



HAL
open science

Fonctionnalisation de surfaces métalliques par des couches minces d'oxynitrides de titane obtenues par irradiation laser sous atmosphère contrôlée et par PVD

Franck Torrent

► **To cite this version:**

Franck Torrent. Fonctionnalisation de surfaces métalliques par des couches minces d'oxynitrides de titane obtenues par irradiation laser sous atmosphère contrôlée et par PVD. Autre [cond-mat.other]. Université de Bourgogne, 2013. Français. NNT : 2013DIJOS053 . tel-00927056v2

HAL Id: tel-00927056

<https://theses.hal.science/tel-00927056v2>

Submitted on 23 May 2014

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.



LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE BOURGOGNE
UMR 6303 - CNRS - UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE
UFR SCIENCES ET TECHNIQUES - ÉCOLE DOCTORALE CARNOT

Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne
Mention Sciences, Spécialité Chimie-Physique
présentée par Franck TORRENT

**Fonctionnalisation de surfaces métalliques par des
couches minces d'oxynitrures de titane obtenues par
irradiation laser sous atmosphère contrôlée
et par PVD**

soutenue le 10 Décembre 2013 devant la commission d'examen :

Directeurs de thèse :

Mme Carmen MARCO DE LUCAS	Professeur à l'Université de Bourgogne
M. Luc LAVISSE	Maître de Conférences à l'Université de Bourgogne

Président :

M. Roland OLTRA	Directeur de recherche à l'Université de Bourgogne
-----------------	--

Rapporteurs :

Mme Chantal BOULMER-LEBORGNE	Professeur à l'Université d'Orléans
Mr Albert TIDU	Professeur à l'École Nationale d'Ingénieurs de Metz

Examineurs :

M. Pascal BERGER	Chargé de recherche au CEA Saclay
M. Bernard CHAMPAGNON	Professeur à l'Université Claude-Bernard Lyon 1
Mme Cécile LANGLADE	Professeur à l'Université de Belfort Montbéliard

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'Université de Bourgogne, dans le laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne en collaboration avec les équipes de recherche Surfaces et Interfaces d'Oxydes Métalliques du département Nanosciences et Laser et Traitement des Matériaux du département Interface et Réactivité dans les Matériaux. J'adresse mes remerciements à Gilles BERTRAND et Alain DEREUX, Directeurs du laboratoire, pour m'avoir accueillie au sein de celui-ci.

Ce travail de recherches a été co-dirigé par Maria del Carmen MARCO DE LUCAS, Professeur à l'Université de Bourgogne et Luc LAVISSE, Maître de Conférences à l'Université de Bourgogne. Je crois que je n'aurais pas pu rêver d'un meilleur encadrement. Ils m'ont apporté un appui scientifique des plus solides, que ce soit dans le domaine laser ou Raman. Je les remercie pour leur gentillesse, leur disponibilité, leur bonne humeur quotidienne et pour m'avoir accompagnée jusqu'au bout de ces trois années de thèse.

Je remercie Roland OLTRA, Directeur de recherche à l'Université de Bourgogne, d'avoir accepté la présidence du jury.

Je suis extrêmement honoré que Chantal LEBORGNE, Professeur à l'Université d'Orléans, et Albert TIDU, Professeur à l'École Nationale d'Ingénieurs de Metz, aient accepté de rapporter ce travail. Qu'ils soient assurés de ma reconnaissance pour leurs remarques scientifiques très enrichissantes.

Je tenais à remercier spécialement Pascal BERGER, Chargé de recherche au CEA Saclay pour avoir accepté d'examiner mon travail, mais aussi et surtout pour tous les échanges constructifs que nous avons eu lors de nos séances à la microsonde nucléaire.

Je remercie également Cécile LANGLADE, Professeur à l'Université de Belfort Montbéliard, et Bernard CHAMPAGNON, Professeur à l'Université Claude-Bernard Lyon, d'avoir accepté de juger ce travail.

Remerciements

Je souhaite remercier tous les membres des équipes SIOM et LTM pour leur aide technique, scientifique ou administrative, en particulier Gianni PILLON pour la réalisation des essais de fretting, Bruno DOMENICHINI et Paul pour m'avoir fourni les pièces de la chambre de traitement, Jean Marie JOUVARD pour tous les conseils liés au laser, Jean Paul GIRARD pour avoir résolu toutes les pannes laser et Henri ANDRZEJEWSKI pour la préparation des échantillons de titane.

Je remercie les membres de l'équipe LEEL du CEA Saclay pour leurs conseils et leur bonne humeur lors des longues nuits à la microsonde nucléaire.

Je remercie également l'équipe de Filipe VAZ de l'Université de Minho au Portugal pour avoir réalisé les couches PVD utilisées dans cette étude.

Merci à Benjamin DOURTHE, stagiaire à l'ENIM de Metz, pour l'aide qu'il m'a apporté lors de la réalisation de la chambre de traitement.

Je remercie également le personnel de l'atelier de mécanique pour avoir réalisé les pièces usinées de la chambre de traitement.

Ma reconnaissance va également à Agnès BIROT pour sa sympathie et son dévouement qui ont considérablement facilité ce travail.

Je tiens à adresser une pensée particulière à : Gilles PLUSQUELLEC, Fabienne PELTIER, Marie GIRAULT, Pauline MINOIS, Camille NALET, Claire SORIANO, Fouzia DHAINI, Semra GUNAY, Farid BEGARIN et Florent DALAS sans qui ces trois années n'auraient pas eu la même saveur.

Mes pensées vont également à l'ensemble de ma famille qui m'a soutenu tout au long de ce travail : Richard, Odette, Nicolas, Cécile, Valérie, Morgane, Fiona, Thibaut, Joëlle, Bruno, Pierre, Émilie, Diane, Théo, Laurent, Ginette et Yves.

Enfin, je voudrais remercier tout particulièrement, Marie, celle qui partage ma vie, et qui a participé au bon déroulement de ce travail. Nous avons traversé les mêmes étapes en même temps, ce qui a permis de rendre ces trois années agréables et riches en émotions.

MERCI !

Table des matières

Remerciements	iii
Table des matières	v
Introduction	1
1 État de l'art sur les traitements de surfaces de titane par irradiation laser	5
1.1 Introduction	5
1.2 Les traitements de surfaces du titane	5
1.2.0.1 Les dépôts sous vide en phase vapeur	7
1.2.0.2 Les traitements thermochimiques classiques	8
1.2.0.3 Par irradiation à l'aide d'une source laser	9
1.3 Traitements de surface par irradiation laser	9
1.3.1 Mécanismes d'interaction laser - matière	11
1.3.1.1 Interaction laser - matériau	11
1.3.1.2 Formation du plasma	13
1.3.1.3 Insertion d'éléments légers	14
1.3.2 Description du procédé de traitement de surfaces par irradiation laser . .	15
1.3.3 Paramètres caractéristiques du procédé par irradiation laser	16
1.3.3.1 Paramètres liés au laser	16
1.3.3.2 Paramètres liés au substrat	21
1.3.3.3 Paramètres liés à l'atmosphère	22
1.4 Résumé	24
2 Matériels et méthodes	27
2.1 Introduction	27
2.2 Matériau étudié	27
2.2.1 Le titane	27
2.2.2 Les composés du titane	28
2.3 Protocoles expérimentaux pour les traitements de surface	34
2.3.1 La préparation des substrats	34
2.3.2 Traitements par irradiation laser	34

TABLE DES MATIÈRES

2.3.2.1	Les laser	34
2.3.2.2	Traitement sous atmosphère contrôlée	36
2.3.3	Couches minces d'oxynitrures de titanes déposées par PVD	39
2.4	Les techniques de caractérisation	40
2.4.1	Observation de la morphologie des couches	40
2.4.1.1	La microscopie électronique en balayage (MEB)	40
2.4.1.2	La profilométrie	40
2.4.2	Analyse élémentaire	41
2.4.2.1	Choix de la technique d'analyse	41
2.4.2.2	L'analyse par faisceau d'ions (IBA)	43
2.4.2.2.1	Le principe	43
2.4.2.2.2	Les conditions d'analyse	44
2.4.2.2.3	Exploitation des données	47
2.4.3	Analyse des phases cristallines	48
2.4.3.1	La diffraction des rayons X (DRX)	48
2.4.3.2	Le spectroscopie Raman	49
2.4.3.2.1	Le principe	49
2.4.3.2.2	Les conditions d'analyse	52
2.4.3.2.3	Les spectres de référence	53
2.5	Tests de comportement tribologique	58
2.5.1	Type de frottement	58
2.5.2	Cas des petits débattements	59
2.5.3	Essais de fretting réalisés	61
2.5.4	Informations collectées	62
2.6	Conclusion	63

3 Optimisation de l'insertion d'azote : influence de la longueur d'onde du laser et de la composition de l'atmosphère 65

3.1	Introduction	65
3.2	Étude de l'influence de la longueur d'onde sur l'insertion d'azote	66
3.2.1	Description de l'étude réalisée par Lavisse et al avec une source laser de longueur d'onde 1064 nm	66
3.2.1.1	Conditions de traitement	66
3.2.1.2	Présentation des résultats	66
3.2.2	Étude de la source laser de longueur d'onde 532 nm	68
3.2.2.1	Conditions de traitement	68
3.2.2.2	Caractérisation des couches	69
3.2.2.2.1	Analyse de la composition	69
3.2.2.2.2	Analyse de la structure	73

3.2.2.2.3	Analyse des profils des couches	75
3.2.3	Discussion des résultats	76
3.2.3.1	Comportement de l'insertion d'oxygène et d'azote	76
3.2.3.2	Influence la longueur d'onde sur les mécanismes d'insertion . . .	77
3.3	Étude de l'influence de la composition de l'atmosphère sur l'insertion d'azote . .	78
3.3.1	Réalisation des traitements de surface	79
3.3.2	Analyse de la composition et des phases dans les couches formées	79
3.3.2.1	Mélange O ₂ -N ₂	79
3.3.2.2	Mélange N ₂ -Ar	84
3.3.2.3	Mélange O ₂ -Ar	86
3.3.3	Discussion des résultats	89
3.4	Conclusion	90
4	Étude de la tenue en fretting de couches laser et PVD	95
4.1	Introduction	95
4.2	Conditions des traitements de surface	96
4.2.1	Traitements par irradiation laser	96
4.2.1.1	Traitements sous oxygène 16	96
4.2.1.2	Traitement sous oxygène 18	96
4.2.2	Traitement par PVD	97
4.3	Caractérisation des couches	97
4.3.1	Morphologie des couches	97
4.3.2	Analyse de la composition	98
4.3.3	Structure des couches	100
4.4	Étude en frottement des couches	104
4.4.1	Essais de fretting	104
4.4.2	Comportement tribologique	104
4.4.3	Étude de l'état de surface	105
4.4.4	Transfert de matière et oxydation	108
4.5	Discussion des résultats	111
4.6	Conclusion	113
	Conclusions et Perspectives	117
	Bibliographie	121
	A Réalisation de la chambre de mélange de gaz	131
	B Analyse des résultats NRA	135
	Table des figures	141

Introduction

Le titane et ses alliages sont largement employés dans l'industrie du fait de leurs propriétés. Sa résistance à la corrosion permet une utilisation dans des milieux tels que l'eau de mer ou l'organisme humain alors que ses propriétés mécaniques élevées en font un matériau de choix dans l'aéronautique, en particulier pour sa faible masse volumique. Aussi, du fait de sa bio-compatibilité, il est également utilisé dans le domaine bio-médical. Cependant les propriétés tribologiques du titane sont naturellement faibles (coefficient de frottement élevé, mauvaise tenue à l'usure, ...), notamment lors de faibles débattements entre deux pièces en contact. Les traitements de surface sont alors des outils performants permettant d'améliorer le comportement du titane afin d'éviter l'endommagement des surfaces en frottement.

La fonctionnalisation de substrats métalliques en titane avec des revêtements durs à base de nitrure ou d'oxynitrides de titane, notamment réalisés par dépôt physique en phase vapeur, a fait l'objet d'un certain nombre de travaux. Cependant, du fait de l'interface nette entre le substrat et la couche de surface, des problèmes de décollement peuvent apparaître. Afin d'éviter ces problèmes, les traitements faisant intervenir une diffusion, comme les traitements thermiques ou par irradiation laser, peuvent être une solution. Ces derniers conduisent à la formation d'une couche à la surface des pièces traitées par l'insertion d'éléments légers (oxygène, azote, ...) présents dans l'atmosphère environnante et permettent d'obtenir un gradient de composition améliorant la tenue en frottement des couches.

Les traitements par irradiation laser comportent de nombreux avantages, dont la possibilité d'insérer de l'azote dans le titane même en présence d'oxygène. Ainsi, contrairement aux traitements les plus courants dans l'industrie comme les traitements thermiques ou encore les dépôts sous vide nécessitant l'utilisation d'une chambre ou d'un four, le traitement par irradiation laser peut être réalisé sous air, ce qui simplifie le traitement en plus de permettre le traitement de pièces volumineuses. De plus, du fait des effets localisés d'une irradiation laser, le traitement de zones spécifiques est possible, comme par exemple une zone soumise à une sollicitation mécanique.

Ma thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre les équipes Surfaces et Interfaces d'Oxydes Métalliques (département Nanosciences) et Laser et Traitements des Matériaux (département Interface et Réactivité des Matériaux) du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de

Bourgogne. La première s'intéresse aux mécanismes mis en jeux à la surface et aux interfaces des matériaux, notamment les oxydes métalliques, en interaction avec un gaz ou un solide, alors que la deuxième travaille sur différentes applications liées aux traitements de matériaux à l'aide de sources lasers de puissance, et notamment sur la compréhension des mécanismes intervenant lors du traitement par irradiation laser de cibles en titane. Le but de ces recherches est de maîtriser l'insertion d'azote dans les couches en fonction des paramètres de traitement afin de créer des couches permettant l'amélioration des propriétés de surface du titane. Les sources utilisées sont des lasers Nd :YAG de longueurs d'onde émettant dans l'infrarouge et le visible, avec des durées d'impulsion de l'ordre de la nanoseconde.

Les objectifs de ma thèse s'organisent autour de plusieurs points. Le premier consiste à optimiser l'insertion d'azote dans des substrats de titane en modifiant les différents paramètres de traitement. Ainsi, dans un premier temps, le choix de la longueur d'onde (infrarouge, $\lambda = 1064$ nm) utilisée dans des études précédentes a été validé en étudiant l'insertion d'azote avec un laser Nd :YAG doublé ($\lambda = 532$ nm). Puis, dans un deuxième temps, l'influence de la composition de l'atmosphère sur l'insertion d'azote a été étudiée. Pour cela, une chambre de traitement a été conçue et développée au laboratoire spécifiquement pour cette étude afin de contrôler la composition de l'atmosphère lors du traitement. Les mécanismes d'insertion de l'azote et de l'oxygène ainsi que la composition de couches d'oxynitrides de titane selon la composition du mélange gazeux ont été étudiés.

Le deuxième objectif de ma thèse a été de tester ces traitements pour une application spécifique, l'amélioration de la résistance en fretting du titane. Le fretting est le phénomène physique intervenant dans le cas des petits débattements, comme par exemple lors de vibrations entre deux pièces en contact, entraînant un frottement entre les deux corps. Le comportement tribologique de substrats en titane pur traités par irradiation laser a été comparé à celui de couches minces d'oxynitrides de titane déposés par PVD également sur des substrats en titane. Ces dépôts, de faible rugosité et très homogènes en composition latéralement et en profondeur, sur lesquels des études ont déjà été effectués, peuvent être considérés comme un système "modèle".

Ce mémoire s'articule en quatre chapitres.

Dans un premier chapitre bibliographique, les différents procédés de traitement de surfaces du titane dans le but d'améliorer les propriétés tribologiques sont présentés. Cet exposé se focalise ensuite plus particulièrement sur le traitement par irradiation laser avec notamment une description des mécanismes permettant l'insertion d'éléments légers dans le métal ainsi qu'une description du procédé. Enfin les différents paramètres, liés au traitement, à la source laser, à l'atmosphère et au substrat, modifiant la composition et la structure de la couche sont également présentés, avec notamment une revue des différentes études déjà effectuées dans le domaine.

Le deuxième chapitre est davantage lié aux conditions expérimentales du traitement. Il traite du matériau étudié, le titane, ainsi que de ses différents composés rencontrés lors de ce travail. Les protocoles expérimentaux regroupant la réalisation des traitements par irradiation laser et par PVD, la réalisation de la chambre de traitement ainsi que des tests de fretting sont également présentés. Enfin les techniques de caractérisation utilisées lors de ce travail sont exposées. Une description plus détaillée des deux techniques principales est donnée, c'est à dire l'analyse par faisceaux d'ions et la spectroscopie Raman, permettant respectivement une analyse élémentaire et structurale.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'influence des paramètres de traitement sur l'insertion d'azote dans le titane. Il est articulé en deux sous-parties. La première traite de l'influence de la longueur d'onde de la source laser. Pour cela, une comparaison a été effectuée entre deux sources lasers Nd :YAG de durée d'impulsion 5 ns, la première, précédemment utilisé dans l'équipe par Lavis et al, émettant dans l'infrarouge ($\lambda = 1064$ nm), et la deuxième, émettant dans le vert ($\lambda = 532$ nm). La deuxième sous-partie traite de l'influence de la composition de l'atmosphère environnante sur l'insertion d'azote à la surface de cibles de titane. L'étude a porté sur trois types de mélange de gaz, O₂-N₂, O₂-Ar et N₂-Ar, qui ont permis d'obtenir des compositions diverses d'oxynitrides de titane. L'utilisation d'un mélange O₂-N₂ avec des proportions différentes de celles présentes dans l'air a permis d'étudier la compétition entre l'oxygène et l'azote lors de leur insertion dans le titane à l'aide d'une source laser déclenchée. Les traitements sous atmosphère O₂-Ar et N₂-Ar ont permis d'étudier l'insertion de chaque élément, O et N, en présence d'un élément plasmogène, l'argon, un gaz noble présent dans l'air dans une concentration d'environ 1 % vol..

Le dernier chapitre présente une étude comparative du comportement en fretting de substrats en titane recouverts de couches minces d'oxynitrides de titane par irradiation laser ($\lambda = 1064$ nm et $\tau = 40$ ns) et par PVD. L'évolution du coefficient de frottement entre les échantillons traités et une bille en acier a été observée durant 20 000 cycles. La morphologie des traces de frottement et l'éventuel transfert de matière entre la bille et l'échantillon frotté ont également été étudiés.

Enfin, le mémoire se termine par une conclusion générale et la proposition de quelques perspectives.

Chapitre 1

État de l'art sur les traitements de surfaces de titane par irradiation laser

1.1 Introduction

Ce chapitre présente brièvement différentes techniques utilisées pour la réalisation de traitements de surfaces de cibles en titane, conduisant à la formation de couches minces de nitrures et d'oxynitrures de titane, dans le but d'améliorer ses propriétés tribologiques. Il se focalise ensuite sur le traitement de surface par irradiation laser avec une description des phénomènes intervenant lors de l'interaction laser-matière. Les différents paramètres de traitement ainsi que leur influence sur les caractéristiques de la couche formée à la surface du métal traité sont également présentés.

1.2 Les traitements de surfaces du titane

Les traitements de surface sont des outils efficaces pour modifier les propriétés surfaciques des métaux. Ils sont utilisés dans de nombreuses applications, comme la protection contre l'usure et la corrosion [1], la décoration [2], la réalisation de revêtements à propriétés physiques spécifiques (électrique, magnétique, thermique, etc.) [3] ou encore la modification des propriétés comme la rugosité ou la mouillabilité [4]. Normand et al [5] ont par exemple utilisés des oxydes d'aluminium et de titane déposés par pulvérisation plasma afin d'améliorer les propriétés tribologiques de l'acier.

Il existe de nombreux traitements de surface différents. La figure 1.1 classe ces méthodes en fonction de l'épaisseur de dépôt et de la température du substrat lors du traitement. A la différence des autres traitements, lors du traitement de surface par irradiation laser, ce n'est pas le porte substrat qui augmente la température du substrat, mais le faisceau laser qui chauffe la surface. Ainsi, la température du substrat diminue dès que le faisceau se déplace.

1.2. Les traitements de surfaces du titane

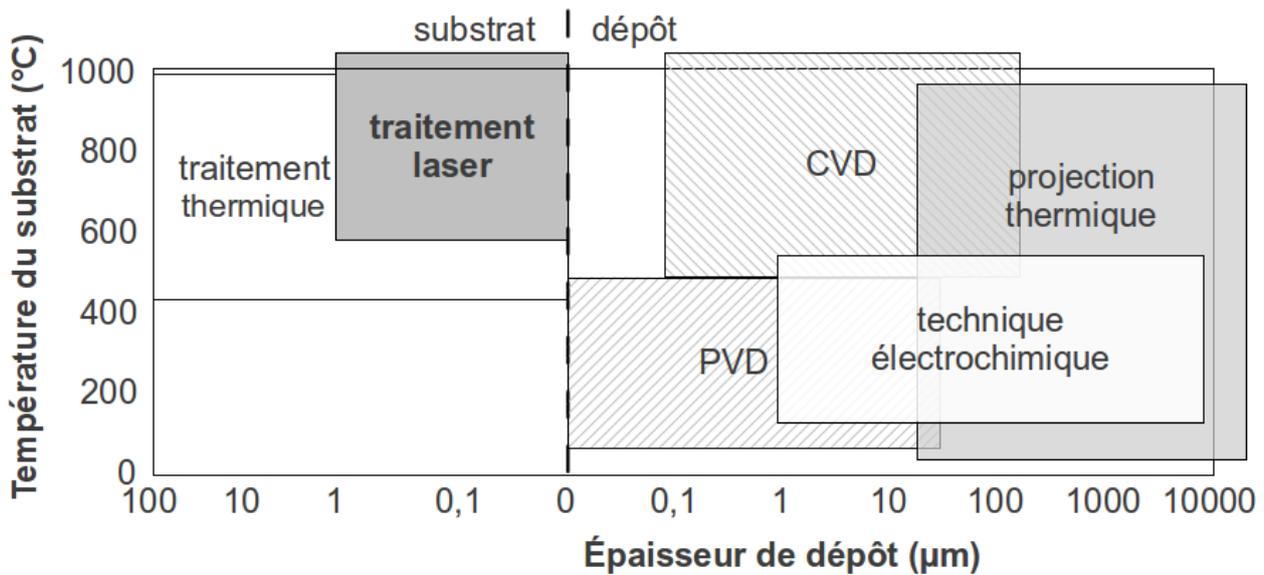


FIGURE 1.1 – Épaisseur de dépôt et température de substrat en fonction de la technique utilisée.

Deux catégories de techniques peuvent être définies pour les traitements de surface. La première catégorie regroupe les techniques faisant intervenir une insertion des éléments de l'atmosphère dans le matériau. Ce sont principalement les traitements thermochimiques comme la nitruration ou bien le traitement par irradiation laser. Ces traitements de surface engendrent toujours un échauffement du substrat lors de leur réalisation et conduisent à la formation d'une couche située sous la surface initiale du substrat. Du fait des différents phénomènes d'insertion, la couche est composée d'un gradient de composition, permettant une bonne résistance au frottement. Ainsi, elle accomode le frottement sans provoquer de phénomènes d'écaillage, c'est à dire de décollement de la couche.

La deuxième catégorie regroupe les traitements de surface obtenus par un revêtement à la surface du substrat, comme les dépôts sous vide par exemple. Dans ce cas, il n'y a pas d'insertion des éléments dans le substrat. Une couche de composition généralement plus homogène est obtenue, avec une interface nette avec le substrat. Cette interface peut provoquer des problèmes d'adhérence lors de sollicitations en frottement.

Trois procédés permettant d'obtenir des couches minces de nitrures ou d'oxynitrures de titane à la surface de pièces en titane sont brièvement présentés dans cette partie, les dépôts sous vide en phase vapeur (PVD), les traitements thermochimiques classiques et les traitements par irradiation à l'aide d'une source laser.

1. État de l'art sur les traitements de surfaces de titane par irradiation laser

1.2.0.1 Les dépôts sous vide en phase vapeur

Ces techniques consistent à déposer une couche mince sur un substrat solide sous vide. Elles permettent d'obtenir des couches très fines, largement inférieures au micromètre, avec un contrôle précis de l'épaisseur ainsi que de la stœchiométrie du dépôt. Ces dépôts nécessitent d'être réalisés dans une chambre et conduisent à des surfaces de dimension restreinte.

Le traitement PVD par pulvérisation cathodique sous vide utilisé dans cette étude consiste à éjecter des particules depuis la surface d'un solide sur le substrat à la suite d'un bombardement de particules énergétiques, comme des ions argon Ar^+ (Fig 1.2). L'effet de la pulvérisation est dû essentiellement au transfert de la quantité de mouvement des ions incidents aux atomes de la surface du matériau bombardé. En effet, elle se produit lorsque l'énergie effectivement transférée dépasse l'énergie de liaison des atomes.

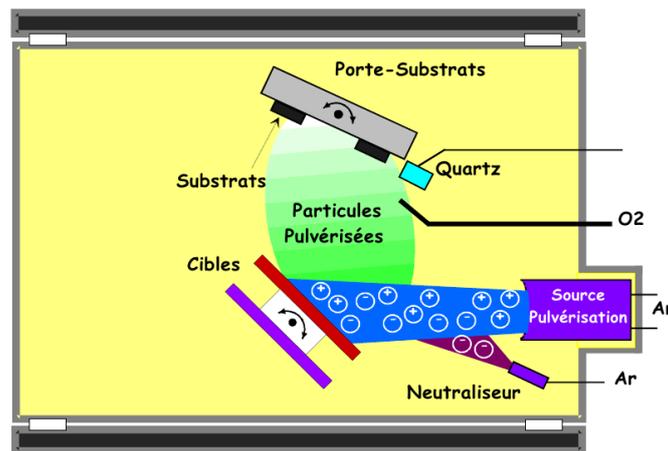


FIGURE 1.2 – Schéma de principe du traitement par dépôt en phase vapeur.

Les films PVD permettent de diminuer significativement le coefficient de frottement du titane. Vadiraj et al se sont par exemple intéressés à l'amélioration des propriétés en fretting de dépôts PVD réalisés sur des alliages de titane utilisés dans le biomédical [6]. Cependant, du fait de l'interface nette entre le substrat et la couche, les films sont parfois arrachés, ce qui détériore le contact entre les deux pièces et engendre l'apparition de corps étrangers, dans le cas d'une prothèse par exemple. Ceschini et al observent les mêmes problèmes avec des dépôts PVD de TiN sur du TA6V [7]. Ces films de TiN ne résistent pas lorsque la charge appliquée lors du test de frottement est trop importante, ce qui a pour effet d'augmenter l'usure des matériaux en contact lors de la rupture du film. L'auteur obtient un meilleur comportement tribologique pour des couches obtenues par oxydation par plasma électrolytique, du fait de la diffusion des éléments dans le substrat.

1.2. Les traitements de surfaces du titane

1.2.0.2 Les traitements thermochimiques classiques

Les traitements thermochimiques sont les traitements les plus couramment utilisés du fait de leur simplicité. Ils sont réalisés en chauffant dans une enceinte en présence d'un gaz réactif qui apporte les éléments qui vont diffuser dans le matériau. La majorité des traitements sont réalisés dans des fours. C'est le cas de la nitruration réalisée en présence d'ammoniac NH_3 afin que l'azote, après décomposition de l'ammoniac, diffuse de la surface vers le cœur de la pièce [8, 9]. Afin d'augmenter la réactivité des gaz, un plasma peut également être utilisé. Une fois le traitement effectué, une couche allant de la dizaine à la centaine de micromètres est formée en fonction de la durée du traitement. Un gonflement est observé du fait de l'insertion des éléments dans le substrat, ce qui peut présenter des inconvénients pour les pièces en contact mécanique.

Les traitements thermochimiques imposent quelques contraintes comme la nécessité d'être réalisés dans une chambre étanche, notamment dans le cas de la nitruration du titane où il est nécessaire d'éviter une contamination en oxygène, du fait de son affinité avec celui-ci. Ces traitements peuvent s'avérer particulièrement longs, de l'ordre de la dizaine d'heures. De plus, du fait de l'apport important de chaleur lors du traitement, les phases formées en surface du matériaux sont généralement fragiles. Ces traitements modifient les propriétés en surface du métal, en augmentant sa dureté superficielle par exemple, sans altérer les caractéristiques mécaniques en son cœur. Ils permettent ainsi d'améliorer les propriétés en frottement des matériaux.

Bailey et al ont par exemple observé les caractéristiques en frottement sans lubrification du titane pur oxydé thermiquement sous air dans un four à 625°C pour des durées de traitement comprises entre 5 et 72 heures [10]. Ces couches offrent une meilleure résistance en frottement ainsi qu'une diminution du coefficient de frottement par rapport au titane non traité. Cependant la couche d'oxydes de titane réalisée est trop fine et trop friable pour résister aux charges de contact élevées sans lubrification.

Bekir et al ont étudié la nitruration du TA6V dans un plasma composé de $\text{N}_2\text{-H}_2$ à une température d'environ 500°C . Le traitement améliore significativement le coefficient de frottement. Cependant ce dernier augmente fortement lorsque la détérioration de la couche intervient.

Afin d'améliorer à la fois la tenue au frottement et la résistance à l'usure de la couche, il peut être intéressant d'utiliser des traitements de surface permettant de réaliser une couche composée d'oxynitrides de titane. En effet, l'insertion d'oxygène réduit la dureté des couches de TiN [11], ce qui permet d'accommoder le frottement. De plus, un gradient de composition est souhaitable afin d'augmenter l'adhérence de la couche au substrat. Pour cela, le traitement de surface par irradiation laser peut se révéler un outil plus adapté.

1.2.0.3 Par irradiation à l'aide d'une source laser

Le traitement de surface par irradiation laser engendre à la surface des cibles irradiées des couches dont l'épaisseur varie du micromètre à la dizaine de micromètres. Leur composition et leur microstructure dépendent alors des conditions d'irradiation, de la nature et de la composition de l'atmosphère et des propriétés thermiques et physiques du matériau [12–16]. Les interactions qui interviennent au cours du traitement sont cependant assez complexes. Il ne s'agit en général pas seulement d'une diffusion comme dans le cas d'un traitement thermochimique classique conduit dans un four. Ce type de traitement étant au cœur de ma thèse, ces interactions sont développées plus longuement dans le paragraphe 1.3, avec notamment une étude de l'influence des paramètres de traitement sur les couches obtenues.

Cette technique comporte plusieurs avantages. Des études réalisées sur l'insertion d'azote dans des atmosphères riches en cet élément [14, 16–18] ont montré qu'il est possible d'insérer de l'azote en présence d'oxygène de l'air [15, 19], ce qui peut s'avérer intéressant au niveau industriel. Ici, la taille des pièces à traiter n'est pas un problème, contrairement aux traitements thermiques où la taille du four peut être un élément limitant. De plus, le traitement peut être réalisé sur des parties précises de pièce, comme par exemple sur une zone particulière soumise à un frottement, ce qui, du fait de la souplesse de l'outil laser mais aussi de la vitesse de déplacement du faisceau sur la cible, engendre un gain de temps.

Ces techniques de traitement de surface par irradiation laser ne sont pas utilisées dans l'industrie pour des applications comme l'amélioration des propriétés tribologiques du titane. Cependant des travaux se sont intéressés à la réalisation de couches par traitement laser dans le but d'améliorer la résistance à l'usure du titane [20–22].

1.3 Traitements de surface par irradiation laser

Le laser est un outil utilisé de manière industrielle dans de nombreux domaines. Le choix de la source laser peut s'effectuer en considérant les mécanismes d'interaction entre le faisceau laser et le matériau traité. Ces derniers dépendent des paramètres du rayonnement laser (durée d'impulsion, longueur d'onde, irradiancance) ainsi que des propriétés physiques et chimiques du matériau (coefficient d'absorption et de diffusion thermique, composition, microstructure, état de surface). La plupart des procédés industriels laser sont réalisés avec un rayonnement infrarouge même si des sources laser de longueur d'onde différentes sont également employées. Les applications les plus classiques sont le marquage, la gravure, le perçage, la découpe ou le soudage. Certaines de ces opérations conduisent à des transformations morphologiques et structurales de la surface des matériaux en durcissant, en recristallisant, en glaçant [23] ou en colorant la surface [24].

Dans le cas de notre étude, nous nous intéressons au traitement de surface à l'aide de sources laser Nd :YAG de durées d'impulsion proches de la nanoseconde ($\tau = 5$ et 40 ns), de longueur d'onde infrarouge ($\lambda = 1064$ nm) et dans le visible ($\lambda = 532$ nm) et dont la gamme d'irradiance est comprise entre 10^8 et 5.10^9 W.cm⁻².

1.3.1 Mécanismes d'interaction laser - matière

Au cours de l'irradiation laser du titane avec un laser impulsif nanoseconde, plusieurs phénomènes successifs se produisent [25]. Au début de l'irradiation d'une cible, le substrat commence par s'échauffer, ce qui s'accompagne d'une élévation de la température, jusqu'à sa fusion entraînant la création d'un bain liquide (Fig. 1.4 (a) et (b)). Ensuite, si l'irradiance est suffisante, il se produit une vaporisation qui, si elle est intense, conduit à la formation d'un plasma (Fig. 1.4 (c) et (d)). Ces différents mécanismes sont décrits plus en détail dans cette partie, en commençant par l'interaction laser - matériau.

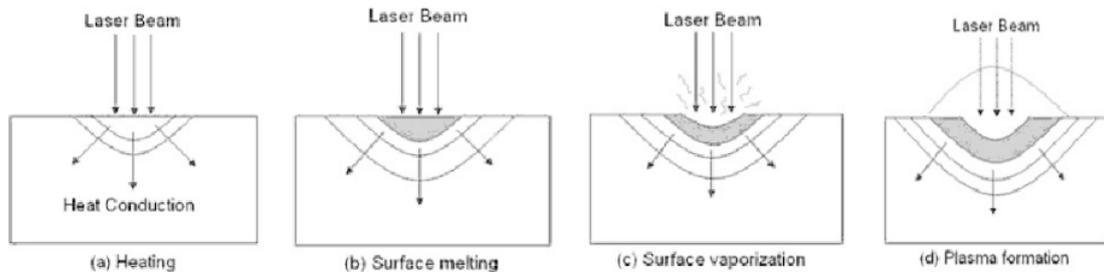


FIGURE 1.4 – Différents effets provoqués lors de l'interaction laser-matière [26].

1.3.1.1 Interaction laser - matériau

Comme la figure 1.3 l'illustre, les phénomènes physiques intervenant lors du tir laser dépendent de l'irradiance laser, de la durée d'impulsion et de la longueur d'onde, mais aussi des propriétés physiques des matériaux traités, comme la chaleur latente de fusion et de vaporisation, la diffusivité thermique et l'indice de réfraction complexe du matériau. Lors de l'irradiation du titane par le faisceau laser, une partie de celui-ci est réfléchi à la surface du matériau et une autre est absorbée dans le titane. Les photons absorbés peuvent engendrer un effet d'ionisation par absorption multiphotonique des atomes de la cible et un effet thermique par effet bremsstrahlung inverse. Le mécanisme de multi photoionisation est prépondérant avec des photons d'énergie de l'ordre de 4 à 6 eV, c'est à dire avec des longueurs d'onde dans l'ultraviolet. L'effet de bremsstrahlung inverse est d'autant plus important que l'énergie des photons est faible. Par absorption, les électrons gagnent de l'énergie qu'ils perdent par collisions dans la matrice, ce qui a pour effet d'élever sa température. Ce mécanisme dure typiquement quelques picosecondes. Sur un métal, il y a des électrons libres qui absorbent l'énergie des photons (effet bremsstrahlung inverse), alors que l'effet de multi photoionisation agit sur les électrons liés.

1.3. Traitements de surface par irradiation laser

Si on considère que la variation d'intensité lumineuse est proportionnelle à la variation d'épaisseur traversée par le faisceau dans le matériau cible, alors la profondeur d'absorption du faisceau laser dans la cible, appelée longueur d'absorption δ_a , est donnée par la formule 1.1. Elle dépend à la fois de la source laser, par sa longueur d'onde λ , ainsi que du matériau, par la partie complexe de l'indice de réfraction du matériau k , appelé coefficient d'extinction. Lorsque la longueur d'onde λ diminue, la profondeur d'absorption diminue également. Dans ce cas, l'énergie du laser est absorbée sur une épaisseur plus faible, ce qui augmente la densité d'énergie volumique dans cette épaisseur, d'où un échauffement superficiel encore plus important. De plus, la profondeur d'absorption est inversement proportionnelle au coefficient d'extinction, qui varie avec la longueur d'onde. Ainsi pour $\lambda = 1064$ nm, la profondeur d'absorption est plus faible dans le cas du titane ($k = 3,33$) que dans le cas de l'aluminium ($k = 1,025$) par exemple, avec une valeur d'environ 25 nm.

$$\delta_a = \frac{\lambda}{4 \times \pi \times k} \quad (1.1)$$

Cette énergie, une fois déposée à la surface de la cible, engendre un flux de chaleur qui se propage vers l'intérieur de la cible. La profondeur affectée thermiquement δ_{th} par le processus de transfert de chaleur est donnée par la formule 1.2. Elle dépend du matériau, par sa diffusivité thermique D_{th} , ainsi que de la source laser, par le temps d'interaction t . Ce temps d'interaction est lié à la durée d'impulsion. La profondeur affectée thermiquement est donc plus importante pour les sources laser de longue durée d'impulsion ou continus, car t est plus important. De plus, la profondeur δ_{th} dépend de la diffusivité thermique du matériau D_{th} . Elle est donc moins importante dans le cas du titane ($D_{th} = 9.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) que dans le cas de l'aluminium ($D_{th} = 100.10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$), pour une même valeur de t . Avec ces valeurs de la diffusivité du titane et une durée d'interaction de $1\mu\text{s}$, la profondeur affectée thermiquement est de $4,26 \mu\text{m}$, plus de 100 fois la longueur d'absorption. C'est pourquoi le régime de traitement pour cette source à 1064 nm est dit thermique.

$$\delta_{th} = \sqrt{2 \times D_{th} \times t} \quad (1.2)$$

Un bain liquide se forme à la surface du matériau. Cette fusion a alors lieu très rapidement au cours de l'interaction laser. Si la densité d'énergie déposée par la source laser est suffisante, cette fusion est suivie par une vaporisation de la surface du bain liquide. La vapeur formée au-dessus de la cible contient des ions métalliques ainsi que des électrons libres, issus du métal irradié. Deux régimes différents peuvent être distingués en fonction de la valeur de l'irradiance I_p , appelée irradiance de formation du plasma :

→ Dans le cas d'une irradiance inférieure à I_p , la vapeur formée au-dessus de la cible reste transparente au rayonnement laser. Le faisceau laser arrive alors à la surface de la cible sans

1.3. Traitements de surface par irradiation laser

L'absorption de ce rayonnement par le plasma peut conduire à plusieurs mécanismes en fonction de l'irradiance laser appliquée [23, 32, 33]. Dans le cas des traitements de surface de matériaux métalliques, pour des irradiances supérieures au GW.cm^{-2} , le plasma se propage avec une vitesse supersonique et le gaz ambiant se trouvant devant le front de propagation plasma est ionisé par l'impact de l'onde de choc. Ainsi, le gaz de l'atmosphère environnant participe au plasma. Ce phénomène se reproduit couche par couche. Le plasma faisant alors écran à la cible, il est essentiellement composé des espèces du gaz ambiant.

