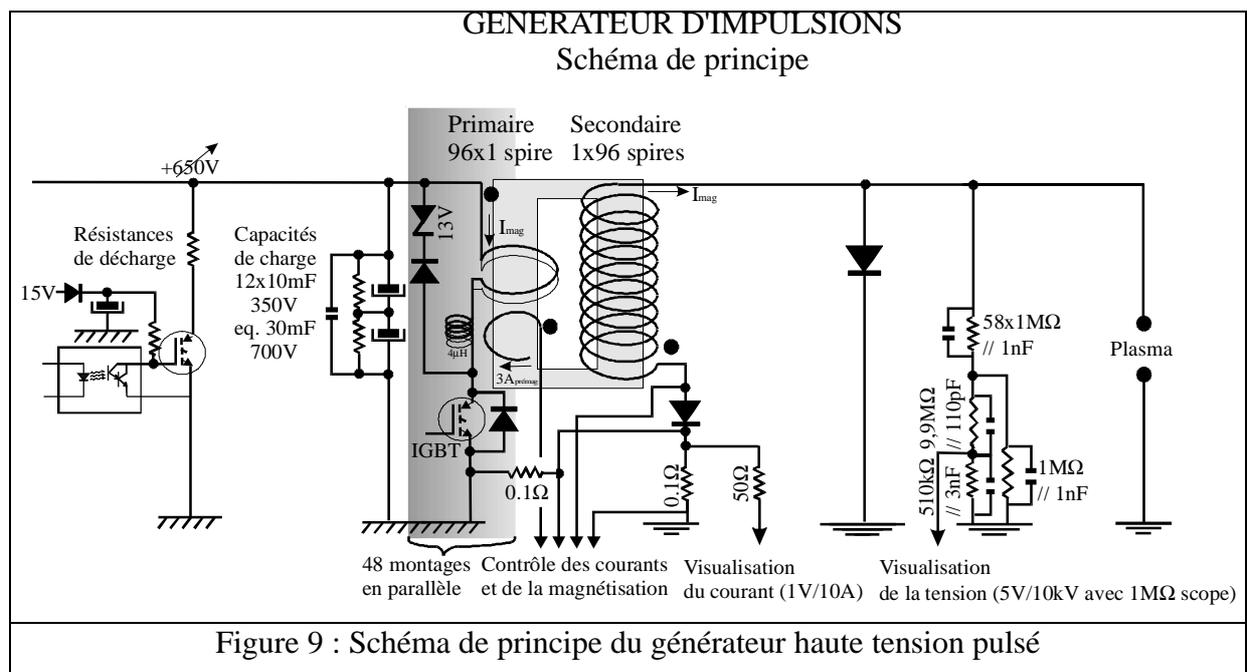


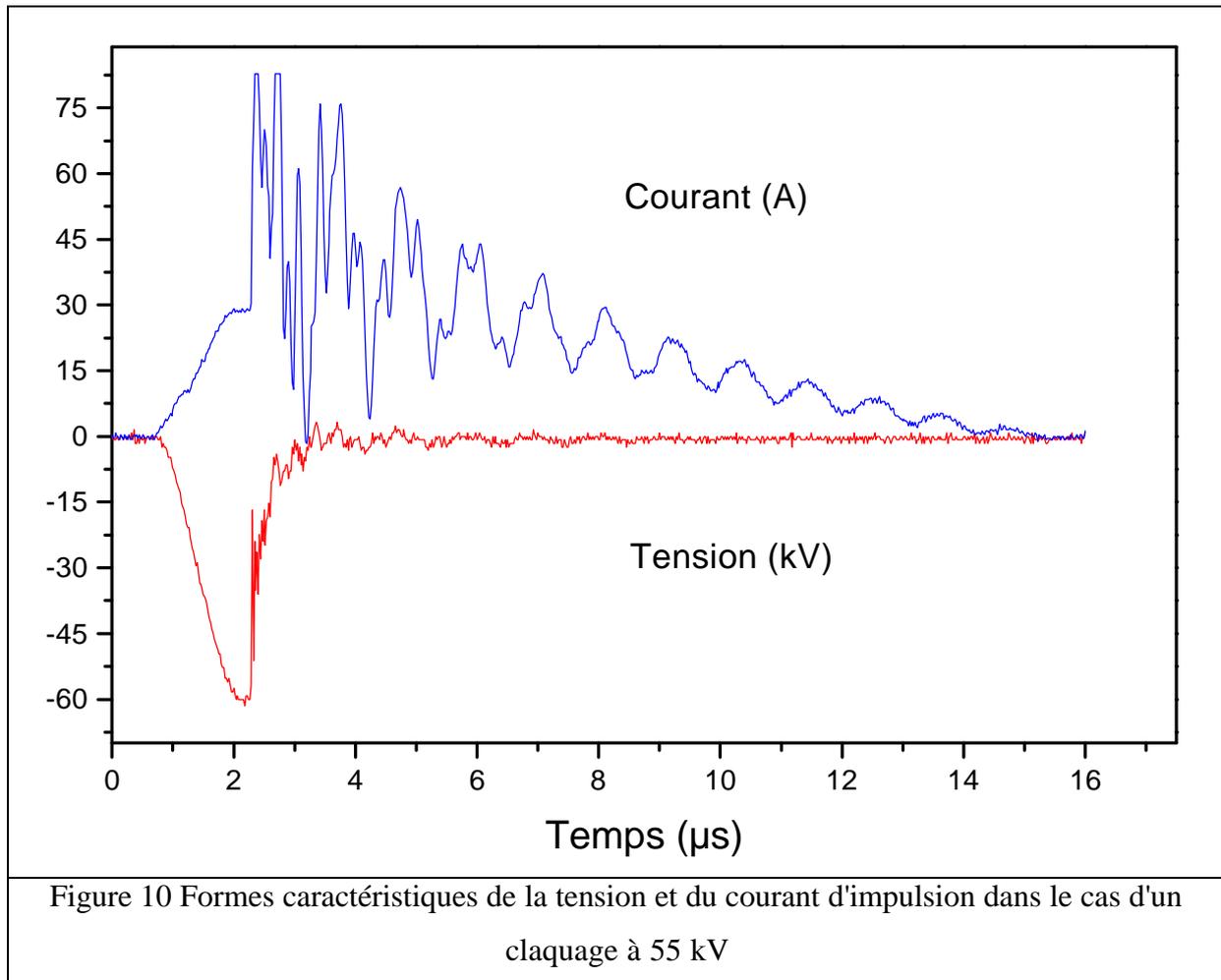
Le porte objet et toute la partie de l'électrode qui se trouve dans le plasma ont fait l'objet de différentes modifications, l'électrode est fixée au bout de l'enceinte de refroidissement. Dans la deuxième partie nous développerons les différentes configurations adoptées pour le cache alumine, le cache électrode et le porte objet.

6. Générateur haute tension pulsée

Un générateur utilisant des transformateurs d'impulsions a été développé par la société Physique & Industrie. Le schéma de principe du générateur 60 kV / 50 A est présenté sur la figure 9. Ce générateur d'impulsion comporte un transformateur d'impulsions utilisant un noyau magnétique comme transformateur de tension. La durée de l'impulsion, pouvant varier de 1 à 50 μ s, est contrôlée par des interrupteurs à transistor qui permettent d'atteindre des temps de montée et de descente inférieurs à 1 microseconde et de débiter des courants de 50 A. La fréquence de répétition des impulsions varie de 0,1 à 1000 Hz. Le transformateur est composé au primaire de 96 spires en parallèle et au secondaire de 96 spires en série. En outre, le générateur comporte un circuit de démagnétisation qui permet de ramener, après chaque impulsion, le circuit magnétique à son champ magnétique rémanent initial. De plus le générateur est protégé contre les courts circuits qui se produisent sur la charge et un diviseur

de tension et une résistance permettent de mesurer et de suivre la tension et le courant d'impulsion. Le générateur est commandé par un boîtier de contrôle qui permet de modifier la tension, la durée de l'impulsion, la fréquence de répétition et la durée de la manipulation. Ce boîtier indique aussi le numéro des erreurs éventuelles qui peuvent se produire pendant le fonctionnement que ce soit lors de la prémagnétisation ou de l'impulsion. Cette lecture accompagnée des courbes tension, courant visualisés sur un oscilloscope permet de comprendre le problème rencontré. Ce type de générateur effectue un certain nombre de tests pour déclencher une impulsion ; par exemple contrôle de l'état du noyau magnétique, et contrôle de la présence du plasma. Or ce dernier test utilise la mesure d'un courant sur l'échantillon. Dans notre cas, le seuil de courant était trop élevé, ainsi pour des pressions faibles, les caractéristiques du plasma ne permettaient pas d'atteindre des valeurs de courant suffisantes. Cette valeur a donc été réajustée en fonction de notre plasma. De plus, pendant une impulsion on contrôle et limite les valeurs de courant, en effet l'intensité ne doit pas dépasser 50 A. On doit aussi détecter tous les fronts de montée de l'intensité, phénomène qui accompagne un claquage, car dans ce cas l'intensité pourrait atteindre des valeurs très élevées, ceci endommagerait le système de façon irréversible. Dans ce cas une réponse rapide, de l'ordre de la microseconde est nécessaire, elle ordonne l'ouverture des transistors et arrête la montée du courant. Un exemple caractéristique d'impulsion obtenue dans le cas d'un claquage pendant une impulsion est illustré par la figure 10.





Les performances de ce nouveau type de générateur, conçu spécifiquement pour les procédés d'implantation ionique par immersion plasma, ont été testées dans un plasma d'azote. Les résultats obtenus montrent que le générateur d'impulsions remplit parfaitement le cahier des charges initial, à savoir des performances nominales en courant et en tension respectées et des temps de montée et de descente de l'impulsion de l'ordre de la microseconde. Un exemple de différentes caractéristiques d'impulsions obtenues dans un plasma d'azote est présenté sur les figure 11 et 12.

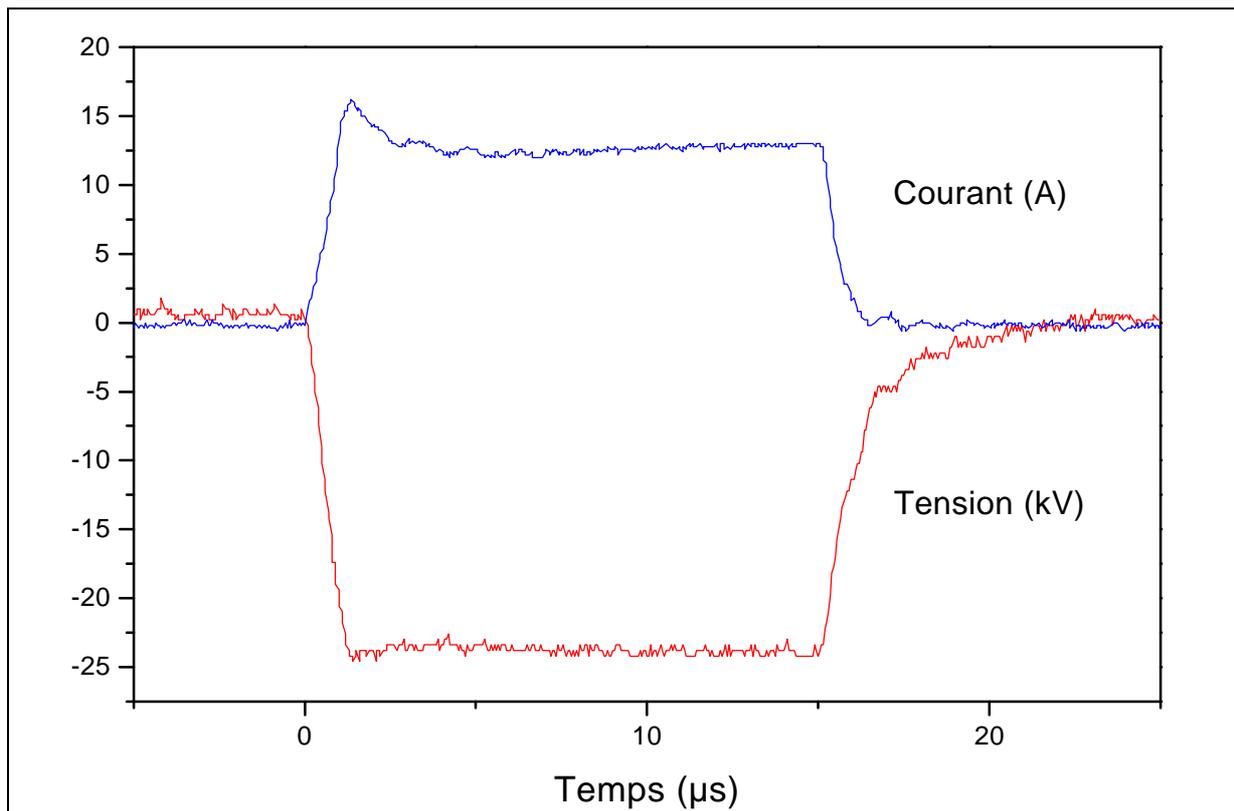


Figure 11 : Formes caractéristiques de la tension et du courant des impulsions

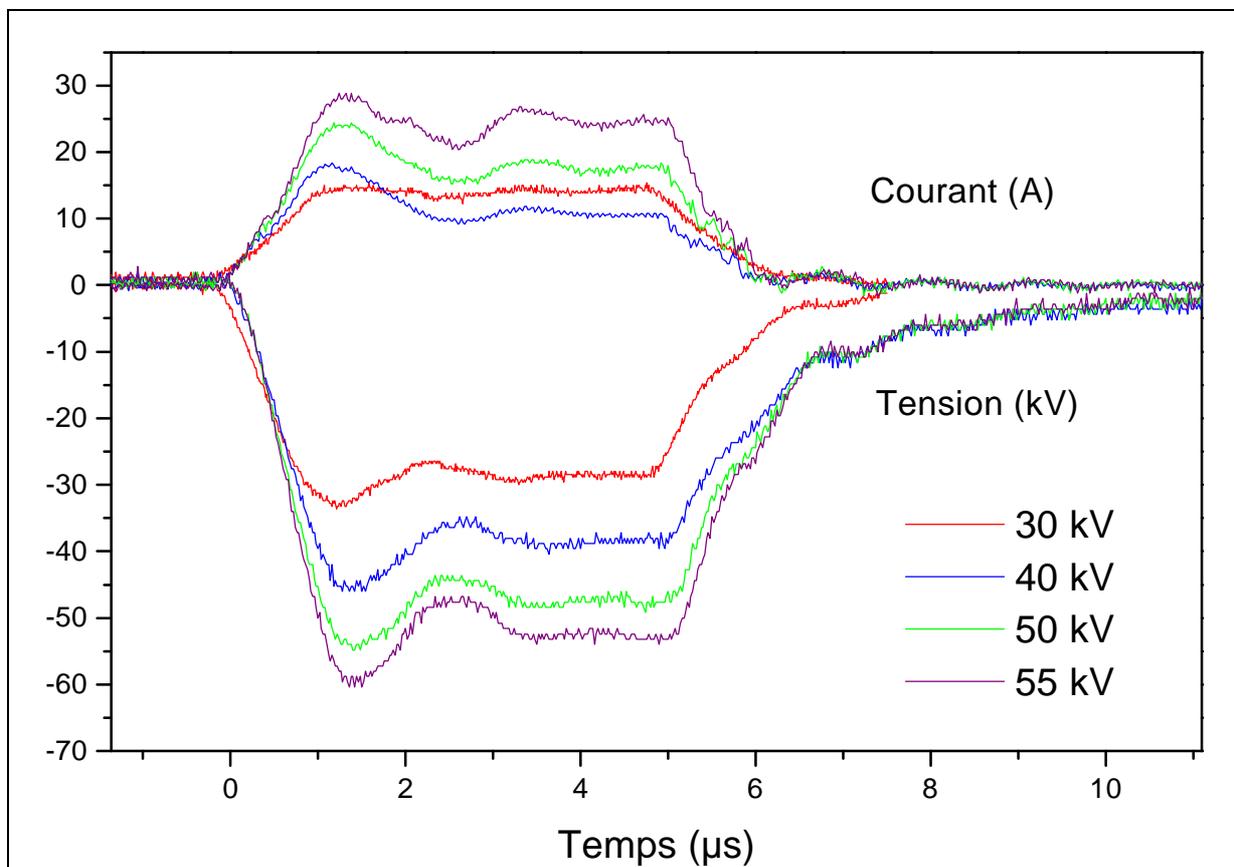


Figure 12 : Formes caractéristiques de la tension et du courant des impulsions

II. Développement du réacteur TAPIIR

Tout d'abord, il faut préciser que le réacteur URANOS a été remis en fonctionnement, mais aussi que le système de déplacement des wafers a été remplacé par l'enceinte qui contient le générateur haute tension. De plus le réacteur était automatisé avec tout un ensemble de contrôle au cours du procédé, comme nous ne l'utilisons plus de cette manière nous nous sommes affranchis de nombreux automatismes qui arrêtaient l'ensemble du réacteur. Lorsque que tout ceci a été effectué et que l'ensemble fonctionnait, c'est à dire pompe, générateur radio fréquence, système de commande et lecture de la pression nous avons ajouté le générateur haute tension pulsée sur le système de chargement.

1. Développement du générateur haute tension pulsée

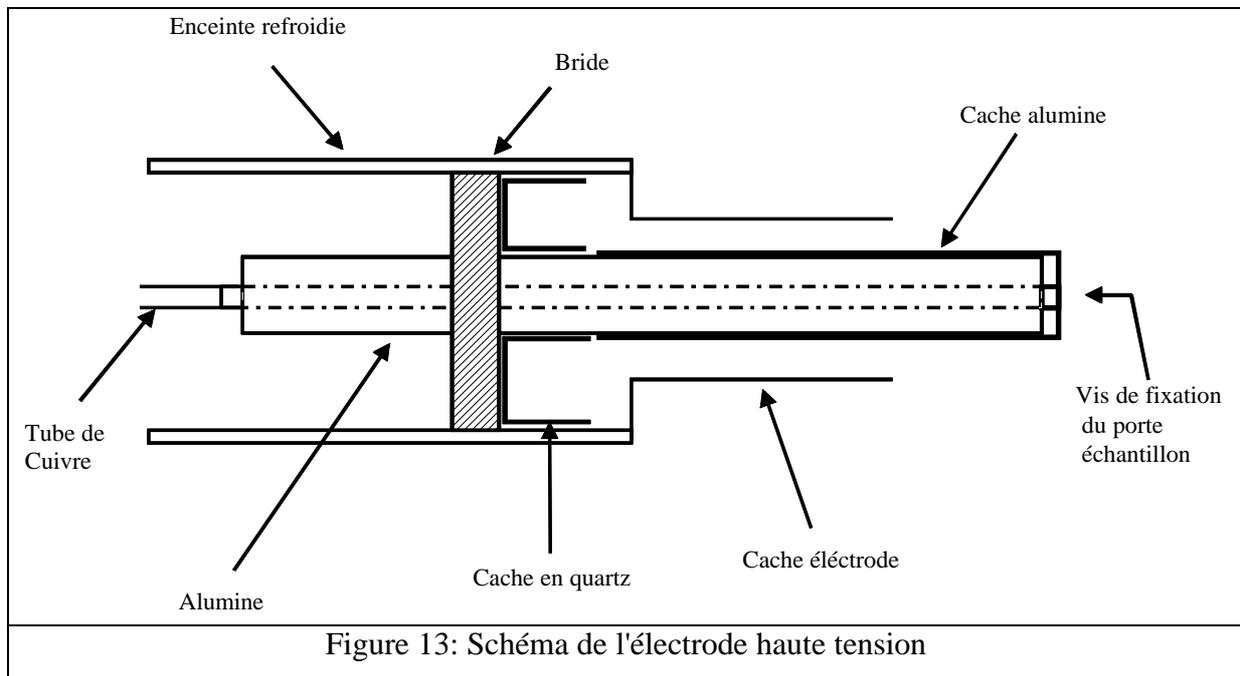
A partir de ce moment les premiers tests d'implantation ont débutés. Le principal problème rencontré pour cette étape a été la fiabilité du générateur haute tension pulsée. En effet, nous avons souvent eu des problèmes avec l'alimentation de primaire qui ne nous permettait pas de fonctionner longtemps. Quand ceci fut résolu, on a testé le générateur haute tension pour différentes gammes de tension, de fréquence, de largeur d'impulsion. Différentes erreurs limitaient le temps de fonctionnement en régime d'implantation dues à des arcs électriques mais aussi, un autre problème apparut lors du couplage du système URANOS au générateur haute tension pulsée. Dans notre système le plasma est généré par une excitation de radio fréquence de 13,56 MHz, qui induit des parasites au niveau de la commande du générateur. En effet l'échantillon se comporte comme une antenne, il ne faut pas dans ce cas que les différentes mesures sur le générateur d'impulsion soit parasitées. On a donc ajouté des tresses de masses entre le bâti de la machine et l'enceinte où est fixé le générateur. Au départ, la commande de prémagnétisation était assurée sur le circuit secondaire. On avait donc un courant et une tension sur l'échantillon entre les impulsions. En effet, entre deux impulsions le noyau ferritique était prémagnétisé par le circuit secondaire. On se trouvait donc dans une situation où l'échantillon était polarisé à une faible tension (non mesurable sur le système) dans le plasma. Or une tension appliquée à un échantillon dans un plasma peut entraîner la gravure ionique de la surface. Après un certain nombre d'expériences dans cette configuration, l'électronique du système a été modifiée afin que cette étape de prémagnétisation soit

effectuée via le circuit primaire. L'échantillon se trouve donc à la tension voulue pendant les impulsions et sans potentiel en dehors. Des essais d'implantation ont alors été réalisés à différentes pressions de création du plasma afin d'éviter les claquages électriques, mais aussi avoir moins de courant sur l'échantillon. En effet, au départ le générateur contrôlait la présence du plasma en mesurant un courant sur l'échantillon et pour les basses pressions (0,1-1 Pa) ce courant était trop faible. Pour les plus hautes pressions des phénomènes d'arcs électriques se produisaient, le champ de claquage à ces pressions de travail était trop faible pour les tensions appliquées. Un autre paramètre qui intervenait était le débit de gaz introduit dans le tube pendant l'implantation, nous avons commencé à faible débit (10 sccm) et c'était précisément pour des faibles débits que l'on avait le plus de claquages; il est donc préférable de travailler à 50 sccm. De plus l'introduction d'hydrogène dans le mélange gazeux a permis de réduire aussi les arcs électriques. Ceci peut s'expliquer par une meilleure réduction des particules qui dégazait au niveau de l'électrode. L'étape suivante a été de chauffer le tube vers 300 °C pour dégazer l'ensemble alumine, porte échantillon, cache électrode. Lorsque les bonnes conditions de pression, de débit de gaz et de dégazage ont été trouvées nous avons réussi à maintenir des impulsions de 5 μ s à 55 kV dans le plasma.

2. Développement du porte échantillons

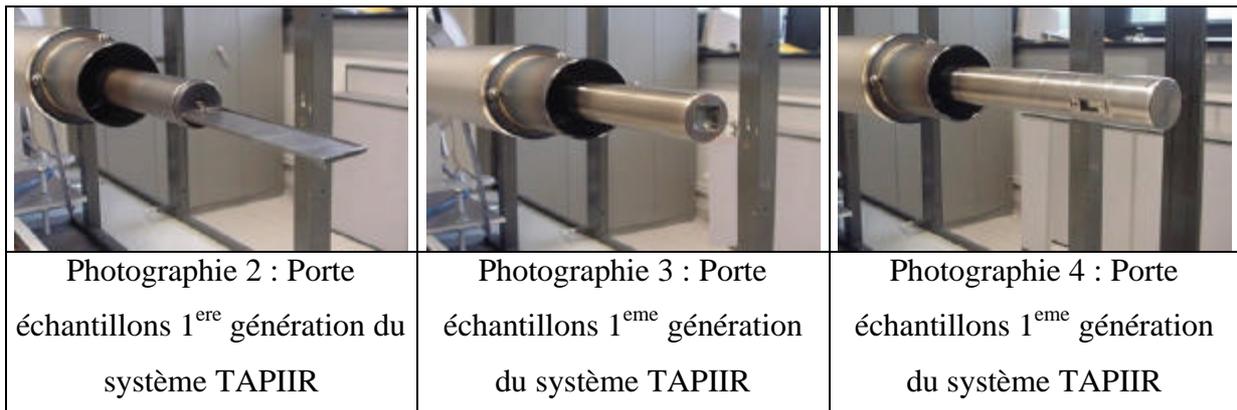
Nous avons vu que l'électrode haute tension était composée d'une partie cylindrique en alumine et d'une vis connectée au générateur haute tension. Différents portes échantillons fixés sur cette vis et différents caches alumine ont été testés (Figure 13). Au départ, l'alumine se trouvait en contact direct avec le plasma, or un isolant placé dans un plasma se charge en surface par effet électrostatique et facilite les phénomènes de rampages et donc de claquages électriques. C'est pourquoi un cache métallique enveloppe l'alumine sur la partie en contact avec le plasma et un cache électrode à la masse a été ajouté autour de cette partie métallique pour empêcher le plasma de pénétrer entre le cache électrode et l'alumine de manière à obtenir une isolation électrique. Pour les caches électrodes nous avons testé plusieurs longueurs et plusieurs diamètres, en effet dans le fond du système composé du cache électrode et du cache alumine un phénomène de cathode creuse provoquait un plasma "dense" dans cette cavité. C'est pourquoi le diamètre et la longueur de ce cache ont été ajustés pour éviter ce plasma, qui semble-t-il perturbait le plateau de courant lors des impulsions, il se comportait comme une

faible résistance. Par la suite une protection en quartz a été placée dans la cavité, ce qui supprima cet effet de cathode creuse.



Pour des gammes de pression de l'ordre 1 Pa, le champ de claquage est de 10 kV/cm, or la distance séparant la masse de l'électrode au potentiel est environ de 20 cm donc en théorie tout problème était écarté entre le porte échantillon et la masse. Plusieurs portes échantillons ont été envisagés, dans un premier temps un système de pelle (2×10 cm) a été réalisé (Photographie 2). Il permettait de poser plusieurs échantillons afin qu'ils soient tous implantés en même temps. Mais du fait de cette géométrie plane des problèmes sont apparus, en effet les lignes de champs dues à la haute tension se trouvaient être concentrées en bout de pelle, ceci produisait une concentration de courants ioniques donc un échauffement local très important et une pointe qui favorisait les claquages. De plus, la pelle avait une masse thermique très faible et donc une très mauvaise dissipation de la chaleur. Ce porte objet a été abandonné pour passer à une symétrie cylindrique, l'échantillon étant fixé au bout du cache alumine (Photographie 3). La masse thermique de l'ensemble est alors plus importante et les lignes de champs mieux réparties sur la surface. Dans ce cas, la mesure de la température par le pyromètre qui se trouve à l'autre extrémité du tube est facilitée. Pour améliorer la dissipation de la chaleur, l'alumine n'étant pas refroidie, seule la partie métallique l'est, un autre porte objet avec une plus grande masse thermique a été conçu. Pour celui-ci, trois échantillons sont placés à 120° sur la génératrice d'un cylindre plein de diamètre 3,5 cm (Photographie 4).

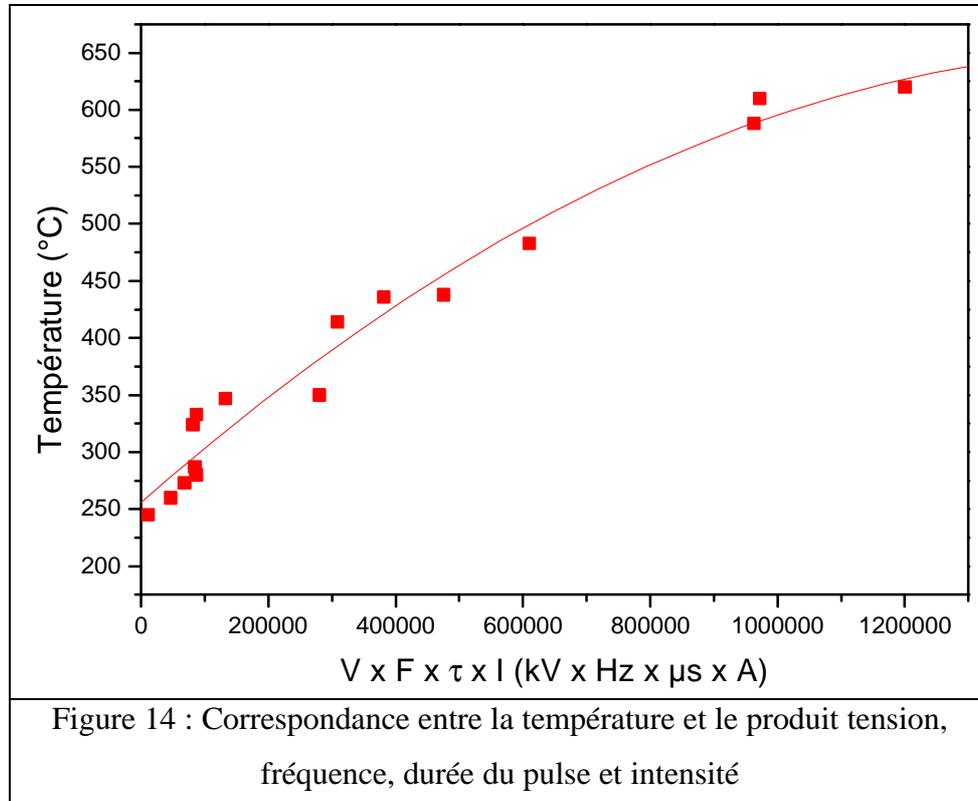
L'implantation est alors uniforme pour les trois échantillons et la température est mesurée de la même manière en bout de porte objet. Avec ce porte objet on peut traiter plusieurs échantillons de manière uniforme et limiter l'échauffement dû à l'implantation tout en contrôlant la température pendant le traitement. A partir du moment où toutes les conditions sur le plasma étaient fixées et le porte échantillons adapté à l'implantation nous avons pu réaliser des expériences longues, par exemple de huit heures sans problèmes particuliers.



3. Mesure de la température lors de l'implantation

Une série d'implantation a été réalisée pour calibrer la température de l'échantillon pendant l'implantation. Les mesures ont été réalisées après 40 minutes d'implantation, temps au bout duquel l'équilibre thermique est atteint. Ceci nous a permis de tracer la courbe de température en fonction du produit : tension (V), fréquence (F), durée du pulse (τ) et intensité (I) (Figure 14); chaque point correspond à une condition d'implantation. Cette courbe permet d'apprécier la puissance apportée par l'implantation en partant d'un four à 100 °C et donc d'évaluer la température du traitement de PBII suivant les conditions choisies. La figure 15 représente la variation de température de l'échantillon pendant la durée du traitement suivant différentes conditions d'implantations. En fonction de la puissance apportée sur l'échantillon on constate que la stabilisation en température se fait plus ou moins rapidement. Dans la majeure partie des réacteurs de PBII c'est en jouant sur le rapport cyclique (Tension, Fréquence) que la régulation de température est faite. L'avantage du réacteur TAPIIR se situe dans le four extérieur qui permet de chauffer avant l'implantation. La figure 16 illustre ce phénomène, si on commence l'implantation avec un four à 100°C, la température se stabilise en plus de 40 minutes. Maintenant si on préchauffe le four à 310°C, la température de

l'échantillon se stabilise rapidement pendant l'implantation et cela permet d'avoir une température constante pendant toute la durée du traitement. Une particularité de ce réacteur est la possibilité de réaliser des implantations à haute température : jusqu'à 1000 °C. La figure 17 représente la température d'échantillons implantés à différentes températures pour différents matériaux pouvant être traités en PBII. Les possibilités sont nombreuses et couvrent plusieurs classes de matériaux. Un autre point à préciser pour la mesure de la température de l'échantillon est qu'elle se fait actuellement lorsque l'implantation et le plasma sont arrêtés. Mais la décroissance après arrêt de l'implantation est lente, seulement de quelques degrés par minutes, la figure 18 donne un exemple la descente en température après une implantation. Pour s'affranchir de ce problème, un système est en cours de développement qui va permettre de mesurer la température pendant l'implantation. Pour cela, nous allons faire passer un thermocouple dans la traversée haute tension et le connecter physiquement à l'échantillon. Dans ce cas le thermocouple est évidemment à un potentiel de plusieurs dizaines de kilo volts, nous allons donc adapter un système de mesure, soumis à la radio fréquence, qui va transmettre l'information via un système optique de manière à avoir une lecture directe de la température de l'échantillon pendant l'implantation.



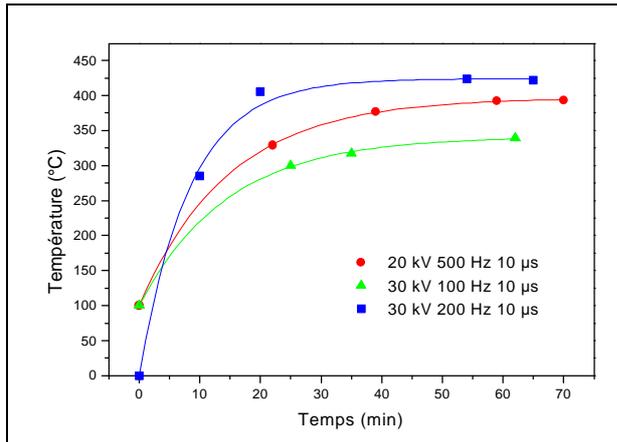


Figure 15 : Evolution de la température de l'échantillon pendant l'implantation avec un four froid

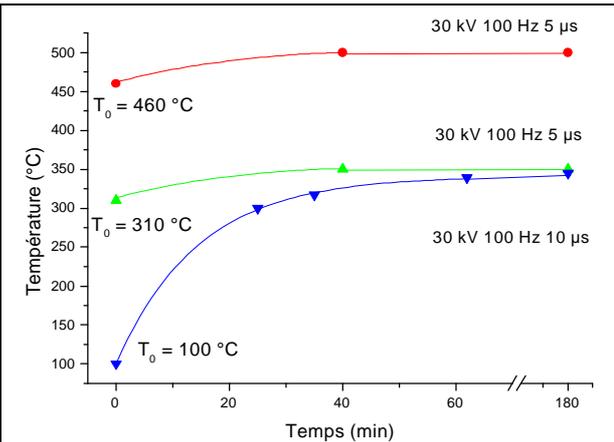


Figure 16 : Evolution de la température de l'échantillon pendant l'implantation avec un four froid ou à la température du traitement

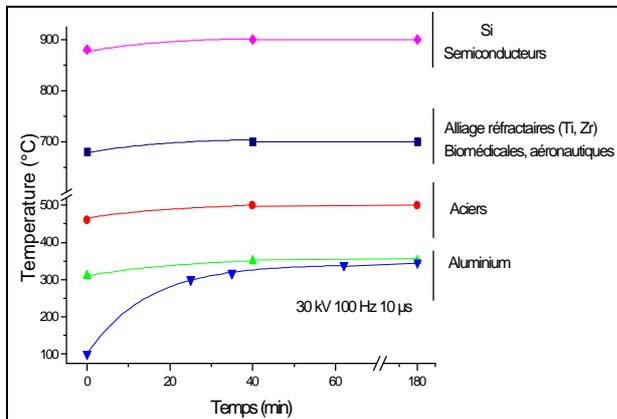


Figure 17 : Différentes possibilités d'implantation à température contrôlée

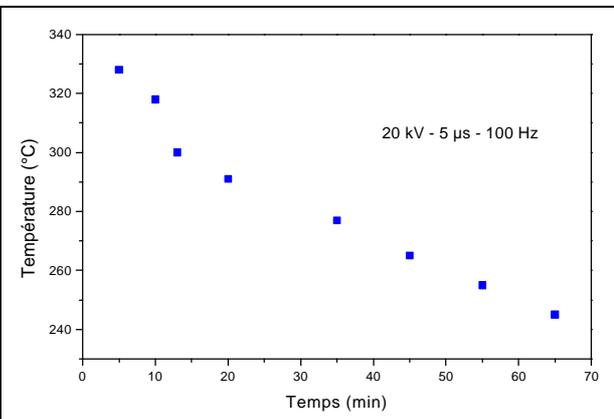


Figure 18 : Evolution de la température d'un échantillon après implantation

4. Potentiel de l'échantillon entre les impulsions

Comme nous l'avons vu, il est possible de nitrurer différents matériaux dans le réacteur URANOS sans appliquer de potentiel sur l'échantillon, mais aussi dans le réacteur TAPIIR. Nous avons regardé si en introduisant le système de chargement dans le four la réaction se produisait de la même manière. Dans ce cas nous n'appliquons aucun potentiel sur l'échantillon, on crée seulement un plasma dans le tube. Pour cette configuration l'échantillon n'était pas nitruré après le traitement. C'est à dire qu'il n'y a pas de variation de microdureté et la DRX ne révèle pas la présence de nitrure en surface sur l'acier 35MV7 déjà étudié. Nous avons réalisé différentes expériences avec toute les configurations possibles de porte

échantillons, de caches électrodes, de cache alumine; nous avons également essayé avec ou sans la connexion du générateur haute tension et à chaque fois le résultat était identique. Il faut préciser qu'en même temps un échantillon posé sur un berceau en quartz au milieu du four et donc isolé électriquement était nitruré systématiquement. On peut dire que le potentiel de l'échantillon fixé sur une partie métallique connectée à la masse n'est pas celui qui permet de nitrurer. Une explication pourrait être un couplage capacitif vers la masse ou alors l'influence des surfaces métalliques autour de l'échantillon. Dans ce cas, pour les expériences réalisées en PBII, l'azote incorporé dans les différents matériaux provient de l'implantation et pas de la nitruration en dehors des impulsions. Une prochaine étape pour améliorer le système est de contrôler le potentiel de l'échantillon entre les impulsions. Cela permettra de combiner implantation et nitruration ou de faire les deux séparément, ceci ouvre de nombreuses possibilités de traitements pour différents matériaux.