Ainsi, le plasma joue un rôle particulièrement important dans l'insertion des éléments légers présents dans une atmosphère réactive telle que l'air. En effet, il est composé des éléments ionisés issus de l'atmosphère réactive. Ces éléments sont en contact avec la surface de la cible portée à haute température ($> T_{fusion}$) et diffusent dans la matière. Ainsi, il est possible d'obtenir des oxy-nitrides par irradiation laser dans l'air avec des sources laser de longueur d'onde infrarouge. En effet, le couplage laser avec les électrons augmente selon une loi en λ^2 , car il est proportionnel à la section efficace du processus de bremsstrahlung inverse.

1.3.1.3 Insertion d'éléments légers

Lors de l'irradiation du substrat par le laser, nous avons décrit les différents phénomènes qui interviennent comme la création du bain liquide, de la vapeur et du plasma. Lors de l'expansion du plasma, cela s'accompagne d'une pression de recul qui déforme la surface du bain formé sur la cible pour engendrer des effets hydrodynamiques très importants, comme le montre la figure 1.6.

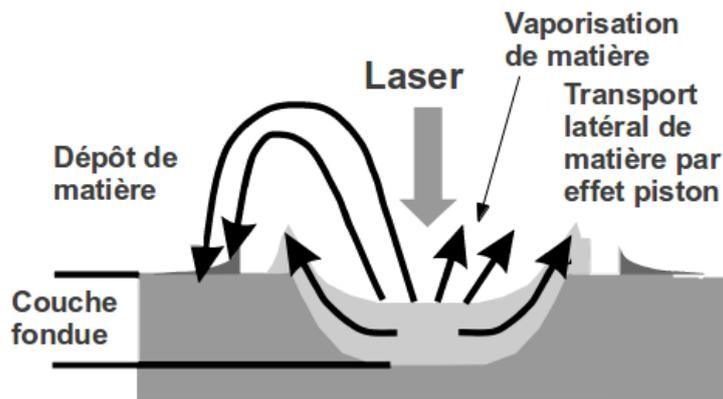


FIGURE 1.6 – Représentation des phénomènes intervenant lors de l'irradiation laser [34].

Illgner et al [34] ont montré à l'aide d'une simulation numérique et d'observations expérimentales qu'à la suite de l'extinction du plasma, la partie interne de celui-ci est refoulée

par la contre-pression dans le bain liquide (effet de piston), ce qui a pour effet d'insérer les espèces présentes dans le panache (principalement l'oxygène et l'azote) dans le matériau. Ce phénomène explique en partie la rapidité et l'amplitude avec lesquelles les métaux s'oxydent superficiellement avec ce type de traitement. Cette insertion de matière dans le bain s'effectue donc vers le bas et latéralement du centre vers l'extérieur sous l'effet du champ de pression (convection forcée). En effet, suivant cette même étude, les auteurs ont observé par analyse nucléaire la répartition d'azote maximale sur la couronne d'un impact obtenu avec un laser excimère sur de l'acier.

L'insertion des espèces créées dans le panache s'effectue donc principalement dans le bain liquide. Du fait que les oxydes sont thermodynamiquement plus stables que les nitrures, leur formation est principalement observée à l'issue de l'irradiation laser [35]. Mais ce sont les nitrures qui se déposent en premier du fait de leur température de solidification plus importante que celle des oxydes, respectivement 3200°C pour moins de 1900°C (paragraphe 2.2.1). Fariaut, dans le cas d'une carburation du titane, a suggéré que cette solidification a lieu à l'interface substrat non fondu - bain liquide et qu'elle croît alors dans le liquide par formation des phases de nitrures grâce au mouvement des espèces azotées dans le bain liquide suivant le gradient de température du haut vers le bas (mouvement de Marangoni) [36]. La profondeur du bain liquide détermine donc l'épaisseur de la couche de diffusion formée. Elle est en lien avec la profondeur affectée thermiquement donnée précédemment (Fig. 1.2).

Enfin, le liquide à la surface de l'échantillon est également éjecté par effet de piston [37], ce qui entraîne la formation de micro-gouttelettes susceptibles de s'oxyder. Elles s'accumulent au fur à mesure des impacts laser à la surface de la cible. Ceci a pour effet de former des amas à l'origine des dépôts formant des lignes parallèles. Ces zones sont en général plus oxydées que les zones au centre des impacts [15]. Les nano-agrégats formés au dessus de la cible dans le panache laser au cours de son expansion se déposent ensuite sous forme d'une fine poudre à la surface du substrat et peuvent servir de lubrifiant lors de sollicitations en frottement [38, 39]. Shupyk et al [40] ont observé des particules de TiO_2 cristallisées dans la phase anatase à la surface de couches obtenues par irradiation laser (Nd :YAG, $\lambda = 1064 \text{ nm}$, $\tau = 300 \text{ ns}$) de substrats de titane sous air.

1.3.2 Description du procédé de traitement de surfaces par irradiation laser

Afin de traiter l'ensemble de la surface d'une cible, il est nécessaire d'effectuer une succession d'impacts en réalisant un déplacement relatif du faisceau laser par rapport à la cible. En général, il est plus facile de déplacer le faisceau laser à l'aide d'un système de deux miroirs mobiles en rotation qui commandent le mouvement du faisceau à la surface de la cible. Pour cela, le

1.3. Traitements de surface par irradiation laser

faisceau laser est en général focalisé à la surface de l'échantillon. Il est alors déplacé suivant des lignes parallèles en contrôlant la distance entre deux lignes successives de manière à irradier complètement la zone à traiter, comme le montre la figure 1.7.

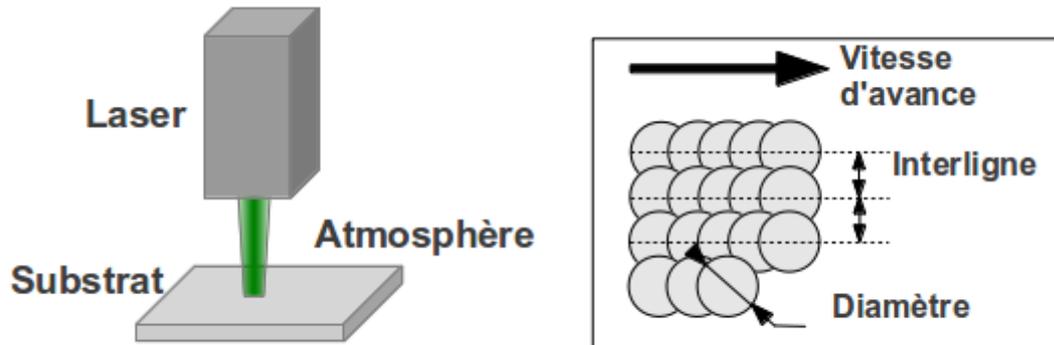


FIGURE 1.7 – Réalisation du traitement par irradiation laser.

Ainsi l'insertion des éléments présents dans l'atmosphère est possible sur l'ensemble de la surface de la cible, ce qui permet la création d'une couche de diffusion. Du fait du transport latéral de matière par effet de piston intervenant à chaque impact, la rugosité R_a de ses couches peut être comprise entre 0,2 et 1,5 μm .

1.3.3 Paramètres caractéristiques du procédé par irradiation laser

Le traitement laser engendre différents phénomènes à la surface des cibles qui dépendent des différents paramètres du traitement. Une étude de leur rôle est donc indispensable afin de déterminer lesquels sont les plus adaptés pour une application donnée. Les différents paramètres liés au laser, au substrat ainsi qu'à l'atmosphère sont donc abordés dans cette partie ainsi que leur influence sur la composition et la structure de la couche.

1.3.3.1 Paramètres liés au laser

Les paramètres liés au laser peuvent être classés en deux catégories. La première catégorie regroupe les paramètres propres à la source laser comme la longueur d'onde, la durée d'impulsion, le type de faisceau et la puissance lumineuse moyenne transportée par le faisceau. Ils permettent de contrôler les processus physiques ayant lieu à chaque impact. La deuxième catégorie regroupe les paramètres pouvant être modifiés lors du traitement comme la fréquence, la vitesse d'avance et l'interligne. Ils permettent de piloter le balayage du laser. Afin de pouvoir comparer les traitements réalisés avec différentes sources laser, l'irradiance et le nombre d'impacts sont utilisés. Ils représentent respectivement la puissance surfacique déposée sur le substrat par unité de surface et le nombre de fois où un point à la surface du substrat est impacté par le laser. D'après

1. État de l'art sur les traitements de surfaces de titane par irradiation laser

la relation 1.3, l'irradiance I est proportionnelle à la puissance moyenne P et inversement proportionnelle à la durée d'impulsion τ , à la fréquence f ainsi qu'au carré du diamètre du faisceau ϕ (dans le cas d'un faisceau circulaire).

$$I = \frac{4 \times P}{\pi \times \phi^2 \times f \times \tau} \quad (1.3)$$

D'après la formule 1.4, le nombre d'impacts N est proportionnel à la fréquence f , au nombre de passages du laser x ainsi qu'au carré du diamètre du faisceau ϕ et est inversement proportionnel à la vitesse d'avance V et à l'interligne p .

$$N = \frac{\pi \times \phi^2 \times f \times x}{4 \times V \times p} \quad (1.4)$$

Enfin l'énergie surfacique totale déposée par la succession des impacts sur la cible, la fluence totale F_T , s'écrit comme le produit de la fluence F_p par le nombre d'impacts N , où F_p est le produit de l'irradiance par la durée d'impulsion laser. Elle est définie par la formule suivante :

$$F_p = \frac{4 \times P}{\pi \times \phi^2 \times f} \quad F_T = F_p \times N = \frac{P}{V \times p} \quad (1.5)$$

Même si la formule de la fluence totale est mathématiquement correcte, elle conduit à une simplification qui ne prend pas en compte la fréquence, le diamètre de faisceau ainsi que la durée d'impulsion. Or ces paramètres ont une influence sur la composition et l'état final de la couche. C'est pourquoi l'irradiance et le nombre d'impacts constitue un couple de grandeurs adapté pour comparer les effets des différentes sources laser. Lavisse et al [16] ont réalisé des études sur l'influence de l'irradiance sur l'insertion d'éléments légers dans le titane avec une source laser déclenchée de courte durée d'impulsion ($\lambda = 1064$ nm, $\tau = 5$ ns). Ces études ont permis de mettre en évidence l'existence d'un seuil d'irradiance, supérieur au GW.cm^{-2} , nécessaire à l'insertion d'azote en présence d'oxygène dans l'air. Par ailleurs, il a été montré qu'une irradiance et un nombre d'impacts plus élevés permettent d'insérer dans la couche une quantité plus importante des éléments présents dans l'air.

Afin de mieux comprendre l'influence des différents paramètres liés au laser sur le traitement, ceux-ci sont détaillés par la suite.

Paramètres intrinsèques au laser :

→ La longueur d'onde λ :

Une source laser délivre un faisceau lumineux dont la caractéristique de base est sa longueur d'onde. Il existe des sources laser de longueur d'onde allant de l'ultraviolet (excimère) à l'infrarouge (Nd :YAG, CO₂) en passant par le visible (Nd :YAG doublé) (Fig. 1.8).

1.3. Traitements de surface par irradiation laser

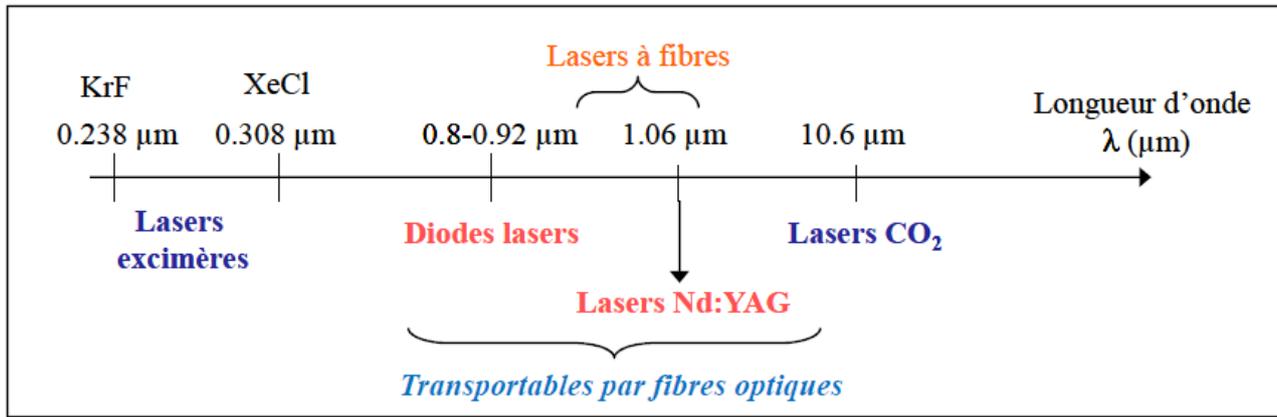


FIGURE 1.8 – Évolution de la longueur d'onde en fonction du type de laser [41].

Nous avons vu précédemment (paragraphe 1.2.0.3) que l'utilisation d'une source laser Nd :YAG est le plus adaptée pour les modifications de surface de cibles métalliques en titane. Ceci peut être expliqué par le fait que pour ce matériau, l'absorption du faisceau à cette longueur d'onde est assez importante. La source laser utilisée pour les traitements de surface peut cependant être doublée et triplée avec des longueurs d'onde respectives de 532 nm et 355 nm. Dans le cas de nos études, les sources laser de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm et $\lambda = 1064$ nm ont été utilisées.

La longueur d'onde joue un rôle primordiale sur les mécanismes d'insertion d'oxygène et d'azote dans le substrat. En effet, l'absorption du faisceau par le substrat est fonction de λ (equation 1.1) alors que l'absorption de ce même faisceau par le plasma est fonction de λ^2 [42]. Le phénomène de vaporisation est donc moins important dans le cas d'une grande longueur d'onde alors que l'activation de l'atmosphère réactive par le plasma est plus importante. Ainsi le fait de travailler avec une source laser de plus grande longueur d'onde favorise l'insertion notamment d'azote présent dans l'atmosphère environnant. En effet, si le phénomène de vaporisation est trop important, il tend à retirer les zones où l'azote s'est inséré dans la couche après chaque impact tout en diminuant l'azote réactive présent dans le plasma. Dans le cas d'une source laser infrarouge, le plasma est composé exclusivement ou presque des éléments gazeux, ce qui n'est pas le cas avec une source laser ultraviolet. De plus, le bain liquide est plus profond avec la source laser infrarouge. Thomann et al [13] ont étudié entre autre l'influence de la longueur d'onde sur l'insertion d'azote dans le titane et l'aluminium avec un laser CO₂ ($\lambda = 10.6$ μm) et un laser XeCl ($\lambda = 308$ nm). Les auteurs ont montré que la composition des couches réalisées dépend de la source laser utilisée : dans le cas du laser de plus grande longueur d'onde, l'insertion d'azote est plus importante, ce qui est en adéquation avec les phénomènes décrits précédemment.

1. État de l'art sur les traitements de surfaces de titane par irradiation laser

→ La durée d'impulsion τ :

En fonction des sources laser, la durée d'impulsion s'étend de la femtoseconde à la seconde en passant par la nanoseconde. D'après la figure 1.3, les sources laser de durée d'impulsion de 5 ns et de 40 ns utilisées dans cette étude sont particulièrement adaptées pour les traitements de surface de cibles métalliques. En effet, du fait que l'irradiance est inversement proportionnelle à la durée d'impulsion, ces sources laser permettent facilement d'obtenir une irradiance de l'ordre du GW.cm^{-2} nécessaire à la création du bain liquide et du plasma. La profondeur affectée thermiquement lors du tir laser (formule 1.2) dépend du temps d'interaction, auquel s'ajoute la durée de vie du plasma. Elle est faible pour une durée d'impulsion de l'ordre de la nanoseconde, ce qui s'accompagne d'une vaporisation importante, car toute l'énergie laser est utile au phénomène de vaporisation.

Carpene et al [43] ont étudié l'insertion d'azote dans des substrats de fer, d'aluminium et de titane avec un laser excimère ($\lambda = 308 \text{ nm}$, $\tau = 55 \text{ ns}$), un laser Nd :YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$, $\tau = 8 \text{ ns}$), un laser à électrons libres ($\lambda = 3 \mu\text{m}$, $\tau = 2 \text{ ps}$) et un laser Ti :saphire ($\lambda = 750 \text{ nm}$, $\tau = 150 \text{ fs}$). L'insertion d'azote maximale a été observée pour les sources laser de durée d'impulsion de l'ordre de la nanoseconde (excimère et Nd :YAG). En plus de la longueur d'onde, la durée d'impulsion du tir laser joue également sur la quantité d'éléments dans la couche, comme l'azote inséré, car il peut prolonger la durée de vie du bain et donc favoriser l'insertion des éléments légers.

→ Le profil du faisceau :

Différents systèmes permettent d'obtenir des sources laser dont la répartition énergétique dans le faisceau est maîtrisée. Ainsi, le faisceau laser peut posséder une répartition gaussienne de l'énergie ou bien une distribution plus complexe avec un faisceau multimode. Un faisceau gaussien possède une symétrie circulaire avec une répartition en énergie plus intense au centre qu'en périphérie. Il est cependant possible avec des systèmes spécifiques d'obtenir un faisceau top hat dont l'énergie est de même intensité sur toute la zone impactée, ainsi que de modifier la forme du faisceau à l'aide d'un masque. Un faisceau laser multimode possède une répartition d'énergie plus homogène. Cependant, il évolue en général en fonction de la puissance et de la fréquence du laser et il est difficile dans ces cas là d'avoir un faisceau identique pour tous les traitements.

Par ailleurs comme l'indique la relation 1.3, plus le diamètre du spot laser est petit, plus l'irradiance est élevée. Pour obtenir une petite tache de focalisation, le diamètre du faisceau doit être élargi. Aussi, les systèmes laser sont équipés d'un système de lentilles, appelé "beam expander", afin de permettre une focalisation du faisceau à la surface du matériau que l'on peut régler aisément. Rappelons que les phénomènes de diffraction limite la taille de tache de focalisation proportionnellement à la longueur d'onde du laser.

1.3. Traitements de surface par irradiation laser

Paramètres liés au traitement :

→ La fréquence f :

Elle correspond au nombre d'impacts par seconde que le système laser émet. Comme la durée entre deux impacts est généralement plus grande que la durée d'impulsion du laser (cas de sources laser nanosecondes), le substrat subit une élévation de température très importante au cours d'une irradiation, puis revient quasiment à température ambiante. Le cycle de solidification que subissent les phases formées lors du traitement peut alors être assimilé à une succession de trempes si intenses qu'elles permettent de figer les phases formées à haute température [44]. L'irradiance est inversement proportionnelle à la fréquence alors que le nombre d'impacts y est proportionnel. La modification de ce paramètre implique donc des modifications de traitement à plusieurs niveaux, ce qui implique que son influence est plus difficile à étudier. C'est pourquoi elle est généralement fixée pour une série de traitement afin de simplifier l'interprétation des résultats.

→ La puissance moyenne P :

Elle représente la puissance lumineuse apportée par le faisceau à la cible. C'est le paramètre principal contrôlant la valeur de l'irradiance. Cependant dans le cas de certaines sources laser, la puissance peut également modifier le mode du faisceau.

→ La vitesse d'avance V :

Elle correspond à la vitesse avec laquelle le laser balaye la cible. Elle est contrôlée par le déplacement des miroirs de la tête galvanométrique. Couplée avec la fréquence, ces deux paramètres déterminent la distance séparant deux impacts le long des lignes de traitement (paragraphe 1.3.2), ce qui influence l'état de surface final de la couche. En effet, chaque impact provoque un transport latéral de matière par effet de piston, ce qui engendre une rugosité de la couche. Ainsi le fait de choisir un recouvrement important permet de la diminuer. Pourtant ce recouvrement ne doit pas être excessif, sinon cette rugosité augmente du fait de l'accumulation d'amas provenant de l'éjection de micro-gouttes du bain liquide, comme le montre les études de Shupyk et al [40].

Ces paramètres pilotent également la durée du traitement. En augmentant la vitesse d'avance du laser mais aussi en augmentant la fréquence, le nombre d'impacts n'est pas modifié alors que le temps de traitement diminue. Il est important de noter qu'une faible vitesse d'avance augmente l'échauffement que subit le matériau, du fait que le laser reste plus longtemps dans la même zone. Ce phénomène peut entraîner une augmentation de la profondeur d'insertion des éléments dans le substrat.

→ L'interligne p :

Il correspond à la distance séparant deux lignes lors du balayage du substrat par le faisceau laser. En plus de modifier le nombre d'impacts, tout comme la fréquence et la vitesse d'avance,

1. État de l'art sur les traitements de surfaces de titane par irradiation laser

il contrôle la rugosité de la couche du fait du recouvrement entre deux lignes successives. En effet, dans le cas d'un interligne important, des "vagues" correspondant au sillage des impacts laser apparaissent, ce qui peut engendrer une modification des propriétés de surface du matériau. Cette rugosité peut avoir un rôle important dans le comportement de la couche lors des essais de fretting.

1.3.3.2 Paramètres liés au substrat

Les mécanismes intervenant lors de traitements laser dépendent entre autre du matériau utilisé ainsi que de la manière dont le substrat a été préparé. Ce paragraphe traite des différents paramètres liés au substrat pouvant modifier la formation de la couche.

→ Le matériau :

Cette étude a été réalisée sur des substrats de titane pur. Le tableau 1.1 récapitule les propriétés physiques de ce matériau modifiant l'interaction entre le faisceau laser et celui-ci, ainsi que de deux autres bases métalliques, le fer et l'aluminium, sur lesquelles de nombreuses études sur les traitements par irradiation laser ont été effectuées.

Matériau		Fer	Aluminium	Titane
Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	K_{th}	80,2	237	21,9
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	T_f	1538	660	1670
Température de vaporisation ($^{\circ}\text{C}$)	T_v	2861	2519	3278
Diffusivité thermique ($10^{-6}.\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	D_{th}	22,8	98,8	9,4
Coefficient d'extinction (pour $\lambda = 1064 \text{ nm}$)	k	2,2	1,025	3,33

TABLE 1.1: Caractéristiques thermiques et physiques du matériau utilisé dans cette étude, le titane, ainsi que du fer et de l'aluminium, à titre indicatif.

Dans le cas du titane, du fait que les valeurs de la température de fusion et de vaporisation sont plus élevées que pour le fer ou l'aluminium, une plus grande quantité d'énergie est nécessaire pour la création du bain liquide et du plasma. De plus, comme la diffusivité thermique est moins importante, la profondeur affectée thermiquement (équation 1.2) est moins importante, ce qui diminue la profondeur du bain liquide mais aussi la zone affectée thermiquement. Pour une même irradiance, le dépôt d'énergie s'effectue alors plus en surface que pour l'aluminium. Enfin, les mécanismes de vaporisation sont plus importants dans le cas du titane, du fait que le coefficient d'extinction du matériau est plus élevé, d'après la formule 3.5.

L'absorption du faisceau laser par le matériau joue un rôle important en modifiant par exemple la profondeur d'absorption. Le phénomène d'absorption dépend de nombreux facteurs comme la nature du substrat, son état de surface, sa température ou encore la longueur d'onde

1.3. Traitements de surface par irradiation laser

du laser. En effet, lors du premier impact laser, l'état de surface du substrat évolue, ce qui modifie l'absorption du faisceau par celui-ci. Aussi il est difficile d'être sûr de l'addition des effets de la succession des impacts. Il est alors nécessaire d'effectuer des manipulations exploratoires pour déterminer l'influence de l'évolution des couches sur l'absorption du faisceau.

→ L'état de surface :

L'état de surface joue un rôle lors des premiers tirs laser. La rugosité initiale du substrat modifie par exemple l'absorption du faisceau par la surface et donc les mécanismes lors de l'irradiation laser. En effet, dans le cas d'une surface polie miroir, le pourcentage de faisceau réfléchi par la surface est plus important que dans le cas d'une surface brute où le pourcentage de faisceau absorbé est alors plus important. Dans le premier cas, l'irradiance nécessaire à la formation d'un plasma peut être sensiblement augmentée. Ensuite, la rugosité ainsi que les composés en surface évoluent, ce qui entraîne une modification de l'absorption du faisceau par le matériau, qui devient alors similaire après quelques tirs laser. Iordonova et al [45] se sont intéressés à l'oxydation de surfaces d'acier faiblement allié lors de traitement par laser. Ils ont mis en évidence que le coefficient d'absorption évolue lors du traitement, ce qui est dû à la formation du film d'oxydes de fer. Enfin la rugosité initiale du matériau a également une influence sur la rugosité finale de la couche. Il est donc important de maîtriser cet état de surface afin de contrôler la composition et la morphologie de celle-ci.

1.3.3.3 Paramètres liés à l'atmosphère

Les éléments insérés lors du traitement proviennent de l'atmosphère réactive. Il est donc primordial de contrôler celle-ci afin de maîtriser la composition des couches réalisées. Le chapitre 3 de cette thèse est dédié à l'étude de l'influence de l'atmosphère sur l'insertion des éléments légers dans le titane. Ce paragraphe traite des différents paramètres liés à l'atmosphère qui peuvent modifier la couche obtenue, comme sa composition ou sa pression.

→ La composition :

La composition de l'atmosphère détermine la nature des éléments présents dans l'environnement. En effet, le plasma contient les espèces ionisées et excitées de l'oxygène et l'azote de l'air, qui seront en contact avec la cible irradiée. Il est donc possible de maîtriser l'insertion des éléments légers dans le substrat suivant les conditions de traitement.

Lavisse et al [16] ont utilisé un laser Nd :YAG ($\lambda = 1064$ nm, $\tau = 5$ ns) afin d'insérer de l'azote par des traitements laser sur des cibles de titane dans l'air. Ils ont montré qu'en optimisant les paramètres de traitement, une insertion d'azote de 30 % at. était possible. Cependant bien que l'insertion d'azote soit importante, elle n'exclut pas la présence d'oxygène.

1. État de l'art sur les traitements de surfaces de titane par irradiation laser

Aussi, une atmosphère contrôlée riche en azote obtenue par l'utilisation d'une chambre de traitement peut permettre de minimiser cette présence d'oxygène.

Nwobu et al [46] ont montré que la formation de nitrures de titane par traitement laser CO₂ émettant dans le moyen infrarouge à 10,6 μm dans une atmosphère constituée d'un mélange N₂-Ar était possible. Ils ont montré que ces nitrures apparaissent pour de faibles concentrations d'azote dans l'atmosphère. Cette étude met en évidence le fait que l'azote s'insère normalement dans le titane lorsque l'oxygène n'est pas présent.

Schaaf et al [47] ont quant à eux étudié la nitruration de cibles de fer à l'aide d'un laser excimère ($\lambda = 308 \text{ nm}$, $\tau = 55 \text{ ns}$), à la fois dans l'air et dans une atmosphère constituée d'un mélange N₂-Ar. Dans le premier cas, ils ont observé la formation d'oxydes avec une concentration d'azote de 7 % at. alors que dans le deuxième cas, la concentration d'azote est plus importante (12 % at.). Cette étude met en évidence que l'insertion d'azote dans le fer est plus importante lorsque ce gaz est présent en grande quantité dans l'atmosphère. De plus elle montre le fait qu'une faible contamination en oxygène dans la chambre (dans le cas du traitement sous azote) suffit à permettre une oxydation du fer assez importante, ce qui limite très sensiblement la quantité d'azote insérée.

→ La pression du gaz ambiant :

La pression modifie les mécanismes intervenant lors de l'interaction laser - matière et donc l'insertion des éléments dans la couche. En effet les dimensions du panache sont plus grandes lorsque la pression diminue. Mendes et al [48] ont étudié la vaporisation de céramiques Al₂O₃-TiC avec un laser excimère à des pressions comprises entre 10⁻⁴ and 1 bar. Ils ont montré que l'effet de vaporisation diminue avec l'augmentation de la pression. Ce phénomène est intéressant afin de limiter la vaporisation, qui est un facteur limitant de l'insertion d'azote dans les métaux. A faible pression de gaz ambiant, le plasma reste transparent et le faisceau laser interagit toujours avec la cible. Avec l'augmentation de la pression, l'effet de bremsstrahlung inverse dans le plasma est plus important. Celui-ci fait alors écran au faisceau laser qui n'est plus en contact la cible. Le plasma est composé d'espèces gazeuses et permet l'insertion de l'azote lors d'une irradiation dans l'air par exemple.

Ainsi Carpenne et al [49] ont étudié l'influence de la pression sur l'insertion d'azote dans des substrats d'acier et d'aluminium par irradiation laser. Les auteurs ont observé une modification des phases des nitrures de fer présentes dans la couche ainsi qu'une modification de la dureté, qui est alors plus importante dans le cas d'une pression élevée.

1.4 Résumé

Nous avons présenté dans ce chapitre différents traitements de surface permettant d'obtenir des couches minces de nitrures ou d'oxynitrures de titane à la surface de substrats en titane, dans le but d'améliorer les propriétés naturellement faibles du titane. Des études ont été réalisées sur l'utilisation de traitements PVD afin d'améliorer les propriétés tribologiques du titane. Cependant, l'existence d'une interface nette entre la couche et le substrat peut engendrer un phénomène d'écaillage lors de sollicitations en frottement, notamment pour les charges élevées. Afin de palier ces problèmes, l'utilisation de traitements de surface comme les traitements thermo-chimiques, et notamment les traitements par irradiation laser, permettent de réaliser des couches présentant un gradient de composition améliorant leur tenue à l'usure.

Afin de comprendre les mécanismes permettant l'insertion d'éléments légers dans la couche lors de l'irradiation laser, une description des phénomènes intervenant lors de l'interaction laser-matière a été exposée. Les différents paramètres de traitement ainsi que leur influence sur les caractéristiques de la couche formée à la surface du métal traité sont également abordés.

Les sources laser Nd :YAG utilisées dans cette étude et émettant dans le visible et dans l'infrarouge sont particulièrement adaptées pour la réalisation de couches d'oxynitrures de titane. Une première source laser ($\lambda = 532$ nm et $\tau = 5$ ns) a été utilisée pour étudier l'influence de la longueur d'onde sur l'insertion d'azote dans l'air. Pour cela, une étude précédemment effectuée dans l'équipe par Lavisse et al [16] avec une source laser de longueur d'onde $\lambda = 1064$ nm et de durée d'impulsion $\tau = 5$ ns a été utilisée comme référence.

Une deuxième source laser ($\lambda = 1064$ nm et $\tau = 40$ ns) a été utilisée pour étudier l'influence de la composition de l'atmosphère sur l'insertion d'azote, en utilisant une chambre de traitement pour trois mélanges de gaz (O_2-N_2 , O_2-Ar et N_2-Ar). Ces deux études sont présentées dans le chapitre 3. Cette source laser a également permis de réaliser des couches d'oxynitrures de titane de différentes composition afin de comparer leur comportement en fretting à celui de couches obtenues par PVD, dont les résultats sont présentés dans le chapitre 4.

Avant la présentation de ces études, le chapitre suivant introduit le matériau utilisé, les protocoles de traitement par irradiation laser et par PVD ainsi que les techniques de caractérisation utilisées tout au long de cette étude.

Chapitre 2

Matériels et méthodes

2.1 Introduction

Cette partie a pour but d'introduire les matériaux et les protocoles expérimentaux utilisés au cours de ce travail. Le titane et les composés rencontrés lors de cette étude sont décrits, ainsi que les conditions de traitement de surface par irradiation laser et par PVD.

Les techniques de caractérisation utilisées dans le but de déterminer la composition et la structure des couches obtenues ainsi que de comprendre leur comportement en fretting sont également présentées dans ce chapitre.

2.2 Matériau étudié

2.2.1 Le titane

Le titane est un élément de transition très présent dans l'écorce terrestre et fait partie des métaux de transition (numéro atomique : 22). Ces principaux minerais sont le titanate de fer FeTiO_3 et le dioxyde de titane TiO_2 .

A l'état solide, le titane possède deux variétés allotropiques. Le titane α est stable aux basses températures et possède une phase hexagonale compacte dont les paramètres de maille sont $a = 0,295$ nm et $c = 0,468$ nm. Le titane β est stable pour une température supérieure à la température de transus β , $T_{\alpha\beta} = 882$ °C, et possède une phase cubique centrée de paramètre de maille $a = 0,332$ nm.

2.2. Matériau étudié

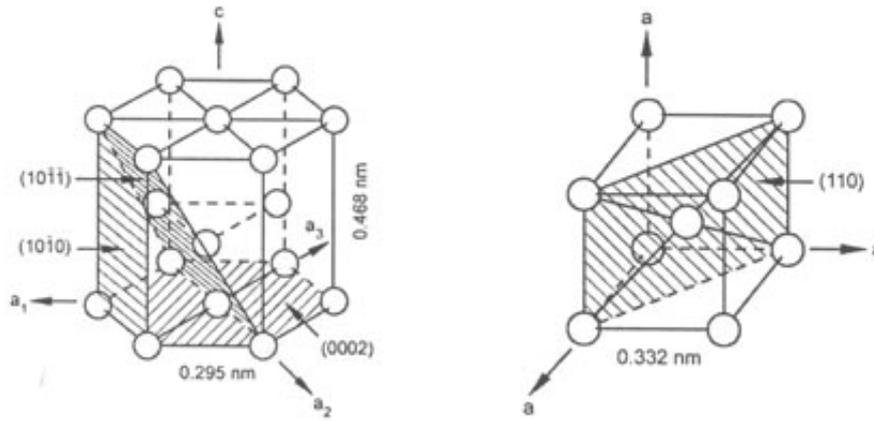


FIGURE 2.1 – Mailles du titane α (à gauche) et β (à droite).

Les propriétés mécaniques et thermo-physiques du titane sont données dans le tableau 2.1.

Masse volumique	ρ	4510 kg.m ⁻³
Module d'Young	E	114 GPa
Coefficient de Poisson	ν	0,34
Limite d'élasticité	R_e (0,2)	103 MPa
Allongement à la rupture	A	20 %
Dureté (Brinell)	HB	160
Température de fusion	T_f	1670 °C
Température de vaporisation	T_v	3278 °C
Température de transus β	$T_{\alpha\beta}$	882 °C
Conductivité thermique	λ	21,9 W.m ⁻¹ .K ⁻¹

TABLE 2.1: Propriétés mécaniques et thermo-chimiques du titane.

Pour les traitements de surface par irradiation laser, la température de fusion et de vaporisation ainsi que la conductivité thermique sont les principaux paramètres qui définissent le comportement du matériau lors du tir laser. En effet, l'énergie nécessaire à la création du bain liquide et du plasma est importante du fait des températures T_f et T_v très élevées. De plus comme la conductivité thermique du titane est faible, la zone affectée thermiquement est moins importante que pour l'aluminium ou l'acier, qui ont des conductivités thermiques plus élevées (paragraphe 1.3.3.1).

2.2.2 Les composés du titane

Cette partie est consacrée aux caractéristiques physico-chimiques des différents composés du titane rencontrés dans les couches obtenues par irradiation laser ou par PVD, c'est à dire TiO₂, TiO, TiN ainsi que TiN_xO_y.

Les oxydes de titane

Le diagramme de phase Ti-O de Murray et Wriedt [50] représente les différents oxydes de titane existants en fonction de la température du matériau et du pourcentage atomique de l'oxygène.

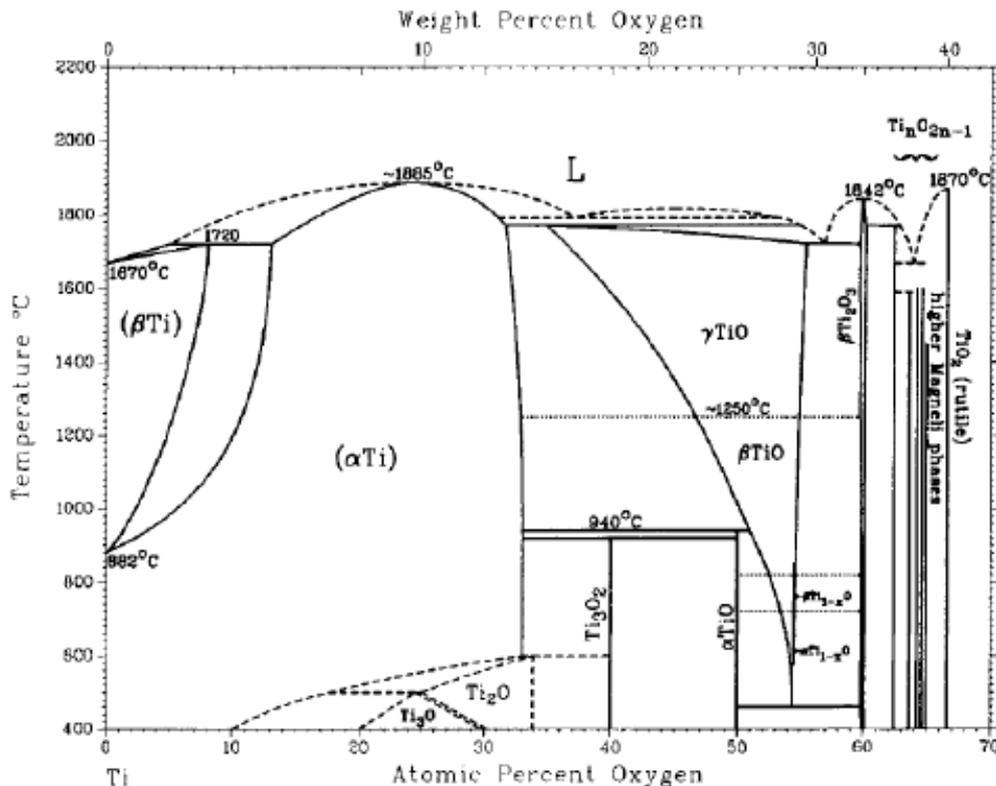


FIGURE 2.2 – Diagramme de phase du système Ti-O entre la composition Ti pure et TiO₂ [50].

L'oxygène, comme l'azote, sont des éléments α -gènes et ont donc tendance à stabiliser d'avantage la phase α que la phase β , contrairement au carbone qui est γ -gène. Ceci a pour effet d'augmenter très sensiblement la température de transus $\alpha\beta$. Ainsi pour 10 % at. d'oxygène, elle est de 1200 °C au lieu de 882°C et de 1500 °C pour 12 % at. d'oxygène. La solubilité de l'oxygène dans le titane α est considérable, avec environ 33 % at. d'oxygène, ce qui correspond au composé Ti₂O. La température maximale de ce domaine α est d'environ 1885 °C et mène au composé Ti₃O₂, qui n'a pas été observé lors de nos traitements.

Pour une composition en oxygène comprise entre 30 et 60 % at., deux phases principales sont observées, TiO et Ti₂O₃. Le monoxyde de titane de type TiO est un oxyde dont les phases peuvent être obtenues à haute température, mais aussi à température ambiante, selon le diagramme de phase Ti-O de Murray et Wriedt [50]. A haute température, elle possède une structure cristallographique cubique à faces centrées dont le paramètre de maille est de 0,4182 nm (Fig. 2.3) [51]. Il s'agit en fait d'une solution solide qui possède un grand domaine de stabilité, que l'on peut noter TiO_x, avec $0,75 < x < 1,25$ [52]. Ce domaine d'existence se restreint si la température diminue.