C . Implantation par immersion plasma de métaux et d'un semi-conducteur le silicium

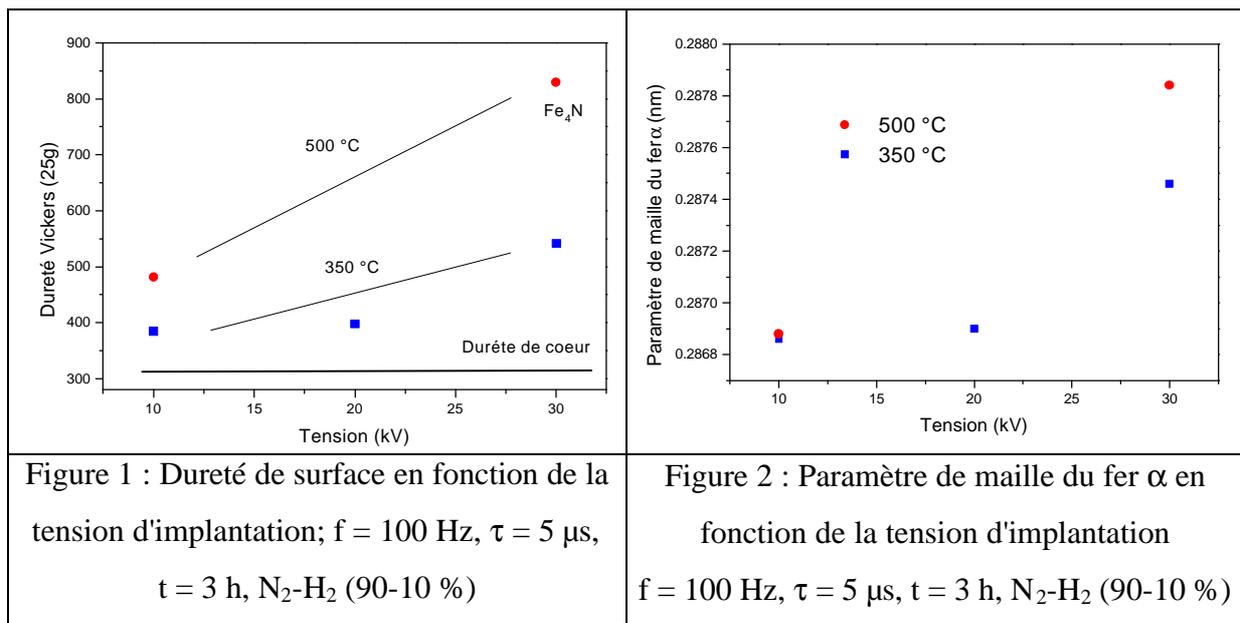
I. Description de la procédure expérimentale

L'ensemble des expériences a été réalisé dans le réacteur décrit au paragraphe précédent. Après ouverture du tube, les échantillons sont fixés sur l'électrode haute tension; ils sont ensuite introduits dans le tube de quartz au début de la zone centrale du four afin de réaliser une température homogène au niveau de l'échantillon. La pression que l'on atteint après 5 minutes de pompage est de l'ordre de 1×10^{-3} Pa; à partir de ce moment on réalise un balayage d'azote et on affiche la température de consigne souhaitée pour le four. Après 30 minutes de chauffage, le mélange gazeux désiré est introduit dans le réacteur, c'est à partir de ce moment que l'on crée le plasma avec une puissance incidente du générateur radiofréquence de l'ordre de 700 W. Les paramètres d'implantation c'est à dire la valeur de tension, la largeur d'impulsion, la fréquence de répétition et la durée du traitement sont réglés à partir du boîtier de commande du générateur haute tension pulsé. Sous l'effet du bombardement, la température de l'échantillon s'élève pour se stabiliser après 40 minutes d'implantation à une valeur qui peut excéder de plusieurs dizaines de degré la température de consigne. Le four est donc piloté de façon à atteindre la température désirée après 40 minutes d'implantation comme le montre la figure 18 de la Troisième Partie (B-II). A la fin du traitement, l'échantillon est refroidi sous un balayage d'azote et sa sortie est effectuée à froid.

II. Implantation d'alliages base fer

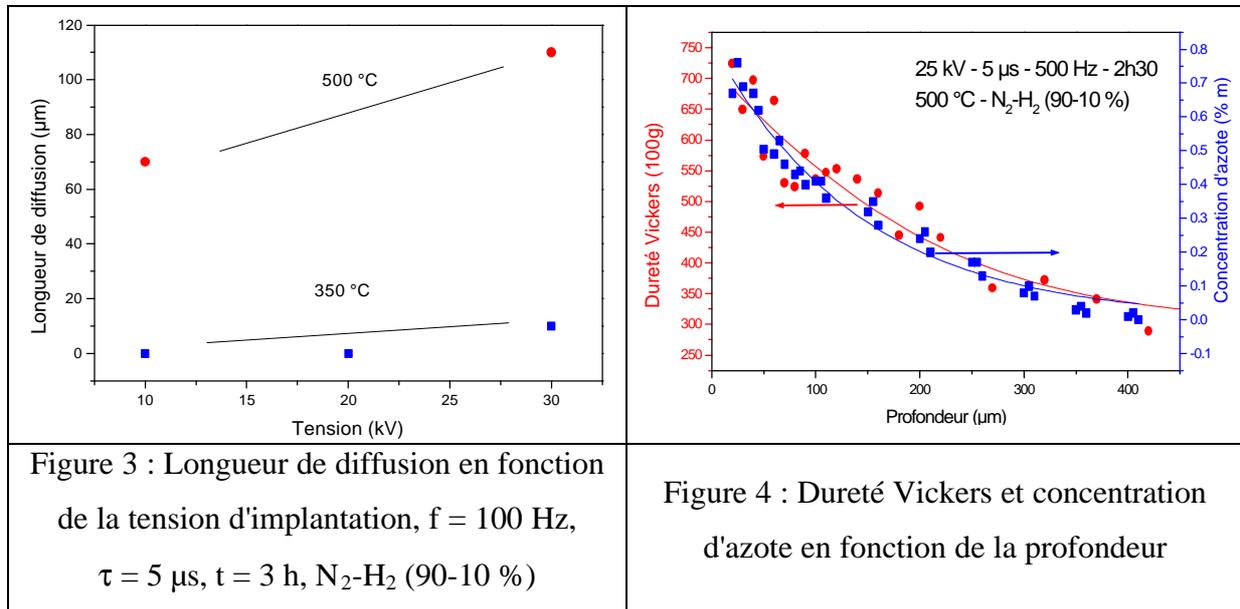
1. Les aciers faiblement alliés

Les différentes expériences se sont déroulées avec des échantillons parallélépipédiques (16×9×5 mm) prélevés dans des éprouvettes d'acier ferritique 35MV7UA1 dont la composition massique et les conditions avant traitement sont données dans la deuxième partie (B-I). Les paramètres maintenus constants pour les différentes implantation sont la pression (1 Pa), le débit de gaz (50 sccm), le mélange réactif N₂-H₂ (90-10 %), la durée du traitement (3 heures) et pour les conditions d'implantation la largeur du pulse (5 μs) et la fréquence de répétition (100 Hz). Les paramètres variables étaient la tension d'implantation (10, 20, 30 kV) et la température (350, 500 °C).



La figure 1 donne les duretés de surface pour les différents traitements en fonction de la tension appliquée. A faible température (350 °C), les valeurs de dureté augmentent peu; de plus, la DRX ne révèle pas la présence de composés nitrurés en surface. Pour les hautes températures, les valeurs de dureté sont plus élevées et pour 30 kV, nous avons une couche de combinaison composée principalement de nitrure Fe₄N, qui conduit à des duretés de 830 Vickers. Sur la figure 2, nous avons reporté les paramètres de mailles moyens calculés à partir des pics de DRX du fer α. La tendance générale montre que pour des fortes tensions d'implantation le paramètre de maille du fer s'élargie de 0,34 %. Ceci peut être provoqué par

une concentration importante d'azote dans la maille, mais plus vraisemblablement par les microdéformations induites par les précipités présents dans la matrice.



Nous pouvons maintenant nous intéresser à la diffusion de l'azote en profondeur, la figure 3 représente la longueur de diffusion (Dureté de cœur plus 100 point Vickers) en fonction de l'énergie d'implantation. En reprenant ces résultats on peut dire qu'à basse température l'implantation modifie la surface mais affecte peu le matériau en profondeur, par contre à 500 °C l'azote implanté diffuse rapidement et crée un gradient étendu de dureté. Pour les faibles températures on a une compétition entre l'implantation et la pulvérisation de la surface. Ceci se remarque par exemple pour 10 kV, pour la température de 350 °C la longueur de diffusion est nulle alors qu'à haute température elle est de 70 μm . De plus, l'azote implanté à basse température ne forme pas de composé nitruré en surface et l'on ne remarque pas de variation du paramètre de maille à 350 et 500 °C. L'azote qui n'a pas le temps de diffuser à 350 °C exodiffuse dans la zone d'implantation, où on a une concentration de défauts et de lacunes importante mais aussi une pulvérisation importante.

Une autre expérience que celles citées, a été réalisée à 25 kV pour une fréquence de répétition plus élevée (500 Hz) avec une durée de traitement différente (2h30). Le traitement s'était déroulé avec un porte objet plat pour des conditions de plasma semblables à celles décrites. La température pour cette expérience n'avait pu être mesurée; mais nous avons pu estimer son niveau à 500 °C à l'aide des calibrations effectuées à posteriori. Dans ces conditions la longueur de diffusion de l'azote est de 210 μm (Figure 4) et il se forme en

surface une couche de combinaison de nitrure Fe_4N . La mesure de la concentration d'azote réalisée par microsonde est en adéquation avec le profil de microdureté et révèle la présence d'azote à plus de 300 μm sous la surface. En comparant ce traitement avec celui réalisé à 30 kV mais à la fréquence de 100 Hz (donc une dose environ 5 fois plus faible), on constate que la profondeur de nitruration est doublée à plus haute fréquence d'implantation. La dose implantée influence donc la longueur de diffusion; plus cette dose est élevée et plus la longueur de diffusion augmente.

Nous avons effectué un traitement dans le réacteur TAPIIR avec un plasma composé uniquement d'azote dans les mêmes conditions que les premières expériences effectuées à 350 °C pour une tension de 30 kV. Pour ce traitement la DRX ne montre pas de présence de nitrure en surface; de plus le paramètre de maille du fer α n'évolue pas et la dureté de surface ne subit qu'une très légère augmentation (405 Vickers). De même, la filiation de dureté mesurée en coupe transverse ne montre pas de diffusion d'azote en profondeur. Cette absence de nitruration en plasma d'azote pur a été confirmée avec diverses conditions d'implantations; on peut donc dire que, pour cet acier dans un plasma d'azote sans hydrogène on n'observe pas de diffusion d'azote. Ceci a déjà été remarqué avec le réacteur URANOS en nitruration flottante (Deuxième Partie B-II). Une explication possible avancée généralement pour cet absence de réactivité est le rôle de barrière que jouerait la couche d'oxyde de fer présente en surface du matériau. Or ici l'implantation pulvérise cette couche qui ne peut plus jouer ce rôle. On peut alors émettre l'hypothèse que l'hydrogène crée des chemins de diffusion dans le matériau ou que des espèces NH_x peuvent diffuser en profondeur; c'est ce phénomène qui activerait la diffusion de l'azote en profondeur. En comparant ces résultats avec ceux exposés dans la deuxième partie (B-II), nous constatons en ce qui concerne la diffusion de l'azote pour les températures les plus basses, que les longueurs de diffusion sont nulles en situation d'implantation alors qu'elle dépassent les 40 μm pour 2 heures de traitement à 380 °C en nitruration flottante. Cela peut provenir de plusieurs facteurs, tout d'abord nous avons vu que lors de l'implantation nous avons un phénomène de pulvérisation de la surface; de plus, le rapport cyclique pour ces conditions est de 5×10^{-4} , ce qui représente un temps mort de 99,5 %; or nous avons constaté (Troisième Partie B) que pour ce réacteur la nitruration pendant les temps morts n'était pas possible. Ce sont ces différents phénomènes qui peuvent expliquer l'absence de diffusion à basse température. Pour avoir un gradient prononcé de diffusion de l'azote, il faudrait augmenter la fréquence de répétition et la tension d'implantation, mais ceci provoque une élévation de la température qui dans notre système ne peut être évacuée et donc permet d'effectuer des traitements à basse température que pour de faibles doses.

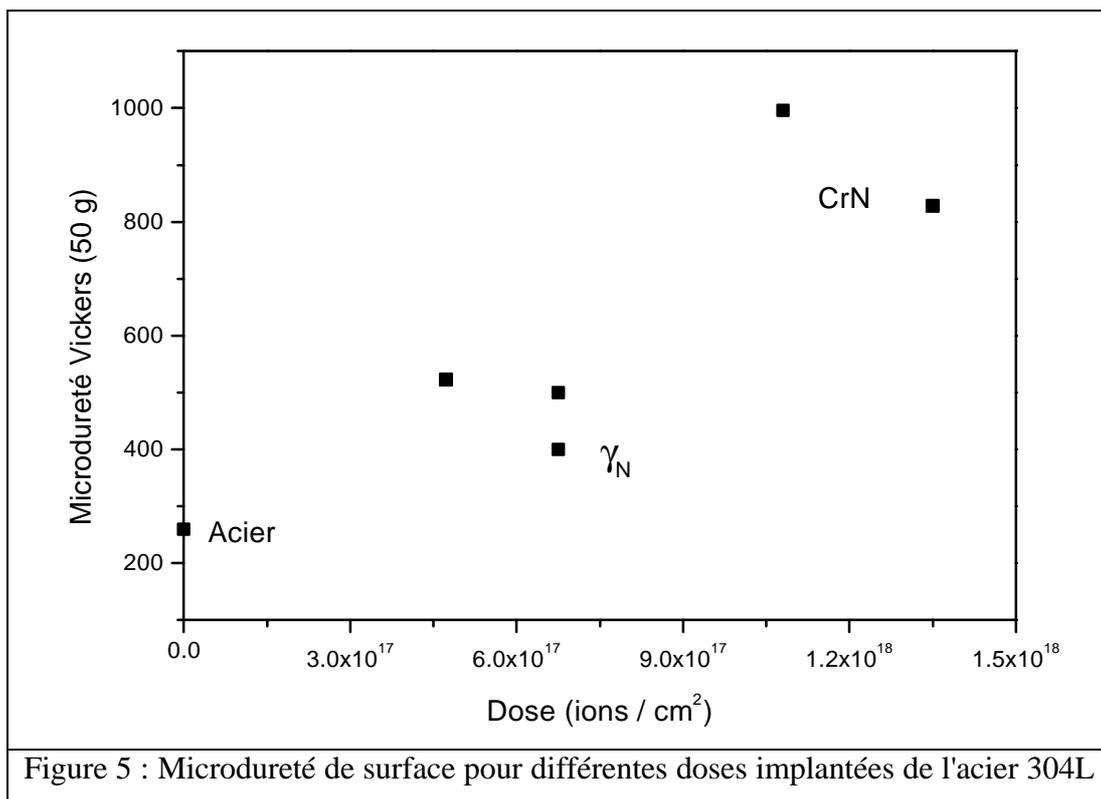
2. Les aciers inoxydables

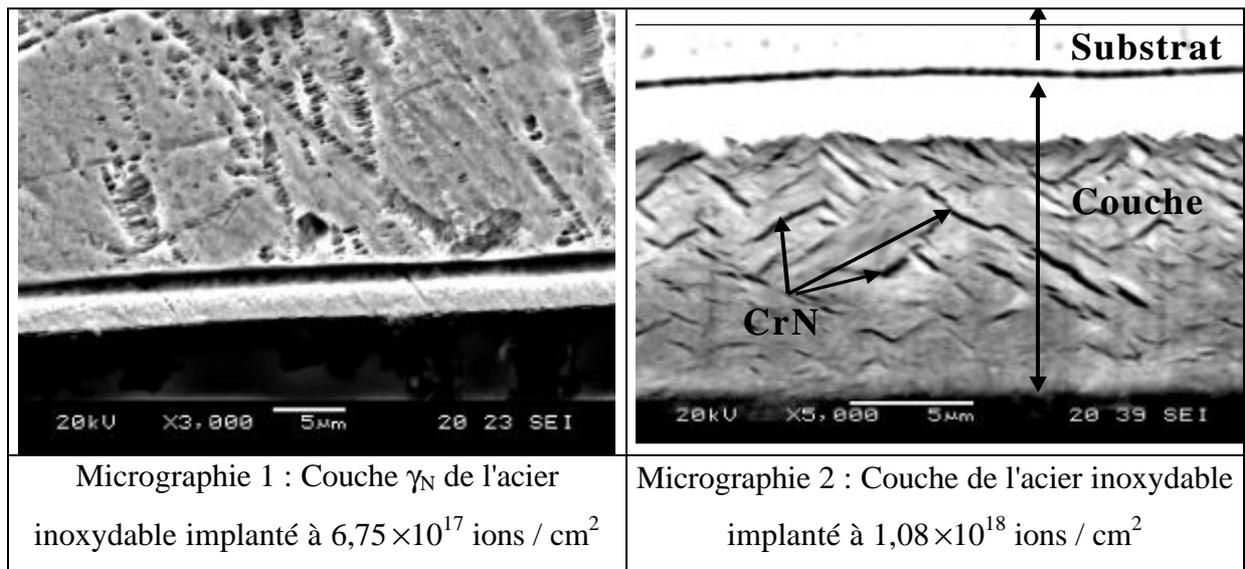
La technique de préparation et les caractéristiques de cet acier ont été décrites dans la deuxième partie (B-II). Les conditions d'implantation sont les mêmes que celles développées au paragraphe précédent. Nous avons choisi la température la plus basse accessible pour ce traitement (350 °C) pour éviter la formation de nitrure de chrome. En effet si ces nitrures précipitent, l'acier perd son caractère inoxydable. Le tableau 1 reprend les conditions et les résultats obtenus aux différentes tensions. On remarque que la microdureté de surface augmente linéairement en fonction de la tension appliquée. Pour la plus haute tension (30 kV), on forme en surface de l'acier la phase γ_N (austénite dilatée). Cette couche contient 10,6 % d'azote atomique dans la maille austénitique, la concentration a été calculée à partir de la formule (1) : deuxième partie (B-III-2.3.1). Cependant, à l'inverse des résultats obtenus pour l'acier faiblement allié, l'implantation réalisée avec un plasma composé uniquement d'azote permet dans ce cas de former la phase γ_N et d'augmenter la dureté de surface de 50 %. Ce phénomène a déjà été observé en nitruration flottante dans le réacteur URANOS où pour un plasma d'azote seul il est aussi possible de former une couche γ_N . Les comportements sont donc fondamentalement différents par rapport à ce qui est obtenu sur l'acier faiblement allié 35MV7. Les mécanismes d'incorporation d'azote sont donc très différents pour les deux matériaux. La croissance de la couche n'a donc pas besoin d'hydrogène pour croître que ce soit en PBII ou en condition de plasma flottant.

Tension (kV)	a_{111} (nm)	$C_{N(111)}$ (% at)	Hv 25g (Vickers)
Témoin	0,35955	-	260
10	0,35813	-	363
20	0,35818	-	382
30	0,37229	10,6	423
30 – Plasma N ₂ seul	0,36749	6,5	393

Tableau 1 : Tension d'implantation, paramètre de maille, concentration en azote et dureté Vickers pour 3 heures de traitement en plasma N₂-H₂ (90-10 %) à 1 Pa avec des impulsions de 5 μ s, une fréquence de répétition de 100 Hz pour différentes tensions d'implantation

Si on augmente la dose implantée sur cet acier inoxydable, par exemple en augmentant la fréquence de répétition des impulsions ou leur durée, on constate une élévation de la dureté de surface (Figure 5). Pour ces expériences les conditions de température n'étaient pas contrôlées in situ par pyrométrie IR, mais on peut estimer celle-ci entre 400 et 600 °C. La DRX montre qu'à basse température (< 450 °C) on peut former uniquement une couche γ_N (Micrographie 1) de 2 μm d'épaisseur. Au-dessus de cette température on forme une couche plus épaisse et plus dure mais avec apparition de précipités de nitrure de chrome (CrN) visible en DRX, de même que sur la Micrographie 2. Nous avons vu que la température critique de nitruration pour ces aciers inoxydables est de l'ordre de 450 °C. Or en augmentant la fluence lors de l'implantation on peut dépasser cette température; on est donc obligé de limiter la tension ou la fluence, ce qui explique la faiblesse des épaisseurs de couche d'austénite dilatée par rapport à celles obtenues en nitruration flottante.





III. Implantation de matériau réfractaire

1. Les alliages base titane

Les implantations d'un alliage de titane (TiAl6V4) avec 6 % d'aluminium et 4 % de Vanadium ont été réalisées sur des échantillons parallélépipédiques (16×9×2 mm). Les échantillons ont subi préalablement un polissage mécanique jusqu'au papier 4000, conduisant à une rugosité de surface de 1 μm . Les traitements ont été effectués à trois températures 500, 700 et 900 °C. Les conditions d'implantation étaient de 25 kV, 10 μs et 500 Hz pour 1 heure de traitement, excepté le traitement à 900 °C où la durée était de 2 heures. La pression de travail était de 1 Pa avec un mélange d'azote et d'hydrogène respectivement de 90 et 10 %. Pour toutes ces conditions l'échantillon a été préchauffé dans le réacteur durant 30 min avant le traitement d'implantation. Les résultats de DRX montrent qu'après traitement nous n'observons plus que la phase α , de structure hexagonale, du titane (Figure 6).

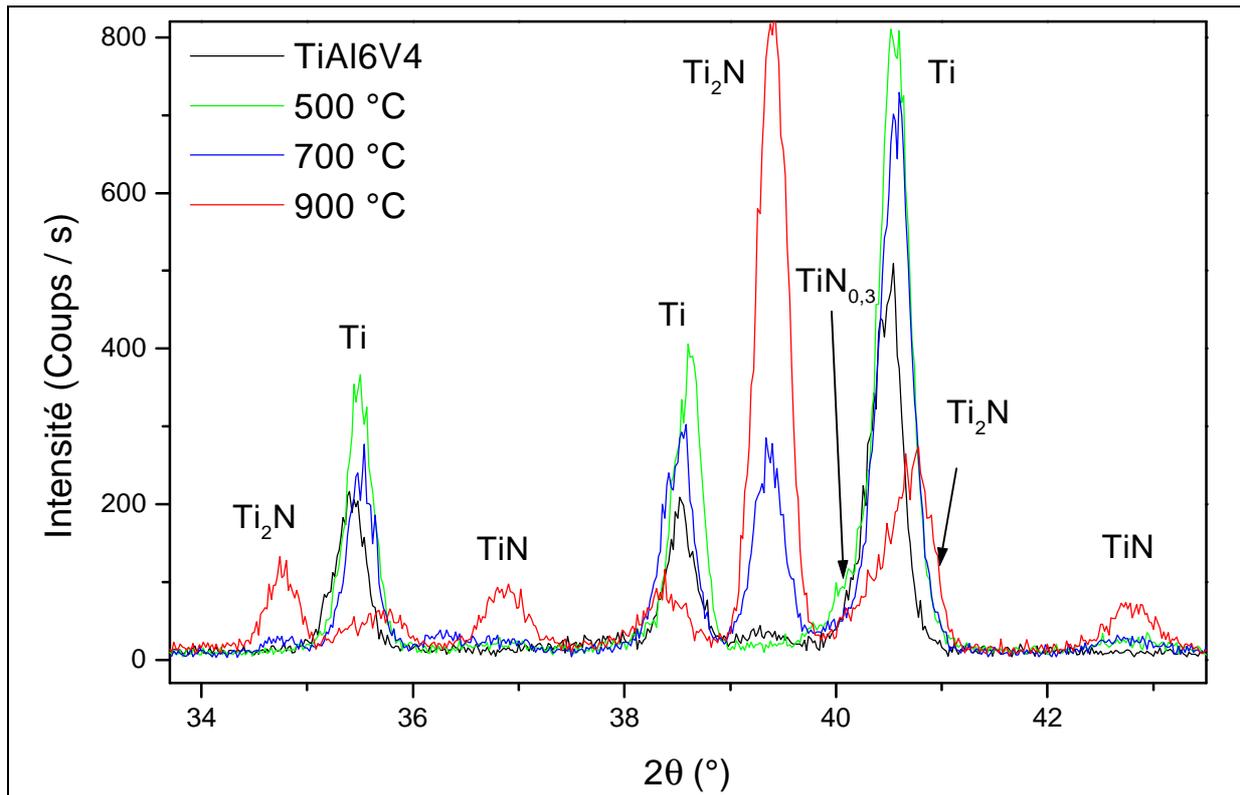


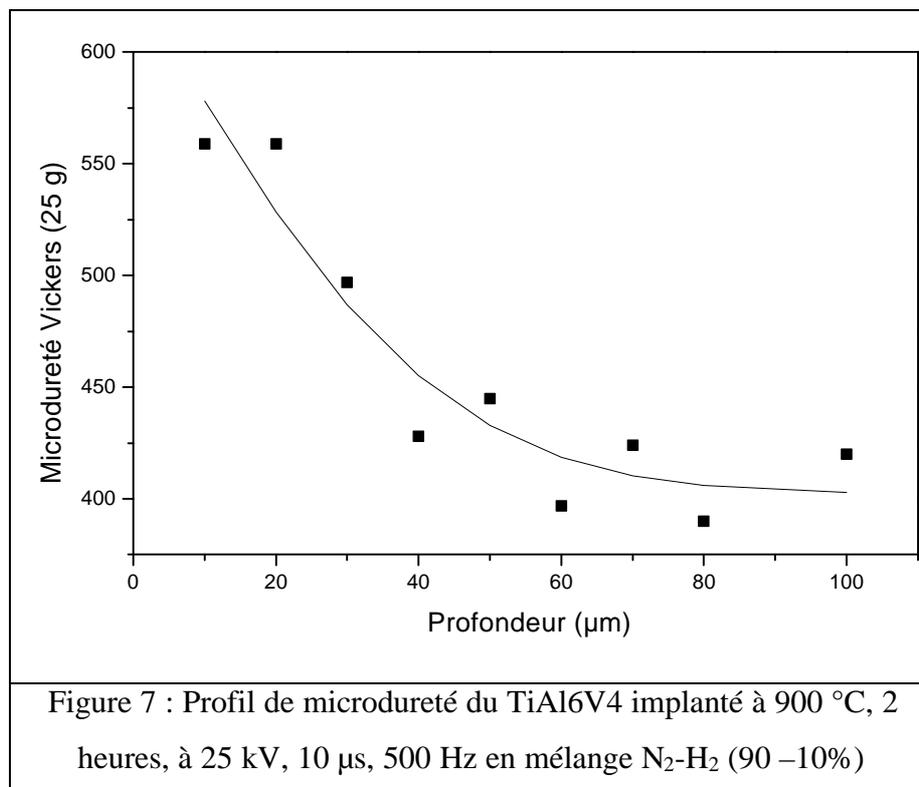
Figure 6 : Diagrammes de diffraction des rayons X en configuration rasante d'un alliage TiAl6V4 implanté à différentes températures

Ces mesures ont été effectuées en configuration rasante à 5° , c'est à dire pour une profondeur de pénétration des rayons X de $0,5\ \mu\text{m}$. Pour un traitement à 500°C , on observe l'apparition de la phase $\text{TiN}_{0,3}$ dans le pied du pic titane. A partir de 700°C , c'est la phase $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ qui apparaît et à 900°C , nous trouvons la phase $\delta\text{-TiN}$. Ce comportement a déjà été observé par Silva [Sil99] en nitruration ionique (DC) à $470\ \text{Pa}$, 700°C , 3 heures, $\text{N}_2\text{-H}_2$ (50-40 %). La microdureté de surface est donnée dans le tableau 2. Après 2 heures de traitement à 900°C , la dureté de surface est multipliée par trois. La filiation de dureté effectuée sur ce même échantillon est présentée à la figure 7; on constate une variation de dureté sur une profondeur qui s'étend sur plus de $60\ \mu\text{m}$. Cette transformation des propriétés mécaniques sur plus de $60\ \mu\text{m}$ n'est pas due à la couche de composé TiN mais plus vraisemblablement à un enrichissement d'azote dans une couche de diffusion analogue à celle observée dans les aciers faiblement alliés. Nous n'avons pas effectué par profilométrie un dosage qui pourrait corroborer cette analyse. En effet nous ne pouvons pas exclure a priori un durcissement dû à un phénomène de transformation structurale dans l'alliage. Cette transformation de phase est d'ailleurs mise en évidence par les analyses de MET qui suivront. Mais il faut noter que la spectrométrie de pertes d'énergie d'électrons révèle une phase de structure semblable au titane α mais qui

contient de l'azote à quelques microns de la surface. Pour les deux autres températures les filiations de dureté n'ont pas montré la présence d'un gradient.

Température (°C) et durée de traitement	TiAl6V4	500 - 1 heure	700 - 1 heure	900 - 2 heures
Hv (100g) Vickers	393	400	508	1263

Tableau 2 : Microdureté de surface du TiAl6V4, implanté à 25 kV, 10 μ s, 500 Hz pour différentes températures et durée de traitement



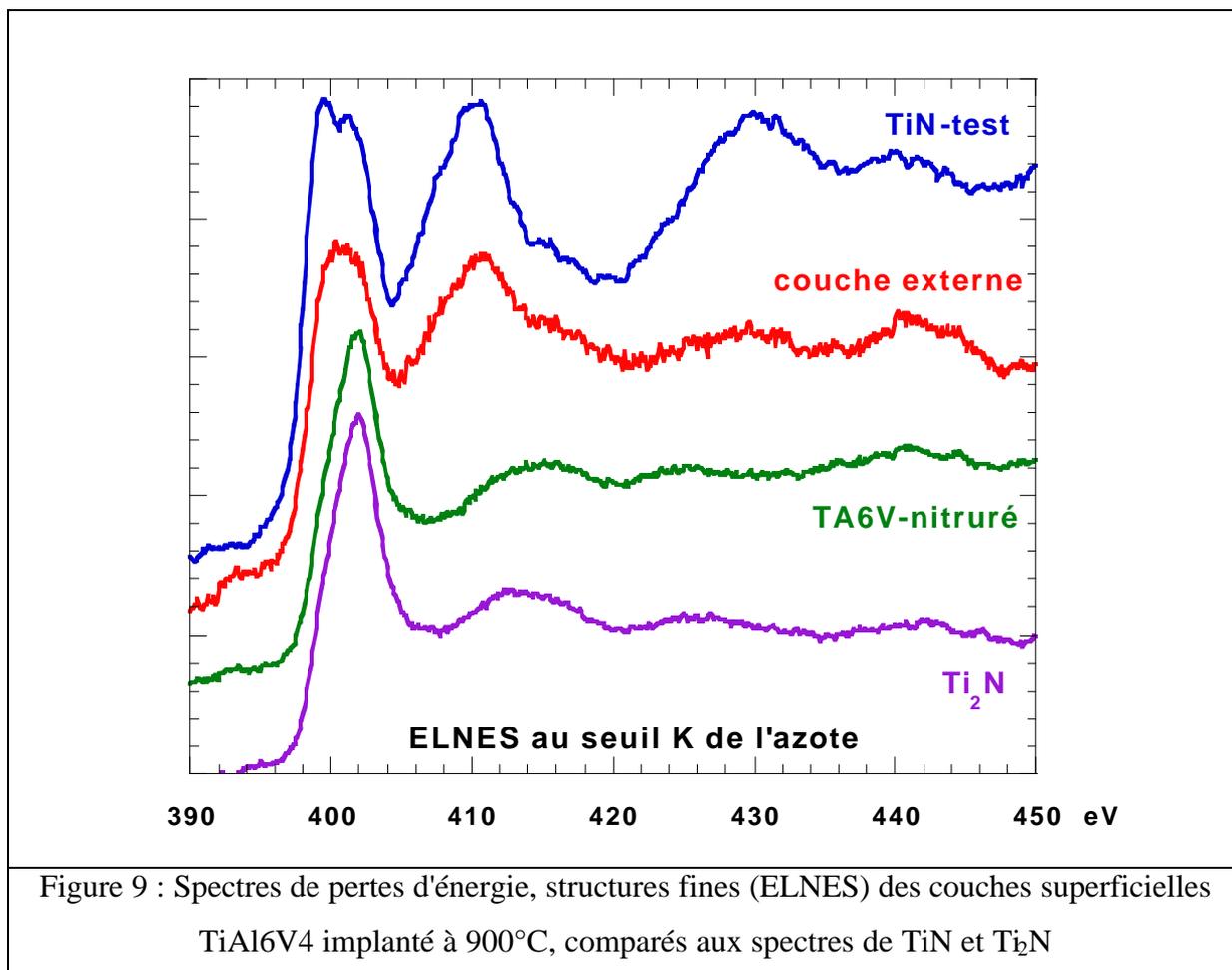
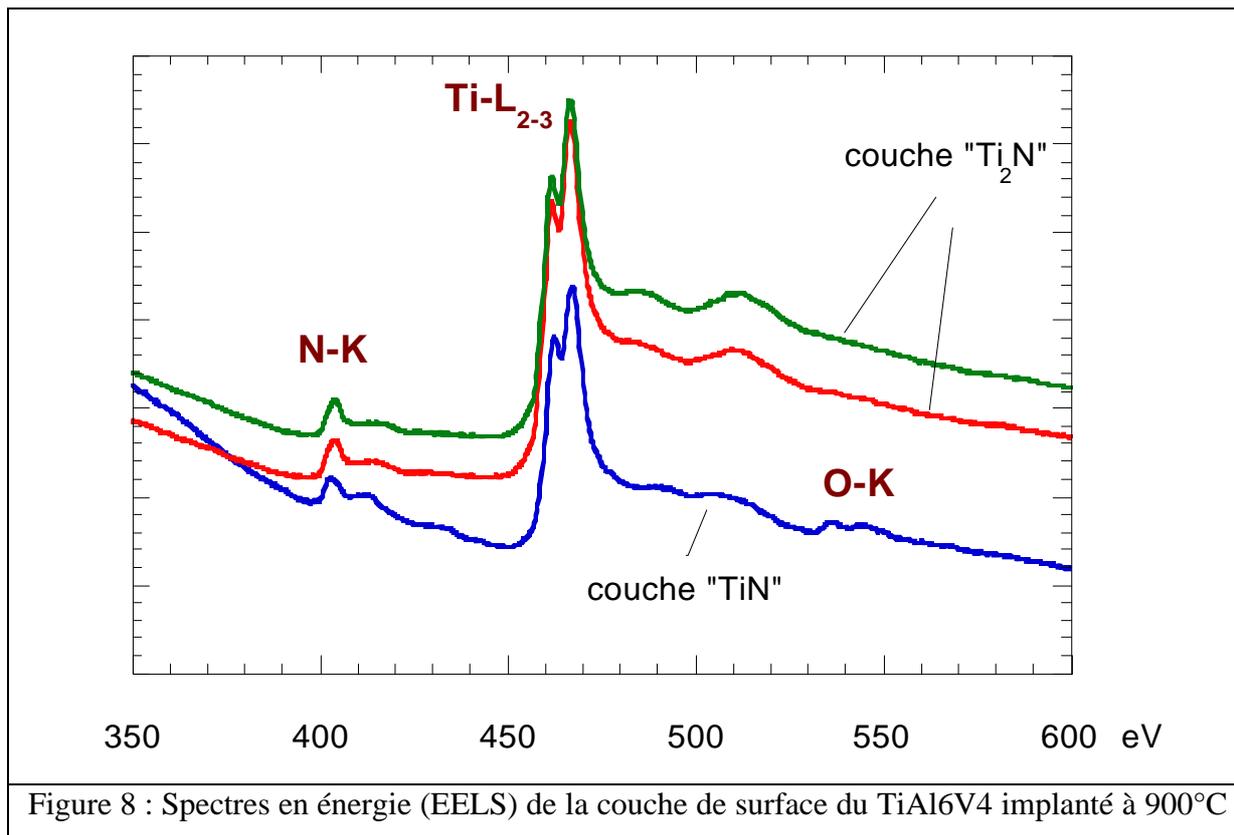
Les investigations en microscopie électronique en transmission (MET) et spectrométrie de pertes d'énergie d'électrons (EELS) ont été réalisées par Y. Kihn (Groupe Microscopie Electronique et Analyses du CEMES à Toulouse).

L'alliage TiAl6V4 a été observé avant et après traitement de nitruration. Avant traitement l'alliage présente une morphologie globulaire avec une phase α largement majoritaire (environ 90% en volume) où il n'apparaît pas de précipitation aux joints de grains. L'analyse EELS avec une taille de sonde de l'ordre de 40 nm, montre que l'aluminium est plus spécifiquement présent dans les phases α et que le vanadium est concentré dans les phases β . La diffraction électronique permet d'identifier ces phases et elle confirme la contraction des paramètres de

maille par rapport à celles du titane pur, déjà observées en diffraction des rayons X dans les 2 types de phases.