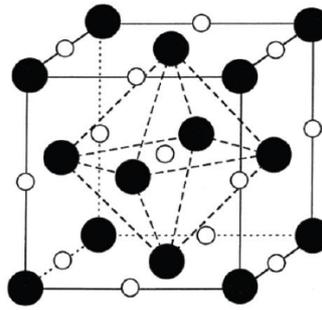


FIGURE 2.3 – Maille cubique faces centrés du TiO et du TiN (sphères blanches : Ti , sphères noires : O ou N) [53].

Les propriétés du monoxyde TiO sont dues à des considérations géométriques liées à la configuration électronique du métal ainsi qu'au positionnement relatif entre Ti^{2+} et O^{2-} dans le réseau. Le transfert de charge du réseau anionique (O^{2-}) vers le réseau cationique conduit à la formation de liaison forte. Ce sont les lacunes octaédriques qui sont favorisées. Une caractéristique structurale importante de cet oxyde est que les deux sous-réseaux d'oxygène et de titane contiennent un grand nombre de lacunes distribuées de manière aléatoire. Ainsi le monoxyde de titane stœchiométrique TiO peut accommoder jusqu'à 16 % de lacunes anioniques et cationiques. Le domaine de composition de TiO est très étendu notamment au delà de la transition ordre - désordre (1250 °C) délimitant le passage à plus basse température de la phase TiO monoclinique du fait de l'organisation de ces lacunes. En contrôlant la température et la pression, il est donc possible d'obtenir des structures stœchiométriques contenant un taux de lacunes variable de 0 à 16 % [54]. Aussi, le monoxyde de titane possède des électrons délocalisés caractéristiques des conducteurs métalliques. Quelque soit la symétrie, le monoxyde de titane est un oxyde de type métallique. Aux très basses températures, il est même supraconducteur. La synthèse de TiO_x est difficile car sa composition chimique est instable dans la gamme de température de 700 à 800 K et ce, même à des pressions partielles d'oxygène contrôlées. Au delà de 1500 K, il est thermodynamiquement stable et peut être conservé après une trempe à température ambiante sans limite de temps [55].

La phase Ti_2O_3 est obtenue sous pression atmosphérique à un pourcentage d'oxygène de 60 % at.. Sa structure cristallographique est de type corindon. La phase liquide peut être observée à des températures élevées, vers 1800 °C. Sa présence indique une vitesse de refroidissement très importante qui fige les structures stables à hautes températures.

Lorsque le pourcentage en oxygène augmente encore, une série de composés définis de type Ti_nO_{2n-1} avec $3 \leq n \leq 20$ [52] apparaissent et sont appelés les phases de Magnéli. Celles-ci ont été identifiées en tant que phases discrètes et stœchiométriques en 1957 par A.

Magnéli et son équipe. Ces structures peuvent être obtenues par un mécanisme de cisaillement cristallographique de la maille de TiO_2 rutile. La plupart des techniques de synthèse des phases de Magnéli consistent en une réduction chimique ou électrochimique du TiO_2 vers un état sous-stœchiométrique, elles peuvent par exemple être synthétisées par traitement laser d'une surface de TiO_2 pour l'obtention de films [56].

Enfin lorsque que la concentration en oxygène dépasse 65 % at., plusieurs formes allotropiques du dioxyde de titane existent. Le TiO_2 cristallise le plus souvent sous la phase cristallographique rutile, qui est la plus stable thermodynamiquement, mais les phases anatase et brookite sont deux autres formes polymorphiques qui peuvent être rencontrées [57]. La brookite n'ayant pas été rencontrée lors de l'étude, seule l'anatase et le rutile sont abordés ici.

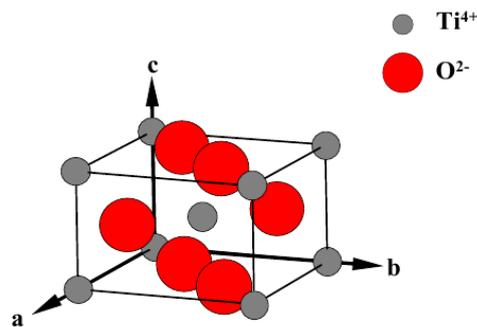


FIGURE 2.4 – Maille quadratique du TiO_2 rutile [53].

La structure TiO_2 rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (Fig. 2.4), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti^{4+} . Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont $a = 0,45937$ nm et $c = 0,29581$ nm. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, avec une densité très proche de celle du titane α ($4,23 \text{ g.cm}^{-3}$), ainsi que sa phase la plus stable à hautes températures et à hautes pressions.

La maille de l'anatase est également quadratique et contient quatre unités fondamentales TiO_2 . Ses paramètres de maille sont $a = 0,378$ nm et $c = 0,951$ nm (Fig. 2.5). L'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ 610°C pour le matériau massif.

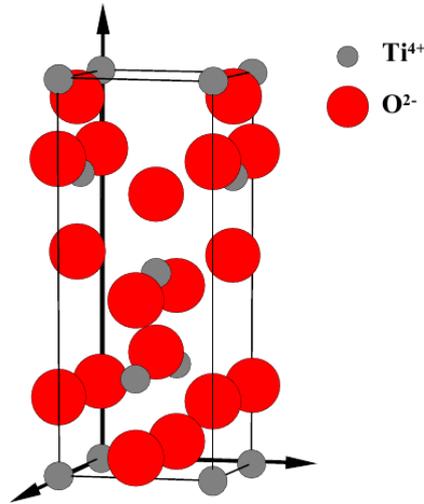


FIGURE 2.5 – Maille quadratique du TiO_2 anatase [53].

Les nitrures de titane

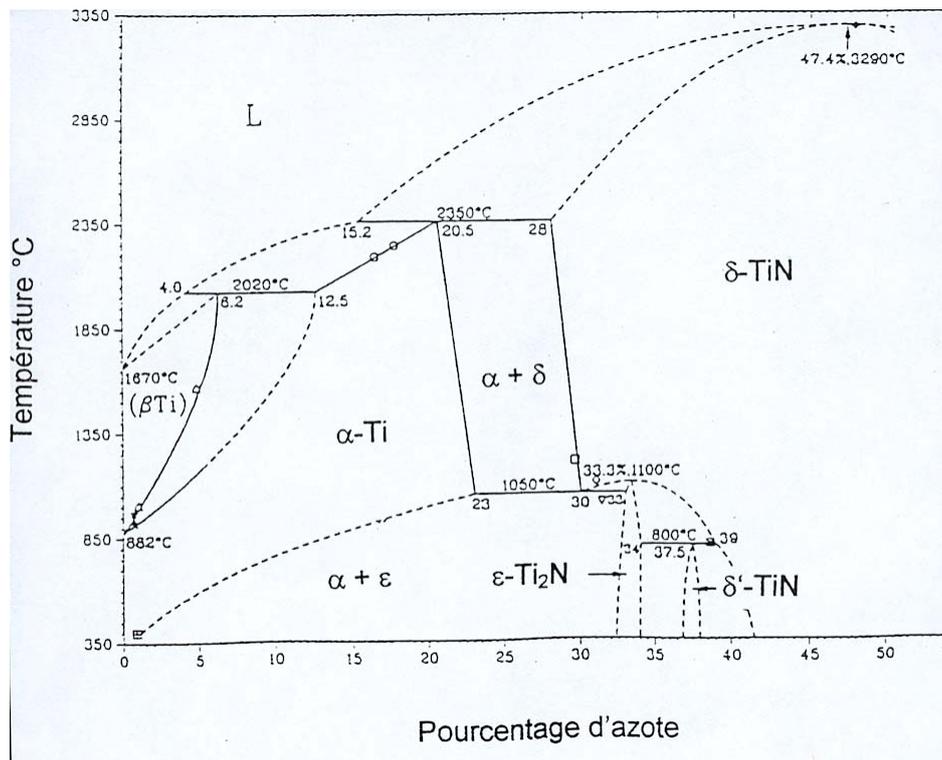


FIGURE 2.6 – Diagramme de phase du système $Ti-N$ entre la composition Ti pure et TiN [58].

La structure cristallographique du nitrure de titane TiN est cubique à faces centrées, de type $NaCl$ (Fig. 2.3), identiques aux phases TiO . Le paramètre de maille du nitrure de titane stœchiométrique est de 0,424 nm à température ambiante [59]. Les atomes d'azote occupent les sites octaédriques du réseau métallique comme dans le cas de l'oxygène. Si $x > 1$ pour TiN_x , la

valeur du paramètre de maille diminue car il apparaît des lacunes. Les liaisons chimiques dans le nitrure de titane sont d'une grande complexité et sont à l'origine des propriétés particulièrement intéressantes de ce matériau. En effet, les liaisons ont à la fois un caractère covalent, conduisant à une grande dureté, un caractère métallique, conférant une excellente conductivité électrique à TiN, supérieure à celle du titane, mais également un caractère ionique [60–62] comme TiO. D'après le diagramme de phase, la température de fusion du nitrure de titane est d'environ 3290 °C, ce qui n'est pas éloigné de la température d'ébullition (3775 °C) d'une phase liquide TiO à 60 % at.. Cela montre que les nitrures de titane précipitent bien plus vite que les oxydes [63]. La figure 2.2 indique l'enthalpie de formation des principaux oxydes et nitrures de titane. Celle des oxydes de titane est, en valeur absolue, beaucoup plus élevée que celle de TiN, ce qui montre leur stabilité.

Composé	Ti ₂ O ₃	TiO ₂	TiO	TiN
Enthalpies de formation (kJ.mol ⁻¹)	-1521	-942	-520	-338

TABLE 2.2: Enthalpies de formation des différents oxydes et nitrures de titane [64, 65].

Les oxynitrures de titane

Malgré tous les travaux publiés sur le sujet, les résultats de la littérature montrent que la structure de TiN_xO_y reste plutôt méconnue et est généralement décrite comme un mélange plus ou moins complexe de TiN et de différents oxydes, dont TiO. Les études cristallographiques révèlent dans la plupart des cas une phase cubique faces centrées correspondant à une solution solide entre TiN et TiO [66–68], notée Ti(N,O). Un mélange de deux phases cubiques distinctes correspondant respectivement à TiN et TiO a cependant été obtenu pour des oxynitrures de titane préparés par coffusion, sous atmosphère d'argon et d'azote, à partir d'un mélange de titane métallique en poudre et de TiO₂ rutil [67]. Des phases hexagonales ont également été observées pour des composés très lacunaires (TiN_x avec $x = 0,25$) ou mélangées avec une phase cubique pour $x = 0,45$ [62]. La phase cubique est conservée jusqu'à un taux de lacunes anioniques de 40 % at. alors que tous les sites cationiques sont remplis [69]. Les lacunes dans le réseau anionique semblent avoir un ordre à courte distance lorsque $x < 0,75$, mais sont désordonnées si leur nombre est supérieur [70]. Ces composés peuvent être également sur stoechiométriques, allant jusqu'à une composition de Ti(N,O)_{1,2} soit à cause de lacunes de titane [71], soit par la présence d'anions interstitiels [66, 72, 73]. Au delà de cette composition, la structure du type Ti₂N est la plus courante [71].

2.3 Protocoles expérimentaux pour les traitements de surface

Les différents traitements de surface utilisés dans cette étude permettant d'obtenir des couches composés d'oxynitrides de titane décrits précédemment sont donnés dans cette partie. Les différents protocoles regroupent le prétraitement des substrats, les traitements par irradiation laser et par PVD ainsi qu'une présentation des deux chambres de traitement utilisées.

2.3.1 La préparation des substrats

Les traitements de surface ont été réalisés sur des plaques de titane commercialement pur de grade 4 (99,6 at.%) de dimension (30 mm x 20 mm x 1 mm). L'état de surface initial du matériau influence grandement le traitement de surface par irradiation laser (paragraphe 1.3.3.2). Afin d'éviter les problèmes de contamination et de rendre les traitements reproductibles, les substrats ont été polis mécaniquement afin d'obtenir une surface polie miroir dont la rugosité R_a est de 0,1 μm . Avant chaque traitement, ils ont également été nettoyés à l'acétone, puis à l'éthanol à l'aide d'un papier de nettoyage jetable, afin d'éliminer les impuretés.

Des substrats de même dimension en acier et en silicium ont également été utilisés pour les traitements PVD, le but étant d'accéder le plus aisément possible à la caractérisation de ces films par différentes techniques (MEB, NRA, ...). Un polissage poli miroir a été réalisée sur ceux en acier.

2.3.2 Traitements par irradiation laser

2.3.2.1 Les laser

Les traitements de surface ont été réalisés avec trois sources laser déclenchées Nd :YAG de durée d'impulsion de l'ordre de la nanoseconde. Les sources laser K-V de la marque KALUTI ($\lambda = 532 \text{ nm}$, $\tau = 5 \text{ ns}$) et Brillant de la société QUANTEL ($\lambda = 1064 \text{ nm}$, $\tau = 5 \text{ ns}$) ont été utilisées afin d'étudier l'influence de la longueur d'onde sur l'insertion d'azote par irradiation laser. Les résultats liés à la source laser Brillant proviennent d'une étude précédemment réalisée dans l'équipe par Lavisse et al [16].

La source laser K-IR ($\lambda = 1064 \text{ nm}$, $\tau = 40 \text{ ns}$) a été utilisée afin d'étudier l'influence de la composition de l'atmosphère sur la composition des oxynitrides de titane obtenus par irradiation laser. Les caractéristiques de ces sources laser sont données dans le tableau 2.3.

Les conditions des traitements laser ont été choisis de façon à réaliser des couches d'oxynitrides de titane avec une insertion non négligeable d'azote en présence d'oxygène. Les paramètres de traitement comme la longueur d'onde, l'irradiance et le nombre d'impacts permettant une optimisation de cette insertion est présentée dans le chapitre 3.

Laser utilisé	Longueur d'onde	Durée d'impulsion	Puissance	Fréquence	Rayon du faisceau	Faisceau
Abréviation	λ (nm)	τ (ns)	P (W)	F (kHz)	μ (μm)	mode
K-V	532	5	0 - 2,5	1 à 50	50	gaussien
Brillant	1064	5	0 - 10	1 à 50	1600	gaussien
K-IR	1064	40	0 - 20	2 à 20	50	multimode

TABLE 2.3: Caractéristiques des sources laser KALUTI utilisées lors de ce travail et de la source laser Brillant utilisée dans l'étude de Lavisse et al [16].

Des irradiances de l'ordre du $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ont été utilisées pour créer un bain liquide et un plasma nécessaire à l'insertion des éléments légers présents dans l'atmosphère réactive (paragraphe 1.3.3.1). La puissance, la fréquence et la taille du faisceau ont été choisies pour y parvenir. Un système de lentilles appelé "beam expander" permet de contrôler la taille du faisceau laser tout en assurant sa focalisation. Cette taille de faisceau a été fixée à une même valeur pour les différents traitements. Son diamètre, donné dans le tableau 2.3, a été déterminé en réalisant un impact sur un substrat de titane et en mesurant celui-ci à l'aide d'un microscope optique.

La valeur de l'irradiance est modifiée principalement en faisant varier la puissance moyenne car celle-ci y est directement proportionnelle (paragraphe 1.3.3.1). De plus, la puissance influe peu sur les autres paramètres (paragraphe 1.3.3.1). Elle est modifiée à l'aide de la valeur de l'intensité des diodes de pompage, en plus de dépendre de la fréquence. Les courbes d'étalonnage (Fig. 2.7) réalisées à l'aide d'un puissance-mètre permettent de connaître la valeur exacte de la puissance en fonction de ces deux paramètres. L'allure de ces courbes est différente pour les deux sources laser. Dans le cas du laser K-V, la pente de la courbe demeure la même sur une plage importante d'utilisation, de 12 à 20 A. Un palier apparaît à 20 A, avant que la valeur de la pente redevienne similaire, ce qui peut indiquer un changement de mode dans cette gamme d'utilisation.

Dans le cas du laser K-IR, la courbe obtenue à 10 kHz est irrégulière car ce laser a un pompage longitudinale, ce qui entraîne l'existence de différents modes. Pour les valeurs élevées de puissance, celui-ci est multimode, ce qui permet d'obtenir un faisceau laser dont la répartition en énergie est plus homogène, d'où un traitement plus homogène qu'avec les sources laser K-V et Brillant, dont le faisceau possède un dépôt d'énergie de type gaussien.

2.3. Protocoles expérimentaux pour les traitements de surface

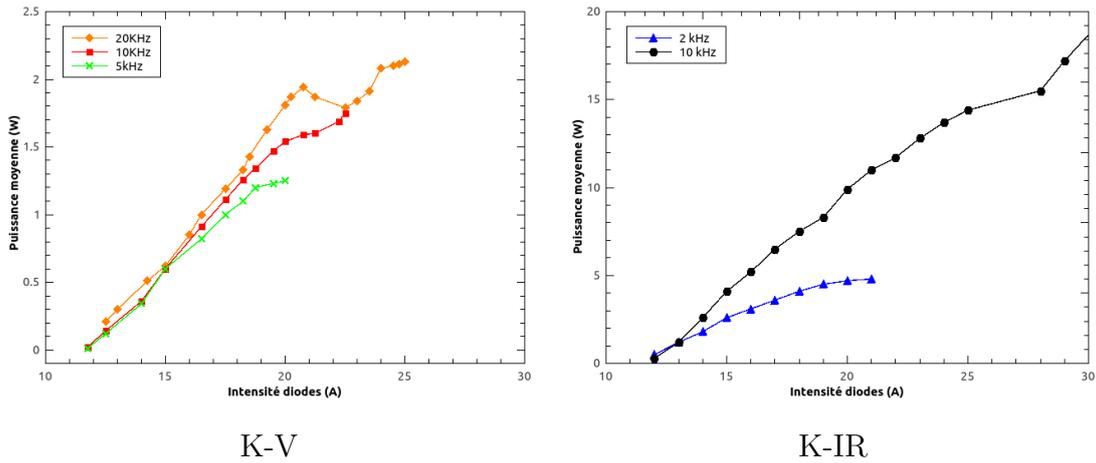


FIGURE 2.7 – Puissance moyenne en fonction de l'intensité des diodes et de la fréquence pour les sources laser K-V et K-IR 2.3.2.1.

La fréquence et le rayon du faisceau modifient à la fois l'irradiance et le nombre d'impacts (paragraphe 1.3.3.1). C'est pourquoi ces paramètres ont été dans la mesure du possible fixés à une même valeur lors d'une série de traitements. La valeur du nombre d'impacts est alors principalement modifiée par la vitesse d'avance du laser et l'interligne. Ce dernier a été choisi de manière à ce que la distance entre les impacts suivant les axes x et y soit du même ordre, afin d'obtenir une couche la plus homogène possible en composition et afin de diminuer la rugosité.

Les sources laser sont pilotés par le logiciel Mark qui permet de choisir directement l'intensité des diodes de pompage, la fréquence, la vitesse d'avance et l'interligne. Ce logiciel permet également de définir la surface à traiter et pilote une tête galvanométrique constituée de deux miroirs motorisés permettant un déplacement en 2D suivant les axes x et y (Fig. 2.8). Le laser effectue alors un balayage (Fig. 1.7) suivant des lignes parallèles espacées d'un interligne. Il revient entre chaque ligne à sa position initiale de manière à limiter l'échauffement du substrat lors du traitement.

Tous les traitements ont été réalisés à la pression atmosphérique et à température ambiante. Les traitements réalisés avec les sources laser K-V et Brillant ont été réalisés sous air alors que les traitements réalisés avec la source laser K-IR ont été réalisés dans une chambre de traitement présentée dans le paragraphe suivant. Les paramètres spécifiques utilisés lors des différentes études sont présentés dans les chapitres correspondants.

2.3.2.2 Traitement sous atmosphère contrôlée

Afin d'optimiser la composition des couches d'oxy-nitrures de titane obtenues par irradiation laser, le contrôle de la composition de l'atmosphère de traitement est essentielle. Deux chambres de traitement ont été utilisées afin de réaliser des traitements laser dans différents mélanges

(O_2-N_2 , O_2-Ar et N_2-Ar). Le but de l'étude présentée au chapitre 3 a été de contrôler précisément la composition de l'atmosphère et de déterminer si une diminution de la concentration en O_2 dans la chambre permet d'augmenter significativement la quantité d'azote insérée dans la couche d'oxy-nitrures de titane.

La première chambre, appelé chambre G (Fig. 2.8), a été conçue et réalisée l'aide de Benjamin Dourthe, élève à l'ENIM de Metz. Un cahier des charges listant les différentes fonctions contraintes liées à la conception de cette chambre a été réalisé et est présenté en annexe A. Les pièces utilisées proviennent de l'équipement du laboratoire. Les moyens de fixation ainsi que le porte-échantillon ont cependant été réalisés sur mesure dans nos ateliers. Ils sont également donnés en annexe A. La figure 2.8 représente l'installation de chambre de mélange de gaz une fois finalisée.

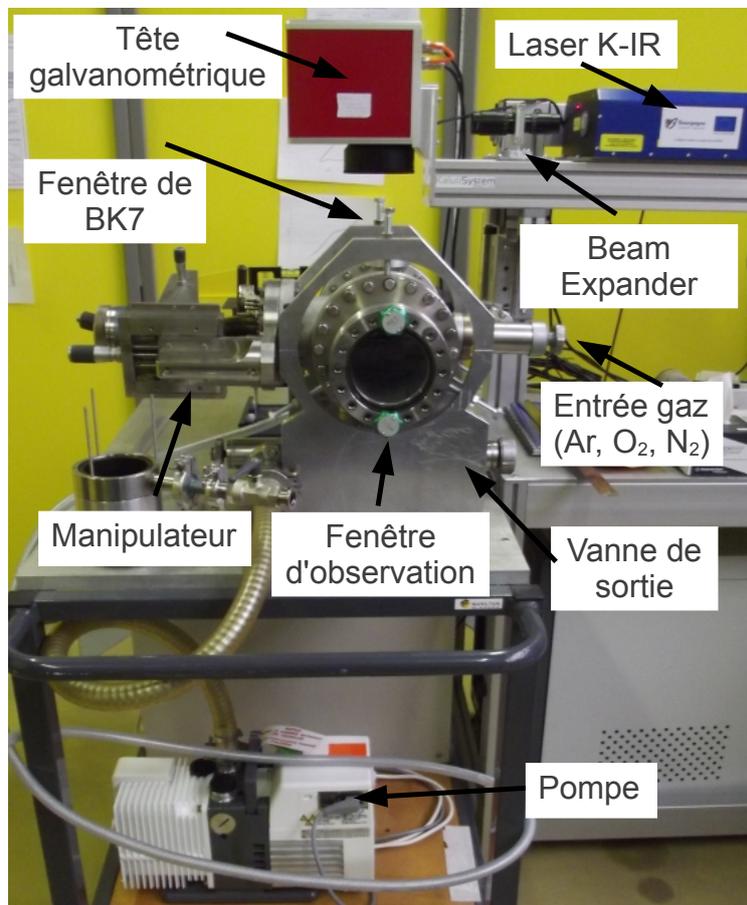


FIGURE 2.8 – *Chambre de traitement G utilisée pour la réalisation de couches d'oxy-nitrures de titane avec le laser K-IR pour différents mélanges de gaz (O_2-N_2 , O_2-Ar et N_2-Ar).*

La chambre est constituée d'un cylindre principal conçu pour maintenir un vide secondaire, qui n'a pas été atteint du fait que la pompe utilisée lors des études est une pompe à palettes, permettant un vide primaire. D'autre part, la composition de l'atmosphère ne

2.3. Protocoles expérimentaux pour les traitements de surface

nécessitait pas d'être déterminée au delà de 1 % vol., du fait de la précision des analyses NRA utilisées pour l'analyse de la composition des films. L'injection des gaz (O_2 , N_2 et Ar) s'effectue sur une entrée dont le débit est contrôlé par un manomètre. Une jauge de pression reliée à un afficheur permet de suivre la pression à l'intérieur de la chambre. Le substrat est maintenu en position lors du traitement par un porte-échantillon pouvant être déplacé suivant les trois directions grâce à un manipulateur. Celui-ci peut également être relié à un système de chauffage permettant de modifier et de réguler la température du substrat. Ce système n'a pas été utilisé au cours de cette étude. Une fenêtre en BK7 permet le passage du faisceau laser afin de réaliser le traitement. Le BK7 a été choisi car il permet une transmission de 99 % du faisceau aux longueurs d'onde utilisées, c'est à dire à 1064 et 532 nm.

L'échantillon est placé suffisamment loin de la fenêtre (une dizaine de centimètres) afin d'éviter que le panache rentre en contact avec celle-ci. En effet, cela évite, en plus de la chauffer fortement, de déposer des poudres ce qui modifierait la transmission du faisceau, et donc la puissance. Un hublot d'observation permet d'observer le traitement à l'aide d'une caméra ICCD.

Protocole de préparation de la chambre

Le substrat est introduit dans l'enceinte par l'intermédiaire du hublot en utilisant des gants afin d'éviter toute contamination. Il est ensuite placé sur le porte-échantillon afin d'être placé sous la fenêtre de BK7. Le vide est alors réalisé jusqu'à une pression de 10 mbar, contrôlée par la jauge de pression. La vanne de la pompe est fermée et la bouteille du premier gaz à injecter est reliée à la chambre. Le manomètre est alors ouvert et la quantité de gaz injectée est contrôlée via la valeur de la jauge de pression. Cette manipulation est de nouveau effectuée autant de fois que nécessaire en connectant une nouvelle bouteille de gaz. Après que tous les gaz aient été injectés, la pression à l'intérieur de la chambre est proche de la pression atmosphérique (1 bar). Le traitement laser peut alors commencer. Du fait de la manière dont les bouteilles sont connectées, une légère contamination à l'air de l'ordre de 1 % vol. a lieu lors du changement de celles-ci.

La deuxième chambre (Fig. 2.9), appelée chambre P (petite) et prêtée par le CELIA de Bordeaux, a été utilisée afin d'enrichir l'atmosphère en isotope 18 de l'oxygène dans le but de réaliser un marquage lors du traitement laser. Ce marquage permet de différencier l'oxydation provenant du traitement à celle provenant des essais de frottement décrits dans le paragraphe 2.5. Sa contenance d'un litre est plus adaptée pour cette utilisation du fait du prix élevé du gaz. La contamination en ^{16}O lors du traitement est de l'ordre de 5 % vol., du fait que la chambre ne dispose que d'une seule entrée. Néanmoins l'enrichissement en ^{18}O est suffisant pour différencier les deux oxydations lors des analyses NRA. Une bouteille d'isotope 18 de l'oxygène enrichi à 96 % vol. a été utilisée pour cette étude.

FIGURE 2.9 – *Chambre de traitement P utilisée pour le marquage à l'isotope 18 de l'oxygène.*

Chambre	Vide	Capacité	Précision	Mélanges utilisés
G	secondaire	15 L	1 % vol.	O ₂ -N ₂ , O ₂ -Ar et N ₂ -Ar
P	primaire	1 L	5 % vol.	¹⁸ O ₂ -N ₂

TABLE 2.4: Caractéristiques de deux chambres de traitement utilisées lors de cette étude.

2.3.3 Couches minces d'oxynitrides de titanes déposées par PVD

Des couches d'oxynitrides de titane obtenues par PVD ont été utilisées afin de comparer leur comportement en fretting avec celui de couches obtenues par traitement laser. Ces résultats sont donnés dans le chapitre 4. Différentes compositions d'oxynitrides de titane déposées par PVD sur des substrats de titane, d'acier et de silicium ont été demandées à l'équipe du Dr. Filipe Vaz du Département de Physique de l'Université de Minho, au Portugal. Ces différentes compositions ont été vérifiées par NRA et par spectroscopie Raman par nos soins.

Les dépôts sur les substrats en titane ont été utilisés pour les tests de fretting. Les échantillons sur substrat en acier ont été utilisés afin de déterminer la profondeur de la couche par analyse par faisceaux d'ions. Un dépôt de composition TiN a été utilisé comme référence pour l'analyse des résultats NRA, notamment pour la quantification en azote. Enfin, les échantillons sur silicium ont été utilisés pour observer l'épaisseur des couches par MEB en réalisant un clivage.

Les couches d'oxynitrides de titane TiO_xN_y ont été déposées par pulvérisation magnétron DC sur des substrats polis de titane, d'acier et de silicium. Le système de déposition est composé de deux magnétrons rectangulaires et opposés. Les films ont été réalisés en plaçant le porte-échantillon à 70 mm de la cible et en utilisant une densité de courant continu de 100 A.m⁻² sur la cible de titane. Une atmosphère composée d'argon et d'un mélange réactif de N₂-O₂ (17 :3

2.4. Les techniques de caractérisation

ratio) a été utilisée [74] et le flux d'argon a été maintenu constant à 60 sccm ($3 \cdot 10^{-1}$ Pa) pour les différents dépôts. Le flux de mélange réactif composé de gaz (N_2-O_2) dépend de la composition de la couche souhaitée et est détaillé dans le chapitre 4. La pression durant le traitement reste approximativement stable (variant légèrement entre 0,4 et 0,5 Pa). Les substrats n'ont pas été chauffés durant le traitement. Un délai de 5 minutes a été respecté avant de positionner la surface des échantillons en face de la cible de titane dans le but d'éviter les impuretés provenant des dépositions précédentes, ainsi que pour assurer une température de dépôt quasi constante durant le traitement. Les différents substrats ont été introduits en même temps dans la chambre de manière à ce que la composition et l'épaisseur des dépôts soient les mêmes.

2.4 Les techniques de caractérisation

Les traitements laser permettent de réaliser une insertion d'oxygène et d'azote sur une profondeur comprise entre quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres. Afin d'étudier la composition des couches, il est nécessaire d'utiliser des techniques de caractérisation adaptées à ces conditions et qui permettent une observation de leur état de surface ainsi qu'une analyse élémentaire et de leurs phases.

2.4.1 Observation de la morphologie des couches

2.4.1.1 La microscopie électronique en balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a essentiellement été utilisée pour l'analyse morphologique des couches, notamment afin d'observer la présence ou non de poudres à la surface des échantillons. Elle a également permis la détermination de l'épaisseur des dépôts par observation après clivage des dépôts PVD sur silicium. Dans le cas des traitements laser des substrats de titane, comme l'interface entre le substrat et la couche n'est pas nette du fait des mécanismes d'insertion (paragraphe 1.3.1), il serait nécessaire de tronçonner et de polir soigneusement les sections pour déterminer l'épaisseur du dépôt. Comme cette opération est délicate, une autre technique a été utilisée.

Les analyses morphologiques ont été réalisées avec un JEOL JSM 6400F travaillant, le plus souvent, avec un faisceau d'électrons de 20 keV.

2.4.1.2 La profilométrie

Un profilomètre optique à interférence sans contact Veeco NT9100 a été utilisé pour étudier la morphologie des couches obtenues par irradiation laser. Il permet de caractériser la surface en 3D en utilisant une interférométrie à balayage vertical, ainsi que des mesures de profils plus précises avec le mode d'interférométrie à décalage de phase, pour une résolution verticale

d'environ 0,1 nanomètre. L'agrandissement et la résolution latérale dépendent de l'objectif et de la lentille de profondeur de champ. Pour les mesures effectuées lors de cette étude, un objectif de 5x a été utilisé permettant l'analyse d'une zone de 1,27 mm x 0,95 mm pour une résolution X-Y de 1,98 μm .

Le profilomètre a permis de déterminer la rugosité initiale du substrat et des couches de surface ainsi que le décalage en profondeur entre la surface du substrat non traité et la couche de surface, correspondant à la profondeur de vaporisation de matière lors de l'irradiation laser. Il a également été utilisé pour déterminer le profil des traces de frottement ainsi que de la zone de la bille qui a été en contact avec les couches d'oxynitrides de titane.

2.4.2 Analyse élémentaire

Cette partie aborde les différentes méthodes d'analyse élémentaire ainsi que les raisons du choix de la technique retenue pour cette étude, l'analyse par faisceau d'ions. Son principe ainsi que les différentes conditions d'analyse sont également présentées. Enfin la méthodologie pour l'exploitation des données est décrite.

2.4.2.1 Choix de la technique d'analyse

Pour l'analyse élémentaire de couches obtenues par traitement laser, il est nécessaire de choisir une technique qui permette de suivre l'insertion de l'oxygène et de l'azote dans le titane sur une profondeur allant jusqu'à quelques micromètres, pour des couches hétérogènes à la fois en profondeur et en surface. De plus, les conditions de traitement peuvent amener à une rugosité de l'ordre du micromètre. Différentes techniques permettent l'analyse des éléments légers comme la microsonde électronique dispersée en longueur d'onde (WDS), la spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et l'analyse par faisceau d'ions (IBA).

La microsonde électronique WDS permet l'analyse chimique des couches. Cependant cette analyse est délicate pour les oxynitrides de titane du fait que les raies du titane, de l'azote et de l'oxygène sont très proches. En effet, les raies L_{α} et L_1 du titane sont situées à environ 452,2 eV et 395 eV alors que les raies K_{α} de l'azote et de l'oxygène sont situées respectivement à 392,4 eV et 524,9 eV [75]. L'analyse WDS effectuée sur des couches obtenues lors de nos études n'a pas permis de différencier les raies du titane et de l'azote (Fig 2.10).

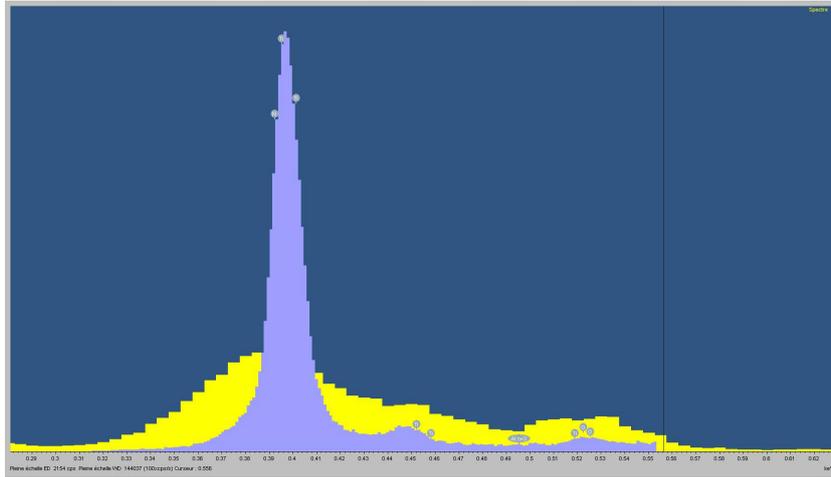


FIGURE 2.10 – Spectres EDX (jaune) et WDS (violet) d'une couche d'oxy-nitrures de titane obtenue par irradiation laser.

L'analyse par microsonde à électrons EPMA (Electron Probe for Material Analysis), que nous ne disposons pas au laboratoire, possède la résolution nécessaire pour séparer ces raies. Elle permet l'analyse élémentaire de la surface de matériaux, de manière non destructive avec une sensibilité de l'ordre du ppm. Cependant l'épaisseur sondée pour chaque élément n'est pas la même. Elle est environ dix fois plus importante pour le titane que pour l'oxygène et l'azote. La mesure donne donc une moyenne de la composition pour le titane et une mesure très superficielle pour les éléments légers. De plus, il est nécessaire d'utiliser une référence de même structure que celle analysée, ce qui n'est pas possible du fait de l'hétérogénéité latérale et en profondeur des couches obtenues par irradiation laser.

La spectroscopie de masse d'ions secondaires SIMS permet également la détection d'éléments légers avec une très bonne sensibilité, pouvant atteindre 10 ppb atomique. Cette sensibilité dépend du matériau analysé et de l'état de sa surface, ce qui peut entraîner une quantification délicate du fait de la rugosité des couches obtenues par laser. De plus, cette technique est destructive vu qu'elle requiert l'abrasion de la surface par des ions primaires. Il existe également des problèmes d'abrasion sélective, donc de pulvérisations différentielles entre les phases nitrurées et oxygénées, rendant la quantification très délicate sur des couches latéralement hétérogènes et dont la rugosité n'est pas toujours bien connue.

La spectrométrie photoélectronique X (XPS) est utilisée couramment pour la quantification élémentaire. Cependant cette technique demande une rugosité très faible de l'échantillon à analyser, ce qui n'est pas le cas des couches obtenues par laser, et encore moins des traces de frottements. De plus, la profondeur d'analyse est limitée à quelques dizaines de nanomètres. C'est pourquoi nous n'avons pas utilisé cette technique dans ce travail.

Enfin, les techniques d'analyse par faisceau d'ions (IBA) permettent d'étudier la distribution des éléments légers et de les quantifier. De plus, la rugosité n'est pas gênante pour l'analyse NRA. Ce sont ces techniques qui ont été retenues dans cette étude et sont donc abordées plus en détail dans les paragraphes suivants.

2.4.2.2 L'analyse par faisceau d'ions (IBA)

2.4.2.2.1 Le principe

Les techniques d'analyse par faisceaux d'ions (IBA) regroupent différentes méthodes basées sur les interactions, aux niveaux nucléaire et atomique, d'un faisceau de particules chargées avec une cible. Lorsqu'une particule énergétique chargée (d'une énergie de l'ordre du MeV) pénètre un matériau, elle interagit avec les électrons et les noyaux des atomes, ce qui provoque un ralentissement et une modification de la trajectoire des particules du faisceau incident. La figure 2.11 reprend les différentes interactions ayant lieu dans une microsonde nucléaire.

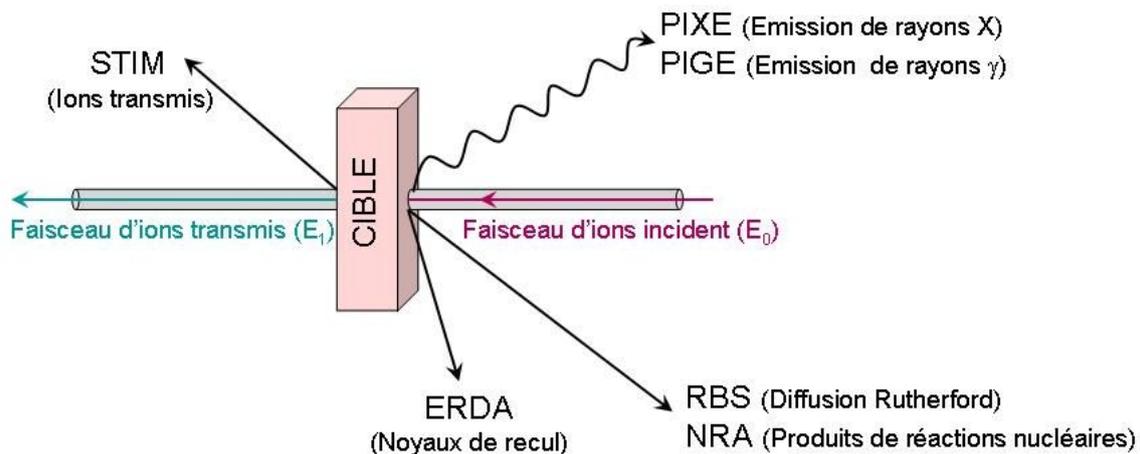


FIGURE 2.11 – Principales interactions exploitables dans une microsonde nucléaire.

La nature du rayonnement secondaire détecté définit le type d'analyse. Lors de cette étude, trois méthodes d'analyse ont été utilisées :

→ le PIXE (Particle-induced X-ray emission) : cette méthode d'analyse est basée sur l'ionisation des couches internes (K, L ou M) de l'atome cible par la particule chargée et sur la détection du rayonnement X produit par le réarrangement électronique. Comme ce rayonnement X est caractéristique de l'élément ionisé, des informations sur la composition élémentaire de l'échantillon peuvent être tirées de l'analyse du spectre X obtenu.