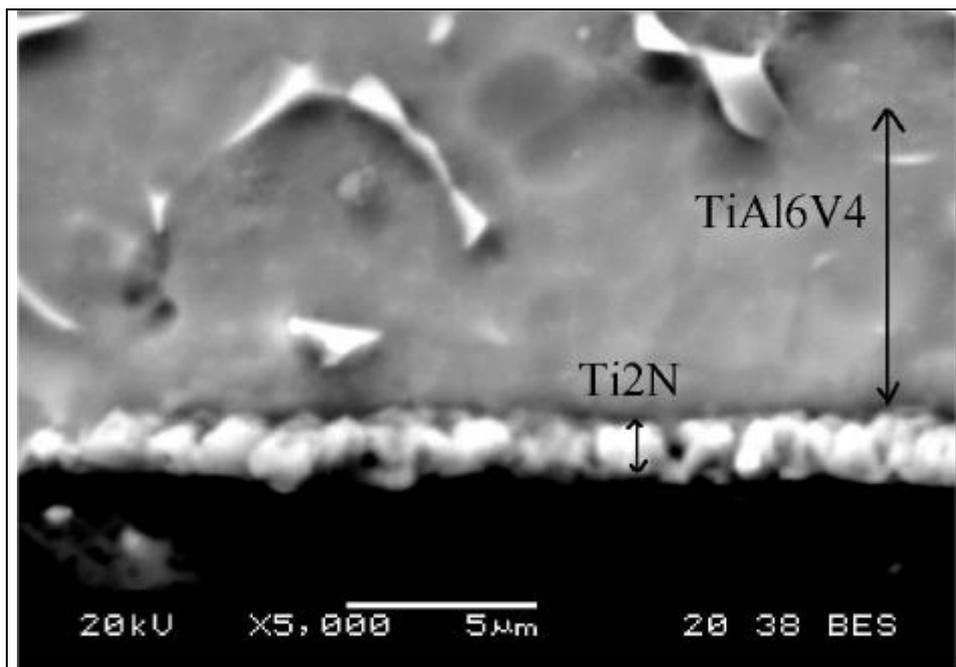
Après le traitement d'implantation à haute température, la microstructure du matériau de base (TiAl6V4) est complètement transformé : on ne retrouve plus les phases β globulaires, mais entre les phases α on observe la présence de grains étroits et allongés, beaucoup plus riches en vanadium que les phases β d'origine et qui semblent avoir une structure cubique analogue au β ; cette observation a déjà été observé par Wang [Wan97].

L'échantillon prélevé sur le matériau implanté à 900 °C correspond à une coupe transverse : à partir de la surface et en allant vers l'intérieur du matériau de base, on observe une couche nanocristallisée (diagramme d'anneaux pointés) de 70 nm à 100 nm de profondeur. L'analyse EELS (Figure 8) permet de détecter le seuil K de l'azote à 399 eV et le seuil L_{2-3} du titane à 455 eV. En évaluant l'aire sous les pics après extraction du fond continu et en appliquant une correction de type k-facteur déterminée à partir d'un échantillon test de TiN stœchiométrique, on peut montrer que cette couche de surface correspond globalement à du TiN. Il faut noter cependant la présence d'une certaine quantité d'oxygène limitée à l'extrême surface, et qui n'affecte pas les liaisons avec l'azote. L'analyse des structures fines du seuil K de l'azote (ELNES) montre des dédoublements des pics ou des décalages en énergie des seuils selon les liaisons et structures cristallographiques impliquées (Figure 9); ces modifications sont en accord avec la présence en surface d'une couche de TiN stœchiométrique.



Sous cette couche, on trouve une zone plus large de titane nitruré. Le rapport de Ti/N est légèrement inférieur à 2 (entre 1.85 et 1.9). Sa structure est celle de Ti_2N et correspond à des phases alpha transformées par l'insertion d'azote; elle est constituée de gros grains plus ou moins monocristallins où l'aluminium et le vanadium sont absents ou indétectables (donc < 1%). On trouve également des grains contenant une très faible quantité d'azote, où par contre le vanadium et l'aluminium sont présents en quantité notable. Une étude de ces grains bien moins nombreux que les autres est en cours. Les structures fines ELNES du seuil K de l'azote dans la couche de Ti_2N sont représentées sur la figure 8. L'épaisseur de cette couche peut être évaluée à quelques microns. La micrographie 3 présente cette couche visualisée au MEB après attaque chimique et confirme que l'épaisseur est de 1,6 μm .

Au-delà de, on trouve du titane contenant une moindre quantité d'azote, il s'agit d'une phase voisine de la structure du titane α , mais dont il nous reste encore à déterminer les paramètres de maille.



Micrographie 3 : Coupe transverse d'un alliage de titane (TiAl6V4)
implanté à 900 °C

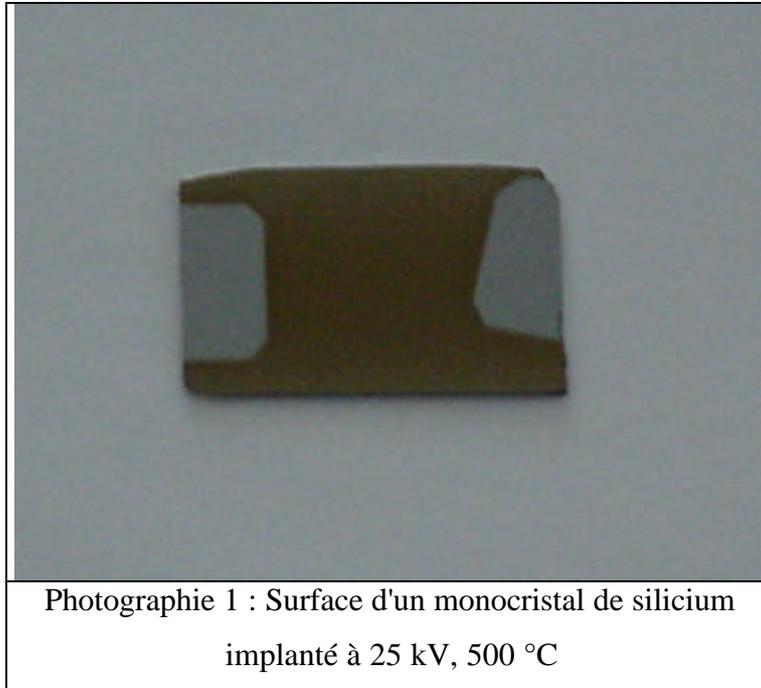
2. Le silicium

L'implantation d'azote dans le silicium a été largement étudiée à l'aide d'implanteurs classiques pour réaliser du silicium sur isolant (procédé LETI/SIMONE); il est donc bien connu. Il conduit à basse température à des nitrures enterrés instables et à forte densité de défauts. La croissance d'une couche de nitrure enterré uniforme ne peut être obtenue qu'à condition d'effectuer un recuit long à très haute température ($> 1300\text{ °C}$). La diffusion de l'azote dans le silicium est très faible. C'est pourquoi il est très difficile de faire croître des couches de nitrure stable Si_3N_4 par nitruration gazeuse thermique. La couche est limitée à quelques nanomètres et très généralement composée d'oxynitrures. La nitruration plasma au potentiel flottant à 950 °C est plus efficace et conduit à une couche de nitrure exempte d'oxygène, qui est mince ($< 5\text{ nm}$), autolimitée en épaisseur car elle constitue une barrière très efficace à sa propre croissance. Pour les raisons indiquées, l'implantation en immersion plasma dans le silicium constitue pour nous un cas d'école. En effet, c'est un matériau où le transport de l'azote d'une part est bien connu et où d'autre part la solubilité de l'azote dans le silicium est très faible voire inexistante si l'on se situe dans les gammes de température habituelles de l'implantation. Enfin, l'implantation dans le silicium, en particulier en PBII, suscite l'intérêt des technologies des semi-conducteurs pour le dopage, l'implantation de gaz pour le piégeage des impuretés métalliques ou la réalisation de jonctions dans les domaines de la microélectronique du silicium.

Différentes implantations ont été réalisées dans du silicium monocristallin avec un plasma composé d'azote moléculaire avec les isotopes 14 ou 15 et avec 10 % d'hydrogène. En ce qui concerne l'azote 14 nous avons choisi trois températures 500, 700, 900 °C. Les conditions d'implantation étaient de 25 kV, 10 μs et 500 Hz pour 1 heure de traitement; à 900 °C la durée était de 2 heures.

L'aspect visuel des échantillons après implantation révèle un changement de leur couleurs; ils sont devenus jaunes, mais conserve leur caractère brillant. Ce changement de couleur est dû aux interférences lumineuses caractéristiques d'une couche transparente sur un substrat opaque. Dans l'échelle des couleurs, en considérant un indice de 2 pour le nitrure de silicium, on peut estimer la couleur jaune marron correspondant à une épaisseur de 30 à 40 nm. Sur un substrat de 3 cm^2 , la couche colorée présentée sur la photographie 1 après une implantation à 25 kV apparaît très uniforme. On constate sur cette photographie que la zone masquée par le

support de fixation n'a pas évolué, elle présente l'aspect gris métallique d'un silicium qui n'a donc pas été nitruré. Ceci illustre une potentialité importante de la méthode qui permet à l'aide d'un masque de délimiter la zone transformée (réaction localisée).



Pour les implantations en azote moléculaire ^{15}N nous avons choisi plusieurs énergies d'implantation (8 , 15, 25 kV) et une température ne dépassant pas 500 °C. en fonction de l'énergie on remarque que la coloration de surface est plus marquée quand augmente pour une même dose l'énergie, c'est à dire que l'épaisseur est plus importante. Des analyses de résonance nucléaire ont permis de tracer des profils d'azote ^{15}N implanté dans ces échantillons. Nous présentons sur les figures 11 et 12 les courbes d'excitation pour le ^{15}N mesuré et les courbes simulées. On constate que pour les fortes énergies d'implantation on a une saturation de la concentration en surface, mais aussi en profondeur cela quel que soit la dose implantée. Pour 8 kV la dose totale est plus faible et le profil d'azote ^{15}N moins étendu. On peut l'attribuer au phénomènes de pulvérisation qui est plus important pour les basses énergies (ici 4 keV sur N_2^+). Sur la figure 12, qui donne la concentration d'azote ^{15}N en fonction de la profondeur, on remarque que la concentration présente un plateau jusqu'à 30 nm pour décroître ensuite. Pour les deux tensions 15 et 25 kV et les différentes doses le comportement est voisin et la quantité d'azote incorporé par centimètre carré est voisine.

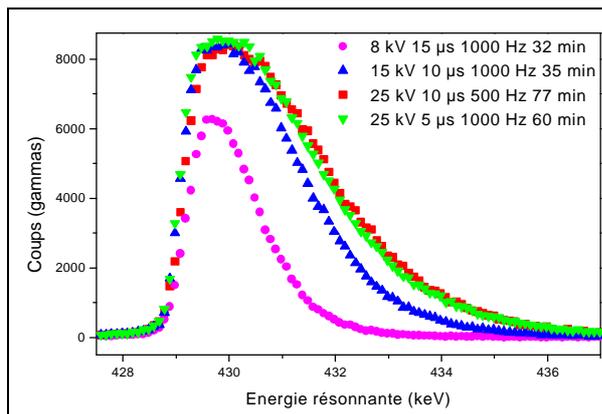


Figure 11 : Courbes d'excitation ($[^{15}N\%]=^{15}N/^{15}N+Y$) pour différentes implantations dans du silicium

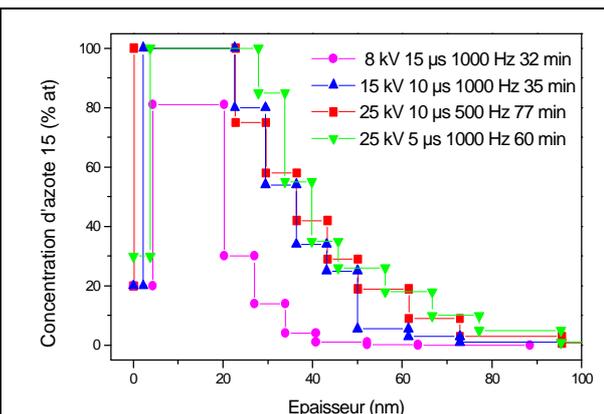


Figure 12 : Courbes simulées ($[^{15}N\%]=^{15}N/^{15}N+Y$) pour différentes implantations dans du silicium

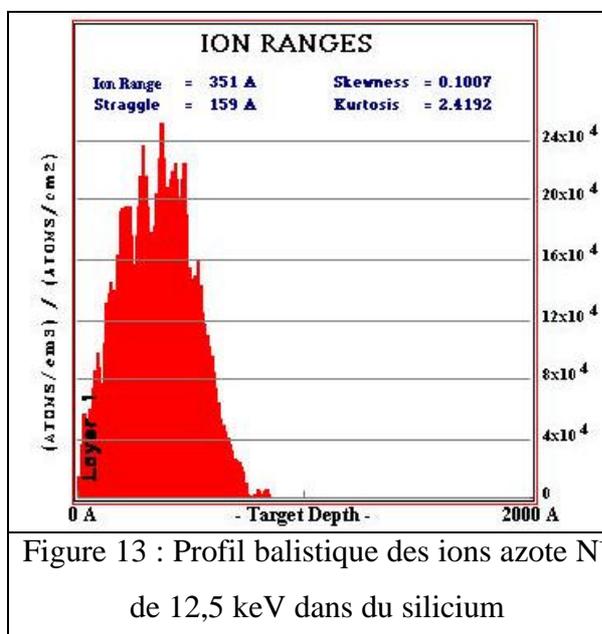


Figure 13 : Profil balistique des ions azote N^+ de 12,5 keV dans du silicium

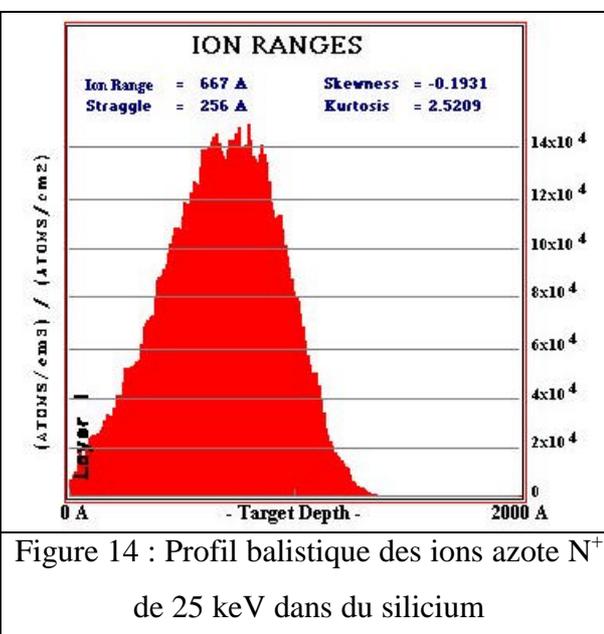


Figure 14 : Profil balistique des ions azote N^+ de 25 keV dans du silicium

Pour comparaison nous avons simulé le profil balistique des ions azote N^+ à 12,5 keV (donné par TRIM : Transport and Range of Ions in Matter), on constate que le R_p se situe à 35 nm sous la surface (Figure 13). Ceci correspond à une profondeur légèrement plus élevée que celle donné par l'analyse des courbes de réactions nucléaires. Sur la figure 14, nous avons aussi représenté le profil balistique pour des ions N_2^+ mais à 30 keV. Le R_p est dans ce cas de 66 nm, or l'analyse nucléaire ne détecte pas d'azote 15 à cette profondeur. On peut donc dire que notre plasma se compose principalement d'espèces 2 fois chargées, c'est à dire des ions N_2^+ . Le dosage de l'azote moléculaire 15 a été effectué par comparaison d'une courbe d'excitation d'un échantillon connue. La figure 15 représente les courbes d'excitation d'un échantillon implanté en PBII à 25 kV et celle d'un échantillon de Si_3N_4 marqué à 99 % en

azote 15, qui a été déposé par CVD; son épaisseur est de 94 nm soit une dose de 426×10^{15} . Le nombre de coup en surface est équivalent pour les deux échantillons, on peut donc dire que pour la plupart de nos échantillons la stœchiométrie de la couche est voisine du nitrure stable Si_3N_4 . Si on compare les pentes des deux courbes d'excitations au niveau de l'interface Si_3N_4 -Si, on constate que pour les échantillons implantés la pente est plus faible que celle trouvée pour le Si_3N_4 déposé. On a donc bien au delà de la couche Si_3N_4 profil étendu d'azote depuis Si_3N_4 vers Si; ceci sera confirmé par les analyses d'ellipsométrie qui seront présentées ci-après.

Il nous a paru intéressant de comparer les courbes d'excitations obtenues après avoir implanté simultanément à 25 kV un acier 35MV7 et un échantillon de silicium. Pour ce traitement, la température estimée est de 400 °C, température pour laquelle il y a diffusion d'azote dans le cas de l'acier et aucune diffusion pour le silicium. On constate sur la figure 16 qu'en surface en effectuant le rapport des concentrations dans l'acier et dans le silicium sont de l'ordre 20 %. Une autre différence importante est que le profil dans l'acier contrairement au silicium ne redescend pas à zéro. Ce résultat est à rapprocher des mesures de concentration d'azote 14 sur le même acier implanté dans ce réacteur qui donnent des longueurs de diffusion de l'azote de plus de 300 microns, mais des concentrations, inférieures à 2 % at (Figure 4, troisième Partie C-II). Or ici la courbe simulée sur l'acier donne une concentration d'azote 15 de 3 % at à 25 nm de la surface, on a donc bien accord avec les mesures précédentes. On peut donc dire que la diffusion dans ces deux matériaux (acier, silicium) est totalement différente, en effet le coefficient de diffusion de l'azote dans l'acier est de $1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 / \text{s}$, alors que celui de l'azote dans le silicium est presque nul à cette température.