2.4. Les techniques de caractérisation

→ le RBS (Rétrodiffusion de Rutherford) : le principe du RBS repose sur la détection de particules chargées diffusées élastiquement par les noyaux du matériau à analyser. Cette méthode permet de séparer les éléments en fonction de leur masse atomique et de déterminer leur distribution en profondeur.

→ la NRA (Analyse par Réaction Nucléaire) : dans ce cas-ci, les ions accélérés provoquent une réaction nucléaire des atomes de l'échantillon. Des noyaux composés se forment dans un état fortement excité et se désintègrent ou se désexcitent en émettant des particules chargées (NRA). Contrairement aux deux autres méthodes où la section efficace de production évolue de façon monotone avec l'énergie et le numéro atomique, la détection d'un élément par NRA dépend de l'existence éventuelle d'une réaction nucléaire appropriée et de sa section efficace correspondante. De plus, pour produire ces réactions nucléaires, il faut que les particules incidentes puissent vaincre la barrière coulombienne du noyau. Comme l'énergie de ces particules est généralement de l'ordre de quelques MeV, cette méthode ne peut détecter que les éléments légers en surface de numéro atomique inférieur à 15.

Dans le cas de notre étude, le PIXE est utilisé pour la détection des éléments lourds, en particulier le fer et le titane, alors que la NRA est utilisée pour la détection des éléments légers (oxygène, azote, carbone).

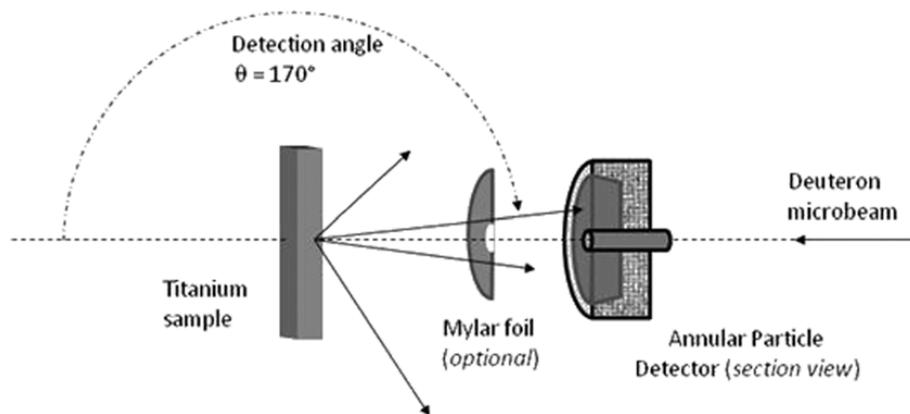
2.4.2.2.2 Les conditions d'analyse

Les analyses par microsonde nucléaire ont été réalisées au CEA de Saclay (Fig. 2.12), au sein du Laboratoire d'Étude des Éléments Légers (LEEL). Suite aux demandes déposées, 22 unités de temps m'ont été accordées sur une période de 3 ans, correspondant chacune à une durée d'utilisation de faisceau de 12 heures.

Le faisceau est produit par un accélérateur de particules de type Van de Graaff de tension maximale 3,75 MV [76]. Différentes particules peuvent être produites : $^1\text{H}^+$, $^2\text{H}^+$, $^3\text{He}^+$, $^4\text{He}^+$. Le faisceau est ensuite dirigé vers l'une des voies d'analyse puis mis en forme et focalisé sur l'échantillon à analyser (Fig. 2.13) pour former un faisceau de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ [77, 78]. En mode cartographie, un balayage de l'échantillon par le faisceau permet l'enregistrement de spectres pour chaque point sur sa surface. En choisissant une région d'intérêt dans le spectre correspondant au pic d'une des réactions d'un élément, il est possible d'observer la quantité relative de cet élément sur la zone analysée.

FIGURE 2.12 – *Microsonde du CEA Saclay.*

Un détecteur mesure l'énergie des particules provenant de l'interaction entre le faisceau et la cible (Fig. 2.13). Celui-ci est placé à un angle de 170° par rapport à l'axe du faisceau afin d'augmenter la résolution en masse du RBS. De plus, les sections efficaces des réactions nucléaires sur l'azote sont les plus élevées à 170° , ce qui est favorable à l'analyse [78, 79].

FIGURE 2.13 – *Schéma de principe du dispositif de mesure.*

Lorsque le faisceau pénètre la cible, plusieurs réactions nucléaires ont lieu avec les éléments légers, correspondant chacune à un pic sur le spectre NRA (Fig. 2.14). Lorsqu'une réaction nucléaire se produit, de l'énergie est dégagée ou consommée. Dans le cas de nos énergies de faisceau, les réactions nucléaires sont presque exclusivement exoénergétiques, ce qui explique le fait que les particules détectées ont en général une énergie plus élevée que celle du faisceau incident. De plus, le noyau produit par la réaction nucléaire peut être laissé dans un état excité. La réaction nucléaire d'un isotope donné peut donc conduire à plusieurs groupes de particules émises, correspondant chacun à un état du noyau formé (indice 0 pour l'état fondamental, indice 1 pour le premier état excité, ...).

2.4. Les techniques de caractérisation

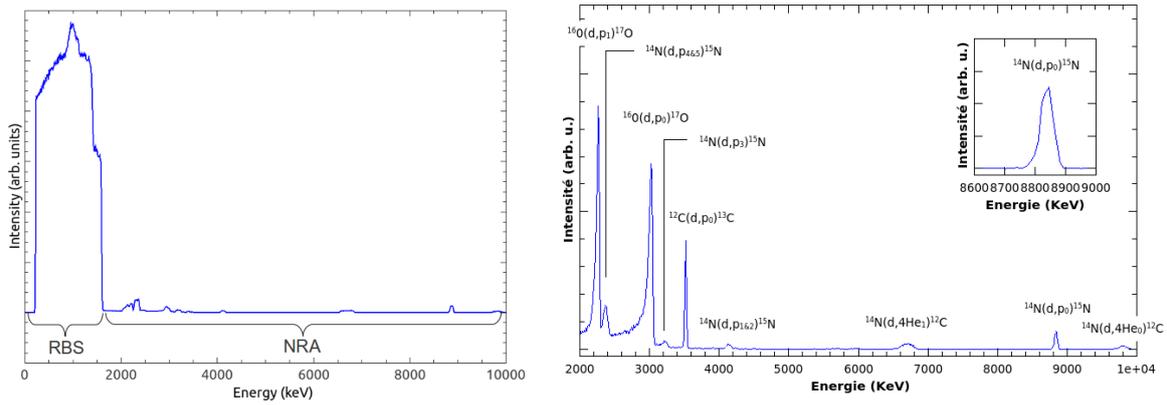


FIGURE 2.14 – Exemples de spectres NRA d'une couche d'oxynitrides de titane obtenue par irradiation laser avec un faisceau de deutérons à 1900 keV (à gauche) et un faisceau de deutérons à 920 keV, avec une feuille de mylar de 23 μm (à droite).

La partie du spectre correspondant aux basses énergies est associée au RBS alors que celle correspondant aux hautes énergies est associée au NRA. Les pics des réactions nucléaires peuvent être situés aux mêmes énergies que la partie RBS. Dans ce cas, il est nécessaire de placer une feuille de mylar entre l'échantillon et le détecteur. En effet, le mylar ralentit toutes les particules, qu'elles soient produites par rétrodiffusion élastique ou par réaction nucléaire. Celles qui sont de plus basse énergie s'arrêtent dans l'écran car elles n'ont pas assez d'énergie pour le traverser. En choisissant une épaisseur d'écran adaptée, il est possible de supprimer le signal RBS tout en conservant le signal NRA qui se retrouve ainsi décaler vers les basses énergies (Fig. 2.14), du fait que la plupart des particules issues de nos réactions nucléaires d'intérêt sont plus énergétiques que les rétrodiffusés. Les différentes conditions optimisées pour la détection d'oxygène 16, d'oxygène 18 et d'azote 14 sont données dans le tableau 2.5.

détection optimisé pour	faisceau utilisé	Mylar
^{16}O	deutérons 920 keV	23 μm
^{18}O	H^+ 850 keV	sans
^{14}N	deutérons 1900 keV	sans

TABLE 2.5: Conditions d'analyse NRA optimales pour la détection d'oxygène 16, d'oxygène 18 et d'azote 14.

Le détecteur multicanal permet de capter les particules d'énergie donnée et d'enregistrer le nombre d'événements ayant lieu lors de la mesure. Pour chaque série de mesures, la correspondance canal/énergie est déterminée par un étalonnage avec des références. Les différentes réactions nucléaires correspondant aux conditions utilisées dans cette étude sont obtenues avec la base de données PYROLE et sont données dans l'annexe B.

En fonction des éléments à détecter, le faisceau utilisé ainsi que son énergie doivent être adaptés. En effet, il est préférable de choisir une énergie de faisceau située dans une gamme d'énergie correspondant à une section efficace stable. Dans le cas de la réaction $^{16}\text{O}(dp_1)^{17}\text{O}$ (Fig. 2.15), il existe un palier entre 0,9 et 1 keV. Le choix d'une énergie de faisceau située au début de cette plage de valeur est donc judicieux afin que la probabilité d'interaction des particules pour cette réaction soit stable. Cette probabilité d'interaction stable permet une quantification facile et une lecture directe sur le spectre de la forme du profil de concentration en fonction de la profondeur.

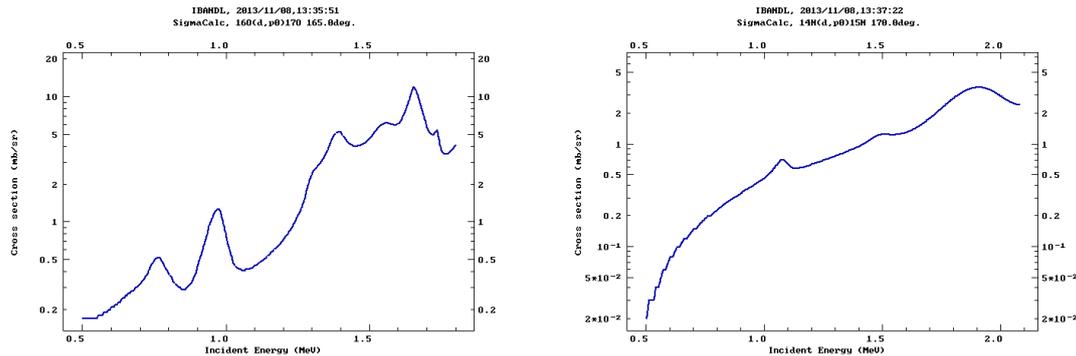


FIGURE 2.15 – Évolution des sections efficaces pour la réaction $^{16}\text{O}(dp_0)^{17}\text{O}$ pour un angle de 165° (à gauche) et $^{14}\text{N}(dp_0)^{15}\text{N}$ pour un angle de 170° (à droite) [80].

2.4.2.2.3 Exploitation des données

Les analyses par faisceau d'ions ont permis d'obtenir de nombreuses informations sur les échantillons analysés, comme la présence et la distribution spatiale du titane et du fer par PIXE ainsi que de l'oxygène, de l'azote et du carbone par NRA, cette dernière permettant en plus une résolution en profondeur. Pour cela, les spectres sont traités avec des logiciels de traitement comme RISMIN ou de simulation comme PYROLE, développés au CEA de Saclay [78]. Il est possible de traiter ces spectres par simulation, mais une méthode plus rapide et plus simple de comparaison avec un échantillon de référence a été choisie ici.

L'étalement des pics obtenus sur les spectres est directement lié à la profondeur d'insertion de l'élément correspondant, alors que la hauteur est liée à sa concentration. En effet, le ralentissement est d'autant plus important lorsque l'épaisseur de matière traversée augmente, ce qui entraîne une diminution de l'énergie détectée. Ainsi l'énergie d'une particule émise située à la surface est plus importante que celle émise par une même particule située sous la surface. Le logiciel PYROLE permet de connaître la profondeur d'insertion en fonction de l'énergie correspondant à la largeur du pic. La méthode est décrite en annexe B. De plus, la forme du pic est également importante. Un pic en "plateau" est par exemple observé si la composition est homogène en profondeur.

2.4. Les techniques de caractérisation

Pour chaque canal (correspondant à un intervalle d'énergie), la hauteur du pic est proportionnelle au nombre d'atomes présents dans l'épaisseur analysée. Il est alors possible de quantifier cet élément en comparant l'aire de son pic à l'aire du pic d'un matériau étalon. Dans le cas de notre étude, de la silice SiO_2 et du nitrure de titane TiN ont été utilisés, respectivement pour la quantification de l'oxygène et de l'azote. Celle-ci est réalisée sur une épaisseur choisie et représente une moyenne de la zone étudiée dans le cas d'un matériau hétérogène latéralement et en profondeur. La méthodologie pour la quantification est donnée dans l'annexe B. Du fait de la précision du détecteur et des canaux, la quantification est donnée avec une erreur d'environ 2 % at. et la profondeur avec une erreur d'environ 100 nm.

Le mode "cartographie" engendre comme on l'a vu un balayage de la zone par le faisceau d'ions et aussi un enregistrement des événements en fonction de sa position effective sur la cible. En sélectionnant le pic correspondant à la réaction nucléaire d'un des éléments, le logiciel RISMIN reconstitue une image 2D de la zone analysée en fonction de l'aire du pic. La concentration relative de l'élément peut alors être visualisée.

Le tableau 2.6 récapitule les différents pics utilisés pour l'analyse de la profondeur d'insertion en oxygène et en azote, de leur quantification et de leur distribution spatiale.

élément détecté	faisceau utilisé	pic analysé
^{16}O	deutérons 920 keV	$^{16}\text{O}(\text{dp}_1)^{17}\text{O}$
^{18}O	H^+ 850 keV	$^{18}\text{O}(\text{dp}_1)^{19}\text{O}$
^{14}N	deutérons 1900 keV	$^{14}\text{N}(\text{dp}_1)^{15}\text{N}$

TABLE 2.6: Conditions de détection pour l'oxygène 16, l'oxygène 18 et l'azote 14.

2.4.3 Analyse des phases cristallines

Cette partie aborde les deux techniques utilisées pour l'analyse des phases cristallographiques, la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie micro-Raman, qui, couplées avec les techniques d'analyse élémentaire, permettent une caractérisation précise des couches obtenues par traitement laser et par PVD.

2.4.3.1 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée pour caractériser la structure cristallographique des échantillons et mettre en évidence les différentes phases cristallines présentes. Le diffractomètre utilisé est muni d'un goniomètre équipé d'un compteur à localisation spatiale Inel CPS 120, soit 120 degrés en 2θ , d'une anticathode au cuivre (K_α , $\lambda = 0,15406$ nm) et d'un monochromateur

arrière. Du fait de la faible épaisseur des couches (de la centaine de nanomètres au micromètre), les analyses ont été effectuées en incidence fixe avec un angle faible de 1° . L'épaisseur d'analyse dépend de l'angle d'incidence [81]. Ainsi, le diffractogramme obtenu en incidence fixe aux petits angles permet une analyse de la surface de l'échantillon, contrairement à la configuration θ - 2θ où la profondeur de pénétration des rayons X est d'environ $10 \mu\text{m}$. Néanmoins le volume diffractant doit être suffisant pour conduire à un pic suffisamment intense. Malgré ces conditions d'analyse, les raies de diffraction du substrat ont été observées dans les diffractogrammes enregistrés.

Les couches obtenues par traitement laser peuvent être très hétérogènes. Du fait de la large zone d'analyse, les diffractogrammes obtenus contiennent les signaux des différentes phases présentes dans les couches. De plus, les composés formés sont souvent des composés sous-stœchiométriques d'oxynitrides de titane. Il est difficile de distinguer le nitrure de titane de l'oxyde pour la phase cubique à faces centrées stable à haute température du fait que leur paramètre de maille est très proche. Pour ces raisons, les résultats DRX peuvent être difficiles à interpréter et doivent être complétés par d'autres techniques de caractérisation.

2.4.3.2 Le spectroscopie Raman

La spectrométrie Raman est une technique optique basée sur le phénomène de diffusion Raman. C'est, à l'instar de la spectroscopie infrarouge, une technique d'analyse vibrationnelle de la matière mais du fait de la nature différente du processus d'interaction, certaines vibrations ne sont pas actives pour les deux spectroscopies. Elle permet de caractériser les molécules et les solides et de déterminer les phases présentes dans l'échantillon.

2.4.3.2.1 Le principe

L'interaction rayonnement-matière conduit à de nombreux phénomènes physiques différents : la réflexion, la transmission, l'absorption et la diffusion de la radiation excitatrice par le milieu (Fig. 2.16). Cette diffusion peut être élastique (diffusion Rayleigh), où la lumière diffusée est de même énergie que la lumière incidente, ou inélastique (diffusion Raman), où elle permet d'observer les énergies de certaines vibrations d'un matériau [82, 83].

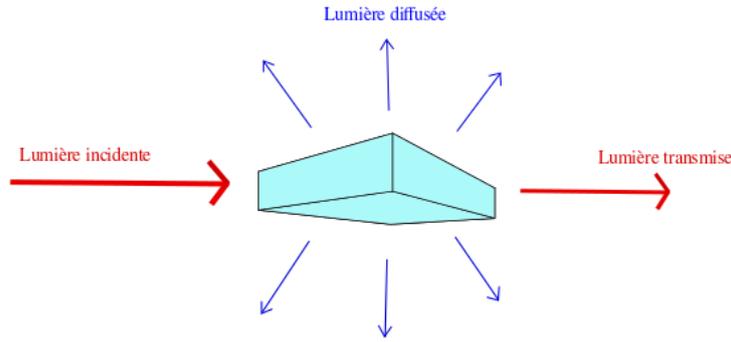


FIGURE 2.16 – Diffusion de la lumière par un objet.

L'approche classique de ce phénomène de diffusion inélastique s'explique par la création d'un dipôle induit lors de l'excitation d'une molécule ou d'un matériau par une onde électromagnétique. La polarisation \vec{P} est alors déterminée par le champ électrique \vec{E} et la polarisabilité α , qui représente la capacité du nuage électronique à se déformer sous l'effet du champ électromagnétique exciteur :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (2.1)$$

L'onde électromagnétique E incidente de fréquence ω et le déplacement $u(t)$ des atomes par rapport à l'origine en fonction du temps lors de la vibration d'une molécule à une fréquence Ω peuvent être écrit respectivement par :

$$E = E_0 \cos(\omega t) \quad u(t) = u_0 \cos(\Omega t) \quad (2.2)$$

De plus, la polarisabilité dépend de la polarisabilité initiale α_0 et de la contribution vibrationnelle u à la déformation du champ électrique de la molécule et peut être définie par :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 u \quad (2.3)$$

En combinant les équations précédentes, la polarisation s'écrit sous la forme :

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 u_0 (\cos(\omega + \Omega)t + \cos(\omega - \Omega)t) \quad (2.4)$$

Le premier terme correspond à la diffusion Rayleigh et dépend de la fréquence ω , donc de l'énergie de la lumière incidente. Le deuxième terme dépend à la fois de l'énergie de la lumière incidente et de la vibration de la molécule de fréquence Ω . Les rayonnements de fréquences $\omega - \Omega$ et $\omega + \Omega$ correspondent respectivement à la diffusion Stokes et anti-Stokes. Bien que d'après la formule, la contribution Stokes et la contribution anti-Stokes sont de même importance, expérimentalement, la diffusion Stokes est plus intense que la diffusion anti-Stokes.

Le phénomène de diffusion peut être assimilé à l'excitation de la molécule par les photons incidents sur un niveau virtuel d'énergie. La desexcitation vers le niveau fondamental donne lieu à un photon de même énergie que le photon incident. C'est la diffusion Rayleigh. Mais il est possible aussi d'observer une desexcitation vers un niveau d'énergie vibrationnelle différent de son niveau de départ. Le photon présente alors une énergie différente de celle du photon incident. La figure 2.17 représente les mécanismes de la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes et lors de la diffusion Rayleigh.

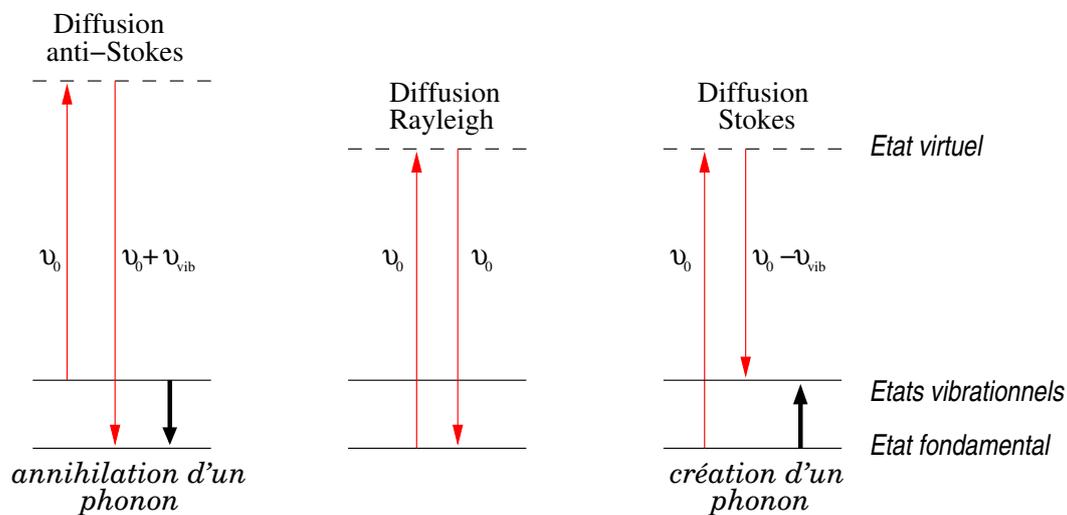


FIGURE 2.17 – Schéma des différentes transitions mises en jeu lors de la diffusion Raman Stokes et Raman anti-Stokes et lors de la diffusion Rayleigh [84].

La différence d'énergie entre le photon incident et le photon diffusé correspond donc à l'énergie d'un niveau de vibration de la molécule ou du solide. L'étude de la diffusion Raman de la lumière correspond à l'étude des vibrations des liaisons chimiques de la molécule. La probabilité que la molécule soit sur un état vibrationnel excité, comme dans le cas de la diffusion anti-Stokes (Fig. 2.17) est donc largement plus faible que la probabilité qu'elle soit sur le niveau fondamental (population des niveaux d'énergie). La diffusion anti-Stokes est donc significativement moins intense que la diffusion Stokes. Le rapport anti-Stokes/Stokes permet d'obtenir des informations sur la température de l'échantillon analysé.

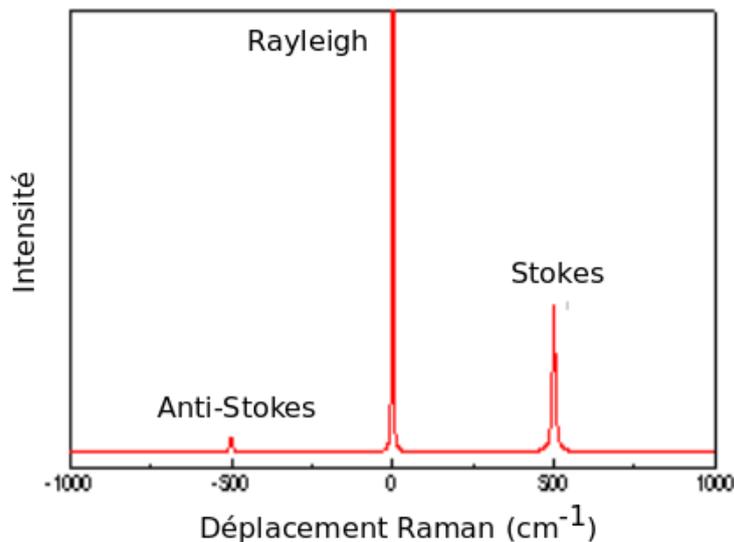


FIGURE 2.18 – Exemple de spectre Raman montrant le rapport théorique d'intensité entre un pic Stokes à 500 cm^{-1} et le pic anti-Stokes pour une température de 300 K .

La raie Rayleigh est l'origine du déplacement Raman, ce dernier est donc indépendant de la longueur d'onde du faisceau d'excitation. En pratique, la raie Rayleigh, très intense, est supprimée à l'aide d'un filtre et généralement seule la diffusion Stokes est observée (la diffusion anti-Stokes étant moins intense et donnant les mêmes informations que la diffusion Stokes).

La spectroscopie Raman est une technique non destructive qui permet l'analyse d'échantillon sous la forme gazeuse, liquide ou solide (amorphe ou cristallin). De plus elle ne demande que de très faibles quantités de matière dans le cas de la spectroscopie micro-Raman. La profondeur analysée dépend fortement de l'absorption du faisceau laser par l'échantillon. La résolution spatiale, de l'ordre du μm , permet la réalisation de cartographies.

2.4.3.2.2 Les conditions d'analyse

Un spectromètre Raman Invia RENISHAW a été utilisé pour cette étude. Il se compose d'un système d'excitation (trois sources laser sont disponibles : 532 nm, 633 nm et 785 nm), de systèmes optiques permettant de guider le rayon lumineux (miroirs, filtres), d'un objectif de microscope permettant à la fois de focaliser le laser sur l'échantillon et de collecter la lumière rétro-diffusée, d'un filtre Notch permettant de stopper la diffusion Rayleigh et de ne laisser que la lumière diffusée Raman, d'un réseau diffractant et d'un détecteur CCD multicanal.

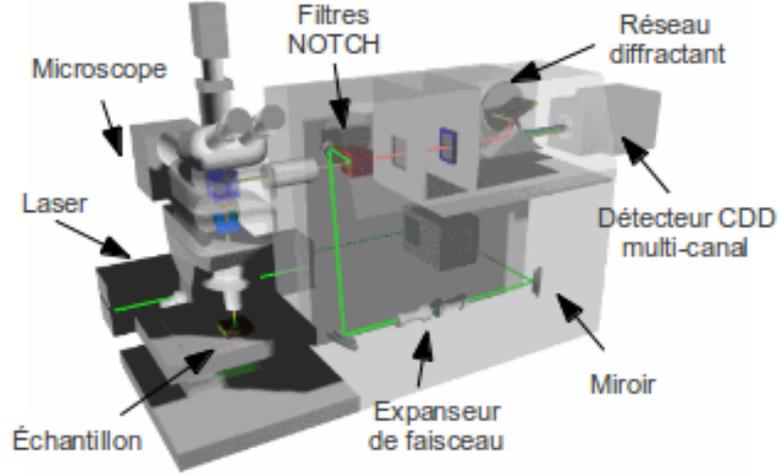


FIGURE 2.19 – Schéma du dispositif Raman Invia Renishaw utilisé dans ce travail.

Deux sources laser ont été utilisées dans cet étude : un laser rouge ($\lambda = 633 \text{ nm}$) et un laser vert ($\lambda = 532 \text{ nm}$). Les spectres ont été obtenus dans une configuration de rétrodiffusion. Une puissance d'excitation des sources laser d'environ $0,5 \text{ mW}$ a été utilisée afin d'éviter l'échauffement des échantillons, notamment en présence d'oxydes de fer.

2.4.3.2.3 Les spectres de référence

La microscopie Raman a été utilisée dans cette étude pour identifier les différents phases obtenues par traitements laser et PVD sur le titane. Les spectres de référence des composés donnés dans le paragraphe 2.2.2 sont présentés ici, avec leur interprétation théorique.

La maille de la phase anatase de TiO_2 est tétragonale et appartient au groupe d'espace D_{4h}^{19} ($I_{4d}^{41}md$). La maille primitive de l'anatase (et du rutile) possède deux groupements TiO_2 (donc 6 atomes) par maille, ce qui conduit à 15 modes optiques possibles. La théorie des groupes donne la représentation irréductible suivante pour les vibrations optiques de l'anatase :

$$1A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u \quad (2.5)$$

Les modes A_{1g} , B_{1g} et E_g sont actifs en spectroscopie Raman et les modes A_{2u} et E_u sont actifs en spectroscopie infrarouge. Le mode B_{2u} est inactif en spectroscopie Raman et en spectroscopie infrarouge. Il y a donc 9 modes de vibrations permis en spectroscopie Raman [85].

Comme l'anatase, la phase rutile de TiO_2 est tétragonale et appartient au groupe d'espace D_{4h}^{14} ($P_{4m}^{42}nm$). Les 15 modes optiques ont la représentation irréductible suivante :

$$1A_{1g} + 1A_{2g} + 1A_{2u} + 1B_{1g} + 1B_{2g} + 2B_{1u} + 1E_g + 3E_u \quad (2.6)$$

2.4. Les techniques de caractérisation

Les modes actifs en spectroscopie Raman sont les modes A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} et E_g , les autres sont actifs en spectroscopie infrarouge. Le mode A_{2g} est silencieux [86].

La figure 2.20 montre les spectres Raman caractéristiques des phases anatase et rutile de TiO_2 [87, 88]. Pour la phase anatase, le pic E_g à 144 cm^{-1} est le plus intense. Il conduit à une grande sensibilité pour la détection de cette phase par spectroscopie Raman. De plus, de nombreuses études ont été réalisées sur le déplacement et l'élargissement du pic à 144 cm^{-1} dans le cas de nanoparticules [84], afin par exemple de déterminer leur taille [89].

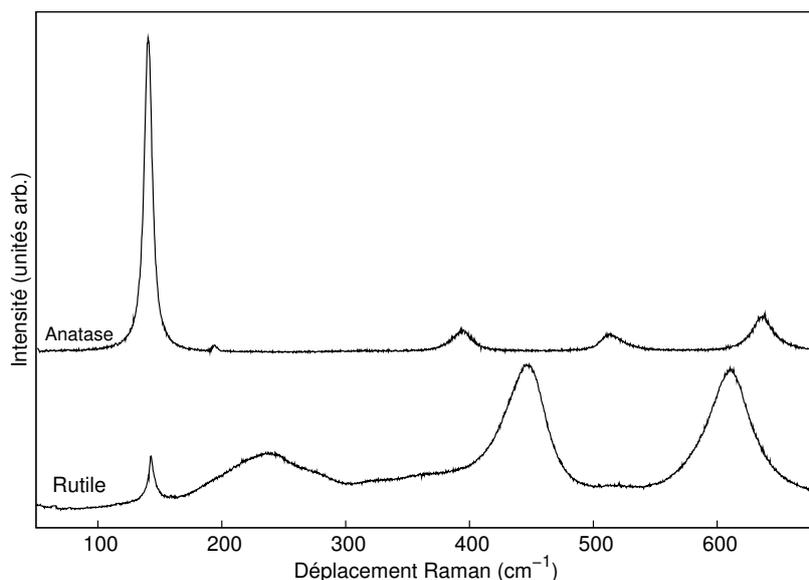


FIGURE 2.20 – Spectres Raman de référence de TiO_2 anatase et rutile [84].

Le tableau 2.7 résume la position des bandes caractéristiques de ces deux structures et leur attribution selon la théorie des groupes.

Anatase [85]		Rutile [86]	
Mode	Fréquence (cm⁻¹)	Mode	Fréquence (cm⁻¹)
E_g	144	B_{1g}	143
E_g	197	E_g	447
B_{1g}	399	A_{1g}	612
A_{1g}	514	B_{2g}	826
B_{1g}	514		
E_g	639		

TABLE 2.7: Fréquences des différents modes de vibration actifs en Raman de TiO_2 cristallisé dans les phases anatase et rutile.

La structure de Ti_2O_3 est de type corindon (groupe d'espace D_{3d}^6). 12 modes de vibration sont actifs en Raman : $2 A_{1g} + 5 E_g$. Les fréquences de ces modes de vibration à 300 K données dans la littérature sont 238 (A_{1g}), 279 (E_g), 308 (E_g), 350 (E_g), 465 (E_g), 513 (A_{1g}) et 567 (E_g) cm^{-1} [90]. La figure 2.21 montre le spectre obtenu au laboratoire pour une poudre commerciale de Ti_2O_3 et une puissance laser inférieure à 0,5 mW pour éviter une modification du matériau. Il est important de signaler que les spectres de Ti_2O_3 rapportés dans la littérature pour des couches obtenues par irradiation laser [15] et par PVD [56] ainsi que dans cette étude montrent des pics plus larges et décalés vers un plus faible déplacement Raman d'une vingtaine de cm^{-1} . Leurs pics sont alors plus larges et situés à 202, 248, 326, 495 et 547 cm^{-1} .

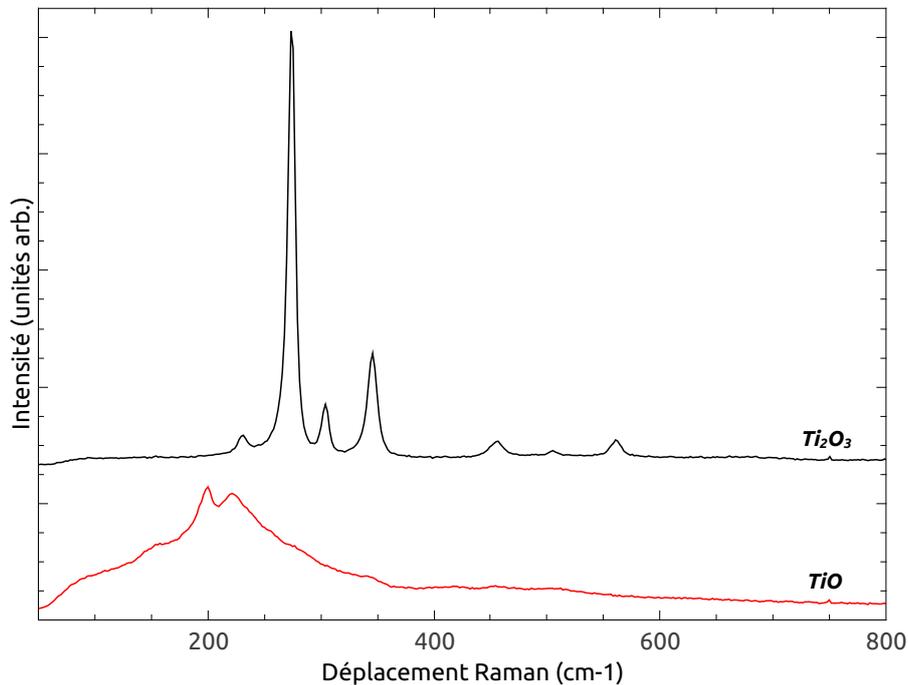


FIGURE 2.21 – Spectres Raman de référence obtenues sur des poudres commerciales de TiO et Ti_2O_3 .

Les composés de TiO et TiN n'ont pas de modes actifs au premier ordre en Raman en raison de leur structure de type NaCl. Cependant le désordre lié à la présence de défauts est à l'origine d'une certaine intensité de diffusion Raman, qui conduit à des spectres avec des bandes larges. Le spectre de TiO a été obtenue sur une poudre de TiO (Fig. 2.21) avec une puissance laser de 0,5 mW et est constitué d'une large bande autour de 200 cm^{-1} , avec deux pics à 200 cm^{-1} et 222 cm^{-1} , puis une deuxième contribution plus faible vers 500 cm^{-1} . Comme on le verra dans la chapitre 4, les spectres de TiO obtenus lors de l'analyse de couches obtenues par laser ou par PVD [88] ne montrent pas la présence des deux pics, mais seulement deux larges contributions centrées vers 200 et 500 cm^{-1} .

2.4. Les techniques de caractérisation

La figure 2.22 représente les spectres Raman caractéristiques de TiN stœchiométrique et $\text{TiN}_{0,92}$ sous stœchiométrique [91, 92]. Le spectre de TiN montre dans la région des fréquences acoustiques ($200 - 300 \text{ cm}^{-1}$) de faibles pics correspondant à un mode acoustique transversal (TA) et à un mode longitudinal (LA), respectivement vers 200 et 300 cm^{-1} . Ainsi, les défauts ponctuels, qui brisent la symétrie du cristal et donc la règle de sélection, sont présents même dans le TiN stœchiométrique, ce qui est cohérent avec la présence de sites vacants N [93, 94]. Dans le domaine des fréquences optiques ($500 - 600 \text{ cm}^{-1}$), le mode optique du premier ordre (O) est observé à 550 cm^{-1} . Les lignes intenses dans la bande des hautes fréquences du second ordre ($600 - 1200 \text{ cm}^{-1}$) à 615 , 852 et 1095 cm^{-1} sont attribuées respectivement au mode acoustique longitudinal du second ordre (2LA), à la somme des modes acoustique et optique du premier ordre (A+O) et au mode optique du second ordre (2O).

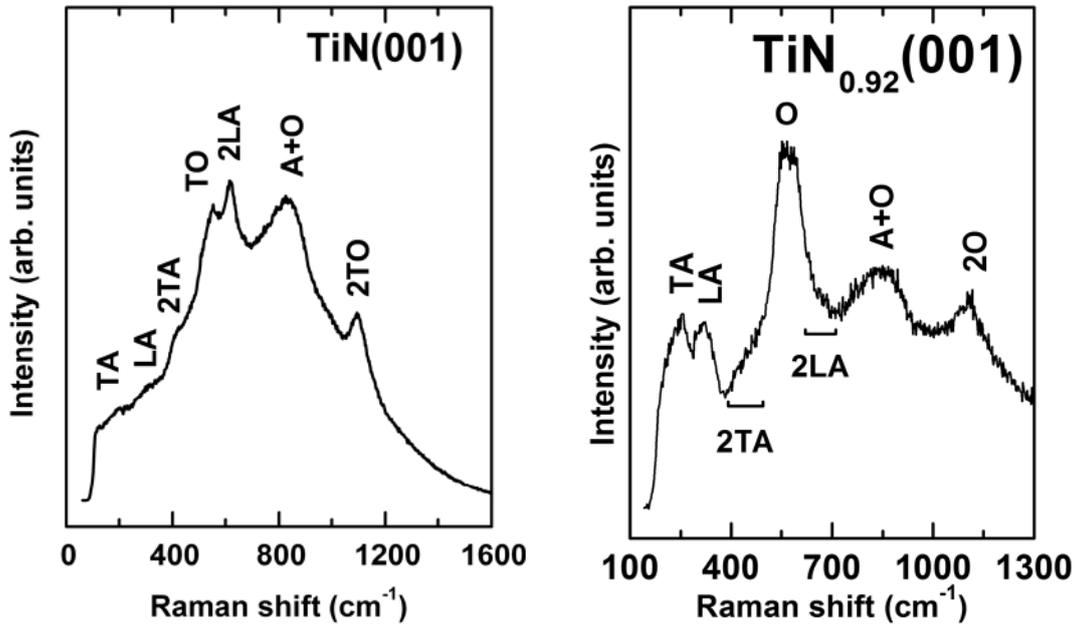


FIGURE 2.22 – Spectres Raman d'un mono-cristal stœchiométrique TiN (à gauche) et d'un mono-cristal sous stœchiométrique $\text{TiN}_{0,92}$ [91].

Dans le spectre de $\text{TiN}_{0,92}$, les larges pics à 256 , 319 et 570 cm^{-1} sont attribués respectivement à des modes du premier ordre LA, TA et O. Les lignes phonons du second ordre 2TA et 2LA sont observées respectivement entre 400 et 550 cm^{-1} et entre 600 et 700 cm^{-1} . La différence principale entre les spectres du $\text{TiN}_{0,92}$ sous stœchiométrique et du TiN stœchiométrique est la présence de modes bien résolus TA, LA et O, l'absence de mode 2LA, l'élargissement de la ligne O et le déplacement de toutes les lignes vers les hautes fréquences. L'augmentation de l'intensité des modes acoustiques du premier ordre pour $\text{TiN}_{0,92}$, en comparaison avec TiN stœchiométrique, est dû à la concentration plus importante de sites vacants en N adjacents aux atomes du sous-réseau de titane. La présence d'une intense ligne optique du premier ordre dans le spectre Raman de $\text{TiN}_{0,92}$ indique l'existence de défauts ponctuels adjacents aux sites N du sous-réseau [91].