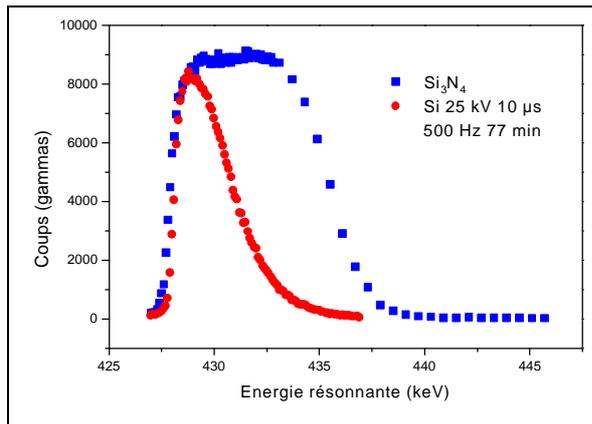


Figure 15 : Courbes d'excitation ($[^{15}N\%] = ^{15}N/^{15}N + Y$) pour un dépôt de Si_3N_4 et pour une implantation à 25 kV

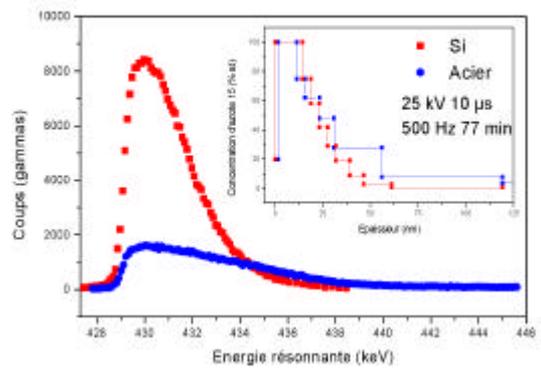


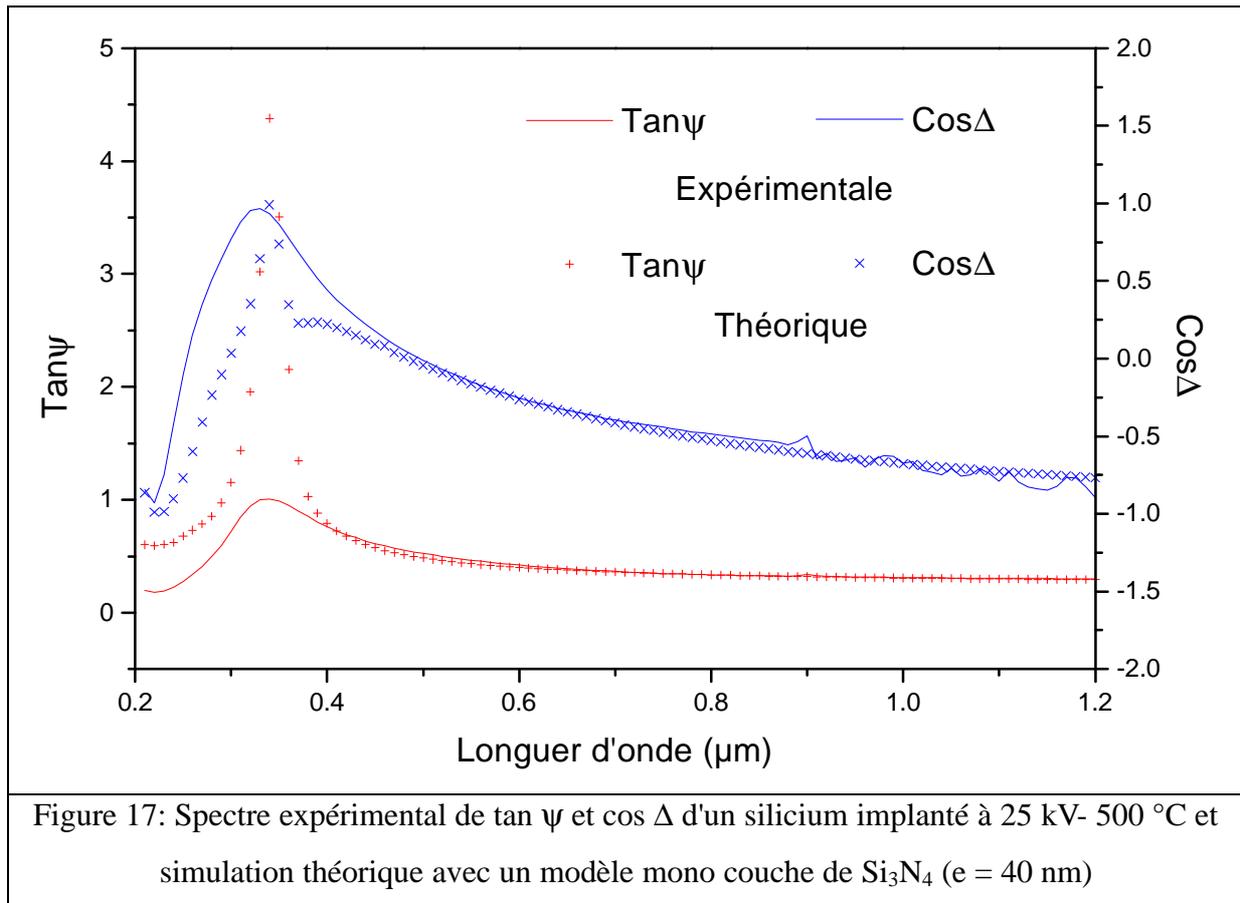
Figure 16 : Courbes d'excitation et de simulation ($[^{15}N\%] = ^{15}N/^{15}N + Y$) pour une implantation à 25 kV dans du silicium et dans un acier

Analyses par ellipsométrie

Les mesures d'ellipsométrie ont été réalisées au laboratoire par T. Girardeau sur un appareil commercial de type SOPRA. Les mesures des paramètres d'ellipsométrie ($\tan \psi$ et $\cos \Delta$) sont réalisées à des longueurs d'ondes variant de 0,21 à 1,2 μm pour différents angles (65, 70, 75 °). L'analyse de la régression, réalisée par la méthode de Levenberg-Marquardt, se fait sur les paramètres $\tan \psi$ et $\cos \Delta$, qui sont définis par : $r_p/r_s = \tan \psi \exp(i\Delta)$; ou r_p et r_s sont respectivement les coefficients de réflexion de l'échantillon des composantes parallèle et perpendiculaire du champ électrique.

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation de propriétés optiques d'un matériau massif ou d'une couche mince. Elle permet selon les cas, d'obtenir certaines informations sur la composition du matériau et son épaisseur. Cette mesure de l'épaisseur d'un film mince est très précise pour des couches transparentes. En faisant converger une simulation du comportement optique théorique d'une multi-couche vers le spectre de l'échantillon mesuré, on peut déterminer dans certains cas les épaisseurs et les indices de réfraction de chaque couche.

Notons que, les propriétés optiques des 2 matériaux ont été déterminées sur des échantillons de références. Dans notre cas, le modèle le plus simple est celui d'une monocouche (avec interfaces abruptes) de Si_3N_4 / Si. Le meilleur accord (Figure 17) donne une épaisseur de 40 nm et l'écart type (σ) entre le spectre mesuré et le spectre théorique est de $1,2 \times 10^{-2}$.



Les analyses nucléaires ont fait apparaître un profil d'azote 15 qui n'a pas une décroissance abrupte. On a donc testé la validité de ce résultat par ellipsométrie, en essayant d'améliorer la simulation et réduire la valeur de σ en prenant un modèle bi-couche. La première couche est composée de Si_3N_4 et pour la deuxième on prend une loi de mélange de deux matériaux Si_3N_4 -Si (type Bruggeman), avec un gradient de concentration. Dans le cas de l'implantation, le profil de concentration gaussien semble le plus physique; on adopte donc, pour la seconde couche, une loi de type gaussienne en fixant le centre de la gaussienne à la limite de la première couche et son maximum à 1. La régression donne l'épaisseur de la première couche de Si_3N_4 et la largeur de la gaussienne de la seconde couche. On remarque que l'épaisseur totale, de 40 nm, obtenue est identique à celle de la mono couche; mais que l'introduction d'un gradient de concentration a nettement amélioré la valeur de σ ($\sigma = 4 \times 10^{-3}$). Le schéma du profil obtenu est représenté sur la figure 19. Les expériences d'ellipsométrie confirment la présence d'un gradient de concentration à l'interface $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$. Le modèle optique mérite cependant d'être affiné puisqu'une concentration de Si_3N_4 dans Si tendant vers 0 serait une solution plus physique.

Par ailleurs, les expériences d'ellipsométrie réalisée sur du silicium implantées à 700 et 900 °C conduisent à des épaisseurs de Si_3N_4 sensiblement identiques à celle obtenues à 500 °C. Il n'y a donc pas d'évolution notable en fonction de la température.

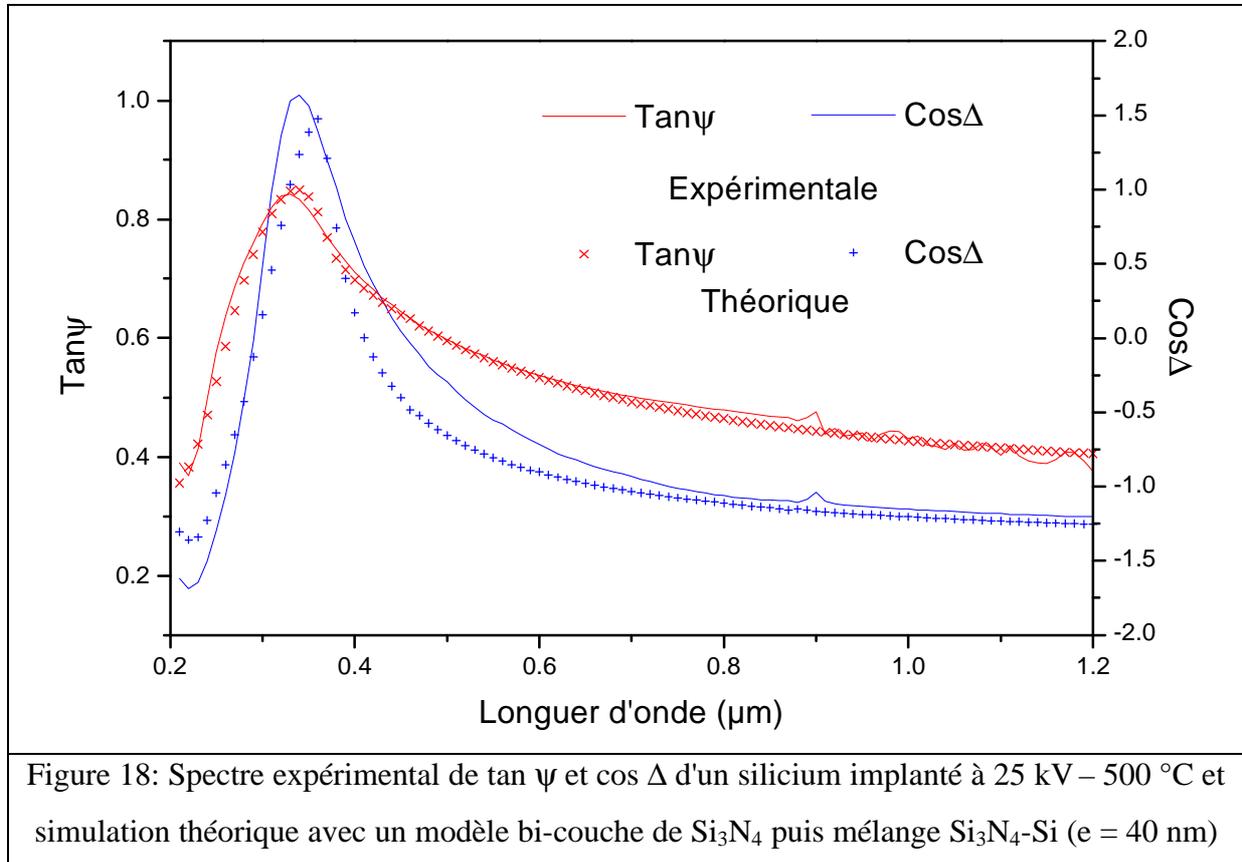


Figure 18: Spectre expérimental de $\tan \psi$ et $\cos \Delta$ d'un silicium implanté à 25 kV – 500 °C et simulation théorique avec un modèle bi-couche de Si_3N_4 puis mélange Si_3N_4 -Si ($e = 40 \text{ nm}$)

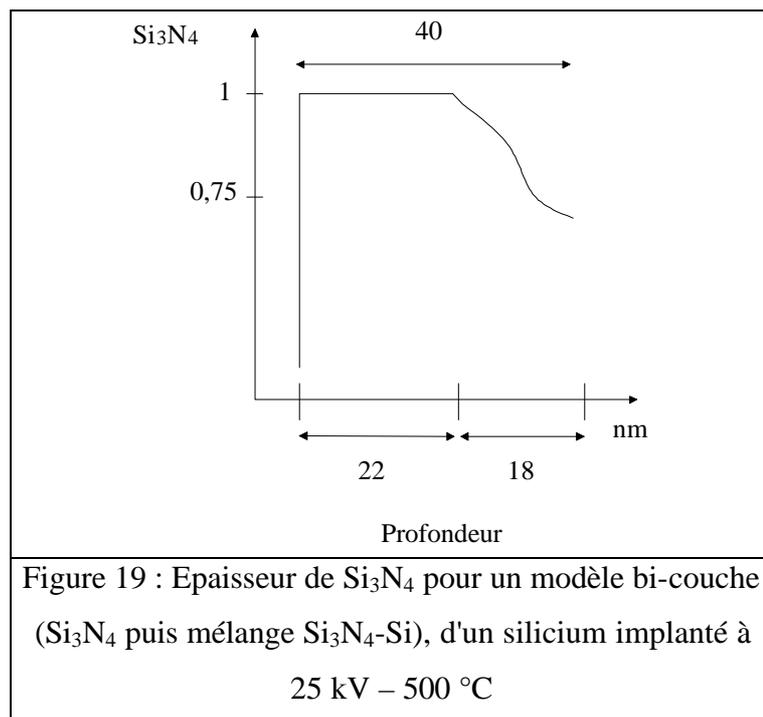


Figure 19 : Epaisseur de Si_3N_4 pour un modèle bi-couche (Si_3N_4 puis mélange Si_3N_4 -Si), d'un silicium implanté à 25 kV – 500 °C

Nous venons de voir que l'implantation d'azote dans du silicium en PBII permet de former une couche transparente de nitrure de silicium (Si_3N_4) d'une épaisseur de 40 nm. Cette couche a une épaisseur dix fois supérieure à celle obtenue en nitruration au potentiel flottant (< 5 nm) et est différente de celle produite par des implantateurs classiques. En effet, en PBII la couche n'est pas enterrée, mais se forme à partir de la surface; ceci est vérifié à la fois par ellipsométrie ou par analyse nucléaire. On a donc un transport d'azote vers la surface qui conduit à la formation d'un composé stable (Si_3N_4) en surface et à un gradient de composition qui s'étend sur une dizaine de nanomètres depuis Si_3N_4 vers Si.

IV. Les alliages base aluminium

Comparé aux alliages à base fer, les alliages à base d'aluminium présentent vis à vis de la nitruration deux différences : la présence d'une couche barrière d' Al_2O_3 connue pour s'opposer à la nitruration (effet barrière); d'autre part la très faible solubilité de l'azote dans l'aluminium qui limite la diffusion dans le matériau et empêche la formation d'une couche de diffusion. Ces deux limitations font que les traitements de nitruration thermique ou plasma sont généralement inopérants et ne conduisent dans la plupart des cas qu'à la croissance d'une couche de nitrure d'aluminium (AlN) très mince. Par exemple dans le réacteur URANOS, c'est à dire en nitruration au potentiel flottant, des essais de nitruration d'alliages d'aluminium n'ont pas donné de résultat même aux plus haute températures (500°C), que ce soit avec ou sans décapage de la surface.

1. Implantation d'alliage d'aluminium AS12UNG

Nous allons tout d'abord exposer des résultats obtenus en collaboration avec le laboratoire de Rossendorf (Dresde), sur un alliage d'aluminium AS12UNG. Dans le cadre d'un programme européen, j'ai eu l'opportunité de réaliser des traitements d'implantation en immersion plasma sur l'équipement de PBII développé par l'équipe de Günzel [Gün94]. D'après cette publication, la nitruration par PBII de l'aluminium conduit aux résultats suivants : une implantation d'azote produite à partir d'un plasma d'azote pur (absence d'hydrogène) conduit à la croissance d'une couche de nitrure d'aluminium épaisse d'environ 10 microns lorsque le traitement est réalisé à une température de 500°C . Cette couche de

nitride d'aluminium (AlN) apparaît de couleur noire. Il s'agit d'un traitement de conversion de l'aluminium en AlN. Une étude ultérieure [Tel00], a mis en évidence que cette croissance était due au transport des atomes d'aluminium depuis le volume vers la surface qui réagirait alors avec les atomes d'azote implantés. Nous avons utilisé le procédé d'implantation pour une température de 180°C et à 500°C. Les doses d'implantation (en atomes d'azote par cm²) ont été évaluées à partir de la mesure de la densité de courant total et suivant leur méthode de calibration. A 180°C, nous avons implanté des doses de 1, 2 et 5×10¹⁷ cm⁻² ; à 500°C les doses étaient de 1, 2 et 5×10¹⁸ cm⁻². A 180°C, on a utilisé des doses 10 fois inférieures afin de limiter le courant ionique et donc l'échauffement des échantillons. Les échantillons ainsi traités sont présentés sur la figure 20. On remarque, conformément aux résultats publiés par le laboratoire allemand, que seuls les échantillons traités à 500°C et avec des doses de 2 et 5×10¹⁸ cm⁻² présentent une couleur sombre caractéristique de l'AlN. Pour une dose de 1×10¹⁷cm⁻² à la même température la couche est plus claire, donc plus fine. A 180°C, et pour les doses les plus faibles on n'observe pas de changement significatif de l'aspect.

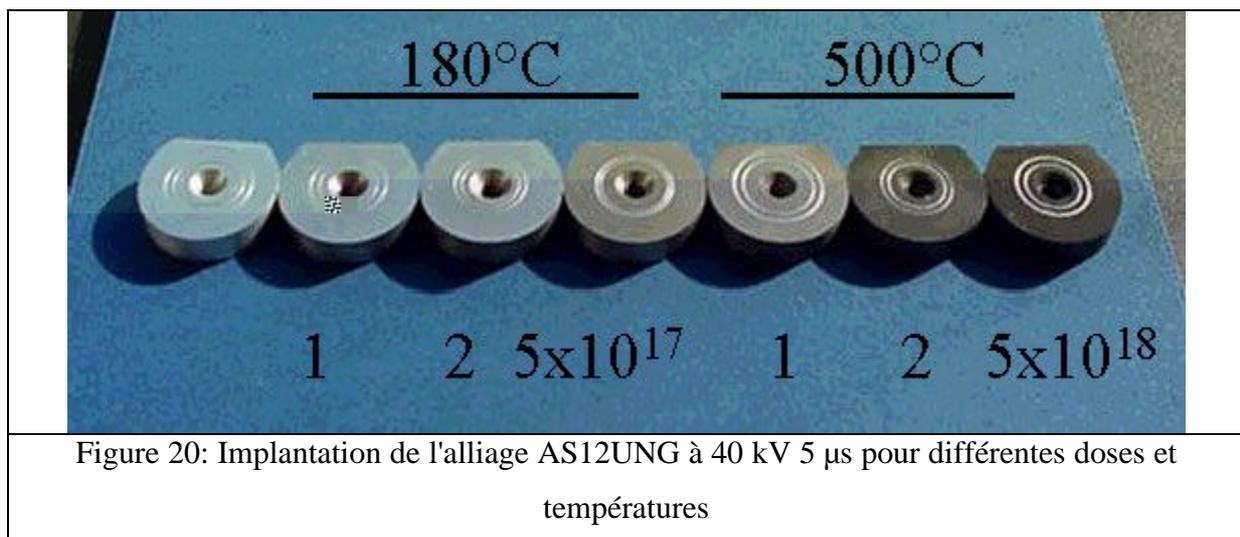
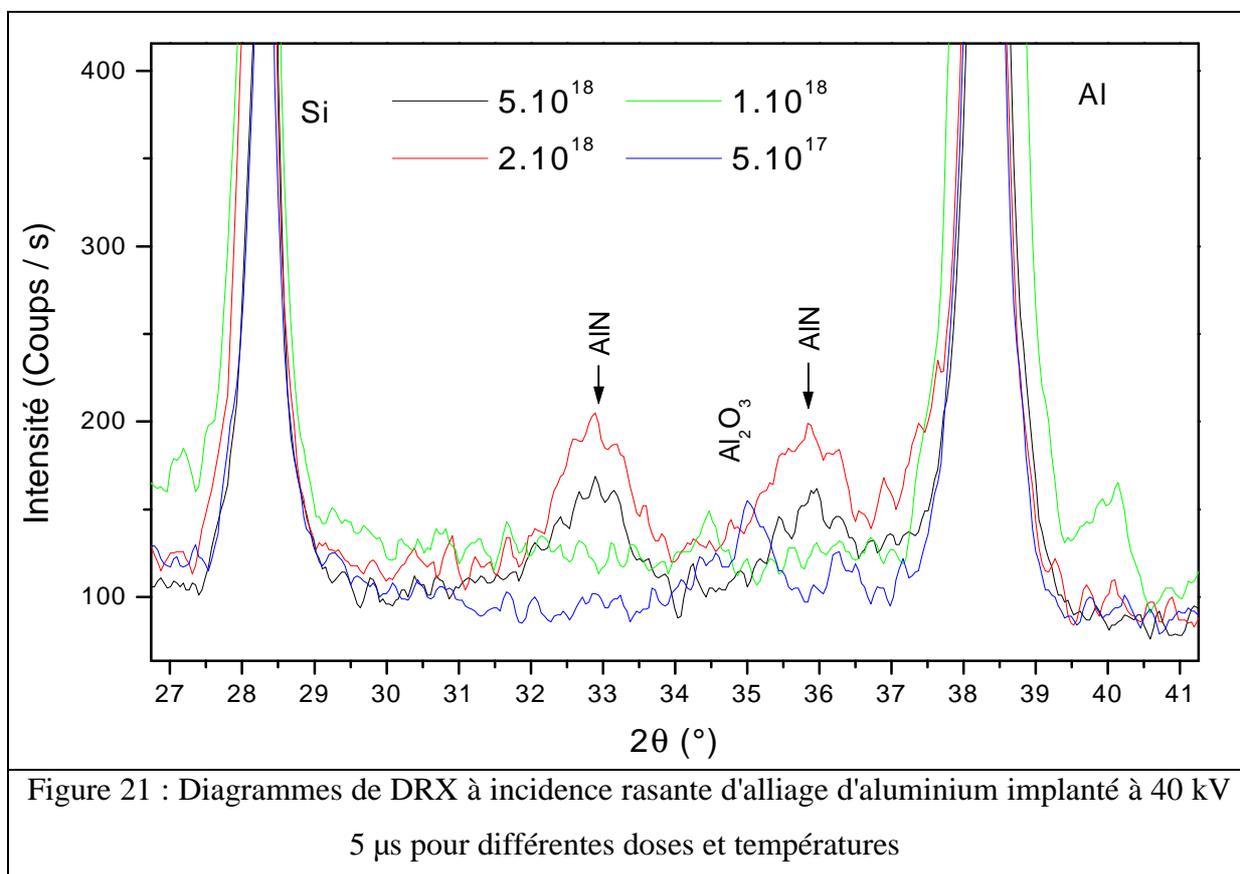