Le spectre Raman des oxy-nitrures de titane évolue en fonction de la concentration d'oxygène et d'azote [95]. La figure 2.23 montre l'élargissement des pics Raman dans des films PVD de Ti(N,O) avec une concentration d'oxygène croissante. Un déplacement du pic à 200 cm^{-1} vers des fréquences plus élevées est également observé quand la quantité d'oxygène dans l'oxy-nitride de titane augmente.

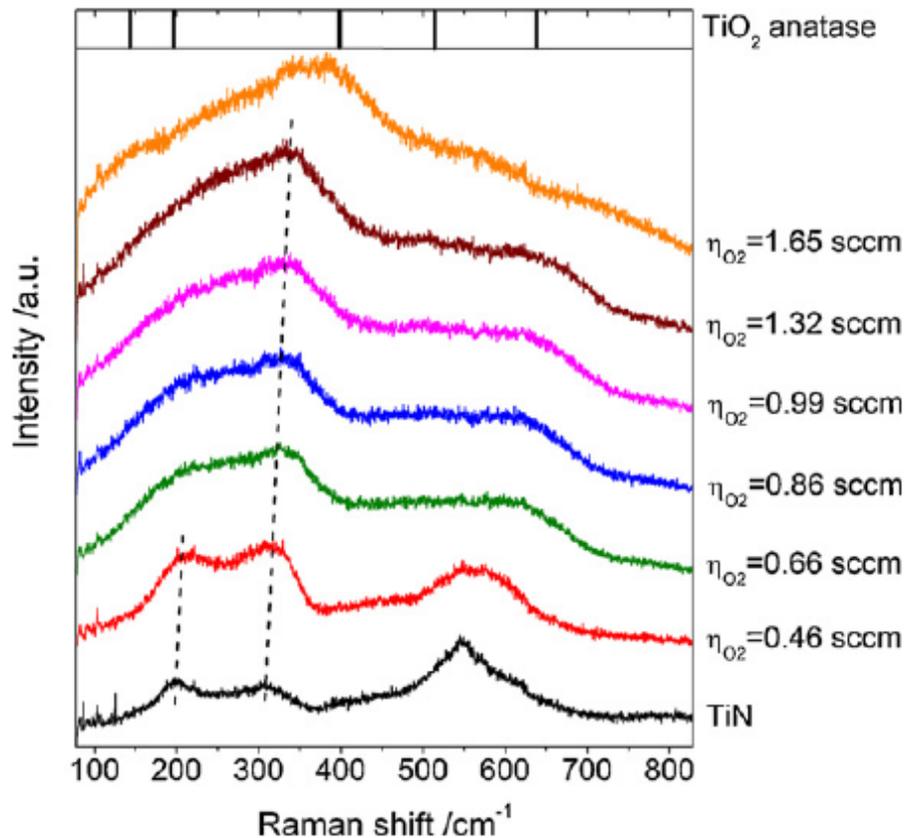


FIGURE 2.23 – Spectres Raman de référence de TiN et de films Ti(NO) obtenus par PVD pour différentes pressions partielles d'oxygène [95].

Lors des essais de fretting présentés dans le paragraphe 2.5, la présence d'oxydes de fer à la surface des échantillons ont aussi été observées par spectroscopie Raman (Fig. 2.24). Les pics du spectre de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sont situés à $227, 293, 412, 610$ et 1322 cm^{-1} [96–98] alors que le spectre de la magnétite Fe_3O_4 est caractérisé par une bande à 680 cm^{-1} [97–99]. Le spectre de la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ est proche de celui de la magnétite, avec le pic à 680 cm^{-1} qui est décalé vers 740 cm^{-1} [100]. Cette phase n'a pas été rencontrée dans cette étude. Ces oxydes et notamment la magnétite, sont très sensibles à la puissance du laser d'excitation. C'est pourquoi de très faibles puissances ont été utilisées.

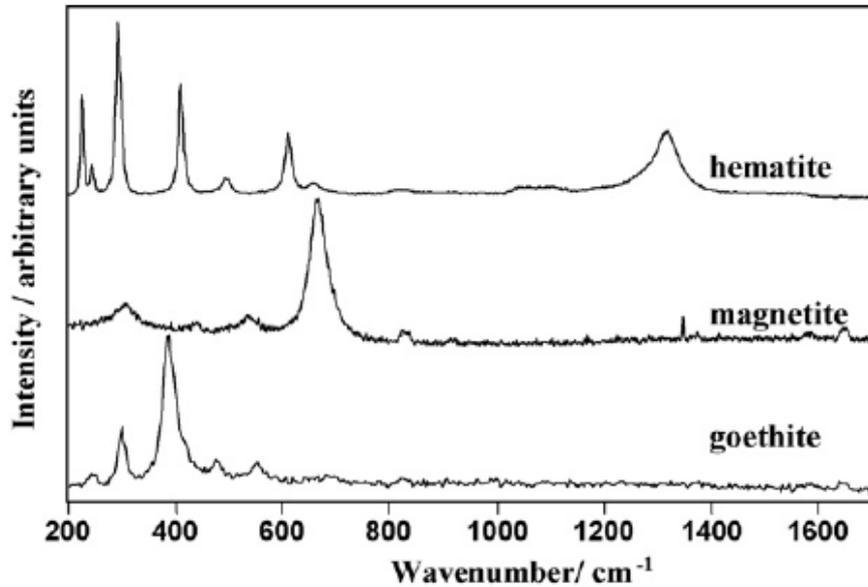


FIGURE 2.24 – Spectres Raman de référence des oxydes de fer de l'hématite et de la magnétite et de l'hydroxyde de fer (goethite) [95].

2.5 Tests de comportement tribologique

Une des applications des traitements de surface de titane par irradiation laser est l'amélioration de ses propriétés tribologiques naturellement faibles. Le titane est largement utilisé dans des domaines où les frottements entre différentes pièces sont courants. Dans le cas de notre étude, nous nous focalisons sur les frottements, c'est à dire la "résistance" freinant tout mouvement relatif entre deux corps, entre deux solides, sans lubrifiant, et plus particulièrement les petits débattements, à l'origine de nombreuses défaillances. Ce type d'usure a été choisie car c'est un phénomène qui affecte des mécanismes ou des assemblages fortement chargés avec des mouvements relatifs de faible amplitude (de l'ordre de $100 \mu\text{m}$), comme par exemple des vibrations.

2.5.1 Type de frottement

Tout contact entre deux solides provoquant une petite déformation élastique des matériaux est appelé contact hertzien. Dans notre cas, le contact entre une surface et une bille est étudié, ce qui transforme le point de contact en un disque du fait de l'écrasement de la bille sur la surface. Les deux matériaux sont caractérisés par leur module d'Young, E_1 et E_2 , et leur coefficient de Poisson, ν_1 et ν_2 . L'étude peut cependant être ramenée à celle du contact entre un matériau plan infiniment rigide et un matériau déformable possédant un module d'élasticité composite E^* défini par l'équation 2.7.

$$E^* = \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)^{-1} \quad (2.7)$$

Si R est le rayon de la sphère en contact, la longueur de contact a entre les deux solides ainsi que la pression maximale P_m située au centre du disque peuvent être calculées à l'aide des formules 2.8 et 2.9. Les contraintes principales sont plus élevées en surface, par contre le cisaillement maximum se situe sous la surface, à une profondeur dépendant de la géométrie. Les premières déformations plastiques apparaissent en ce point appelé point de Hertz [101]. Si un glissement est ajouté au roulement pur, il apparaît une composante tangentielle qui modifie la répartition des contraintes et change la profondeur du point de Hertz, qui peut alors être situé en surface. En augmentant la pression de contact, on passe dans le domaine élastoplastique et le modèle de Hertz n'est plus valable [102]. Cependant avant d'atteindre ce domaine plastique, une plastification des aspérités provenant de la rugosité a lieu localement. La limite d'élasticité au niveau de ces aspérités en contact est alors rapidement dépassée, ce qui peut conduire à une rupture des films formés à la surface ainsi qu'entraîner de l'adhérence.

$$a = \left(\frac{3FR}{4E^*} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.8)$$

$$P_m = \frac{3F}{2\pi a^2} \quad (2.9)$$

2.5.2 Cas des petits débattements

Le frottement entre deux solides (frottement solide) peut être de plusieurs types, glissement, roulement ou encore une combinaison des deux [81]. Ici l'étude porte sur un frottement sec, c'est à dire sans lubrifiant. La force de frottement F est indépendante de l'aire apparente de contact et est proportionnelle au poids du corps déplacé sur le plan horizontal, et plus généralement à la charge normale N appliquée à la surface. Le coefficient de frottement μ est défini par l'équation 2.10 et est indépendant de la vitesse de glissement. La force de frottement F peut être définie comme la somme de deux forces : la force pour rompre les adhésions F_r et la force de déformation nécessaire pour labourer les aspérités [103–105]. Ces forces d'adhérence augmentent avec le temps car en frottement dynamique, celles-ci n'ont pas le temps de s'établir.

$$F = \mu \times N \quad (2.10)$$

Les petits débattements peuvent entraîner des dégradations importantes comme des colorations des surfaces frottantes ou de l'éjection de poudre. Cette dégradation fait intervenir une succession d'étapes, comme le montre la figure 2.25. Des adhésions locales avec plastification des aspérités, écrouissage et évolution de la structure (1) puis un cisaillement des adhésions, des transferts (2) et enfin la création de particules par détachement (3) sont observées. Ces débris d'usure sont broyés et oxydés, les surfaces glissant alors sur un lit de poudre (4), appelé "troisième

2.5. Tests de comportement tribologique

corps" [106], qui peut agir comme un lubrifiant sec. Ce lit de poudre peut éventuellement être éjecté. Les oxydes usent les surfaces par abrasion et matage (5) et enfin l'usure peut être aggravée par la formation de fissures de fatigue (6).

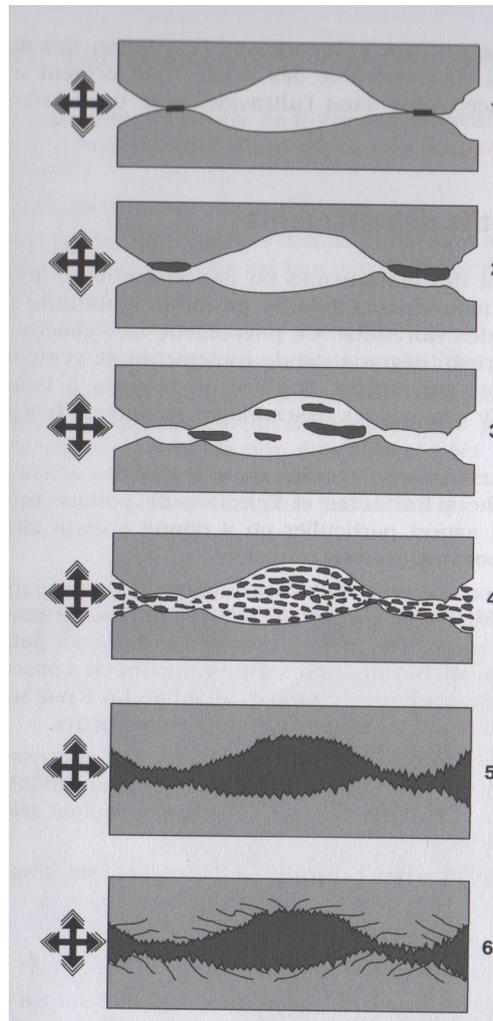


FIGURE 2.25 – Étapes successives de l'usure en petits débattements sous l'action d'un mouvement vibratoire de faible amplitude [101].

Les traitements de surface sont une solution pour augmenter la dureté superficielle du matériau et ainsi améliorer la résistance à cette dégradation. Un dépôt suffisamment dur est nécessaire, d'où l'intérêt d'insérer de l'azote, tout en s'assurant que celui-ci soit suffisamment élastique pour résister aux forces de cisaillement en sous surface intervenant lors des essais de fretting. Pour cela, l'oxygène engendre de phases d'oxydes qui sont moins bien cristallisées et donc moins dures. Celles-ci permettent à la couche de pouvoir accommoder le frottement sans se rompre, en limitant la fissuration à l'origine de la fatigue. Les oxynitrides sont donc adaptés à ce genre d'application. De plus, la formation de débris provenant de l'abrasion de la couche, créant ainsi un "troisième corps", peut alors servir de lubrifiant et améliorer le frottement entre les deux matériaux.

2.5.3 Essais de fretting réalisés

Les essais de fretting ont été réalisés à l'IUT de Chalon à l'aide d'un tribomètre développé par M. Gianni Pillon sur les couches minces obtenues sur des substrats de titane par irradiation laser et par PVD, dans le but de comparer leur comportement. Ces résultats sont présentés dans le chapitre 4. Le tribomètre utilisé est construit autour d'un excitateur piézo électrique Cédrat APA 120 ML 3, qui permet la réalisation de mouvements rectilignes alternatifs de faible amplitude de la bille cylindrique (9) (Fig. 2.26). Le dispositif peut réaliser des amplitudes comprises entre 2 et 60 μm à des fréquences F comprises entre 10 et 1000 Hz.

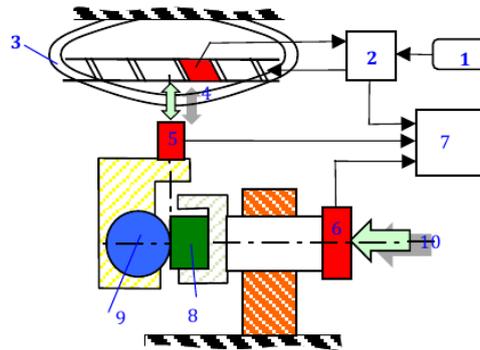


FIGURE 2.26 – Description du tribomètre. 1- Générateur basse fréquence ; 2- système d'amplification et de contrôle ; 3- actuateur piézo électrique Cedrat APA-120 ML ; 4- capteur de déplacement ; 5- capteur piézoélectrique de force tangentielle ; 6- capteur de force normale ; 7- système d'acquisition ; 8- échantillon plan ; 9- contre-face bille ; 10 - système d'application de la force normale

La force normale F_N , comprise entre 10 et 50 N, est appliquée au niveau de l'échantillon plan par l'intermédiaire d'un mécanisme vis - écrou. Tous les essais de fretting ont été réalisés à sec. Un des deux corps (la bille) est entraîné dans un mouvement alternatif de faibles amplitudes, alors que l'autre reste immobile. Trois capteurs mesurent en temps réel les valeurs de la force normale F_N , de la force tangentielle F_T et de l'amplitude des débats δ . Les données sont traitées par un programme spécifique [107], qui permet de tracer l'évolution du ratio μ ($\mu = F_N/F_T$) [20] et du critère d'énergie A [108].

Tous les essais ont été réalisés à une température d'environ 20°C. La force normale exercée sur la bille est de 11 N (± 1 N) ce qui correspond pour ces essais à une pression de contact de 450 MPa (± 15 MPa). La fréquence des essais a été maintenue à une valeur de 10 Hz pour une amplitude de débattement de 100 μm . 20 000 allers-retours (cycles) ont été réalisés pour étudier la réponse en fretting des couches obtenues par irradiation laser et par PVD.

2.5.4 Informations collectées

Les essais de fretting permettent d'avoir accès à plusieurs informations. Tout d'abord, l'évolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles est observée afin de déterminer sa valeur ainsi que son évolution tout au long de l'essai. Plus la valeur de μ est faible, moins les surfaces ne collent. Afin de déterminer les conditions de sollicitation, la variation de l'effort tangentiel F_t en fonction du débattement δ est tracée. Trois formes de cycles définissent les différentes conditions de frottement pouvant être obtenues (Fig. 2.27).

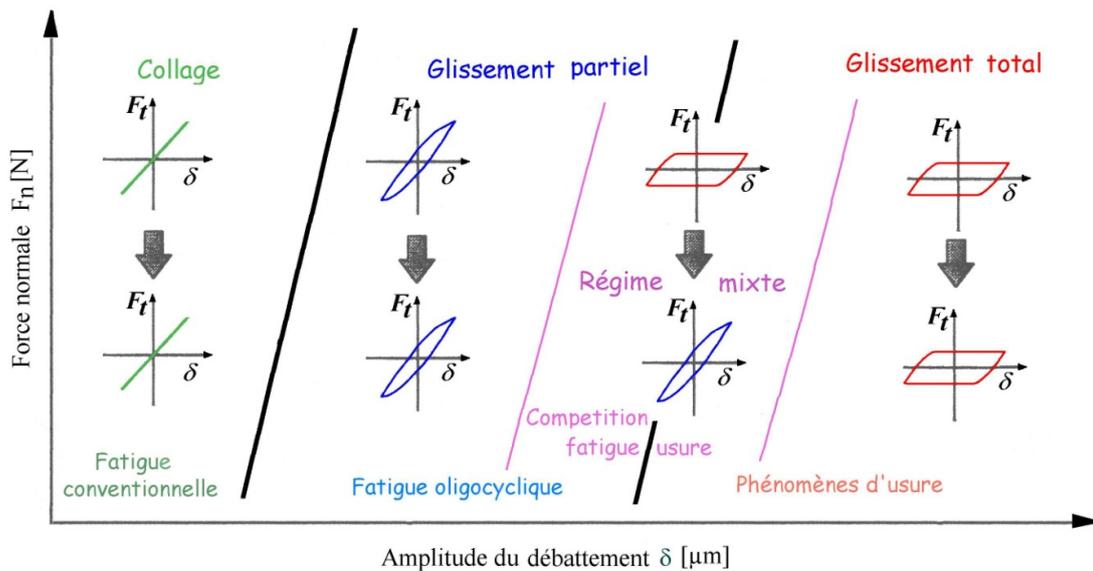


FIGURE 2.27 – Cartes de sollicitation locale pour différents régimes : régime de collage, de glissement partiel et de glissement total.

→ Le régime de collage correspond à un cycle fermé où le déplacement relatif entre les deux surfaces est négligeable. La déformation élastique du système montage - échantillon est suffisante pour accommoder le déplacement. Ce régime est associé à un phénomène de fatigue conventionnelle. Il s'agit d'un accommodement entre la sphère et la pièce.

→ Le régime de glissement partiel correspond à un cycle elliptique où, dans le cas d'un contact sphère - plan, la zone située en périphérie du contact glisse alors que le centre reste collé. Ce régime est associé à un phénomène de fissuration et traduit à la fois les effets de surface et de volume entre les deux pièces en contact.

→ Le régime de glissement total correspond à un cycle quasi-rectangulaire où il n'existe plus de zones collées entre les deux surfaces. Ce régime est associé à un phénomène de dégradation des surfaces par détachement de particules avec un accommodement principalement en surface.

2.6 Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter le matériau étudié, le titane, ainsi que les composés rencontrés lors de cette étude, les oxydes, les nitrures et les oxynitrures de titane. Les protocoles des traitements de surface par irradiation laser, avec une présentation des laser et de la chambre de mélange de gaz utilisés, et par PVD ont également été présentés.

Les techniques de caractérisation choisies ont permis une observation morphologique des couches par microscopie électronique à balayage et par profilométrie, une analyse élémentaire par des techniques utilisant des faisceaux d'ions (NRA, PIXE, RBS) ainsi qu'une analyse des phases par diffraction des rayons X et par spectroscopie micro-Raman. L'analyse par faisceau d'ions a été choisie du fait de la rugosité et l'hétérogénéité des couches obtenues par irradiation laser, qui rendent délicates l'utilisation de techniques comme l'XPS ou le SIMS. La microsonde électronique WDS n'est également pas adaptée du fait des profondeurs d'analyse différentes pour les éléments analysés, ainsi que de la difficulté à différencier les raies du titane et de l'azote. La spectroscopie Raman a été préférée à la DRX du fait de la faible épaisseur des couches et de la difficulté à différencier les phases TiO et TiN. La résolution latérale de cette technique, de l'ordre du micromètre, est aussi un atout pour l'étude de couches hétérogènes latéralement. Enfin les tests de fretting permettant de comparer la tenue en frottement des couches obtenues par le biais des deux techniques de dépôt ont été présentés.

Les deux chapitres suivant présentent les résultats obtenus lors des différents travaux de cette thèse. Le chapitre 3 s'intéresse à l'influence de deux paramètres, la longueur d'onde de la source laser et la composition de l'atmosphère, sur l'insertion d'azote alors que dans le chapitre 4, une comparaison du comportement en fretting de couches d'oxynitrures de titane obtenues de deux manières, par irradiation laser et par PVD, est présentée.

Chapitre 3

Optimisation de l'insertion d'azote : influence de la longueur d'onde du laser et de la composition de l'atmosphère

3.1 Introduction

Afin de mieux comprendre les mécanismes qui pilotent l'insertion de l'azote dans les substrats de titane, plusieurs travaux ont été réalisés au sein de l'équipe avec des sources laser Nd :YAG de longueur d'onde 1064 nm. Ces études, menés par Lavisse et al [16], ont permis d'obtenir des couches d'oxynitrides de titane sous air avec une importante concentration en azote d'environ 20 % at. Dans cette thèse, nous avons voulu tester la possibilité d'obtenir ce type de couches de surface par un traitement laser dans le domaine visible. Pour ceci, une source laser Nd :YAG doublée en fréquence, émettant à 532 nm, et de même durée d'impulsion ($\tau = 5$ ns) a été utilisée. L'influence de la longueur d'onde du laser sur l'insertion d'azote dans les cibles de titane a ainsi pu être mise en évidence et discutée. La gamme d'irradiance et de nombre d'impacts est similaire à celle de l'étude de Lavisse et al [16]. La composition des couches obtenues a été analysée par NRA, alors que les phases formées ont été étudiées par spectroscopie Raman.

Une deuxième étude a été réalisée sur l'influence de la composition de l'atmosphère environnante sur l'insertion d'azote. Pour cela, une source laser Nd :YAG de durée d'impulsion 40 ns et de longueur d'onde 1064 nm, proche de celle utilisée par Lavisse et al [16] (durée d'impulsion de 40 ns au lieu de 5 ns) a été utilisée, du fait que cette dernière n'était pas disponible. Les essais ont été effectués pour deux conditions de traitement (même irradiance, mais nombre d'impacts différents) dans la chambre de traitement présentée dans le paragraphe 2.3.2.2 et conçue pour l'occasion. Trois compositions de gaz ont été utilisées (O_2-N_2 , N_2-Ar et O_2-Ar). Différentes compositions d'oxynitrides de titane ont ainsi pu être obtenues en fonction des paramètres de traitement.

3.2 Étude de l'influence de la longueur d'onde sur l'insertion d'azote

Cette étude est présentée en deux parties. La première expose les traitements et les résultats obtenus avec une source laser de longueur d'onde 1064 nm par Lavisse et al [16]. La deuxième aborde les conditions de traitement utilisées pour la réalisation de couches avec une source laser de longueur d'onde 532 nm.

3.2.1 Description de l'étude réalisée par Lavisse et al avec une source laser de longueur d'onde 1064 nm

3.2.1.1 Conditions de traitement

Lavisse et al ont utilisé une source laser Nd :YAG (Brillant, paragraphe 2.3.2.1) de durée d'impulsion $\tau = 5$ ns et de longueur d'onde $\lambda = 1064$ nm, dont le faisceau est circulaire et a une répartition d'énergie gaussienne. Les traitements laser ont été réalisés de la manière décrite dans le paragraphe 2.3.2 sur des substrats de titane polis de manière électrolytique, afin d'obtenir une faible rugosité ($R_a < 0,4 \mu\text{m}$). Deux types de couches ont été réalisés avec des conditions de traitement menant à une irradiance de l'ordre du GW.cm^{-2} . Le tableau 3.1 récapitule l'irradiance et le nombre d'impacts utilisés pour les couches F1 et F2.

Nom échantillon	Fréquence kHz	Puissance W	Vitesse d'avance mm.s^{-1}	Interligne mm	Nombre d'impacts	Irradiance 10^{12} W.m^{-2}
F1	10	0,84	164	0,27	28	18
F2	10	1,54	105	0,18	68	15

TABLE 3.1: Conditions de traitement laser utilisées par Lavisse et al [16].

3.2.1.2 Présentation des résultats

Les résultats suivants ont été obtenus par Lavisse et al [16]. Les analyses réalisés par NRA (Fig. 3.1) ont permis de quantifier l'insertion d'azote dans les couches F1 et F2.

3. Optimisation de l'insertion d'azote : influence de la longueur d'onde du laser et de la composition de l'atmosphère

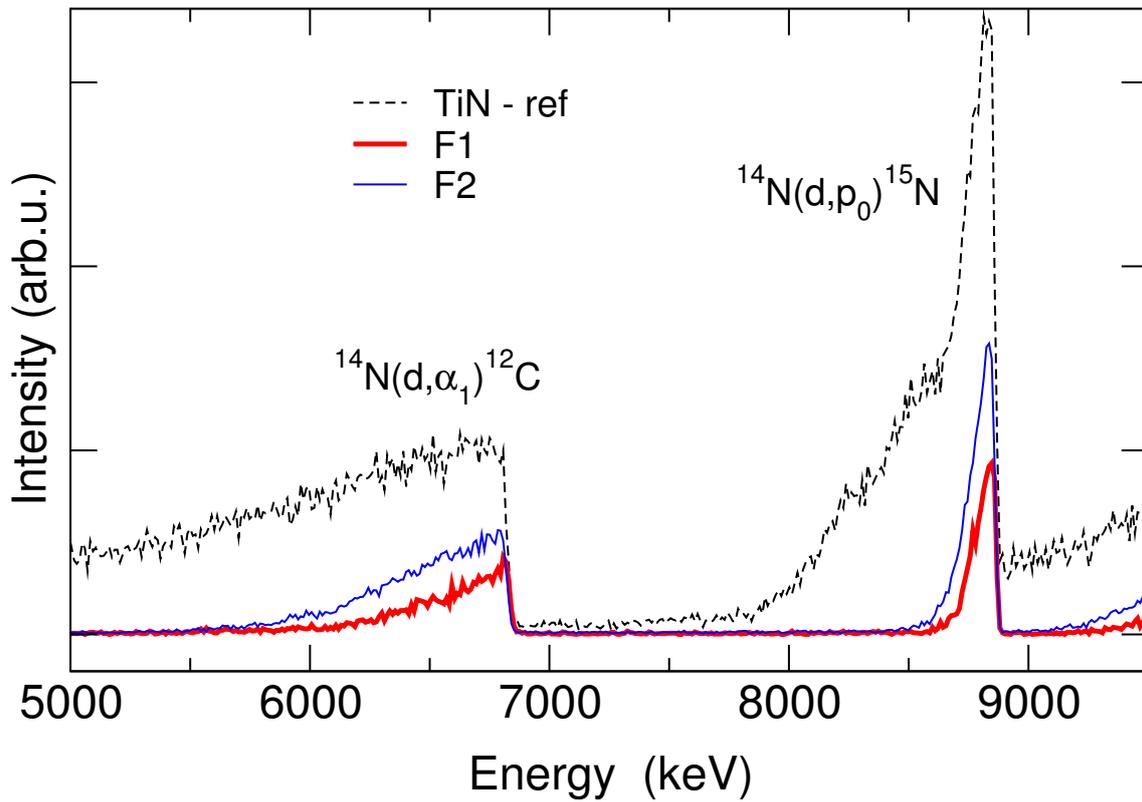


FIGURE 3.1 – Spectres NRA obtenus dans les conditions optimales de détection d'azote pour les couches F1 et F2 (paragraphe 3.2.1.1) ainsi que pour un échantillon étalon TiN [16]. Les pics correspondant aux différentes réactions nucléaires de l'azote sont indiqués.

Les pics du spectre NRA de la couche F2, obtenue avec un nombre d'impacts et une irradiance plus élevés, sont plus intenses et plus larges que ceux du spectre de la couche F1. La quantité d'azote insérée ainsi que la profondeur d'insertion sont donc plus importantes. Le tableau 3.2 récapitule les quantités d'azote et d'oxygène obtenues par NRA et présentes dans les couches F1 et F2.

Echantillons	F1	F2
Concentration en azote (% at.)	31	43
Épaisseur d'azote (μm)	1	1,2
Concentration en oxygène (% at.)	3	6
Épaisseur d'oxygène (μm)	0,9	1,1

TABLE 3.2: Pourcentage atomique et profondeur d'insertion de l'azote et de l'oxygène obtenus par NRA des couches réalisées avec la source laser de longueur d'onde $\lambda = 1064 \text{ nm}$ (Tableau 3.1).

3.2. Étude de l'influence de la longueur d'onde sur l'insertion d'azote

La figure 3.2 représente les spectres Raman obtenus pour les couches F1 et F2.

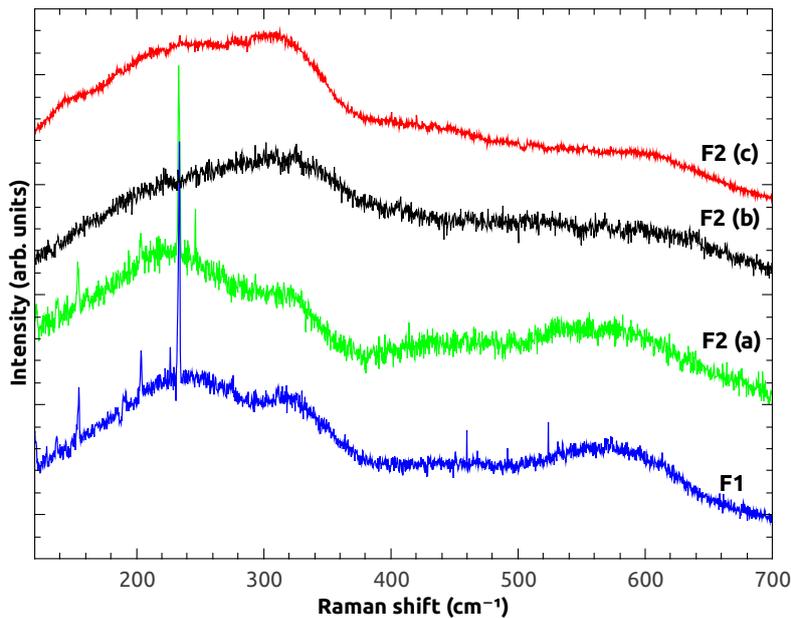


FIGURE 3.2 – Spectres Raman des couches obtenues pour les couches F1 et F2 (Tab. 3.1).

Le spectre Raman de la couche F1 est caractéristique d'un oxynitride de titane, avec de larges bandes à 220, 320 et 575 cm^{-1} [56]. Cette couche est homogène, contrairement à F2 dont les spectres Raman sont différents en fonction de la zone analysée. Le spectre F2(a) est analogue à celui obtenu pour F1, soit un oxynitride de titane. L'élargissement des bandes Raman et leur décalage vers des fréquences plus élevées (spectres F2(b) et F2(c)) indiquent une concentration en oxygène plus élevée que dans le cas du spectre F2(a) [95].

3.2.2 Étude de la source laser de longueur d'onde 532 nm

3.2.2.1 Conditions de traitement

La source laser K-V ($\lambda = 532 \text{ nm}$, $\tau = 5 \text{ ns}$, paragraphe 2.3.2) a été utilisée pour réaliser le traitement de substrats de titane (paragraphe 2.3.1) sous air pour une surface de $5 \times 5 \text{ mm}^2$. La fréquence, la puissance, ainsi que la vitesse d'avance de la source laser ont été modifiées afin d'obtenir une irradiance et un nombre d'impacts du même ordre que ceux obtenus lors des traitements réalisés par Lavisse et al [16]. Une trentaine de couches a ainsi été réalisée avec des paramètres variant de 5 à 50 kHz pour la fréquence, de 0,3 à 1,3 W pour la puissance, de 5 à 30 mm.s^{-1} pour la vitesse d'avance et pour un interligne constant de 10 μm . Ces paramètres ont permis d'obtenir une irradiance allant de 0,1 à 2,5 GW.cm^{-2} et un nombre d'impacts par point allant de 30 à 150. L'objectif a été d'obtenir une gamme étendue d'irradiance et de nombre d'impacts, afin de mettre en évidence les paramètres pour lesquelles l'insertion d'azote est possible. Seuls les traitements les plus pertinents sont donnés dans le tableau 3.3.

3. Optimisation de l'insertion d'azote : influence de la longueur d'onde du laser et de la composition de l'atmosphère

Nom échantillon	Fréquence kHz	Puissance W	Vitesse d'avance mm.s ⁻¹	Nombre d'impacts	Irradiance 10 ¹² W.m ⁻²
L1	10	1,05	20	98	10,7
L2	10	0,82	20	98	8,4
L3	10	0,52	20	98	5,3
L4	10	0,52	30	65	5,3
L5	10	0,32	30	65	3,3
L6	10	0,32	15	131	3,36
L7	5	1,25	20	49	25,5
L8	5	1,25	25	39	25,5
L9	5	1,10	20	49	22,5
L10	5	1,0	30	33	20,4
L11	5	0,9	20	49	18,3
L12	2	0,4	5	78	20,4

TABLE 3.3: Conditions des traitements laser réalisés avec la source laser K-V (paragraphe 2.3.2.

La figure 3.3 montre une photographie des différents traitements réalisés, dont les couleurs dépendent des conditions de traitement.

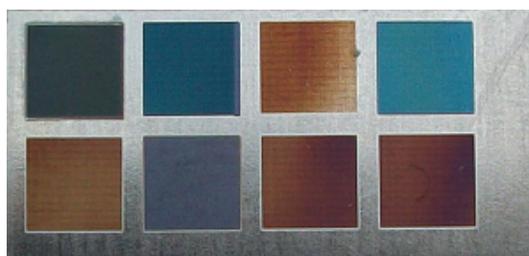


FIGURE 3.3 – Image des couches réalisées à l'aide de la source laser émettant à 532 nm. La taille de chaque zone traitée est de 5 x 5 mm².

3.2.2.2 Caractérisation des couches

3.2.2.2.1 Analyse de la composition

L'insertion d'oxygène et d'azote à la surface des cibles en titane par irradiation laser a été analysée par NRA. Les spectres NRA des couches L1 à L4 obtenues dans les conditions optimales de détection d'azote sont données dans la figure 3.4.

3.2. Étude de l'influence de la longueur d'onde sur l'insertion d'azote

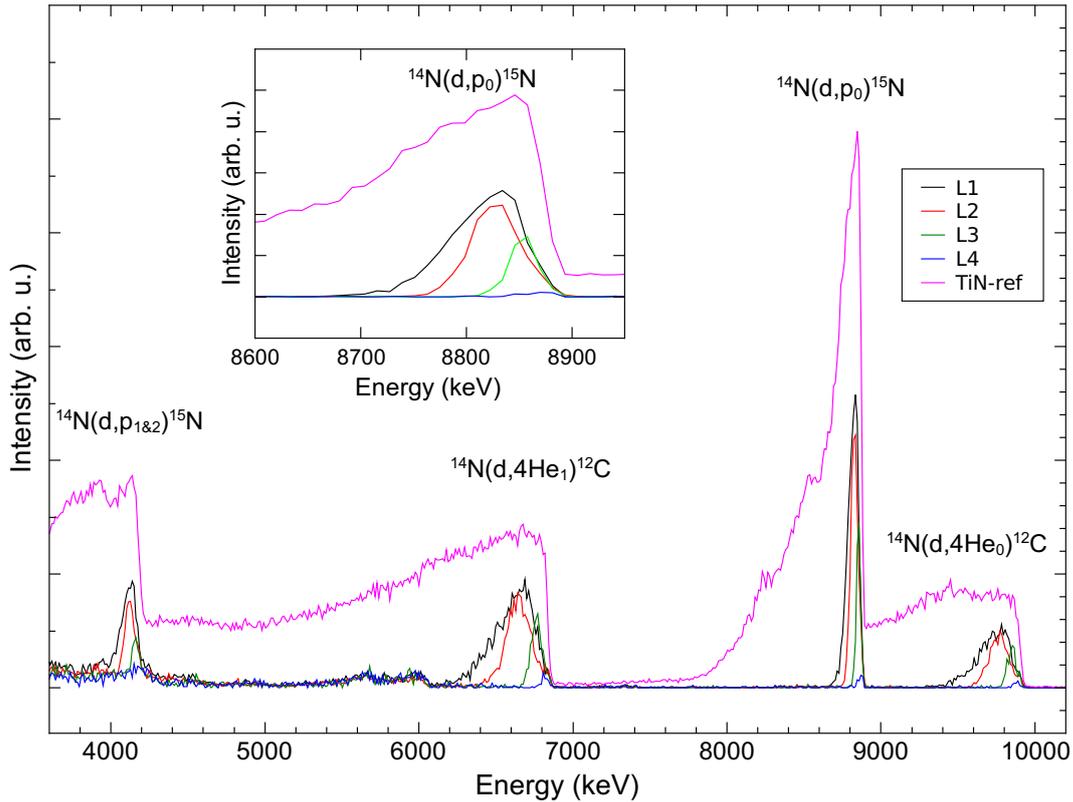


FIGURE 3.4 – Spectres NRA obtenus dans les conditions optimales de détection d’azote pour les couches L1 à L4 (Tableau 3.3) ainsi que pour un échantillon étalon TiN. Un agrandissement du pic associé à la réaction $^{14}\text{N}(d,p_0)^{15}\text{N}$ est donné. Les pics correspondant aux différentes réactions nucléaires de l’azote sont indiqués.

Les couches L1, L2 et L3 ont été réalisées avec le même nombre d’impacts $N = 98$ mais avec une irradiance I de plus en plus faible ($10,7$ à $5,3 \cdot 10^{12} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$), alors que la couche L4 a été obtenue avec la même irradiance que L3, mais avec un nombre d’impacts moins important ($N = 65$).

Dans la figure 3.4, le pic correspondant à la réaction nucléaire $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$ montre une insertion d’azote dans les couches L1 à L3, alors que la quantité d’azote est négligeable dans la couche L4. La hauteur de ce pic augmente pour les spectres de L3 à L1, ce qui indique une augmentation de la quantité d’azote à la surface de l’échantillon lorsque l’irradiance augmente. La quantité d’azote calculée à partir du spectre NRA augmente de $2,4 \%$ at. pour L3 à $3,7 \%$ at. pour L1.

De plus, la largeur du pic des couches L3 à L1 augmente, ce qui indique une augmentation de la profondeur d’insertion d’azote. Elle est de $\sim 0,3 \mu\text{m}$ pour L3 et de $\sim 1,5 \mu\text{m}$ pour L1 (tableau 3.4). L’influence du nombre d’impacts est montrée dans la figure 3.4 pour une irradiance de $5,3 \cdot 10^{12} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$. En effet, la diminution du nombre d’impacts de 98 pour L3 à 65 pour L4 conduit à une insertion négligeable d’azote dans cette dernière couche.

3. Optimisation de l'insertion d'azote : influence de la longueur d'onde du laser et de la composition de l'atmosphère

La figure 3.5 présente les spectres NRA des couches L1 à L4 enregistrés dans les conditions optimales de détection d'oxygène.

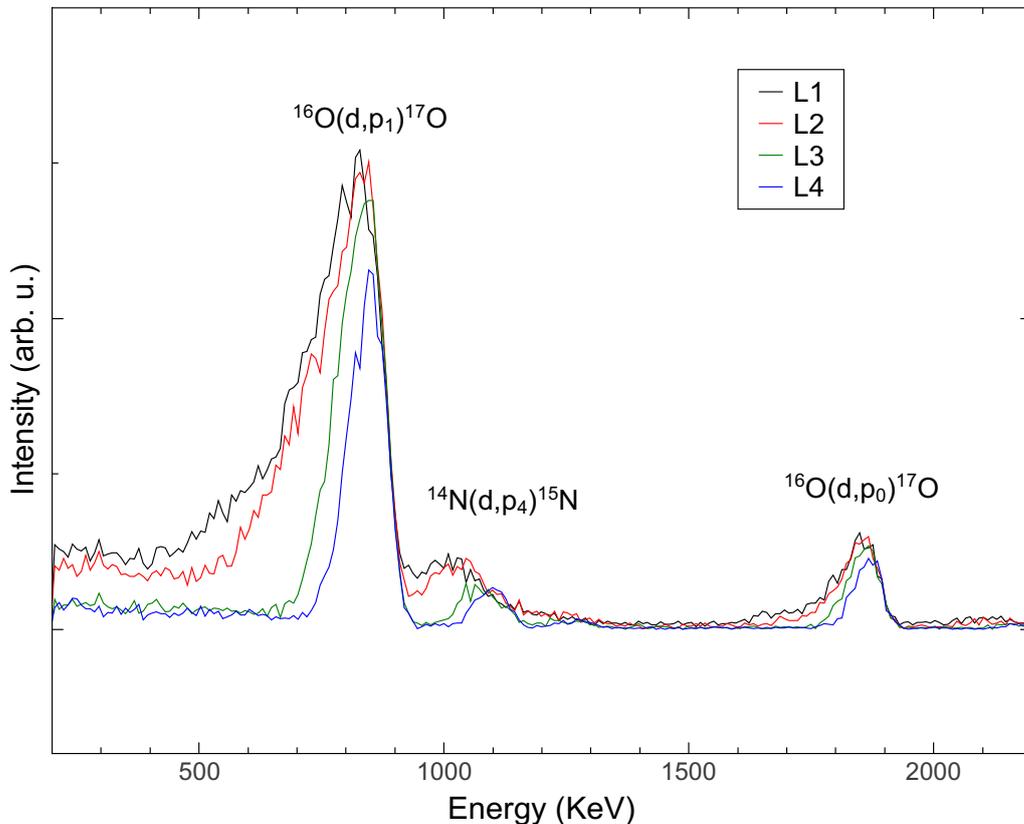


FIGURE 3.5 – Spectres NRA obtenus dans les conditions optimales de détection d'oxygène pour les couches L1 à L4 (Tableau 3.3). Les pics correspondant aux réactions nucléaires de l'oxygène ($^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$ et $^{16}\text{O}(d,p_0)^{17}\text{O}$) et à l'azote ($^{14}\text{N}(d,p_4)^{15}\text{N}$) sont indiqués.

Les spectres NRA (Fig.3.5) révèlent également une insertion d'oxygène dans les couches. La hauteur du pic $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$ est la même pour les couches L1 à L3, ce qui indique que la quantité d'oxygène est à peu près la même pour ces trois couches, soit environ 43 % at.. Pour la couche L3 obtenue avec une valeur d'irradiance plus faible, la largeur du pic est moins importante, ce qui s'explique par une profondeur d'insertion plus faible d'environ $0,2 \mu\text{m}$, alors qu'elle est d'environ $0,6 \mu\text{m}$ pour L1.

Pour la couche L4 obtenue avec la même irradiance que L3 mais avec un nombre d'impacts plus faible, la hauteur ainsi que la largeur du pic $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$ sont légèrement plus faibles. La quantité d'oxygène et la profondeur d'insertion ont été estimées respectivement à 33 % at. et $0,15 \mu\text{m}$. Ces résultats montrent que la profondeur d'insertion d'oxygène dépend principalement des conditions de traitement, et non de sa concentration qui est à peu près la même pour les couches L1 à L4.

3.2. Étude de l'influence de la longueur d'onde sur l'insertion d'azote

Les analyses de composition et de profondeur d'insertion obtenues par NRA (paragraphe 2.4.2.2.3) de toutes les couches réalisées sont données dans le tableau 3.4.

Échantillons	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	L11	L12
Concentration N (% at.)	3,7	3,2	2,4	-	-	0,4	4,3	0,4	0,5	-	-	4,0
Épaisseur N (μm)	1,5	1,2	0,3	-	-	0,1	0,9	0,1	0,2	-	-	0,7
Concentration O (% at.)	43	43	43	33	22	30	38	28	27	12	11	38
Épaisseur O (μm)	0,6	0,4	0,2	0,15	0,1	0,15	0,6	0,4	0,3	0,2	0,1	0,5

TABLE 3.4: Pourcentage atomique et profondeur d'insertion de l'azote et de l'oxygène obtenus par NRA des couches réalisées avec le laser de longueur d'onde $\lambda = 532 \text{ nm}$.

Les résultats donnés dans la figure 3.6 montrent les conditions de traitement pour lesquelles les spectres NRA révèlent une insertion d'azote dans les couches.

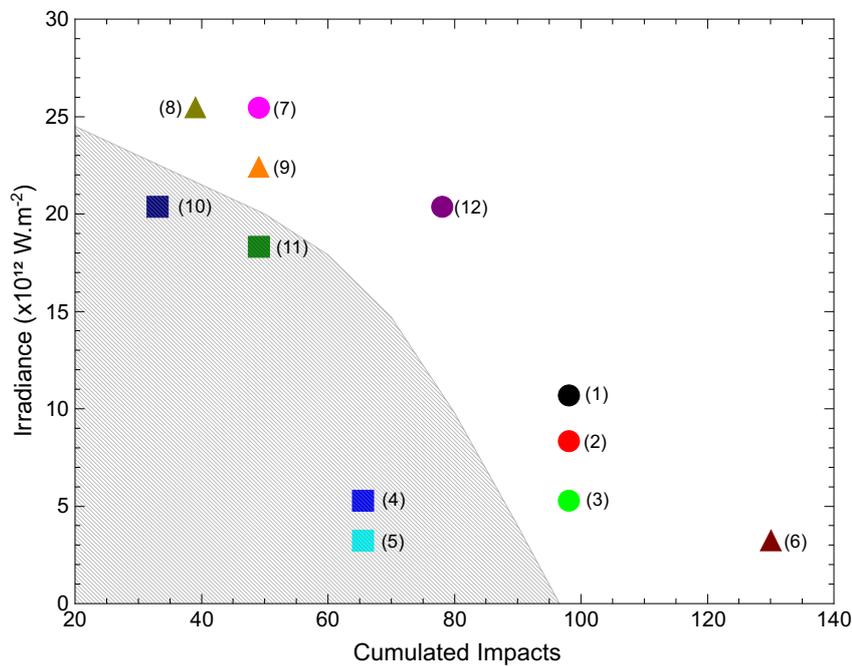


FIGURE 3.6 – Graphique indiquant l'insertion d'azote en fonction des conditions de traitement utilisées dans cette étude (tableau 3.3), l'irradiance et le nombre d'impacts. Les symboles indiquent qualitativement la quantité d'azote détectée dans les couches par NRA : ■ pas d'azote détecté, ▲ insertion d'azote très faible ($< 1 \text{ \% at.}$), ○ insertion d'azote plus élevée ($> 1 \text{ \% at.}$). La zone grisée correspond aux conditions de traitement pour lesquelles aucune insertion d'azote n'a été observée.

3. Optimisation de l'insertion d'azote : influence de la longueur d'onde du laser et de la composition de l'atmosphère

Pour les faibles valeurs d'irradiance et de nombre d'impacts (zone grisée de la figure 3.6), l'insertion à la surface de l'échantillon est négligeable. Près du bord de cette zone grisée, une faible concentration d'azote d'environ 1 % at. est observée, comme dans les couches L8 et L9.

La figure 3.7 présente les cartographies obtenues pour l'oxygène, l'azote et le carbone pour la couche L2.

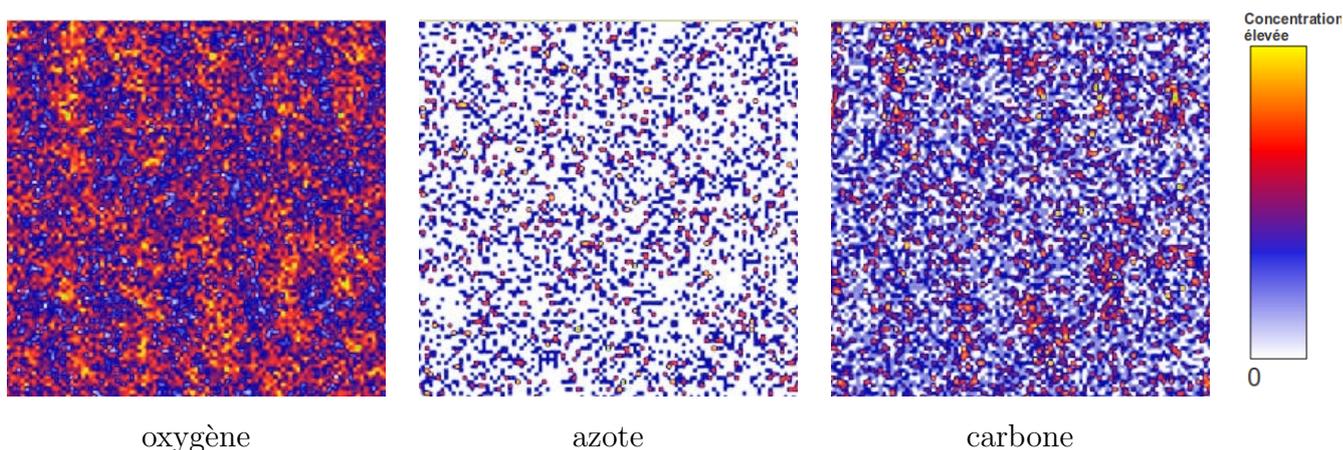


FIGURE 3.7 – Cartographies de l'oxygène, de l'azote et du carbone de la zone analysée ($100 \times 100 \mu\text{m}$) obtenues respectivement sur les pics $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$, $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$ et $^{12}\text{C}(d,p_0)^{13}\text{C}$ du spectre NRA de la couche L2.

La répartition en oxygène et en carbone est inhomogène. Des lignes sont visibles avec un espacement de $10 \mu\text{m}$, ce qui correspond au passage du faisceau laser dont l'interligne est également de $10 \mu\text{m}$. La répartition en azote est par contre plus homogène. D'après le tableau 3.4, l'azote s'insère plus en profondeur que l'oxygène. Elle est donc moins dépendante des reliefs de la couche, contrairement à l'oxygène qui semble s'accumuler sur ces reliefs, ce qui entraîne une hétérogénéité de sa répartition.

3.2.2.2.2 Analyse de la structure

La figure 3.8 représente les spectres Raman obtenus pour les différentes couches données dans le tableau 3.3. Les échantillons L1 et L2, obtenus avec un nombre d'impacts élevé et une irradiance modérée sont les seuls spectres mettant en évidence la présence de TiO_2 cristallisé. Le grand pic Raman à 142 cm^{-1} permet clairement d'identifier la phase anatase de TiO_2 [15]. Ce pic est également présent mais moins intense dans le spectre de la couche L2, ce qui peut être expliqué par la présence de dioxyde de titane faiblement cristallisé. Les conditions de traitement utilisés pour ces deux échantillons (irradiance et nombre d'impacts élevés) peuvent entraîner la formation de nanopoudres de titane qui se déposent à la surface des couches [39, 40]. Ce phénomène n'est pas observé pour la couche L3 obtenue avec une irradiance plus faible [39].

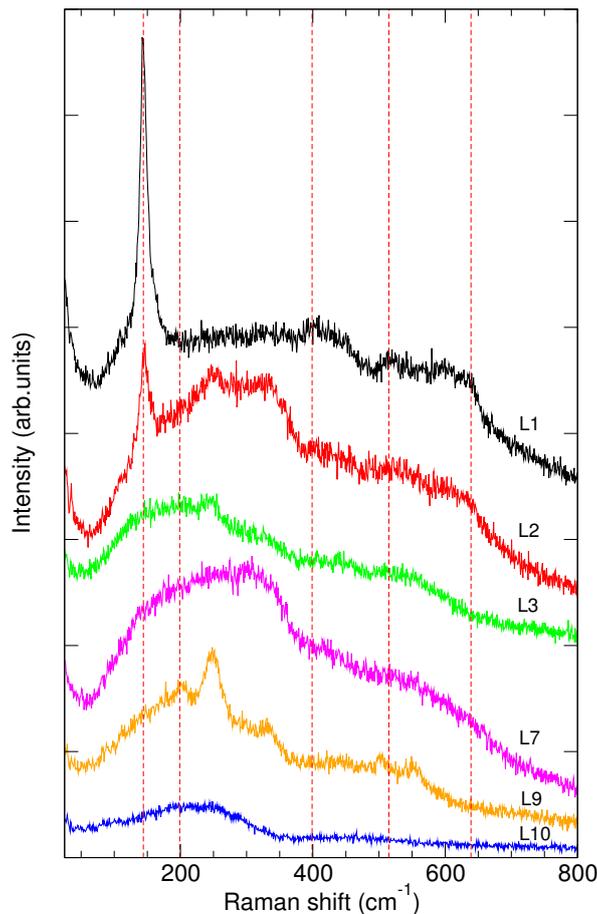


FIGURE 3.8 – Spectres Raman des couches obtenues pour les différents paramètres de traitement (tableau 3.3). Les spectres ont été décalés verticalement pour plus de clarté. Les lignes verticales correspondent aux pics Raman liés à la phase anatase de TiO_2 .

De plus, de larges bandes autour de 250 et 550 cm^{-1} sont visibles sur les spectres des échantillons L1 à L3 et correspondent à des oxynitrides de titane [15, 16, 95]. La signature Raman de l'oxynitride de titane est encore plus visible dans le cas de l'échantillon L7, où les résultats NRA montrent une insertion d'azote de $4,3 \%$ at. associée à une concentration élevée d'oxygène de 38% at.

En revanche, l'azote n'a pas été détecté par NRA dans la couche L10 obtenue avec une faible valeur de nombre d'impacts et une irradiance élevée. De plus, la concentration d'oxygène diminue jusqu'à 12% at. dans cette couche. Le spectre Raman correspondant est constitué d'une large bande vers 225 cm^{-1} ainsi que d'une plus petite vers 500 cm^{-1} , ce qui peut correspondre au TiO avec une concentration d'azote négligeable.

La figure 3.8 montre également le spectre de la couche L9, obtenue avec un faible nombre d'impacts et une irradiance élevée. Cette couche a une concentration intermédiaire en oxygène

3. Optimisation de l'insertion d'azote : influence de la longueur d'onde du laser et de la composition de l'atmosphère

(27 % at.) et une faible concentration d'azote (0,5 % at.). Le spectre Raman correspondant est constitué, en plus des larges bandes abordées précédemment et attribuées à une phase TiO, de pics plus fins situés à 200, 248, 320, 500 et 555 cm^{-1} et qui correspondent à Ti_2O_3 [15, 56].

3.2.2.2.3 Analyse des profils des couches

Des images 3D ont été réalisées par profilométrie afin de déterminer les profondeurs de vaporisation des différentes couches ainsi que leur rugosité. La figure 3.9 correspond à l'image 3D de la couche L1.

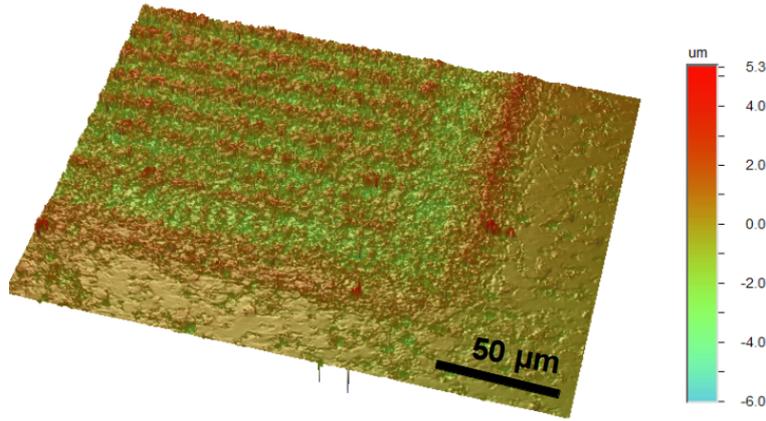


FIGURE 3.9 – Image 3D de la couche L1 obtenue par profilométrie.

La différence de hauteur entre le niveau de la surface initiale du substrat et celui de la couche formée par irradiation laser correspond à la profondeur de matière retirée par le phénomène de vaporisation suite à la succession d'impacts laser (P_{vap}). Sa valeur ainsi que la rugosité des différentes couches sont données dans le tableau 3.5.

Échantillons	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	L11	L12
P_{vap} (nm)	750	500	300	-	-	200	500	100	-	-	-	300
R_a (μm)	0,65	0,4	0,3	0,25	0,2	0,35	0,3	0,25	0,2	0,15	0,15	0,25
I (10^{12} W.m^{-2})	10,7	8,4	5,3	5,3	3,3	3,36	25,5	25,5	22,45	20,4	18,3	20,4
N	98	98	98	65	65	131	49	39	49	33	49	78

TABLE 3.5: Profondeur de vaporisation P_{vap} et rugosité R_a des couches réalisées avec la source laser de longueur d'onde $\lambda = 532 \text{ nm}$. L'irradiance I et le nombre d'impacts N utilisés lors du traitement sont rappelés.

La profondeur de vaporisation est de plus en plus importante lorsqu'à la fois l'irradiance et le nombre d'impacts augmentent. En effet, pour un même nombre d'impacts ($N = 98$), la profondeur de vaporisation passe de 750 nm pour une irradiance de $10,7 \cdot 10^{12} \text{ W.m}^{-2}$ (L1) à 300 nm pour une irradiance de $5,3 \cdot 10^{12} \text{ W.m}^{-2}$ (L3). De même, pour une même irradiance

3.2. Étude de l'influence de la longueur d'onde sur l'insertion d'azote

($25,5 \cdot 10^{12} \text{ W.m}^{-2}$), elle passe de 500 nm pour un nombre d'impacts de 49 (L7) à 100 nm pour un nombre d'impacts de 39 (L8). Il est intéressant de noter qu'un nombre d'impacts minimal est nécessaire pour observer ce phénomène de vaporisation. Ceci peut être expliqué par le fait qu'après chaque impact, la surface du substrat est modifiée (paragraphe 1.3.3.2), par une rugosité plus importante et une coloration de la couche. Ces modifications ont tendance à augmenter l'absorption du faisceau laser par le substrat, et donc le phénomène de vaporisation.

La rugosité des couches obtenues par laser est comprise entre 0,15 et 0,65 μm , ce qui est nettement supérieure à la rugosité initiale du substrat (0,1 μm). Elle dépend fortement de l'irradiance, mais également du nombre d'impacts. En effet, lorsque l'irradiance augmente, le transport latéral de matière (paragraphe 1.3.1.3) provoqué par effet de piston et intervenant à chaque impact est plus important, ce qui augmente la rugosité. Ainsi, pour un même nombre d'impacts ($N = 98$), la rugosité R_a diminue de 0,65 μm pour une irradiance de $10,7 \cdot 10^{12} \text{ W.m}^{-2}$ (L1) à 0,3 nm pour une irradiance de $5,3 \cdot 10^{12} \text{ W.m}^{-2}$ (L3).

3.2.3 Discussion des résultats

3.2.3.1 Comportement de l'insertion d'oxygène et d'azote

Les comportements de l'oxygène et de l'azote vis à vis de leur insertion dans des substrats de titane à l'aide d'une source laser de longueur d'onde $\lambda = 532 \text{ nm}$ sont différents. L'insertion d'oxygène a lieu dans quasiment tous les cas. En effet, du fait de la grande affinité de l'oxygène avec le titane [35] et de la grande stabilité thermodynamique des oxydes, son insertion est moins dépendante des conditions en énergie lors du traitement. En augmentant l'irradiance et le nombre d'impacts, la quantité d'oxygène insérée augmente jusqu'à une valeur limite d'environ 40 % at. L'augmentation de l'irradiance ne permet pas d'insérer plus d'oxygène mais agit plutôt sur la profondeur d'insertion qui est alors plus importante, du fait de l'augmentation de la profondeur du bain liquide.

L'insertion d'azote ne fait pas intervenir les mêmes mécanismes. En effet, elle nécessite la présence d'azote réactive dans le plasma. Un seuil dépendant à la fois de l'irradiance et du nombre d'impacts (correspondant à la limite de la zone grise de la figure 3.6) doit donc être dépassé afin d'obtenir un plasma énergétique et dense, ce qui n'est possible que pour une certaine gamme de paramètres de traitement. Lorsque l'irradiance et le nombre d'impacts augmentent, la quantité d'azote augmente jusqu'à une valeur d'environ 5 % at. L'augmentation de l'irradiance permet l'activation de l'azote présent dans l'atmosphère environnante et favorise donc son insertion dans le substrat. Cette insertion est également favorisée par le nombre d'impacts. En effet, grâce à l'effet de piston, l'azote s'accumule dans le substrat par l'intermédiaire du bain liquide du fait de la répétition des impacts. Ce mécanisme peut cependant être limité par l'effet de vaporisation à la surface de la cible, qui retire une partie des éléments déjà insérés lors de chaque impact.

Enfin, l'oxydation est plus importante en extrême surface comme le montre la profondeur d'insertion d'oxygène calculée à partir des spectres NRA. En effet, la profondeur d'insertion de l'azote obtenue avec les traitements laser à 532 nm est toujours plus importante que celle de l'oxygène, en accord avec les résultats de Thomann et al [109]. Fariaut [36] avait suggéré que les dépôts des phases d'insertion entre le titane et les éléments légers ont lieu à l'interface substrat - bain liquide. Comme le nitrure de titane ($T_{fus} = 3290^{\circ}\text{C}$) est plus réfractaire que les oxydes de titane ($T_{fus} < 1900^{\circ}\text{C}$), le nitrure de titane se dépose en premier dès que la température diminue, après l'extinction du panache. Au refroidissement lorsque la température diminue, la phase solide s'enrichit en nitrure et le bain voit la concentration en oxygène augmenter. L'oxygène au delà d'un seuil de température forme des oxydes et diffuse dans les phases solides riches en azote. L'azote se trouve donc globalement en dessous de l'oxygène, ce qui explique sa plus grande profondeur d'insertion par rapport à celle de l'oxygène.

3.2.3.2 Influence la longueur d'onde sur les mécanismes d'insertion

Les résultats obtenus pour les traitements réalisés avec la source laser de longueur d'onde λ de 532 nm peuvent être comparés avec ceux de l'étude de Lavisse et al [16] réalisée avec une source laser 1064 nm de même durée d'impulsion. L'insertion d'azote avec une source laser de longueur d'onde 1064 nm est beaucoup plus importante qu'avec une source laser de longueur d'onde 532 nm. Pour une irradiance de $15 \cdot 10^{12} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, cette insertion est de 40 % at. [16] (pour $\lambda = 1064 \text{ nm}$). Ce comportement avait été observé par Thomann et al. dans le cas de traitements de surfaces d'acier [109].

Ceci peut être expliqué par le fait que les interactions laser-matière sont différentes pour les deux sources laser. La figure 3.10 schématise l'interaction laser-matière ayant lieu au cours de l'irradiation laser. Pour $\lambda = 1064 \text{ nm}$, le faisceau laser est principalement absorbé par le plasma et n'atteint pratiquement pas la cible alors que pour $\lambda = 532 \text{ nm}$, il est principalement absorbé par la cible. Une fois l'azote activé, il est inséré par effet de piston dans le substrat, par l'intermédiaire du bain liquide. L'insertion d'azote est donc beaucoup plus importante pour la source émettant dans l'infrarouge que pour celle émettant dans le visible.

De plus, la profondeur d'absorption du faisceau laser dans le substrat de titane est plus faible dans le visible que dans l'infrarouge. L'effet de vaporisation (paragraphe 1.3.1.1) est donc plus important dans le cas d'une source laser de longueur d'onde 532 nm, alors que pour la source laser de longueur d'onde 1064 nm, les interactions entraînent un échauffement de la cible plus important et plus profond (paragraphe 1.3.3.1). Cette vaporisation tend à limiter l'insertion d'azote, en le retirant lors de chaque impact laser.

3.3. Étude de l'influence de la composition de l'atmosphère sur l'insertion d'azote

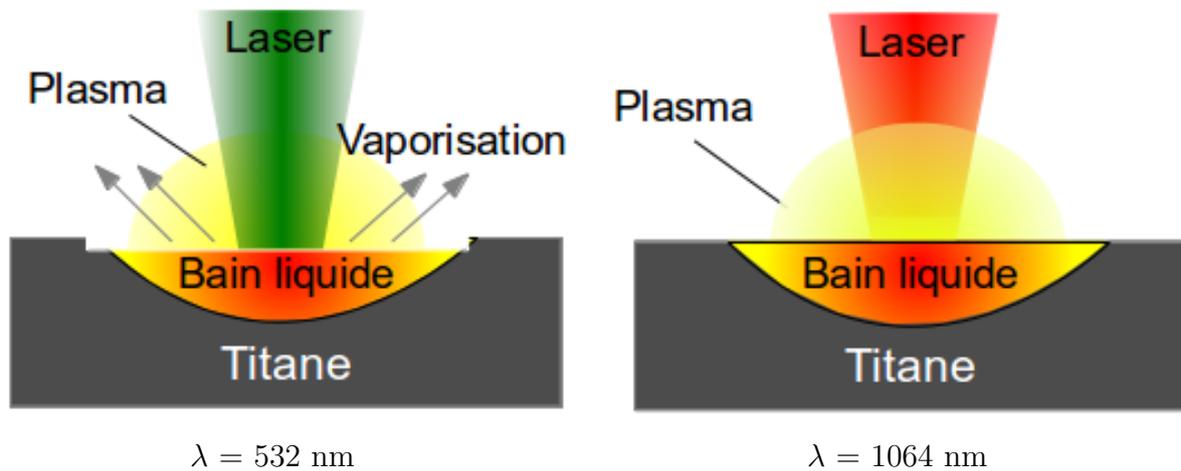


FIGURE 3.10 – Schéma représentant les interactions laser-matière au cours d'une irradiation laser dans le cas de sources laser de longueur d'onde λ de 532 nm et 1064 nm.

Cette étude a permis de valider le choix de la longueur d'onde de 1064 nm pour la réalisation de couches d'oxy-nitrures de titane. Dans la suite de ce travail, nous utiliserons une source émettant à cette longueur d'onde, mais avec une durée d'impulsion ($\tau = 40$ ns) plus grande que celle utilisée par Lavisse et al [16]. Ceci permettra d'augmenter à la fois la profondeur du bain liquide et le temps de mélange des réactifs avec les vapeurs métalliques, ce qui favorise l'insertion d'azote et d'oxygène.

3.3 Étude de l'influence de la composition de l'atmosphère sur l'insertion d'azote

Une source laser de longueur d'onde $\lambda = 1064$ nm et de durée d'impulsion $\tau = 40$ ns a été choisie pour l'étude de l'influence de la composition de l'atmosphère sur l'insertion d'azote. Une chambre de traitement a été utilisée afin de contrôler la composition de l'atmosphère lors du traitement pour trois mélanges de gaz. Le premier mélange est composé des deux éléments majoritaires dans l'air, O_2 et N_2 . Il permet d'observer la composition des couches obtenues par irradiation laser pour des atmosphères allant d'une composition exclusivement composée de diazote à une composition proche de l'air (21 % vol. de dioxygène). Le but est de déterminer si une augmentation locale de la pression partielle de diazote, à l'aide d'une buse par exemple, permet d'augmenter significativement l'insertion d'azote dans le titane. Ce mélange de gaz a été utilisé pour deux conditions de traitement, afin d'observer si l'insertion des éléments légers évolue suivant la même tendance dans les deux cas. Enfin deux autres mélanges de gaz ont été utilisés afin d'observer la réactivité du dioxygène et du diazote, vis à vis du titane, en présence d'argon, un gaz non réactif mais plasmogène, qui est présent dans une concentration d'environ 1 % vol. dans l'air. Dans ce cas, seule une condition de traitement a été utilisée pour observer les phénomènes en jeu. Les résultats sont présentés dans cette partie.

3.3.1 Réalisation des traitements de surface

Les traitements par irradiation laser ont été réalisés avec la source laser K-IR ($\lambda = 1064$ nm, $\tau = 40$ ns, paragraphe 2.3.2) sur des substrats de titane (paragraphe 2.3.1), en traitant une surface de 5×5 mm². La composition de l'atmosphère lors du traitement a été contrôlée grâce à la chambre de traitement G décrite dans le paragraphe 2.3.2.2, où différents mélanges de gaz (O₂-N₂, N₂-Ar et O₂-Ar) ont été utilisés. L'atmosphère dans la chambre lors des essais était statique, de manière à être le plus proche possible des conditions de traitement sous air. Deux séries de traitements ont été réalisées. La première a été obtenue avec une fréquence de 10 kHz, une puissance de 14 W, une vitesse d'avance de 10 mm.s⁻¹ et un interligne de 50 μ m, correspondant à une irradiance de 35.10^{12} W.m⁻² et un nombre d'impacts de 80. La deuxième série a été réalisée avec une vitesse d'avance de 20 mm.s⁻¹, pour une irradiance de 35.10^{12} W.m⁻² et un nombre d'impacts de 40. Les échantillons de la première série sont notés L (lent) alors que ceux de la deuxième série sont notés R (rapide). Le tableau 3.6 récapitule les différentes compositions de gaz utilisés lors des traitements de surface.

Mélange de gaz	O ₂ + N ₂		N ₂ + Ar		O ₂ + Ar	
Composition nominale	0	100	0	100	0	100
(% vol.)	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	30	70	100	0	30	70

TABLE 3.6: Variation de la composition nominale des trois mélanges gazeux.

3.3.2 Analyse de la composition et des phases dans les couches formées

L'insertion d'oxygène et d'azote à la surface des couches obtenues par irradiation laser de substrats de titane a été analysé par NRA. Afin de compléter ces résultats, les phases présentes dans les couches ont également été observées par spectroscopie Raman. La méthodologie suivie a été la même que dans la section 3.2.

3.3.2.1 Mélange O₂-N₂

Analyse de la composition des couches formées

Les figures 3.11 et 3.12 donnent l'évolution des différents éléments de la couche en fonction du pourcentage volumique de dioxygène dans le mélange O₂-N₂ pour les traitements L et R, respectivement.

3.3. Étude de l'influence de la composition de l'atmosphère sur l'insertion d'azote

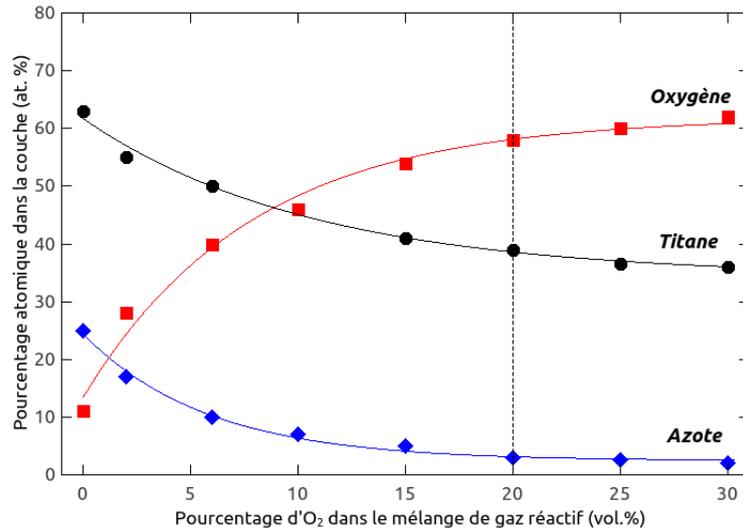


FIGURE 3.11 – Évolution du pourcentage atomique de titane, d'oxygène et d'azote en fonction du pourcentage volumique de dioxygène dans la chambre lors de la série de traitements L (Tableau 3.6) réalisée avec le mélange O₂-N₂. La ligne en pointillé correspond à un mélange de gaz proche de la composition de l'air.

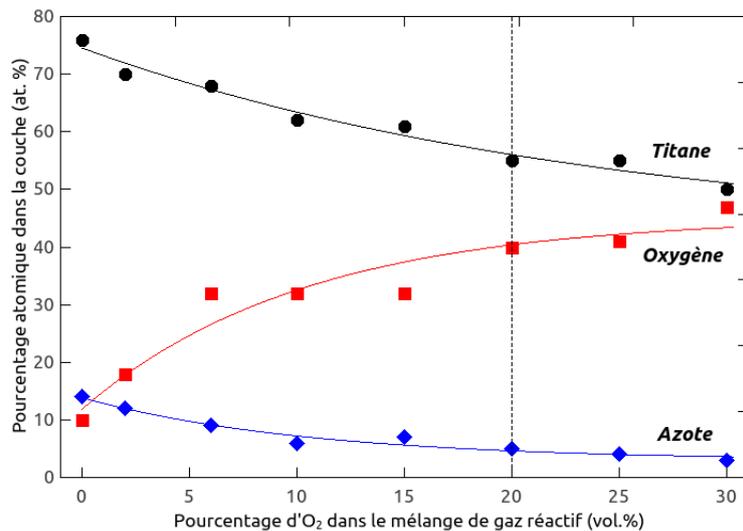


FIGURE 3.12 – Évolution du pourcentage atomique de titane, d'oxygène et d'azote en fonction du pourcentage volumique de dioxygène dans la chambre lors de la série de traitements R (Tableau 3.6) réalisée avec le mélange O₂-N₂. La ligne en pointillé correspond à un mélange de gaz proche de la composition de l'air.

L'évolution des différents éléments est similaire pour les deux traitements. Le pourcentage atomique de titane et d'azote insérés dans les couches diminuent avec l'augmentation du pourcentage volumique de dioxygène dans la chambre, alors que le pourcentage atomique de l'oxygène augmente. Cependant l'insertion d'oxygène et d'azote est plus importante pour le

3. Optimisation de l'insertion d'azote : influence de la longueur d'onde du laser et de la composition de l'atmosphère

traitement avec le nombre d'impacts le plus important (traitement L). En effet, dans le cas d'une atmosphère constituée uniquement d'azote, la couche issue du traitement L est composée d'environ 63 % at. de titane, 11 % at. d'oxygène et 25 % at. d'azote alors que la couche issue du traitement R est composée d'environ 76 % at. de titane, 10 % at. d'oxygène et 14 % at. d'azote. Dans cette configuration, l'insertion d'oxygène est non négligeable et provient de la contamination en oxygène de la chambre (environ de 1 % vol. pour les deux traitements).

Dans le cas d'une atmosphère proche de la composition de l'air, la couche est composée d'environ 39 % at. de titane, 58 % at. d'oxygène et 3 % at. d'azote pour le traitement L, alors que pour le traitement R, la couche est composée d'environ 55 % at. de titane, 40 % at. d'oxygène et 5 % at. d'azote. L'insertion d'azote est donc équivalente alors que l'insertion d'oxygène est plus importante dans le cas du traitement avec le nombre d'impacts le plus élevé. Pour les deux traitements, l'évolution de l'insertion d'oxygène et d'azote est rapide jusqu'à un pourcentage de dioxygène dans le mélange de gaz d'environ 15 % vol., puis se stabilise. Ceci peut faire penser à un effet de saturation qui ralentit l'insertion d'oxygène et d'azote dans la matrice en titane. Bien que la quantité de matière insérée soit plus importante pour le traitement avec le plus grand nombre d'impacts, l'évolution de l'insertion d'azote et d'oxygène dans le substrat de titane présente un comportement similaire pour les deux traitements.

L'insertion d'azote dans une atmosphère constituée d'environ 10 % vol. est environ deux fois plus importante que dans une atmosphère dont la composition est proche de l'air. Il peut donc être intéressant de réaliser les traitements avec un apport d'azote supplémentaire, afin d'améliorer l'insertion d'azote. C'est possible par exemple avec l'utilisation d'une buse soufflant localement du diazote à l'endroit du traitement laser. Pour des applications industrielles, cette méthode serait plus simple à réaliser que l'utilisation d'une chambre.

L'évolution de la profondeur d'insertion d'oxygène et d'azote est également similaire pour les deux traitements. Elle est quasiment constante pour l'azote (environ 0,9 μm et 0,5 μm respectivement pour les traitements L et R) alors que dans le cas de l'oxygène, elle augmente avec l'augmentation du pourcentage de dioxygène dans la chambre (de 1 μm à 1,5 μm pour le traitement L et de 0,9 μm à 1,25 μm pour le traitement R).

Le tableau 3.7 récapitule les différents résultats présentés.

3.3. Étude de l'influence de la composition de l'atmosphère sur l'insertion d'azote

	Mélanges de gaz		Oxygène		Azote	
	O ₂ + N ₂ % vol.		composition (% at.)	profondeur (nm)	composition (% at.)	profondeur (nm)
L	0	100	11	1	25	0,9
	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	30	70	62	1,5	2	0,9
R	0	100	10	0,9	14	0,5
	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	30	70	47	1,25	3	0,5

TABLE 3.7: Tableau récapitulatif des quantités et profondeurs d'insertion d'oxygène et d'azote pour les traitements L et R, réalisés sous mélange O₂-N₂.

Analyse des phases présentes dans les couches formées

La figure 3.13 représente les spectres Raman des couches obtenues avec le traitement L (paragraphe 3.3.1), pour différents pourcentages volumiques de dioxygène dans le mélange O₂-N₂. Le spectre de l'échantillon réalisé dans une atmosphère uniquement constituée de diazote montre de larges bandes vers 250, 325 et 550 cm⁻¹, qui peuvent être associées à un oxynitride de titane contenant de faibles quantités d'oxygène [95].

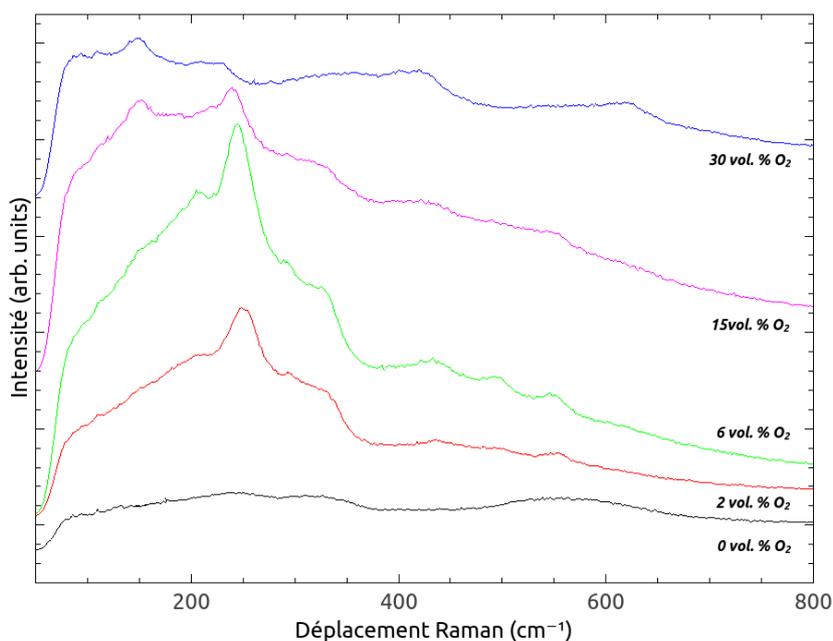


FIGURE 3.13 – Spectres Raman des couches obtenues pour le traitement L (tableau 3.6), pour différents pourcentages volumiques de dioxygène dans le mélange O₂-N₂. Les spectres ont été décalés verticalement pour plus de clarté.