Figure 20: Implantation de l'alliage AS12UNG à 40 kV 5 μs pour différentes doses et températures

2. Analyse par DRX à incidence rasante d'aluminium nitrurés

Les analyses par diffraction des rayons X à incidence rasante ont été effectuées à l'école centrale de Lyon par D. Tréheux. Les conditions expérimentales sont les suivantes : le rayonnement utilisé était la K_α du cuivre avec un détecteur SiLi, sans monochromateur et une sélection par analyseur multicanal. L'angle d'incidence de 0,4 ° permet d'analyser une épaisseur de 500 nm. La figure 21 regroupe les cinq spectres obtenus. Pour la plus faible dose

(5×10^{17}) la phase AlN n'est pas mise en évidence; mais deux pics larges vers 35° et 36.3° apparaissent. La dose suivante ($1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) ne présente toujours pas de pics d'AlN mais un pic vers $34,5^\circ$ et un autre vers 40° . Il faut atteindre la dose de $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ pour mettre nettement en évidence l'AlN avec les pics caractéristiques d'intensités importantes et l'épaulement à la raie principale de l'aluminium. Compte tenu des incertitudes sur les intensités des raies, il semble que la plus forte dose ($5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) donne un résultat voisin de celui obtenu à $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$. Il apparaît que la formation d'AlN est précédée par la croissance de phases complexes, qu'il est difficile d'analyser compte tenu du faible nombre de raies mais qui pourraient correspondre à des formes particulières d'alumine (en particulier alumine hexagonale) et plus probablement à des oxynitrides non répertoriés.



3. Implantation d'alliage d'aluminium (AS5U3G) dans le réacteur TAPIIR

Les échantillons d'aluminium ont été traités dans le cadre d'un contrat CRIN (Renault, EDF, Pechiney) et ont été réalisés par Pechiney. Le métal utilisé est l'alliage A-S5U3G0,3 dont la composition massique est donnée dans le tableau 4.

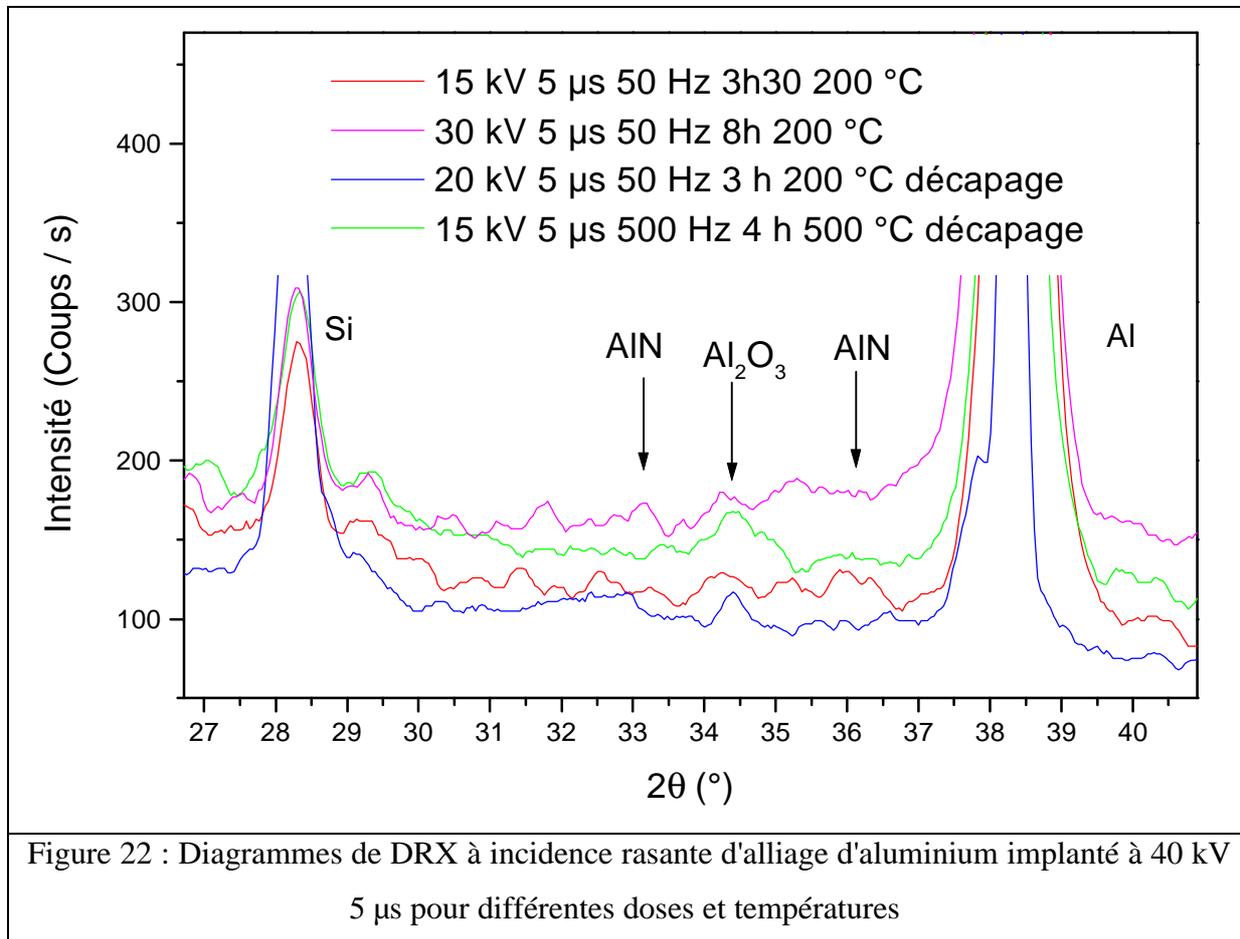
	Fe	Si	Cu	Zn	Mg	Mn	Ni	Pb	Sn	Ti
% m	0,35	4,5 - 6,0	2,8 - 3,5	0,2	0,30 - 0,35	0,4	0,3	0,05	0,05	0,2

Tableau 4 : Composition massique de l'alliage AS5UNG

Des plaquettes sont moulées dans la composition précédente puis traitées thermiquement pour stabilisation à 235°C pendant 4h. Des échantillons rectangulaires de 40×10×5 mm sont découpés et surfacés. Un polissage fin est ensuite effectué jusqu'au feutre 1 µm et finition OPS. Par ailleurs, des mesures de rugosité avant traitement ont été pratiquées des échantillons. Celles-ci ont mis en évidence une certaine inhomogénéité de la surface, le Ra moyen atteignant des valeurs comprises entre -1000 nm et + 300 nm selon les endroits de prise de mesure. Nous avons effectué plusieurs traitements à basse température (200 °C) limite acceptable pour ne pas dépasser la température de revenu et un traitement à 500°C de manière à former une couche d'AlN épaisse. La figure 22 reprend les résultats de DRX à incidence rasante (0,4 °). On constate qu'à basse température la phase AlN apparaît pour une tension de 30 kV et 8 heures de traitement on remarque aussi l'épaule de la raie (111) principale de l'aluminium. Nous avons fait des mesures de nanodureté sous 0,1 et 1 grammes sur la surface d'un échantillon non traité et d'un implanté à 15 kV, 5 µs, 50 Hz et un traitement de 3 heures 30 à 200 °C. Nous n'avons pas observé de différence significative. Il est plus difficile d'indenter à plus faible charge compte tenu de la rugosité. Sous 0,1 g la pression sous contact (Hc) est de 160 nm, les valeurs obtenues pour la dureté Vickers et pour le module d'Young sont respectivement de 121 et 76,6 GPa pour l'aluminium et de 128 et 68,9 GPa pour l'échantillon implanté. La faible épaisseur d'AlN ne permet pas de constater de différence de dureté.

Nous avons exposé auparavant le problème de la couche d'alumine connue pour faire obstacle à la croissance d'un film de nitrure. Afin de vérifier ce point, avons donc réalisé dans le réacteur un décapage ionique préalable. Par exemple à 200 °C si on effectue ce décapage,

c'est à dire un bombardement préalable avec un plasma argon et d'hydrogène, la formation de l'AlN épais n'est pas observée. On a seulement une phase qui pourrait correspondre à un oxyde Al_2O_3 ou a des oxynitrides non répertoriés. Pour le traitement d'implantation à 500 °C avec phase de décapage préalable, l'échantillon bien qu'il présente la couleur noire (caractéristique de la phase AlN), ne révèle pas, en DRX, les pics caractéristiques de l'AlN, mais seulement ceux de l'oxyde d'aluminium. Comme indiqué dans la partie consacrée aux implantations réalisées à Dresde, on devrait pour cette température et sur des alliages semblables former des couches épaisses d'AlN, le problème pour cette expérience n'a pas été identifié. Nous constatons donc qu'il est possible de former une phase AlN dans ce réacteur à basse température (200 °C).



V. Discussion et conclusion

Les différents traitements de PBII dans le réacteur TAPIIR ont montré que cette technique permettait d'implanter et de faire diffuser de l'azote dans différents matériaux. Pour les aciers, qu'ils soient de type inoxydable ou faiblement allié, l'implantation d'azote entraîne la formation d'une couche dure en surface. Pour obtenir des longueurs de diffusion importantes dans un acier faiblement allié, les traitements doivent être effectués à relativement haute température c'est à dire aux alentours de 500 °C. En effet, à basse température la compétition entre l'implantation et la pulvérisation de la surface induit une exodiffusion de l'azote. De plus, comme les doses implantées à basse température sont faibles, les longueurs de diffusion le sont aussi. Dans ce réacteur, l'échantillon n'étant pas refroidi, pour pouvoir maintenir une basse température nous sommes limités à de faibles tensions et fréquences d'implantation. Il faut aussi préciser, comme nous l'avons déjà vu, que le potentiel pris par l'échantillon entre les impulsions n'est pas le potentiel flottant. Il est donc, pendant plus de 99 % du temps de traitement, à un potentiel qui ne permet pas d'effectuer une nitruration. Ces deux facteurs font qu'à basse température (350 °C) les longueurs de diffusion de l'azote dans l'acier ne sont pas plus élevées qu'en nitruration flottante; ils restent néanmoins comparable aux résultats de la littérature [Mah96]. A basse température, l'implantation d'azote sur des alliages base aluminium révèle la formation d'un film de nitrure d'aluminium (AlN). Dans ce cas ce réacteur est parfaitement bien adapté aux traitements de nitruration de l'aluminium, en effet l'implantation permet de pulvériser la couche d'oxyde, qui fait barrière de diffusion, en surface du matériau et d'avoir une concentration d'azote en profondeur suffisante pour engendrer la formation d'AlN. De plus, le transport d'azote dans la couche d'AlN est favorisé sous bombardement à haute température.

La caractéristique de notre réacteur est de pouvoir effectuer des traitements à haute température. Par exemple, sur des alliages base titane (TiAl6V4), l'implantation d'azote à 900 °C entraîne la formation de composé TiN et Ti₂N; cette couche très dure (4 fois la dureté du substrat) a une épaisseur de quelques microns. De plus à cette température les propriétés mécaniques du matériaux sont modifiés sur plus de 60 µm, on a donc une diffusion de l'azote en profondeur. Toujours à haute température, l'implantation dans du silicium permet de former un film transparent de nitrure de silicium (Si₃N₄) de plus de 40 nanomètres.

En conclusion les traitements PBII pour des aciers faiblement alliés sont comparables aux traitements de nitruration au potentiel flottant. L'avantage de la PBII est de former des phases riches en azote à la surface du matériau. L'implantation d'azote pour les aciers inoxydables conduit, comme la nitruration flottante à la formation de couches épaisses γ_N en surface, nous avons dans ce cas un phénomène de piégeage de l'azote par les éléments d'addition. Pour l'aluminium la gravure de la couche d'alumine et le transport sous bombardement ionique entraîne la croissance de la phase AlN, ceci n'est pas réalisable en nitruration flottante. Un autre avantage en PBII, toujours par rapport à la nitruration flottante, est la diffusion d'azote en phase solide dans des alliages base titane. De plus, la croissance de film Si_3N_4 épais sur silicium est démontrée en PBII; ce n'est pas le cas pour les autres techniques de nitruration.

Références bibliographiques

- [Gün94] : R. Günzel, E. Richter, E. Weisser et J. Steffen, J. Vac. Sci. Technol. B 12(2), 927 (1994)
- [Mah96] : F. Mahboudi, M. Samandi et D. Dunne, Surf. Coat. Technol. 85, 44 (1996)
- [Tel00] : T. Telbizova, S. Parascandola, F. Pokert, E. Richter et W. Möller, Nucl. Inst. & Met. B 161-163, 690 (2000)

Conclusion Générale

Conclusion

L'objectif de ce travail était double, le développement d'un réacteur d'implantation par immersion plasma et l'analyse des mécanismes de nitruration. En ce qui concerne la nitruration des aciers, nous avons montré que des traitements de nitruration au potentiel flottant à des températures aussi basses que 300 °C étaient réalisables dans le réacteur URANOS.

Quelque soit la nuance d'acier, faiblement allié ou inoxydable, une couche dure apparaît en surface et dans le cas des aciers faiblement alliés une couche de diffusion s'étend sur plusieurs centaines de microns. On constate que les éléments d'addition présents dans l'acier et la composition du plasma jouent un grand rôle dans la constitution de ces profils de diffusion de l'azote. En effet, pour les aciers faiblement alliés (35MV7 ou 32CDV13), le faible pourcentage d'éléments d'additions (< 3 % massique) ne limite pas la diffusion de l'azote. Au contraire, les éléments d'addition permettent d'obtenir des duretés élevées sur des grandes distances en profondeur. Ces modifications des propriétés mécaniques de surface augmentent notamment la limite d'endurance en fatigue jusqu'à 30 %, pour un traitement de 4 heures à 380 °C. Pour les aciers inoxydables (304L), le phénomène de diffusion est totalement différent. En effet, on obtient aussi une couche très dure en surface d'austénite dilatée (γ_N) dont la dureté est 5 fois supérieure à celle du substrat; mais la diffusion en volume semble à la fois se limiter et être limitée par cette couche. On ne constate pas en effet de variation de la dureté par profil de nanoindentation par rapport au substrat sur les quelques microns qui suivent cette couche. Pour cet acier le fait de pouvoir traiter à basse température est très important; en effet cela évite la précipitation du chrome sous forme de nitrure et conserve le caractère inoxydable de l'acier. D'autre part cette couche est une excellente barrière à l'oxydation puisqu'elle permet de réduire la cinétique d'oxydation à chaud d'un facteur 2. La forte réactivité du plasma radio fréquence (13,56 MHz), mais aussi le fait que l'échantillon se trouve au potentiel flottant pendant le traitement, c'est à dire qu'il n'est soumis à aucune pulvérisation, sont des éléments permettant d'expliquer les longueurs importantes de diffusion d'azote, obtenus à basse température. Un point important dans ces traitements est le rôle de l'hydrogène introduit dans le plasma. Il permet notamment de réduire la couche d'oxyde en

surface du matériau, mais surtout d'accélérer la cinétique d'enrichissement de l'azote pour les aciers faiblement alliés ou dans la couche d'austénite pour l'acier inoxydable.

Le second objectif de cette thèse était le développement d'un nouveau réacteur d'implantation par immersion plasma. Le montage d'un système permettant de générer une haute tension pulsée et de polariser l'échantillon a donc été réalisé sur notre réacteur de traitement plasma. A partir du moment où, ce générateur haute tension a été adapté à notre de plasma radio fréquence, nous avons effectué la mise au point des conditions de traitement (gaz, pression) mais aussi l'étude de différents portes échantillons et la calibration en température des implantations.

Dans ce réacteur nous sommes donc en mesure d'implanter et faire diffuser de manière indépendante plusieurs éléments issus de précurseurs gazeux dans différents matériaux. Pour les aciers inoxydables ou faiblement alliés, l'implantation d'azote entraîne la formation d'une couche dure en surface. Pour obtenir des longueurs de diffusion importante dans un acier faiblement allié, les traitements doivent être effectués à relativement haute température c'est à dire aux alentours de 500 °C. En effet, à basse température la compétition entre l'implantation et la pulvérisation de la surface induit une exodiffusion de l'azote, ce qui ne permet pas d'avoir de grandes longueurs de diffusion. De plus dans ce réacteur, l'échantillon n'étant pas refroidi, pour pouvoir réguler des basses températures nous sommes limités à de faibles tensions et fréquences d'implantation. Ces deux facteurs font qu'à basse température (350 °C) les longueurs de diffusion de l'azote dans l'acier ne sont pas plus élevées que celles obtenues en nitruration flottante. L'implantation d'azote sur des alliages base aluminium révèle, toujours à basse température, la formation d'un film de nitrure d'aluminium (AlN). En effet, l'implantation permet à la fois de pulvériser ou d'éviter la couche d'oxyde en surface du matériau, qui fait barrière de diffusion et provoque la diffusion d'azote dans la couche d'AlN. La couche de nitrure d'aluminium est alors beaucoup plus épaisse.