3. Optimisation de l'insertion d'azote : influence de la longueur d'onde du laser et de la composition de l'atmosphère

Lorsque la quantité de dioxygène dans la chambre augmente, des pics situés à 200, 248, 320, 500 et 555 cm^{-1} et caractéristiques du Ti_2O_3 commencent à apparaître, superposés à des bandes larges que l'on pourrait attribuer à du TiO . Pour les échantillons réalisés dans l'atmosphère contenant le plus d'oxygène (15 et 30 % vol. de dioxygène), le signal de fond augmente et s'élargit d'avantage. De plus, un pic à 142 cm^{-1} associé au TiO_2 anatase [15] est visible, ce qui est en accord avec les résultats NRA qui donnent une couche composée de 36 % at. de titane, de 62 % at. d'oxygène et de 2 % at. d'azote. Cependant ce pic n'est pas très intense, ce qui peut être expliqué par la présence majoritaire de dioxyde de titane faiblement cristallisé.

La figure 3.14 représente les spectres Raman des couches obtenues avec le traitement L (paragraphe 3.3.1), pour différents pourcentages volumiques de dioxygène dans le mélange $\text{O}_2\text{-N}_2$.

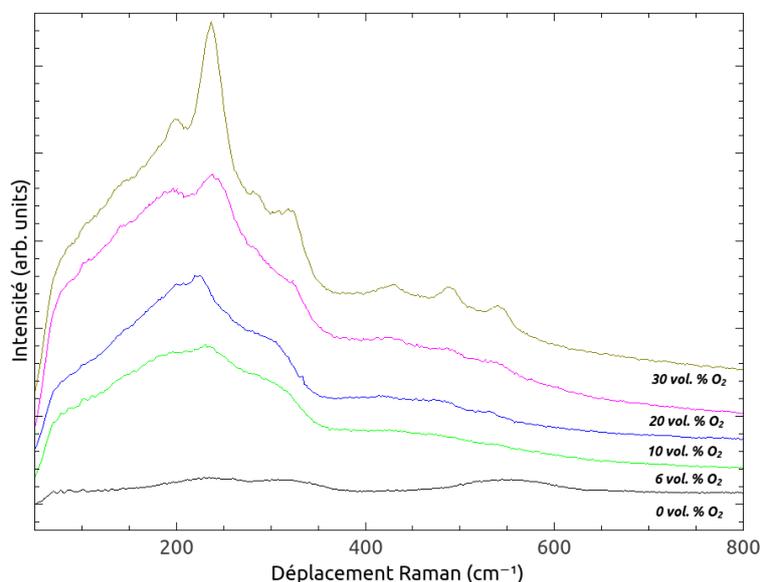


FIGURE 3.14 – Spectres Raman des couches obtenues pour le traitement R (tableau 3.6), pour différents pourcentages volumiques de dioxygène dans le mélange $\text{O}_2\text{-N}_2$. Les spectres ont été décalés verticalement pour plus de clarté.

Le spectre de l'échantillon réalisé dans une atmosphère uniquement constituée de diazote montre de larges bandes vers 250, 325 et 550 cm^{-1} , caractéristiques d'un oxynitride de titane contenant de faibles quantités d'oxygène [95].

Les spectres des couches obtenues dans une atmosphère contenant une faible quantité de dioxygène (6 % vol. et 10 % vol.) sont similaires à ceux obtenus pour les traitements L avec 2 - 6 % vol. de dioxygène. Une large bande vers 225 cm^{-1} ainsi qu'une plus petite vers 500 cm^{-1} sont présentes et peuvent être attribués à TiO . Lorsque la quantité de dioxygène dans la chambre augmente encore, des pics situés à 200, 248, 320, 500 et 555 cm^{-1} et correspondant à Ti_2O_3 [15, 56] commencent à apparaître, jusqu'à être nettement visibles pour la couche obtenue avec un pourcentage volumique de dioxygène de 30 % vol.. Contrairement au traitement L, le

3.3. Étude de l'influence de la composition de l'atmosphère sur l'insertion d'azote

signal de Ti_2O_3 gagne en intensité tandis que le signal de fond ne varie pas. De plus, le pic à 142 cm^{-1} correspondant au TiO_2 anatase n'a pas été observé pour cette série de traitement.

Les traitements L et R réalisés sous une atmosphère composée d'un mélange $\text{O}_2\text{-N}_2$ permettent tous les deux d'obtenir des oxynitrures de titane. Cependant le fait d'augmenter le nombre d'impacts (dans le cas du traitement L) modifie les phases présentes lorsque le pourcentage volumique de dioxygène dans la chambre est plus important. En effet, dans le cas du traitement R, la phase Ti_2O_3 est principalement observée alors que du dioxyde de titane faiblement cristallisé se forme dans le cas des traitements L.

3.3.2.2 Mélange $\text{N}_2\text{-Ar}$

Analyse de la composition des couches formées

La figure 3.15 donne l'évolution des différents éléments des couches en fonction du pourcentage volumique de diazote dans le mélange $\text{N}_2\text{-Ar}$ (de 0 % vol. à 100 % vol.), pour le traitement R.

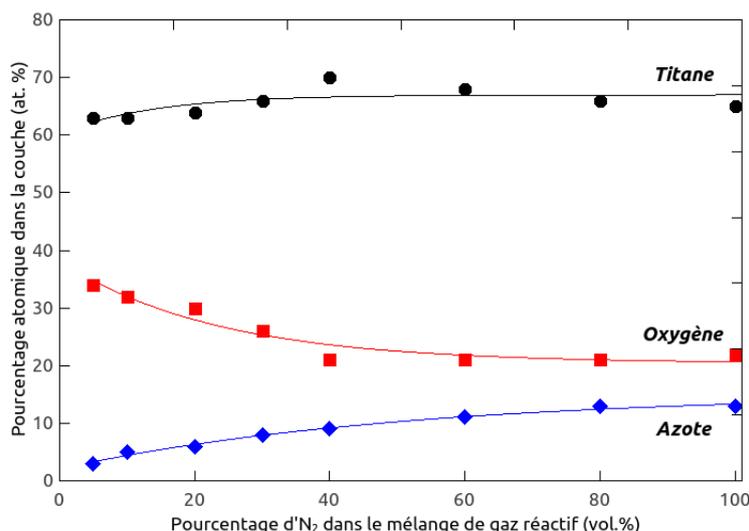


FIGURE 3.15 – Évolution du pourcentage atomique de titane, d'oxygène et d'azote en fonction du pourcentage volumique de diazote dans la chambre lors de la série de traitement R (Tableau 3.6), réalisée dans le mélange $\text{N}_2\text{-Ar}$.

Le pourcentage de titane dans la couche est du même ordre pour les différentes compositions du mélange $\text{N}_2\text{-Ar}$ (entre 60 % at. et 70 % at.). L'insertion d'oxygène diminue lorsque le pourcentage de diazote dans la chambre augmente, contrairement à l'insertion d'azote qui augmente. En effet, pour une atmosphère composée d'une faible quantité d'azote (5 % vol.), la couche est composée de 63 % at. de titane, de 34 % at. d'oxygène et de 3 % at. d'azote, alors qu'elle est composée de 65 % at. de titane, de 22 % at. d'oxygène et de 13 % at. d'azote lorsque l'atmosphère est composée principalement d'azote. Il est intéressant de noter que la contamination en oxygène

3. Optimisation de l'insertion d'azote : influence de la longueur d'onde du laser et de la composition de l'atmosphère

est la même pour toutes les couches (de l'ordre de 1 % vol.), cependant l'insertion d'oxygène est beaucoup plus importante lorsque l'atmosphère est constituée d'une faible quantité de diazote.

La profondeur d'insertion de l'azote est d'environ 0,5 μm . Elle ne dépend pas de la composition du gaz, contrairement à la profondeur d'insertion d'oxygène qui diminue de 0,9 μm à 0,5 μm avec l'augmentation du pourcentage de diazote (0 à 100 % vol.) dans l'atmosphère de traitement.

Le tableau 3.8 permet de comparer les résultats obtenus avec le traitement R pour les mélanges de gaz O₂-N₂ et N₂-Ar.

Mélange de gaz		Azote				Mélange de gaz	
O ₂ + N ₂		composition	profondeur	profondeur	composition	N ₂ + Ar	
% vol.		(% at.)	(nm)	(nm)	(% at.)	% vol.	
5	95	10	0,5	0,5	13	95	5
↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
30	70	3	0,5	0,5	11	70	30

TABLE 3.8: Tableau récapitulatif des quantités et profondeurs d'insertion d'azote pour le traitement R réalisé sous mélange O₂-N₂ et N₂-Ar.

Pour un même pourcentage volumique de diazote, la quantité d'azote insérée est plus importante dans le cas du mélange N₂-Ar que dans le cas du mélange O₂-N₂. L'oxygène limite donc l'insertion de l'azote dans le titane du fait de son affinité avec celui-ci. Ce phénomène est notamment visible lorsque la quantité de dioxygène dans la chambre est de 30 % vol., où l'insertion d'azote est de 3 et 11 % at. respectivement pour les mélanges O₂-N₂ et N₂-Ar. Sa profondeur d'insertion est cependant inchangée. Ceci peut être expliqué par le fait que l'azote est inséré du fait de l'effet de piston (paragraphe 1.3.1), qui est le même quelque soit la composition de l'atmosphère.

Analyse des phases présentes dans les couches formées

La figure 3.16 représente les spectres Raman des couches obtenues avec le traitement R (paragraphe 3.3.1), pour différents pourcentages volumiques de diazote dans le mélange N₂-Ar.

3.3. Étude de l'influence de la composition de l'atmosphère sur l'insertion d'azote

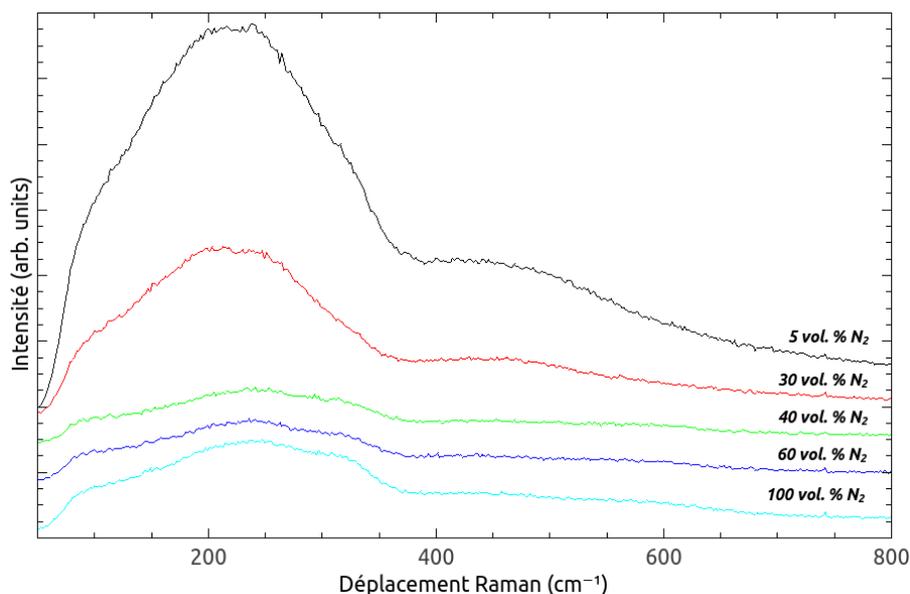


FIGURE 3.16 – Spectres Raman des couches obtenues pour le traitement R (tableau 3.6), pour différents pourcentages volumiques de diazote dans le mélange N_2 -Ar. Les spectres ont été décalés verticalement pour plus de clarté.

Les spectres des échantillons réalisés dans une atmosphère riche en N_2 ($>$ à 50 % vol.) sont constitués de larges bandes vers 200, 300 et 550 cm^{-1} , correspondant à des oxynitrides de titane [95]. De plus, le spectre de la couche réalisée sous atmosphère composée uniquement de diazote est similaire à ceux d'oxynitrides de titane présentés dans l'étude [95] et contenant de faibles quantités d'oxygène.

Lorsque la quantité de diazote lors du traitement diminue ($<$ 50 % at.), ces bandes laissent place à une large bande vers 225 cm^{-1} , ainsi qu'à une plus petite vers 500 cm^{-1} , ce qui correspond au TiO . La contamination en oxygène dans la chambre lors du traitement est donc suffisante pour l'insertion d'oxygène dans la couche, du fait de son affinité avec le titane. Les spectres sont en accord avec l'évolution de la quantité d'oxygène et d'azote obtenue par NRA.

3.3.2.3 Mélange O_2 -Ar

Analyse de la composition des couches formées

La figure 3.17 montre l'évolution des différents éléments de la couche en fonction du pourcentage volumique de dioxygène dans le mélange O_2 -Ar (de 0 % vol. à 30 % vol.), pour le traitement R.

3. Optimisation de l'insertion d'azote : influence de la longueur d'onde du laser et de la composition de l'atmosphère

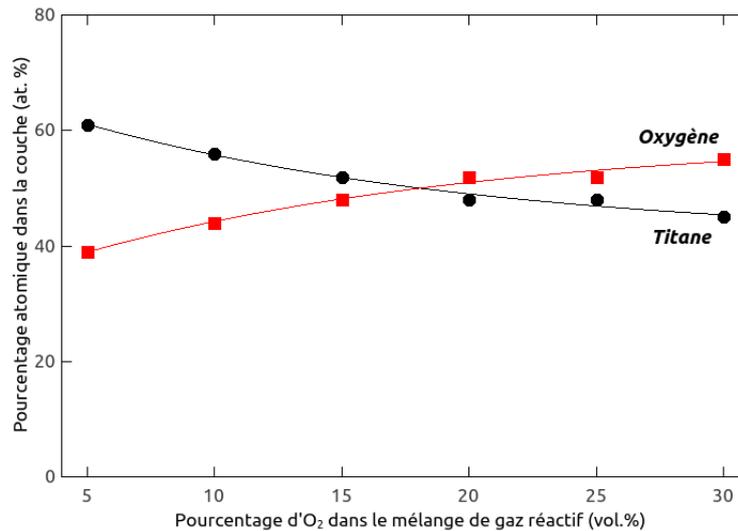


FIGURE 3.17 – Évolution du pourcentage atomique de titane, d'oxygène et d'azote en fonction du pourcentage volumique de dioxygène dans la chambre lors de la série de traitement R (Tableau 3.6), réalisée dans le mélange O₂-Ar.

Aucune insertion d'azote n'est observée dans ces conditions de traitement, malgré la présence du diazote présent dans l'air de contamination (1 % vol.). L'insertion d'oxygène dans la couche augmente avec le pourcentage de dioxygène dans le mélange de gaz. Ainsi, pour 5 % vol. de dioxygène dans le mélange de gaz, la couche est composée de 61 % at. de titane et de 39 % at. d'oxygène alors que pour 30 % vol. de dioxygène, la couche est composée de 45 % at. de titane et de 55 % at. d'oxygène.

La profondeur d'insertion de l'oxygène augmente de 0,9 μm à 1,4 μm avec l'augmentation du pourcentage de dioxygène (0 à 30 % vol.) dans l'atmosphère de traitement.

Le tableau 3.9 permet de comparer les résultats obtenus avec le traitement R pour les mélanges de gaz O₂-N₂ et O₂-Ar.

Mélange de gaz		Oxygène				Mélange de gaz	
O ₂ + N ₂ % vol.		composition (% at.)	profondeur (nm)	profondeur (nm)	composition (% at.)	O ₂ + Ar % vol.	
5	95	30	0,9	0,9	39	5	95
↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
30	70	47	1,25	1,4	54	30	70

TABLE 3.9: Tableau récapitulatif des quantités et profondeurs d'insertion d'oxygène pour le traitement R réalisé sous mélange O₂-N₂ et O₂-Ar.

3.3. Étude de l'influence de la composition de l'atmosphère sur l'insertion d'azote

L'insertion d'oxygène est plus importante dans le cas du mélange O₂-Ar que dans le cas du mélange O₂-N₂. L'azote limite donc également l'insertion d'oxygène dans le titane lors du traitement laser. Cependant ce phénomène est beaucoup moins important que dans le cas précédent (insertion d'azote limitée par la présence d'oxygène). En effet, même pour une grande quantité de diazote dans la chambre, l'insertion d'oxygène dans le substrat est importante. La profondeur d'insertion de l'oxygène est également plus élevée en présence d'argon. L'azote peut donc limiter l'insertion d'oxygène en profondeur, en gênant sa diffusion dans le substrat.

Analyse des phases présentes dans les couches formées

La figure 3.18 représente les spectres Raman des couches obtenues avec le traitement R (paragraphe 3.3.1), pour différents pourcentages volumiques de diazote dans le mélange O₂-Ar.

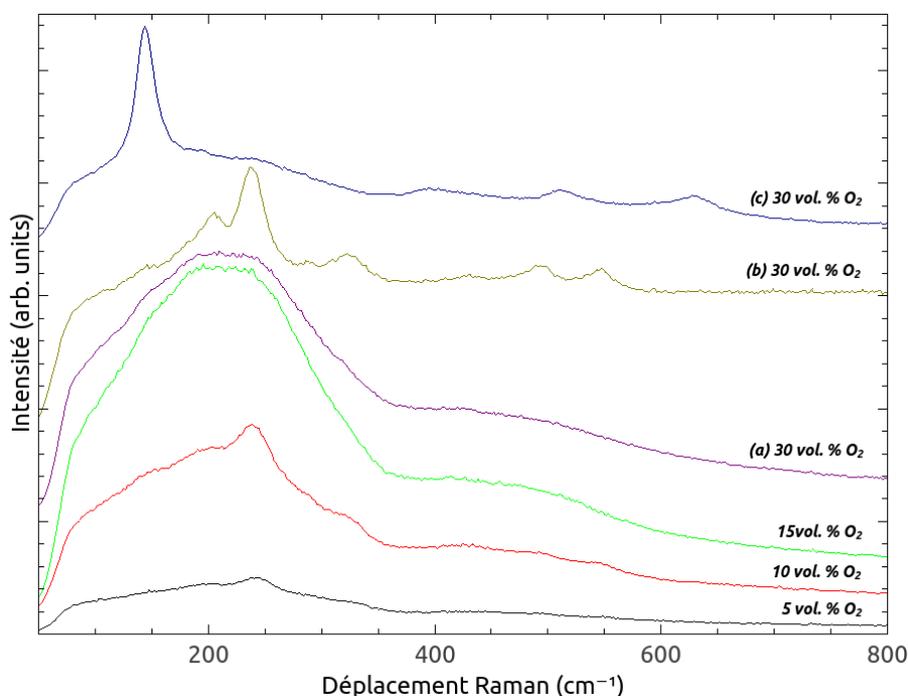


FIGURE 3.18 – Spectres Raman des couches obtenues pour le traitement R (tableau 3.6), pour différents pourcentages volumiques de dioxygène dans le mélange O₂-Ar. Les spectres ont été décalés verticalement pour plus de clarté.

Les spectres des couches obtenues avec une quantité de dioxygène inférieure à 20 % at. dans le mélange O₂-Ar montrent la formation de TiO accompagné de Ti₂O₃.

Lorsque la quantité de dioxygène dans la chambre est plus importante (30 % vol.), la couche devient hétérogène et plusieurs phases sont observables. Le spectre (a) correspond encore à TiO alors que le spectre (b) correspond à la phase Ti₂O₃, avec des pics situés à 200, 248, 320, 500 et 555 cm⁻¹ [15, 56]. Enfin le pic à 142 cm⁻¹ du spectre (c) montre la présence de TiO₂ anatase cristallisé.

3.3.3 Discussion des résultats

Les traitements réalisés lors de cette étude ont permis d'obtenir une insertion significative d'azote dans les substrats de titane. En effet, le traitement L réalisé dans une atmosphère essentiellement constituée de diazote a permis une insertion d'environ 25 at % d'azote, du même ordre que l'insertion obtenue par Schaaf et al [47] dans des substrats de fer avec un laser excimère. Cette insertion est largement supérieure à celle obtenue dans une atmosphère dont la composition est proche de celle de l'air (20 % vol. de dioxygène et 80 % vol. de diazote). De plus, en diminuant la quantité de dioxygène dans la chambre de moitié par rapport à celle contenue dans l'air, l'insertion d'azote dans le titane est à presque doublée. Une augmentation de la pression partielle de diazote peut donc être suffisante pour insérer une quantité plus importante d'azote, comme par exemple à l'aide une buse soufflant localement du diazote lors du traitement. Cependant ce type de protection n'empêche pas une insertion importante d'oxygène dans le titane. En effet, même pour les traitements réalisés dans une atmosphère constituée uniquement de diazote, une insertion minimum d'oxygène de 10 % at. a été observée, provenant d'une contamination à l'air d'environ 1 % vol. Du fait de l'affinité de l'oxygène avec le titane, il n'est alors pas possible d'éviter l'insertion d'oxygène avec le type de chambre utilisé dans cette étude.

L'évolution de l'insertion d'oxygène et d'azote suit les mêmes tendances pour les deux traitements L et R réalisés dans le mélange O_2-N_2 . Lorsque la quantité en diazote dans l'atmosphère réactive augmente, la concentration en azote dans la couche augmente significativement, alors que celle en oxygène diminue. Ces variations sont d'autant plus importantes lorsque la quantité de diazote du mélange O_2-N_2 approche les 100 % vol. Ainsi pour un nombre d'impacts plus élevés, l'insertion d'oxygène est plus importante lorsque la quantité de dioxygène est de 30 % vol., alors que celle d'azote est plus importante lorsque la quantité de diazote est de 100 % vol. En effet, il permet l'accumulation des éléments présents dans l'atmosphère réactive, et notamment de l'azote dans le substrat de titane. Mais dans le cas d'une faible concentration en diazote, ce phénomène est moins important et est remplacé par l'oxydation qui peut facilement éliminer l'azote déjà insérée précédemment.

Les mélanges réalisés en présence d'argon permettent de mettre en évidence la compétition entre l'oxygène et l'azote, et donc de mieux comprendre leurs mécanismes d'insertion. Dans le cas de l'azote, son insertion diminue fortement lorsque la concentration en dioxygène dans l'atmosphère augmente. En comparant les mélanges O_2-N_2 et N_2-Ar , la quantité d'azote insérée dans le titane est plus importante en présence d'argon qu'en présence dioxygène. La différence d'insertion est faible pour une concentration de diazote de 95 vol.%, alors qu'elle est très importante pour une concentration de diazote de 80 vol.%, avec 5 % at. d'azote dans le cas du mélange O_2-N_2 et 13 % at. d'azote dans le cas du mélange N_2-Ar . Ces résultats mettent en évidence le fait que l'insertion d'azote est limitée par la présence d'oxygène, ce qui est cohérent

3.4. Conclusion

avec l'étude de Nwobu et al [46]. Ceci peut être expliqué par la forte affinité de l'oxygène avec le titane [35], ainsi que par la présence d'argon, qui a un rôle plasmogène. Ainsi le plasma est plus important, ce qui permet une activation plus importante de l'azote. Cependant cette contribution est beaucoup moins importante que celle de la limitation par l'oxygène.

L'insertion de l'oxygène dans le substrat de titane lors du traitement laser est beaucoup plus importante que celle de l'azote. En effet, lors des traitements réalisés sous un mélange N₂-Ar avec une contamination en oxygène de l'ordre de 1 % vol., l'insertion d'oxygène dans le substrat est comprise entre 20 % at. et 35 % at.. Cependant cette insertion est également limitée par la présence d'azote dans l'atmosphère. En effet pour une concentration de dioxygène de 20 % vol., l'insertion d'oxygène est de 50 % at. dans le cas du mélange O₂-Ar, alors qu'elle est de 40 % at. dans le cas du mélange O₂-N₂. Dans le premier cas, la phase Ti₂O₃ a été observée avec la présence de TiO₂ anatase, alors que dans le deuxième cas, seul Ti₂O₃ est présent. Cette limitation de l'insertion de l'oxygène et de l'azote peut s'expliquer par le fait qu'ils occupent les mêmes sites d'insertion dans le titane. Ainsi la présence de l'un empêche la présence de l'autre. Cependant l'oxygène conduit, par combinaison avec le métal, aux oxydes thermodynamiquement beaucoup plus stables que les nitrures engendrés par l'insertion d'azote. Il est alors favorisé et peut de substituer à l'azote dans le substrat, qui est alors éliminé.

La profondeur d'insertion de l'oxygène et de l'azote est également différente. Dans le cas de l'oxygène, elle dépend à la fois du nombre d'impacts et de la composition de l'atmosphère, alors que dans le cas de l'azote, elle ne dépend que de la composition de l'atmosphère. Ceci peut s'expliquer du fait que les mécanismes d'insertion sont différents pour les deux éléments. En effet, l'azote présent dans l'atmosphère réactive est activée dans le plasma, puis est inséré dans la couche par convection forcé (effet de piston). Ce mécanisme d'insertion ne dépend donc pas de la composition de l'atmosphère, mais davantage de la différence de pression à l'origine de cet effet de piston (paragraphe 1.3.1.3). L'oxygène quant à lui est également inséré par effet de piston, mais il peut également spontanément s'insérer par diffusion au cours du refroidissement, par l'intermédiaire du bain liquide. Ainsi, plus la concentration en dioxygène dans la chambre est importante, plus sa diffusion se fait en profondeur.

3.4 Conclusion

La première partie de cette étude a permis de valider le choix de la longueur d'onde de 1064 nm pour l'optimisation de l'insertion d'azote dans des substrats de titane par irradiation laser sous air. Pour cela, deux sources laser de longueurs d'onde différentes, 532 nm et 1064 nm, et de même durée d'impulsion ($\tau = 5$ ns) ont été utilisées. Les valeurs d'irradiance et de nombre d'impacts utilisées sont comprises, respectivement, entre 5 et $25 \cdot 10^{12}$ W.m⁻², et entre 30 et 100 impacts.

3. Optimisation de l'insertion d'azote : influence de la longueur d'onde du laser et de la composition de l'atmosphère

Pour les traitements laser à 532 nm, des analyses NRA ont montré que l'insertion d'azote dans les couches nécessite de dépasser une valeur seuil, à la fois pour l'irradiance et pour le nombre d'impacts. Dans ces conditions, la plus grande quantité d'azote insérée est d'environ 4 % at. et la profondeur d'insertion est d'environ 1,5 μm . En revanche, les traitements laser à 1064 nm permettent une insertion d'azote avec des valeurs d'irradiance et de nombre d'impacts plus faibles, pour une quantité d'azote insérée atteignant alors 40 % at. Une insertion d'oxygène dans les substrats de titane est également observée par NRA. A 1064 nm, l'efficacité accrue du traitement laser pour insérer l'azote dans les couches réduit la quantité d'oxygène à 6 % at.. En comparaison, avec le laser 532 nm, la quantité d'oxygène insérée augmente jusqu'à 43 % at. pour des valeurs d'irradiance et du nombre d'impacts plus importantes. La profondeur d'insertion est alors d'environ 0,5 μm . Les analyses par spectroscopie Raman montrent dans ce cas la présence d'oxynitrides de titane. De plus, la phase anatase de TiO_2 a également été observée pour les valeurs d'irradiance et de nombre d'impacts les plus élevés.

La longueur d'onde modifie donc les mécanismes d'insertion des éléments légers dans le titane par irradiation laser. L'absorption du faisceau par le plasma est plus importante dans le cas de la longueur d'onde 1064 nm (car elle dépend de λ^2), ce qui permet une activation de l'azote présent dans l'atmosphère environnante, qui est alors inséré dans le bain liquide par effet de piston, puis par accumulation. Dans le cas de la longueur d'onde de 532 nm, l'activation de l'azote est moins importante. De plus, l'effet de vaporisation augmente (car inversement proportionnel à la longueur d'onde), ce qui a tendance à retirer l'azote précédemment inséré à chaque impact, limitant ainsi son insertion.

La deuxième partie de l'étude a permis d'étudier l'influence de la composition de l'atmosphère sur l'insertion d'azote avec une source laser de durée d'impulsion 1064 nm. Pour cela, trois compositions de gaz ont été utilisées. Le premier mélange $\text{O}_2\text{-N}_2$ a permis d'observer la compétition entre les mécanismes d'insertion de l'oxygène et de l'azote, selon la proportion de chaque élément dans le mélange gazeux. Les deux autres mélanges, $\text{N}_2\text{-Ar}$ et $\text{O}_2\text{-Ar}$, ont été utilisés afin d'étudier la réactivité du dioxygène et du diazote en présence d'un gaz noble, l'argon, dont le rôle est plasmogène.

Ces essais ont permis une insertion d'azote allant jusqu'à 25 % at. pour les traitements réalisés avec une irradiance de $35 \cdot 10^{12} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ et un nombre d'impacts de 80 dans une atmosphère composée essentiellement de diazote. Pour une quantité de diazote de 10 % vol. dans le mélange $\text{O}_2\text{-N}_2$, l'insertion d'azote est doublée par rapport à un mélange $\text{O}_2\text{-N}_2$ dont la composition est proche de celle de l'air. Une augmentation locale de la quantité d'azote peut donc être suffisante pour insérer une quantité plus importante d'azote, ce qui est par exemple possible à l'aide d'une buse soufflant localement du diazote lors du traitement. Cependant ce type de protection n'em-

3.4. Conclusion

pêche pas une insertion importante d'oxygène dans le titane du fait de son affinité avec celui-ci. En effet, même pour les traitements réalisés dans une atmosphère constituée de diazote, une insertion minimum de 10 % at. a été observée du fait d'une contamination à l'air d'environ 1 % vol..

Cette étude a également permis de mettre en évidence la compétition entre l'oxygène et l'azote lors de leur insertion dans le titane par irradiation laser. En effet, l'insertion de l'oxygène et de l'azote est plus importante lorsque le diazote et le dioxygène sont remplacés respectivement par de l'argon dans la chambre de mélange de gaz. Pour une concentration de dioxygène de 30 % vol., les analyses Raman indiquent la présence de Ti_2O_3 et de la phase anatase de TiO_2 pour le mélange O_2 -Ar, alors que TiO et Ti_2O_3 sont observées pour le mélange O_2 - N_2 . L'insertion d'un élément est donc limité par la présence de l'autre. Ceci vient du fait qu'ils occupent les mêmes sites d'insertion dans le titane. Cependant cette limitation est beaucoup plus importante dans le cas de l'azote, du fait que les oxydes de titane sont thermodynamiquement beaucoup plus stables que les nitrures, ce qui favorise l'insertion d'oxygène dans le substrat.

Enfin la profondeur d'insertion de l'azote et de l'oxygène ne suit pas le même comportement. Dans le cas de l'azote, elle ne dépend que du nombre d'impacts alors que dans le cas de l'oxygène, elle dépend en plus de la composition de l'atmosphère. Ceci montre que leur insertion s'effectue avec des mécanismes d'insertion différents pour les deux éléments. En effet, l'azote est inséré exclusivement par effet de piston lors de l'extinction du plasma, alors que l'oxygène est inséré par effet de piston et par diffusion dans le bain liquide au refroidissement.

Chapitre 4

Étude de la tenue en fretting de couches laser et PVD

4.1 Introduction

Les propriétés mécaniques, la résistance à la corrosion, la faible densité et la bio-compatibilité du titane et de ses alliages en font un matériau de choix pour de nombreuses applications comme l'aéronautique, l'industrie chimique ou le médical. Cependant le titane possède de faibles propriétés en frottement, notamment un coefficient de frottement instable [110, 111] qu'il est nécessaire d'améliorer pour certaines applications technologiques. Les traitements par irradiation laser permettent d'améliorer ces propriétés en insérant à la fois de l'oxygène et de l'azote dans le titane [20–22]. Ce chapitre a pour but d'étudier la tenue en frottement de couches obtenues par irradiation laser. L'étude précédente a permis d'optimiser l'insertion d'oxygène et d'azote afin de maîtriser la réalisation de couches d'oxynitrures de titane de compositions diverses qui vont être testées plus particulièrement en fretting. Des couches d'oxynitrures de titane réalisées par PVD sur des substrats de titane identiques à ceux utilisés pour les traitements laser servent de système modèle, du fait de leur composition homogène latéralement et en profondeur.

Tout d'abord, des couches ont été réalisées avec la source laser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$, $\tau = 40 \text{ ns}$) précédemment utilisée pour l'étude en atmosphère contrôlée. Afin d'obtenir des compositions précises d'oxynitrures, les essais ont été effectués dans la chambre de traitement avec un mélange $\text{O}_2\text{-N}_2$. Trois compositions de couche ont été recherchées, un oxyde de titane sans insertion d'azote, un oxynitride de titane riche en azote ainsi qu'une couche dont la composition est intermédiaire. Des dépôts ont été réalisés en PVD à notre demande par l'équipe de Filipe Vaz à l'université de Minho (Portugal), afin d'être proches en composition des couches obtenues par les traitements laser.

Ensuite, nous avons réalisé des essais de fretting sur les couches obtenues par irradiation

4.2. Conditions des traitements de surface

laser et par PVD. De petits débattements de 100 μm ont été réalisés avec une bille en acier 100Cr6. Le nombre de cycles pour ces tests est égale à 20 000. L'évolution du coefficient de frottement ainsi que la morphologie des traces de frottement ont été observées afin d'étudier le comportement tribologique des couches. Les transferts de matière entre la bille et ces couches ont été mis en évidence par analyse nucléaire, notamment à l'aide de cartographies PIXE et NRA, et par microscopie Raman, afin de connaître la distribution en surface de l'hématite formée au cours d'un essai de fretting.

4.2 Conditions des traitements de surface

4.2.1 Traitements par irradiation laser

4.2.1.1 Traitements sous oxygène 16

Les traitements par irradiation laser ont été réalisés avec la source laser K-IR ($\lambda = 1064 \text{ nm}$, $\tau = 40 \text{ ns}$, paragraphe 2.3.2) sur des substrats de titane en traitant une surface de $10 \times 10 \text{ mm}^2$. L'atmosphère lors du traitement a été contrôlée grâce à la chambre de traitement décrite dans le paragraphe 2.3.2.2, où un mélange $\text{O}_2\text{-N}_2$ a été utilisé. La composition d'atmosphère ainsi que les paramètres de traitement ont été modifiés de manière à obtenir différentes compositions d'oxynitrides de titane. Le tableau 4.1 récapitule les paramètres de traitement ainsi que l'irradiance et le nombre d'impacts utilisés pour les trois couches utilisées dans cette étude.

Nom échantillon	F kHz	P W	V mm.s^{-1}	p μm	Nombre d'impacts	Irradiance 10^{12} W.m^{-2}	O_2 % vol.	N_2 % vol.
C1	10	10	40	10	49	25	20	80
C2	10	10	40	10	49	25	5	95
C3	10	14	10	50	39	35	2	98

TABLE 4.1: Conditions des traitements laser réalisés avec la source laser K-IR (paragraphe 2.3.2) amenant à trois compositions d'oxynitrides de titane.

4.2.1.2 Traitement sous oxygène 18

Un traitement sous oxygène 18 a également été effectué afin de différencier l'oxydation liée au traitement laser et celle due aux essais de fretting. En effet, la réalisation du traitement dans une chambre contenant de l'isotope 18 de l'oxygène permet un marquage isotopique, les essais de fretting étant conduit dans l'air (riche en isotope 16 de l'oxygène). Les cartographies obtenues par analyse NRA permettent alors d'observer la différence entre les deux oxydations.

Une couche de 10 x 10 mm² a donc été réalisée avec la source laser K-IR ($\lambda = 1064$ nm, $\tau = 40$ ns, paragraphe 2.3.2) dans la chambre P décrite dans le paragraphe 2.3.2.2, pour un mélange de gaz composé d'à peu près 20 % vol. de dioxygène (isotope 18) et de 80 % vol. de diazote. Les paramètres de traitement laser choisis sont identiques à ceux utilisés pour la couche C1, soit une fréquence de 10 kHz, une puissance de 10 W, une vitesse d'avance de 40 mm.s⁻¹ et un interligne de 10 μ m. Pour ces paramètres, une irradiance de 25.10¹² W.m⁻² est obtenue et un nombre d'impacts de 49 (tableau 4.1).

4.2.2 Traitement par PVD

Des films d'oxynitrides de titane ont été réalisés par pulvérisation magnétron DC suivant la méthode décrite dans le paragraphe 4.2.2. Le but a été d'obtenir différentes compositions d'oxynitrides de titane similaires à celles réalisées par irradiation laser. Pour cela, le flux de mélange réactif composé de gaz (N₂+O₂) a varié lors du traitement de 6 à 20 sccm (correspondant à une variation des pressions partielles entre 8.10⁻² et 2.10⁻¹ Pa), entraînant une concentration de moins en moins importante d'azote dans le dépôt. Trois couches ont ainsi été réalisées, P1 et P3, dont la concentration respective en oxygène et en azote est la plus importante, et enfin P2, dont la composition est située entre P1 et P3. Les dépôts ont été réalisés sur des substrats de titane, d'acier de de silicium.

4.3 Caractérisation des couches

4.3.1 Morphologie des couches

La morphologie des couches obtenues par irradiation laser et par PVD a été observée par MEB et par rugosimétrie. Les mesures de rugosité R_a obtenues par profilométrie sont présentées dans le tableau 4.2. La figure 4.1 représente les images MEB obtenues pour les différentes couches de cette étude.

Échantillons	P1	P2	P3	C1	C2	C3
R_a (μ m)	0,1	0,4	0,1	0,8	0,8	0,7

TABLE 4.2: Rugosité R_a des couches obtenues par PVD et par irradiation laser.

4.3. Caractérisation des couches

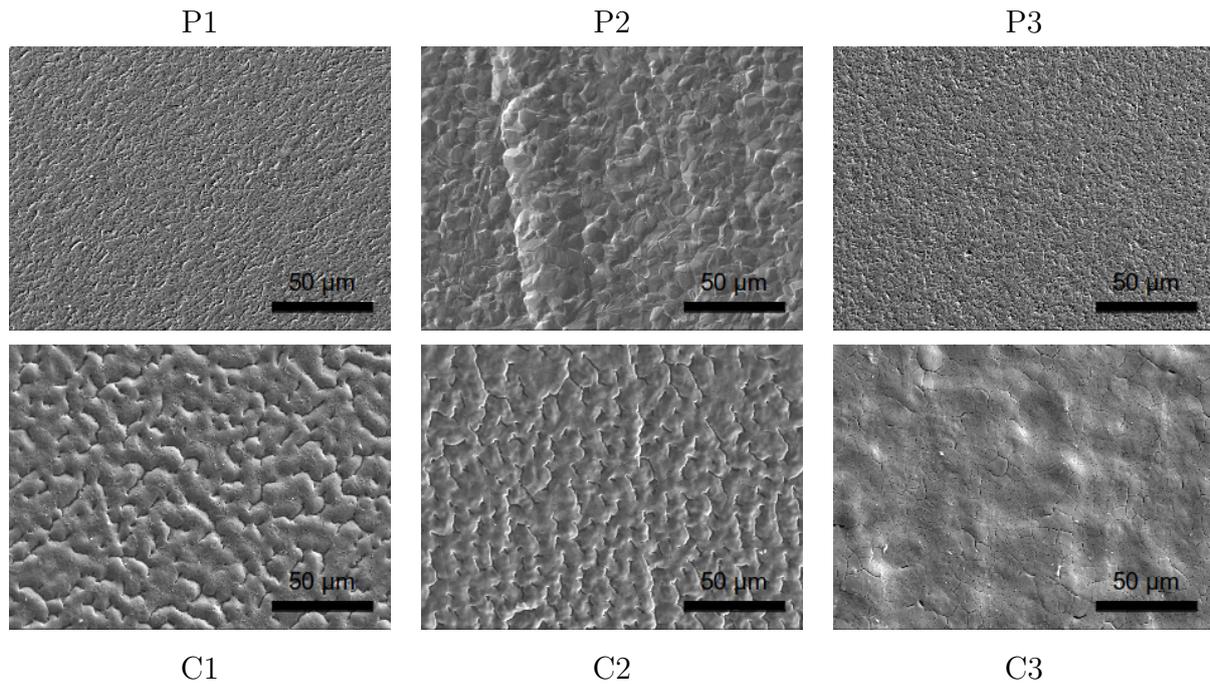


FIGURE 4.1 – Images MEB de la surface des couches obtenues par PVD (en haut) et par irradiation laser (en bas).