D'autre part, l'appareil que nous avons développé est unique, il est le seul à pouvoir effectuer des traitements à des température supérieures à 700 °C. Par exemple, sur des alliages base titane (TiAl6V4), nous avons montré l'avantage d'avoir une température comprise entre 700 et 900 °C. On peut alors réaliser des composés épais de TiN et Ti₂N et au delà induire la formation d'une couche de diffusion. Les propriétés mécaniques du matériau sont alors modifiés sur plus de 60 µm au delà de la couche de nitrure. On a donc bien une diffusion de l'azote en profondeur. L'intérêt des très haute températures est encore plus manifeste sur du

silicium. L'implantation d'un monocristal de silicium permet de former un film transparent, de nitrure de silicium (stœchiométrique), de plus de 40 nanomètres d'épaisseur. Ceci est parfaitement impossible par d'autres techniques de nitruration puisque, la nitruration au potentiel flottant ne permet pas de dépasser 5 nm de Si_3N_4 pour 5 heures de traitement à 950 °C.

Une prochaine étape pour améliorer les potentialités de ce réacteur consiste à contrôler le potentiel de l'échantillon entre les impulsions de façon à combiner les avantages de la nitruration au potentiel flottant et de l'implantation par plasma. Cela permettra de mettre à profit le temps entre les impulsions haute tension; ceci ouvre de nombreuses possibilités de traitements pour différents types de matériaux.

Un autre type de traitement PBII peut être envisagé dans ce réacteur, ce sont les dépôts carbonés ou carbonitrurés. En effet l'apport de méthane dans le plasma, va permettre soit de combiner l'implantation d'azote et de carbone pour l'obtention de couche CN_x , ou de faire des dépôts de type DLC (Diamond Like Carbon) assistés par plasma ou assistés par implantation par immersion plasma. Le contrôle de l'énergie des ions dans une large gamme de pénétration lors du dépôt permet de moduler les stœchiométries en profondeur, de réaliser des composés hors d'équilibre et d'effectuer un mélange dynamique des interfaces.

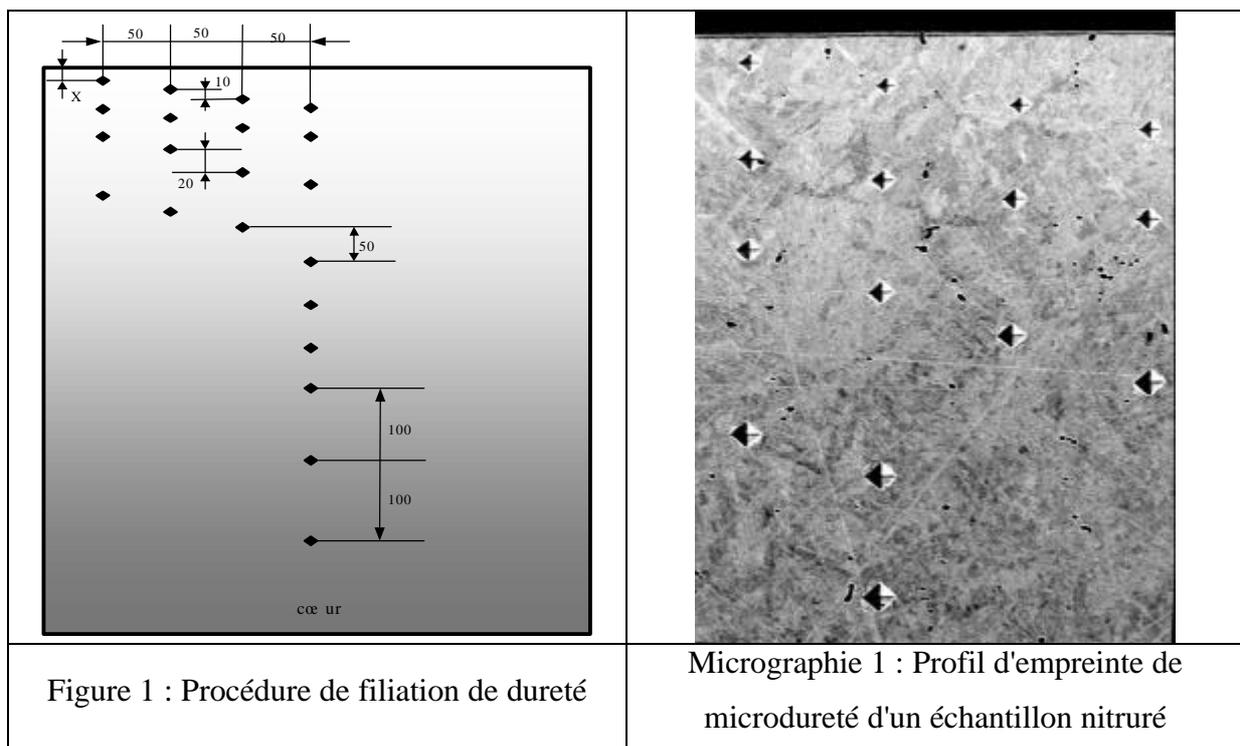
Annexe :

Descriptions des
techniques de
caractérisations

Annexe : Descriptions des techniques de caractérisation

I. Microdureté

La microdureté Vickers a été mesurée sur un appareil de type : SHIMADZU HMV 200, pour lequel la mise en charge de 15 secondes est automatisée. En surface, la dureté est mesurée en moyenne sur 10 pointés, ces différentes mesures sont faites de manière aléatoire sur toute la surface; les charges appliquées sont de 25, 100 et 500 grammes. Pour réaliser les profils de dureté, les échantillons sont coupés de façon transversale à l'électroérosion puis enrobés à chaud (180 °C) et polis mécaniquement avant d'effectuer les indentations. Les pointés sont effectués depuis la surface avec un pas de 10 μm sur les 100 premiers micromètres, puis un pas de 20 μm sur les cent microns suivants et 50 microns pour les deux cents suivants. La figure 1 représente les conditions expérimentales des différents pointés et la micrographie 1 illustre ce procédé.



II. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée pour examiner la surface d'un échantillon. Le microscope est constitué d'un canon à électrons à filament de tungstène qui produit un faisceau focalisé sur une zone de l'échantillon. Un détecteur collecte ensuite les rayonnements émis par l'interaction des électrons incidents avec la matière et fournit un signal électrique qui est proportionnel à l'intensité du rayonnement considéré. Une image complète de la surface de l'objet est obtenue en effectuant un balayage de la zone correspondante par le faisceau d'électrons. Il est possible sur cet appareil de faire de l'analyse chimique, soit par point soit par cartographie X. L'analyse par point se fait à l'aide d'une microsonde à énergie dispersive (EDS), l'enregistrement d'un spectre en énergie permet de déterminer les éléments présents dans la zone irradiée. En cartographie X, la succession des balayages sur une zone choisie permet de comptabiliser le nombre de coups des différents éléments présélectionnés. Le microscope utilisé est de type JEOL 5600LV, les images sont formées à partir de la détection soit des électrons secondaires émis, soit des électrons rétrodiffusés. Nous avons travaillé en électrons rétrodiffusés avec une tension de 20 kV. Pour réaliser les observations en coupe transverse, la technique de réalisation des échantillons est la même que celle décrite pour la microscopie transverse. Une attaque chimique préalable permet de révéler la structure du matériau, elle peut être faite soit au Nital (9/10 Acide nitrique et 1/10 Ethanol) pour les aciers faiblement alliés, soit à l'Eau Régale (1/3 Acide nitrique et 2/3 Acide Chlorhydrique) pour les aciers inoxydables.

III. Microsonde de Castaing

Les coupes des échantillons polis sont analysées à la microsonde SU 30 Caméca pour connaître les profils de concentration en azote dans la zone de diffusion. Ces analyses ont été réalisées au Centre Technique de Belchamp (PSA) par M. Zandona, C. Leclerc et M. Petitjean. L'étalonnage de l'appareil se fait à partir de trois étalons de composition très homogène et dont les pourcentages massiques en azote sont 0,010, 0,164 et 0,420. Dix comptages sont réalisés sur chaque témoin et à partir des valeurs moyennes la droite d'étalonnage est déterminée. :

$$Y_{\%} = a X_{\text{coups}} + b$$

Les profils d'azote peuvent être réalisés sur nos échantillons en automatique. Trois séries de mesure sont faites avec un pas de 3 μm sur les 30 premiers micromètres puis tous les 20 μm par la suite.

IV. Diffraction des rayons X

Les matériaux métalliques ne sont jamais parfaits, il résulte une certaine hétérogénéité à l'échelle macro ou microscopique. Par exemple pour un matériau polyphasé, chaque phase est constituée de grains considérés comme un ensemble régulier d'atomes délimités par un réseau de dislocations (appelé domaine cohérent de diffraction). Sur un diffractogramme, l'influence de ces paramètres se traduit par une modification de la forme ou de la position du pic de diffraction. Ainsi une analyse approfondie d'un pic de diffraction permet d'identifier, de quantifier les phases présentes mais aussi d'accéder aux contraintes résiduelles, aux microdéformations et aux tailles des domaines cohérents. Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) ont permis de caractériser les différentes structures en présence et d'extraire le paramètre de maille des phases observées à l'aide de la largeur de corde à mi-hauteur, ceci pour les différents traitements.

1. Reconnaissance de phases

La caractérisation par DRX a été réalisée sur un diffractomètre Siemens D5005. La longueur d'onde de l'anticathode de cuivre est la raie K_{α} du cuivre à $\lambda = 0,154 \text{ nm}$. L'angle d'incidence peut être indépendant de l'angle de direction 2θ , ceci permet deux géométries d'étude : la configuration symétrique θ - 2θ classique (géométrie de Bragg-Brentano) qui sonde les plans parallèles à la surface et une géométrie asymétrique en incidence faible (α) qui permet d'effectuer la diffraction sur des plans cristallographiques non parallèles à la surface et de sonder une faible profondeur. Dans une gamme d'angle de 25 à 100 °, la configuration θ - 2θ permet de sonder des profondeurs de quelque microns et dans la configuration asymétrique, pour un angle d'incidence de 5 °, la pénétration des rayons X est pour un acier faiblement allié de l'ordre de 0,51 μm . Pour la configuration θ - 2θ , les conditions

d'acquisitions des diagrammes de DRX sont effectuées avec un pas de $0,04^\circ$ et un temps de comptage de 2 s, pour la configuration rasante elles sont de $0,02^\circ$ et de 8 s.

2. Détermination des contraintes résiduelles

En pratique, l'appareil utilisé est un goniomètre D500 – Siemens, en montage Ω . Ces analyses ont été réalisées au Centre Technique de Belchamp (PSA) par M. Zandona et M. Petitjean. La source de rayons X utilisée est une anticathode au chrome ($\lambda = 0,229029\text{nm}$). La détermination des contraintes résiduelles est calculée à partir de la loi : $2\theta = f(\sin^2\psi)$. Pour étudier les variations de la distance interréticulaire d_{hkl} traduisant la déformation élastique du cristal, nous avons choisi la famille $\{211\}$ du fer. Les constantes d'élasticité sont prises à partir du modèle de Kröner, c'est à dire avec $1/2 S_2 = 8,832 \times 10^{-6} \text{MPa}^{-1}$ et $S_1 = -1,277 \times 10^{-6} \text{MPa}^{-1}$. Le nombre d'angles ψ est de 14, l'acquisition se fait avec un montage avec deux détecteurs (montage Ω) les angles donnés sont en β pour des durées d'acquisition de 20 seconde pour chaque β . Le gradient de contraintes est obtenu par enlèvements successifs de matière. Les usinages électrochimiques de matière ont été réalisés dans une solution d'éther monobutylique de l'éthylène glycol (760mL) et d'acide perchlorique à 65% (40mL) sous 50V-1A.

V. Microscopie électronique en transmission

L'étude a été complétée par des observations au microscope électronique en transmission. Les images permettent de mettre en évidence la zone de diffusion. L'appareillage utilisé au laboratoire est un microscope de type Jeol 3010 délivrant une tension de 300 kV et permettant une étude en haute résolution (de l'ordre de 0,15 nm).

Les différentes étapes de préparation des coupes planes sont les suivantes :

- on effectue un carottage de 3 mm de diamètre à l'électroérosion
- on réalise un polissage mécanique à partir de la face arrière
- lorsque l'on atteint une épaisseur de 100 μm , on amincit à l'aide d'un dispositif de meulage concave. Pour cette étape un échantillon a été cuveté sur les deux faces et un autre seulement par la face arrière

- l'amincissement final est réalisé à l'aide d'un amincisseur ionique de type GATAN à deux canons d'argon (5 keV, 1 mA) pulvérisant de part et d'autre de la partie centrale de l'échantillon. Celui-ci est refroidi à l'azote liquide et est animé d'un mouvement de rotation dans son plan, qui fait un angle de 15° avec le faisceau d'ions Ar^+

Deux échantillons ont été réalisés par cette technique, avec deux profondeurs différentes d'observations de plages minces qui sont environs de 15 et 65 microns sous la surface traitée.

VI. Techniques d'analyse par réactions nucléaires

Les méthodes d'analyses par réactions nucléaires (dosage, profilage) ont été utilisées pour obtenir des profils de concentration d'azote (^{15}N) dans les couches. Une telle méthode, permet d'analyser des profondeurs dont l'épaisseur varie entre 1 et 100 nm. L'énergie E_0 des ions incidents doit être suffisamment élevée pour franchir la barrière coulombienne de l'atome que l'on veut étudier, afin d'introduire une réaction nucléaire, il y a alors émission d'une ou plusieurs particules (p , α , γ) que l'on peut détecter. E_0 est choisie en fonction du type d'analyse à faire, de la valeur de la section efficace de la réaction σ sur l'atome cible, de l'énergie de la particule émise et enfin du non recouvrement du pic étudié avec d'autres pics qui proviendraient de réactions supplémentaires.

Profilage de l'isotope ^{15}N

Les mesures ont été réalisées par E. Bréelle du Groupe de Physique des Solides de Jussieu (Paris). Le dosage de l'isotope ^{15}N est effectué en comparant les coups détectés sur nos échantillons avec un nitrure de silicium Si_3N_4 . Pour la réaction nucléaire utilisée $^{15}\text{N}(p, \alpha, \gamma)^{12}\text{C}$ à 429 keV, la largeur à mi-hauteur de la résonance Γ est de 120 eV. Les courbes d'excitation se font par analyse des gammas issus de réaction nucléaire.

Développement d'un nouveau système d'implantation ionique en immersion plasma et analyses des processus de nitruration de matériaux métalliques et semi-conducteurs

Résumé :

L'objectif de ce travail était double : le développement d'un réacteur d'implantation par immersion plasma et l'analyse des mécanismes de nitruration. En ce qui concerne la nitruration des aciers, nous avons montré que des traitements de nitruration au potentiel flottant à des températures aussi basses que 300 °C étaient réalisables dans le réacteur URANOS avec des longueurs de diffusion de plusieurs centaines de microns. Pour les aciers faiblement alliés, les diffusions réalisées à 380 °C, conduisent à une amélioration notable des propriétés mécaniques de surface. Ainsi la dureté de surface est triplé et la limite d'endurance en fatigue augmente de 30 %, pour un traitement de 4 heures. Dans le cas des aciers inoxydables, des couches très dures (5 fois la dureté du substrat) d'austénite dilatée sont formées en surface. Le rôle de l'hydrogène dans le plasma, consiste non seulement à réduire la couche d'oxyde présente en surface du matériau, mais surtout à accélérer la cinétique d'enrichissement d'azote en profondeur, cela quelque soit le type d'acier.

Le second objectif de cette thèse était le développement d'un nouveau réacteur d'implantation par immersion plasma. A basse température l'implantation d'azote sur des aciers entraîne la formation d'une couche dure de surface. L'implantation d'azote sur des alliages base aluminium révèle, toujours à basse température, la formation d'un film de nitrure d'aluminium (AlN). La grande originalité du réacteur que nous avons développé est de pouvoir réaliser des implantations à température élevée (300-1000 °C). Nous avons ainsi pu montrer qu'à 900 °C, sur des alliages base titane, on peut réaliser la croissance de films épais de TiN et Ti₂N et au-delà induire la formation d'une couche de diffusion sur plus de 60 µm. L'implantation de silicium à température contrôlée a permis de montrer qu'un film transparent, de nitrure de silicium, pouvait croître grâce à un transport combinant l'action thermique et l'implantation ionique. Dans ce cas et pour des doses suffisamment élevées, la couche atteint 40 nanomètres et présente la stœchiométrie du nitrure Si₃N₄. Ce résultat est parfaitement inaccessible aux autres techniques de nitruration puisque, la croissance de nitrure est auto-limitée à des épaisseurs inférieures à 5 nm.

Mots clés : Traitement de surface - Implantation ionique en immersion plasma - Nitruration - Plasma - Acier ferritique - Acier inoxydable - Diffraction des rayons X - Dureté - Nitrure de silicium

Development of a new system of plasma based ionic implantation and analysis of the nitridation mechanisms of metals and semiconductors

Abstract :

The objective of this work was twofold, the development of a new high temperature plasma based ionic implantation system and the analysis of the nitridation mechanisms. As regards the nitridation of steels, we showed that treatments at floating potential at temperatures as low as 300 °C could be realized in the reactor URANOS with diffusion lengths of several hundred microns. For low alloys steels diffusion performed at 380 °C, improve significantly the mechanical properties of the surface by increasing the micro hardness by a factor 3 and the limit of the fatigue strength up to 30 %, after 4 hours treatment. In the case of stainless steels, very hard layers (5 times the hardness of the substrate) of expanded austenite are formed in surface. The hydrogen role in the plasma, was to reduce the oxide layer on the substrate, but also to accelerate the nitrogen diffusion in the metal.

The second objective of this thesis was the development of a new high temperature plasma based ionic implantation. At low temperature, implantation of nitrogen on steels leads to the formation of a hard layers on the surface. The implantation of nitrogen on aluminium alloys reveals the growth between 180-500 °C, of an aluminium nitride (AlN) film. The great originality of this reactor is to enable implantation at high temperature (300-1000 °C). We thus could show that at 900 °C, implantation of titanium alloys, leads to a thick film growth of TiN and Ti₂N and beyond to formation of diffusion zone on more than 60 µm. Nitrogen implantation on monocrystalline Silicon shows that a transparent film, of silicon nitride, was able to grow thanks to a transport combining thermal action and ionic implantation. In this case and for high fluence, the layer thickness reaches 40 nanometers and the film presents the stoichiometry of the Si₃N₄ nitride. This result is perfectly impossible to obtained by other nitriding techniques, as for example, nitride growth is limited in this cases to a thickness less than 5 nm.

Keywords : Surface treatment - Plasma based ionic implantation - Nitridation - Plasma - Steel - Stainless steel - X-ray diffraction - Hardness - Silicon nitride