La rugosité des couches obtenues par PVD est moins importante que pour les couches obtenues par irradiation laser. La couche P2 présente cependant plus d'aspérités que les couches P1 et P3, avec respectivement une rugosité de $0,4 \mu\text{m}$ et $0,1 \mu\text{m}$. Les couches C1 et C2, obtenues pour les mêmes conditions d'irradiation, mais réalisées pour deux compositions d'atmosphère différentes, possèdent deux surfaces similaires, avec une rugosité de $0,8 \mu\text{m}$. Enfin, C3 possède la rugosité la plus faible parmi les couches obtenues par laser, soit $0,7 \mu\text{m}$. Aucune trace de nanopoudres ni de gouttelettes éjectées par effet de piston n'est observée à la surface des échantillons obtenus par irradiation laser.

4.3.2 Analyse de la composition

La figure 4.2 représente les spectres obtenus dans les conditions optimales de détection d'azote. Ces spectres présentent quatre pics correspondant aux différentes réactions nucléaires liées à l'azote, le pic le plus intense correspondant à la réaction nucléaire $^{14}\text{N}(d,p_0)^{15}\text{N}$. Ce pic est clairement visible pour tous les échantillons à l'exception de la couche C1. La quantité d'azote dans cette couche est donc négligeable. Le pic le plus intense lié à cette réaction nucléaire correspond à la couche P3 alors que la plus faible intensité est obtenue pour la couche C2.

La largeur de ce pic est liée à la profondeur d'insertion de l'azote (tableau 4.3). Pour les couches PVD, ce pic est plus large, ce qui indique que la présence d'azote est plus homogène

en profondeur. Cette homogénéité est une des caractéristiques de ces traitements. Pour la couche C2 obtenue par irradiation laser, la forme des pics NRA est légèrement différente. La distribution d'azote en profondeur est donc moins homogène avec une concentration plus importante en surface.

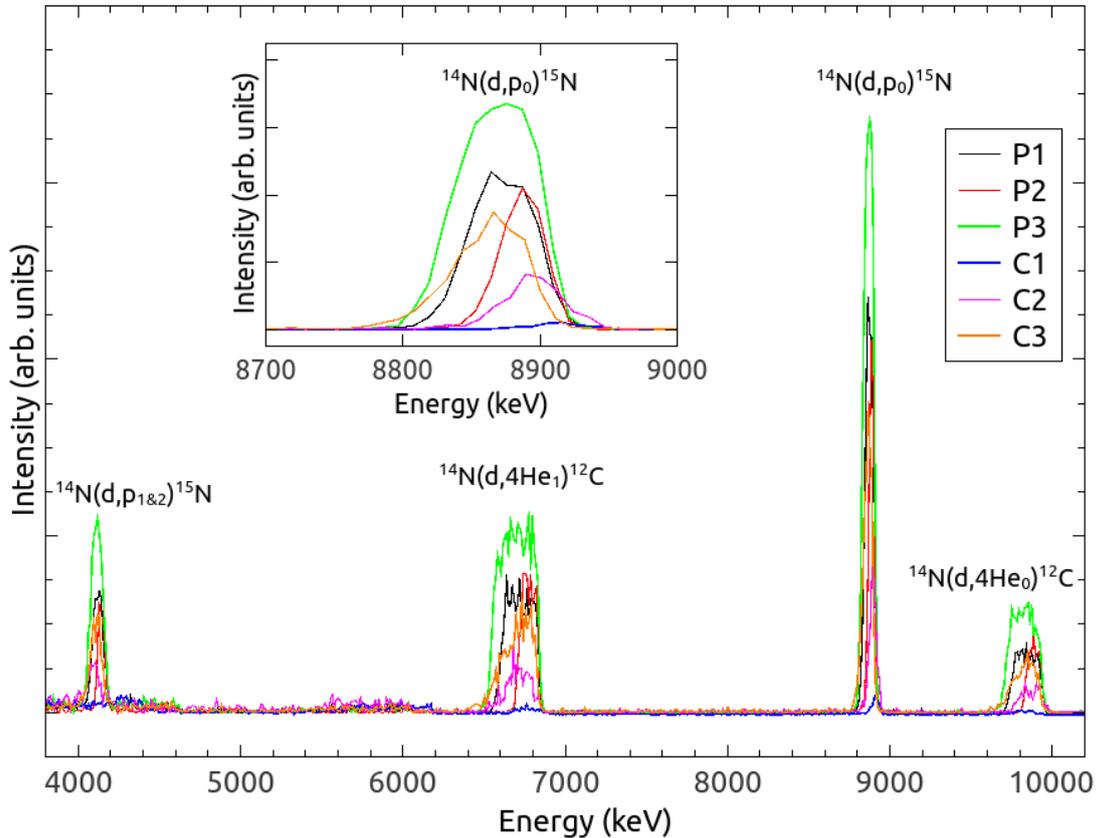


FIGURE 4.2 – Spectres NRA dans la gamme d'énergie des réactions nucléaires de l'azote pour les couches obtenues par PVD (P1 à P3) et par irradiation laser (C1 à C3). Ces spectres ont été obtenus dans les conditions optimales de détection d'azote. Les pics correspondant aux différentes réactions nucléaires de l'azote sont indiqués.

Des spectres NRA ont également été obtenus dans les conditions optimales de détection de l'oxygène. Le logiciel Pyrole (paragraphe 2.4.2.2.3) a été utilisé afin de déterminer à la fois le rapport entre l'azote et le titane et celui entre l'oxygène et le titane sur une profondeur d'analyse d'environ 500 nm. Les résultats obtenus par analyse NRA de la composition et de l'épaisseur des couches sont données dans le tableau 4.3.

4.3. Caractérisation des couches

Sample	Ti at. %	O at. %	N at. %	d_O (μm)	d_N (μm)
P1	36	50	14	0.9	0.9
P2	40	44	16	0.6	0.6
P3	40	36	24	1.0	1.0
C1	34	66	-	0.6	-
C2	40	55	5	0.6	0.7
C3	55	28	17	1.0	1.0

TABLE 4.3: Résultats des analyses NRA effectuées sur les couches obtenues par PVD (P1 à P3) et par irradiation laser (C1 à C3). La composition atomique et l'épaisseur des couches déduites des pics NRA de l'oxygène (d_O) et de l'azote (d_N) sont données.

Des images MEB de la tranche des échantillons PVD sur substrat en silicium ont été réalisées (Fig. 4.3), afin de mesurer l'épaisseur des dépôts. Les valeurs obtenues, $1,1 \mu\text{m}$ pour P1, $0,6 \mu\text{m}$ pour P2 et $1,2 \mu\text{m}$ pour P3, sont en très bon accord avec les profondeurs d'insertion d'oxygène et d'azote obtenues par NRA et permettent donc de valider les calculs. De plus, ces images montrent clairement l'interface nette entre la couche et le substrat.

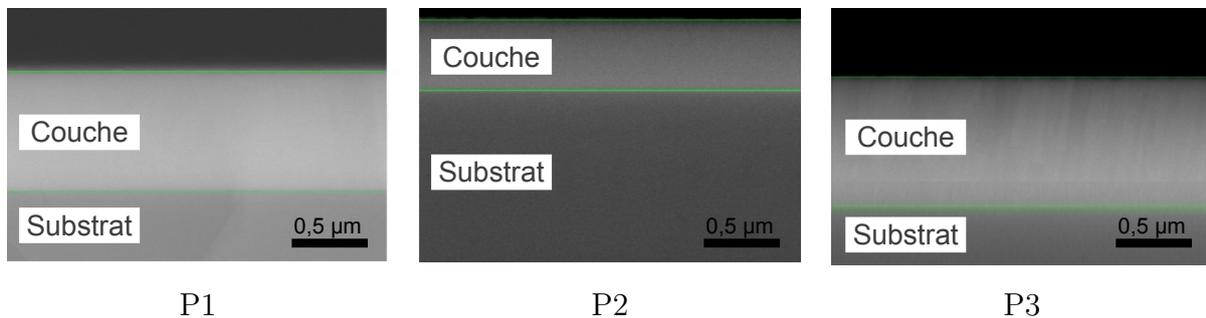


FIGURE 4.3 – Images MEB de la tranche des dépôts PVD sur des substrats de silicium.

4.3.3 Structure des couches

Étude par spectroscopie Raman

La figure 4.4 représente les spectres Raman obtenus pour les différentes couches de cette étude (tableau 4.2). Les spectres Raman des couches obtenues par PVD présentent de larges bandes vers 200 , 300 et 550 cm^{-1} (Fig. 4.4(a)), qui peuvent être associées à un oxynitride de titane [95], ce qui est en accord avec les résultats NRA indiquant la présence à la fois d'oxygène et d'azote. En particulier, le spectre de la couche P3 est similaire à celui donné dans la littérature pour un oxynitride de titane contenant une faible quantité d'oxygène inférieure à 40% at. [95]. De P3 à P1, l'élargissement des bandes situées à environ 300 et 500 cm^{-1} et leur déplacement vers les hautes fréquences peuvent être expliqués par l'augmentation de la quantité

d'oxygène dans les couches [95]. Des travaux précédents [11, 95] ont mis en évidence la perte de la cristallinité de couches d'oxynitrures de titane obtenues par PVD avec l'augmentation du pourcentage d'oxygène. Ils indiquent la formation d'une phase Ti-O-N où les atomes d'oxygène sont susceptibles d'occuper les positions de l'azote dans un réseau TiN cubique faces centrées [11].

Les spectres Raman des couches C1 à C3 obtenues par irradiation laser (Fig. 4.4(a)) indiquent la présence de différentes phases. Le spectre de la couche C1 montre clairement le spectre Raman caractéristique de la phase rutile de TiO_2 avec des bandes à 235 , 440 et 603 cm^{-1} [88]. Les petites bandes à 202 et 325 cm^{-1} pourraient être attribuées à une faible proportion de Ti_2O_3 [15, 56]. Toutes ces bandes sont placées sur un large fond, ce qui suggère la présence d'une phase amorphe.

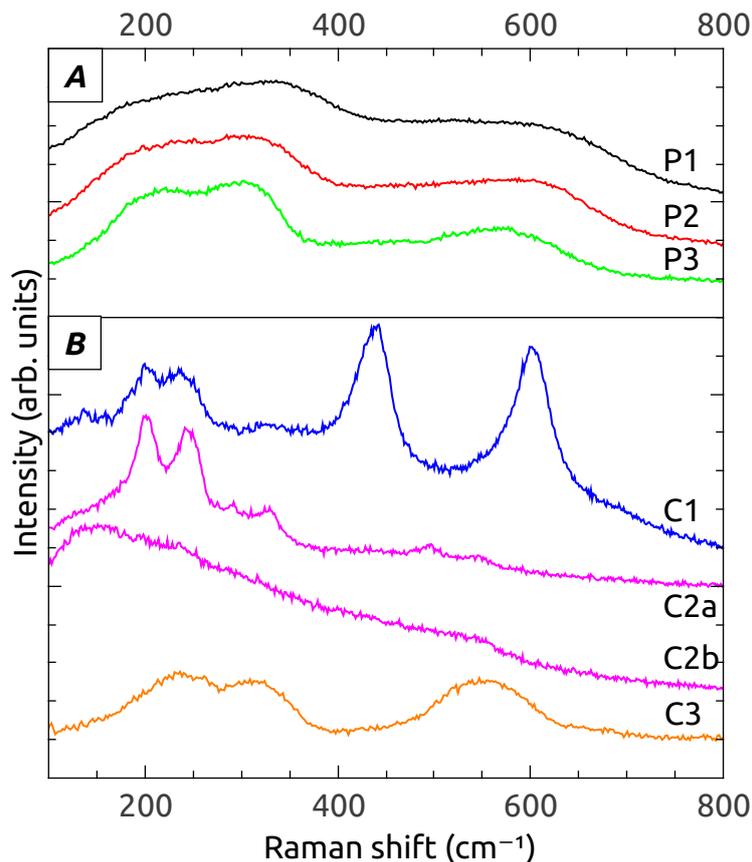


FIGURE 4.4 – Spectres Raman des couches obtenues par PVD (A) et par irradiation laser (B) (paragraphe 4.2). Deux spectres obtenus à différents points de la couche hétérogène C2 sont donnés (a et b). Les spectres ont été déplacés verticalement pour plus de clarté.

Contrairement aux couches précédentes, C2 n'est pas homogène et les deux spectres Raman obtenus 4.4(b) dépendent de la zone analysée. Le premier spectre C2a de la figure 4.4(b) montre

4.3. Caractérisation des couches

des pics à 202, 245, 326, 495 et 547 cm^{-1} qui peuvent être attribués à Ti_2O_3 [15, 56]. Les bandes apparaissent sur un fond qui pourrait être interprété comme une bande très large centrée à environ 210 cm^{-1} et qui serait due à une phase proche de TiO avec une faible quantité d'azote. Le second spectre C2b de la figure 4.4(b) montre une très large bande avec un maximum à 148 cm^{-1} et qui peut être attribuée à un mélange de phases incluant probablement une phase amorphe d'oxyde de titane [88]. Les résultats NRA indiquent pour la couche C2 la formation d'oxynitride de titane riche en oxygène, ce qui est en accord avec les observations Raman. Tous ces résultats tendent à montrer que les couches C1 et C2 obtenues par irradiation laser sont composées de différentes phases d'oxydes de titane majoritairement cristallisées avec une faible quantité d'azote (moins de 5 % at.).

Enfin le spectre de la couche C3 est similaire à ceux obtenus pour les couches PVD. L'intensité relative de la bande à 550 cm^{-1} plus élevée pour la couche C3 est analogue au spectre donné dans la littérature pour TiN [95]. En effet, les analyses NRA montrent une concentration d'azote proche des films PVD, mais avec nettement moins d'oxygène (seulement 28 % at.). Le spectre peut donc également être associé à un oxynitride de titane, ce qui est cohérent avec la concentration d'azote de 17 % at. donnée par la NRA.

La figure 4.5 représente les spectres Raman obtenus pour les couches réalisées sous isotopes 16 et 18 de l'oxygène (paragraphe 4.2.1).

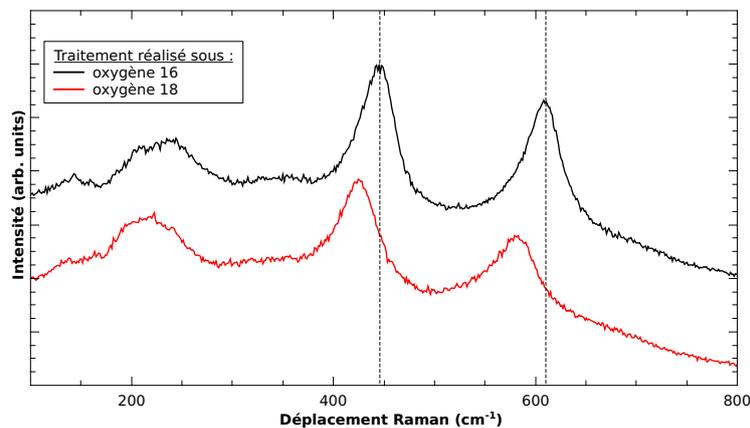


FIGURE 4.5 – Spectres Raman des couches obtenues par traitement laser sous oxygène naturel (majoritairement ^{16}O) et enrichi en ^{18}O (paragraphe 4.2.1). Les spectres ont été déplacés verticalement pour plus de clarté. Les traits en pointillés indiquent la position des pics de la phase rutile de TiO_2 synthétisé avec de l'oxygène naturel.

Le spectre de la couche réalisée avec de l'oxygène naturel montre clairement le spectre Raman caractéristique de la phase rutile de TiO_2 , avec des bandes à 235, 440 et 603 cm^{-1} [88]. La forme du spectre de la couche réalisée avec un mélange de gaz enrichi en ^{18}O correspond ici aussi à du

TiO₂ rutile, mais les pics à 440 et 609 cm⁻¹ sont déplacés vers des fréquences plus faibles, ce qui est dû à la présence d'oxygène 18 dans les couches (paragraphe 4.2.1.2), comme l'explique Otakar et al dans son étude [112]. Ce résultat confirme la présence du marqueur dans la couche.

Étude par DRX

Afin de compléter l'étude de la structure des couches, des analyses par DRX ont été réalisées en utilisant la configuration de détection fixe à 1° décrite dans le paragraphe 2.4.3.1. La figure 4.6 représente les diffractogrammes des couches obtenues par irradiation laser et par PVD.

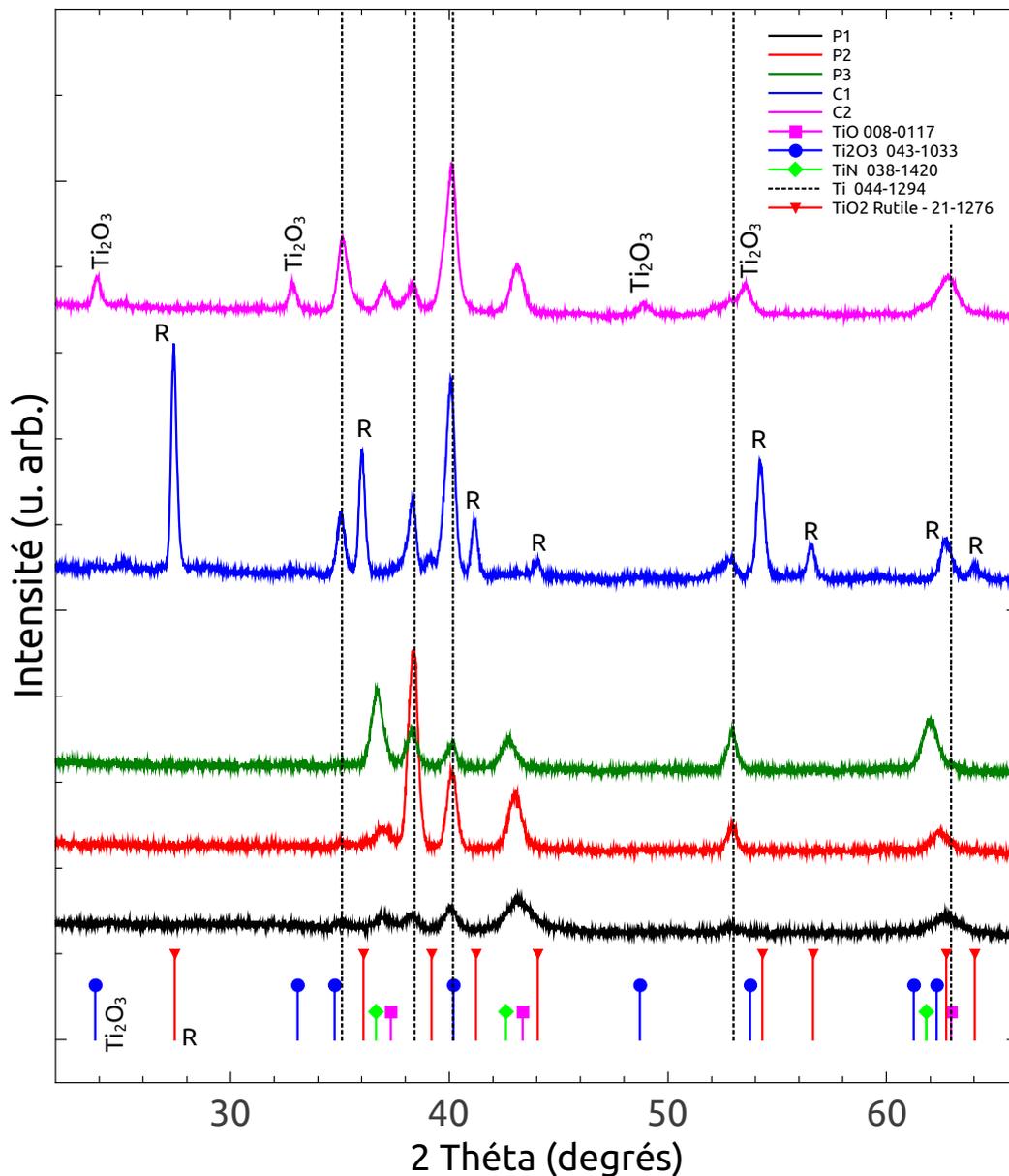


FIGURE 4.6 – Diagrammes de diffraction de rayons X en incidence fixe avec un angle faible de 1° obtenues par irradiation laser et par PVD. La position des pics des différentes phases observées est également donné.

4.4. Étude en frottement des couches

Les pics de diffraction dus au substrat de titane métallique de structure hexagonale sont observés à $35,1^\circ$, $38,4^\circ$, $40,2^\circ$, $53,0^\circ$ et $63,0^\circ$ pour toutes les couches.

Pour les films PVD sur substrat de titane, trois pics sont attribués à une phase fcc d'oxy-nitrures de titane. Les positions de ces pics sont presque identiques pour P1 et P2, qui ont une quantité d'azote similaire, et sont très proches de celles correspondant à TiO (fiche ICDD 008-0117). Pour le film P3 qui contient nettement plus d'azote, les pics se décalent vers des angles plus petits pour se rapprocher des positions des pics de TiN (fiche ICDD 038-1420).

Pour les couches obtenues par traitement laser, mis à part les pics du titane, des pics associés à différentes phases ont été identifiés. Pour C1, seuls les pics de TiO₂ rutil sont observés, ce qui confirme l'absence d'azote. Pour C2, deux phases coexistent, Ti₂O₃ et un oxynitride de titane de structure fcc de paramètre de maille proche de TiO. Ceci est en accord avec la faible insertion d'azote estimée à 5 at.% pour cette couche. Enfin pour C3, le diffractogramme n'a pas été enregistré mais l'identification des phases à partir du spectre Raman était nette.

4.4 Étude en frottement des couches

4.4.1 Essais de fretting

Une étude comparative a été effectuée entre le comportement en fretting des couches obtenues par PVD et par irradiation laser. Les essais ont été réalisés avec un tribomètre suivant le protocole décrit dans le paragraphe 2.5.3. Les résultats de ces tests, notamment l'évolution des coefficients de frottement lors du fretting ainsi que les conditions de sollicitation, sont décrits dans cette partie. Les traces de frottement obtenues suite aux tests ont également été analysées par profilométrie, par NRA et par spectroscopie Raman.

4.4.2 Comportement tribologique

La figure 4.7 montre l'évolution du coefficient de frottement μ en fonction du nombre de cycles N , pour les différentes couches étudiées (paragraphe 4.2), ainsi que pour une plaque de titane poli (paragraphe 2.3.1), donnée comme référence. Pour tous les échantillons, après une période de transition (environ 1 000 cycles), le coefficient de frottement devient pratiquement constant à l'exception de P1 et P3, où un léger décrochement du coefficient de frottement est visible aux alentours de 8 000 et 12 000 cycles respectivement.

Il est intéressant de noter qu'au dessus de 12 000 cycles, le coefficient de frottement est similaire pour toutes les couches, avec des valeurs comprises entre 0,6 et 0,8, ce qui est bien inférieur au coefficient de frottement du titane pur, dont la valeur est d'environ 1,2. La rugosité, dont les mesures donnent une valeur pour R_a comprise entre 0,1 et 0,4 μm pour les couches obtenues par PVD et comprise entre 0,7 et 0,8 μm pour les couches obtenues pas irradiation laser, n'a

pas une incidence visible sur le coefficient de frottement.

C2, C3 et P3 sont les couches dont la concentration en azote est la plus élevée et dont le coefficient de frottement est le plus faible, soit environ 0,6. Ainsi, les deux types de traitement, PVD et par irradiation laser, diminuent la valeur du coefficient de frottement du titane. Cependant la composition et la structure des couches d'oxynitrides de titane ne modifient pas significativement la valeur du coefficient de frottement au dessus de 12 000 cycles de fretting.

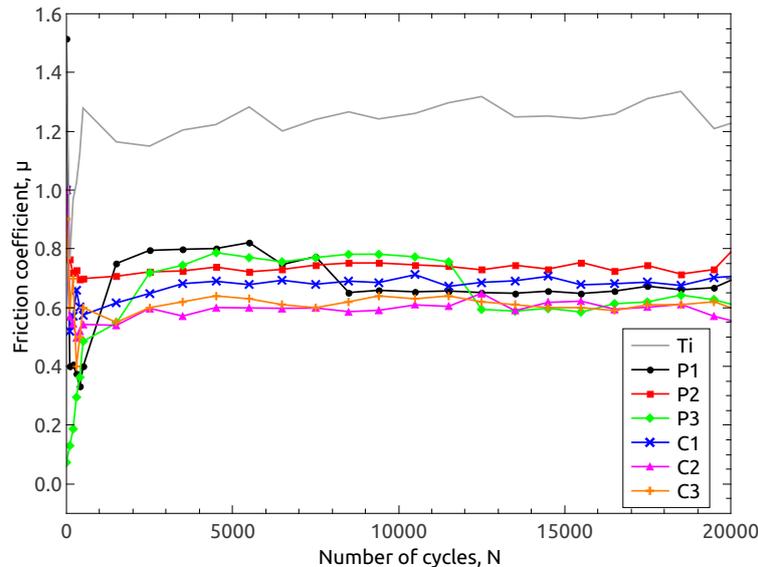


FIGURE 4.7 – Évolution du coefficient de frottement, μ , en fonction du nombre de cycles de fretting, N , pour les différentes couches obtenues par PVD et par irradiation laser (paragraphe 4.2). L'évolution $\mu(N)$ d'un échantillon de titane brut est également donnée comme référence.

4.4.3 Étude de l'état de surface

Afin d'obtenir une meilleure compréhension du comportement en fretting des différentes couches, le profil des traces de frottement a été observé par profilométrie optique à interférence (paragraphe 2.4.1.2).

La figure 4.8 montre les micrographies optiques des traces de frottement obtenues après 20 000 cycles. Les traces sont ovales et les dimensions sont d'environ $700 \mu\text{m}$ de long pour $600 \mu\text{m}$ de large. Les micrographies (Fig. 4.8(a)) montrent quelques particules qui ont été éjectées en dehors de la zone de contact, tandis que d'autres sont visibles à l'intérieur de la zone de contact. Ces particules, piégées dans la zone de contact, jouent le rôle de troisième corps et contribuent à adapter cinématiquement le contact [113, 114]. En particulier, les images des traces dans les couches P1, C1 et C2 montrent des particules de couleur rouge au centre et à la périphérie des traces. Leur couleur suggère la présence d'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ce qui pourrait être dû à l'oxydation des particules de fer transférées de la bille de frottement aux couches.

4.4. Étude en frottement des couches

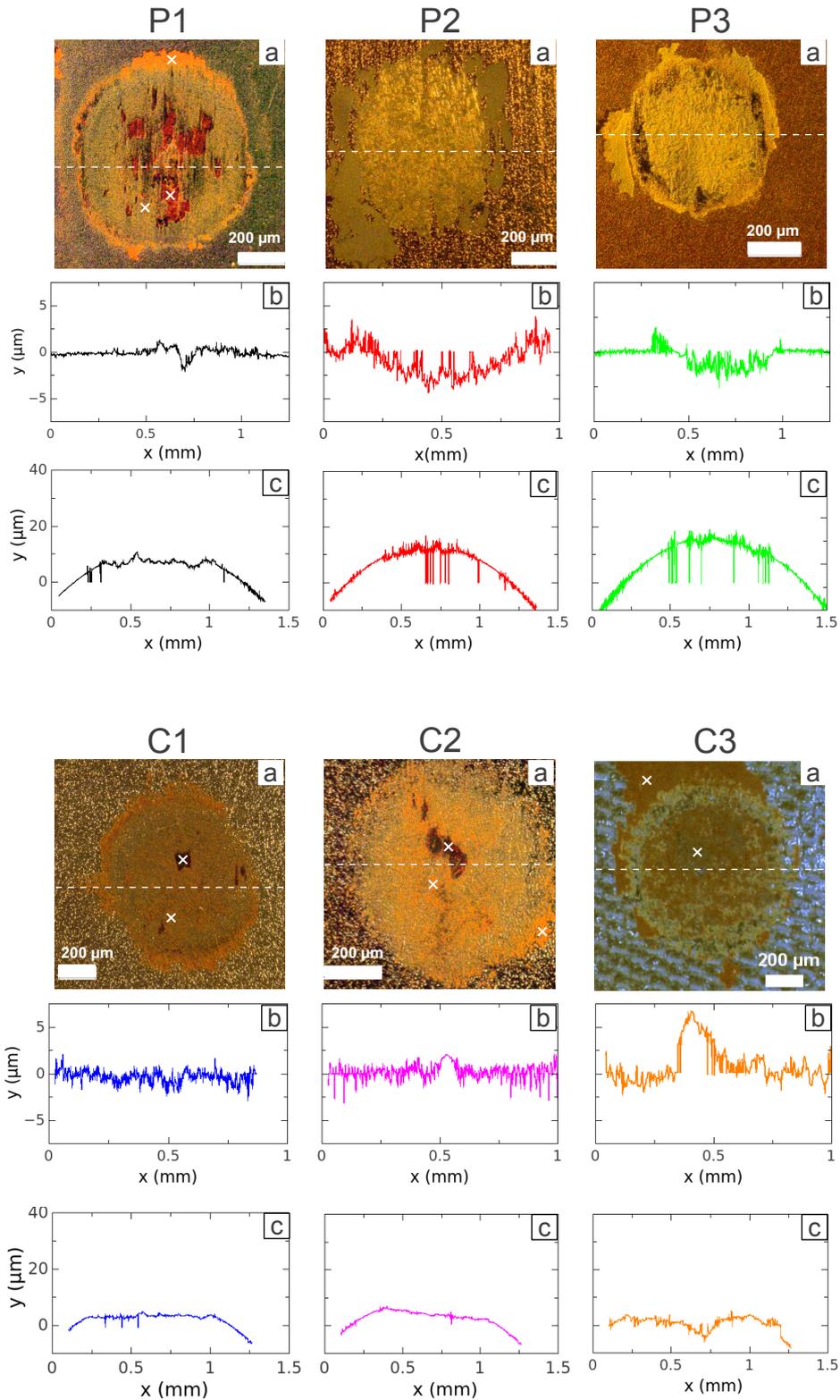


FIGURE 4.8 – (a) Micrographies optiques des traces de frottement observées à la surface des couches (paragraphe 4.2) après 20 000 cycles de fretting. (b) Profils des traces de frottement suivant la direction de la ligne blanche indiquée en (a) pour chaque échantillon. (c) Profils des billes de frottement ayant frottées sur chaque échantillon.

La figure 4.8(b) montre le profil des traces de frottement suivant la direction de la ligne blanche indiquée sur chaque image, pour chaque échantillon. Les profils des traces de frottement des couches P1, C1, C2 et C3 montrent quelques fluctuations autour du niveau de la surface initiale. Au contraire, pour les couches P2 et P3, la surface de l'échantillon est creusée d'environ $5 \mu\text{m}$.

Le profil des billes de frottement utilisées pour chaque échantillon (Fig.4.8(c)) a également été observé. Pour les couches P1, C1, C2 et C3, la surface des billes montre une usure importante, contrairement aux couches P2 et P3 où cet effet est négligeable. Ces résultats montrent que les couches P1, C1, C2 et C3 sont plus résistantes à l'usure due au fretting que les couches P2 et P3. Il est important de rappeler que les couches P2 et P3 contiennent une plus grande quantité d'azote, en plus d'une quantité d'oxygène plus faible que P1, ce qui peut être à l'origine de leur comportement. En effet, Vaz et al [11] ont mis en évidence une diminution significative de la dureté des couches d'oxy-nitrures de titane obtenues par PVD avec l'augmentation de la quantité d'oxygène (Fig. 4.9).

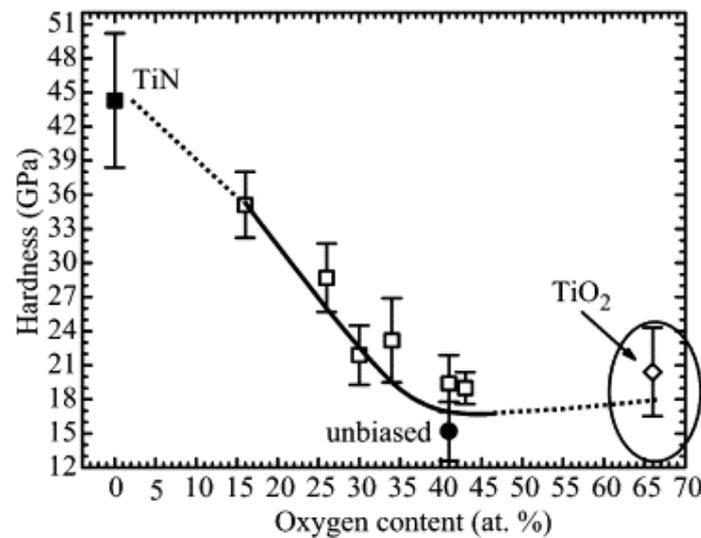


FIGURE 4.9 – Évolution de la dureté obtenue par nanoindentation de films de TiN_xO_y en fonction du pourcentage atomique d'oxygène dans la couche [11].

D'après cette figure, la dureté est légèrement plus importante pour les couches P2 et P3, ce qui peut amener un phénomène appelé "coquille d'oeuf" [115, 116] permettant d'expliquer le fait que la couche soit retirée lors du fretting. En effet, un écaillage de celle-ci, dû à la fois à sa dureté qui ne permet pas d'accommoder le frottement et à l'interface nette entre la couche et le substrat (caractéristique des traitements PVD), peut intervenir. Des morceaux de couches retrouvées sur la périphérie de la trace des échantillons P2 et P3 et observées par spectroscopie Raman permettent de confirmer ce phénomène. Dans le cas de la couche P1, la quantité d'oxygène est plus importante et permet d'accommoder le frottement du fait de la dureté plus faible, évitant

4.4. Étude en frottement des couches

ainsi d'arracher la couche lors du frottement. De plus, l'état de contrainte en compression de ces films semblent également moins important dans le cas d'une grande quantité d'oxygène [11].

Dans le cas des traitements par laser, du fait des mécanismes d'insertion des éléments légers dans les couches, celles-ci n'ont pas une interface nette avec le substrat, mais un gradient de composition qui rendent les couches plus résistantes. Ainsi, malgré une insertion importante d'azote similaire à P2, la couche C3 n'est pas concerné par le phénomène d'écaillage. De plus, la rugosité plus importante des couches obtenues par irradiation laser peut également jouer un rôle dans leur comportement tribologique. En effet, cette rugosité peut augmenter la quantité de lubrifiant via l'apparition du "troisième corps", du fait de l'abrasion de la bille de frottement, tout en lui servant de réservoir.

4.4.4 Transfert de matière et oxydation

Le transfert de matière entre les deux corps a été étudié par NRA et par PIXE pour les différents échantillons. La figure 4.10 représentent les cartographies qualitatives de la distribution du titane, du fer et de l'oxygène pour les couches P1 et C2. L'intensité du pic de la réaction nucléaire $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$ a été utilisé pour cartographier la distribution d'oxygène, tandis que le signal PIXE a été utilisé pour les cartographies du titane et du fer.

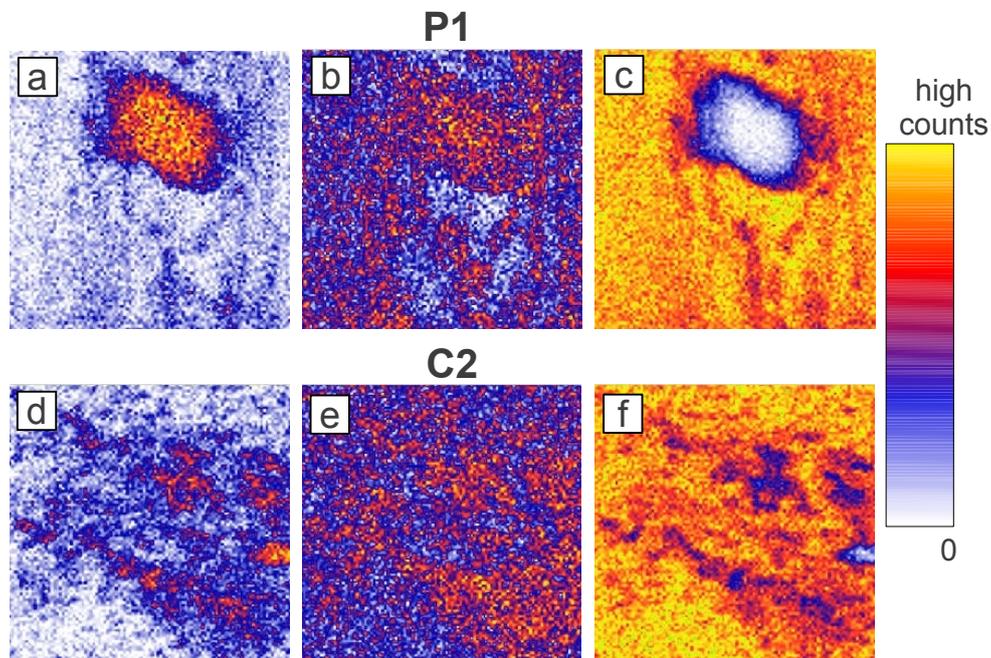


FIGURE 4.10 – Distribution qualitative du fer (a,d), de l'oxygène (b,e) et du titane (c,f) au centre de la trace de frottement obtenue après 20 000 cycles dans les couches P1 et C2. L'intensité du pic de la réaction nucléaire $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$ a été utilisé pour cartographier la distribution en oxygène, tandis que les signaux PIXE ont été utilisés pour cartographier le titane et le fer. La taille de la zone analysée est de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$.

Pour les deux couches, la figure 4.10 montre la présence de particules de fer dans les traces de frottement, ce qui confirme que le transfert de matière provient bien de la bille de frottement. De plus, les zones contenant une grande quantité de fer contiennent également une grande concentration d'oxygène, alors que la quantité de titane est faible.

L'oxydation des particules de fer provenant de la bille de frottement a été confirmé par spectroscopie micro-Raman. La figure 4.11 montre les spectres Raman obtenus pour les particules de couleur rouge indiquées avec une croix blanche dans la figure 4.8(a). Les pics à 227, 293, 412 et 610 cm^{-1} sont attribués à l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [96–98]. Le large pic aux alentours de 663 cm^{-1} peut être associé à la magnétite (Fe_3O_4) [96–98]. Ainsi, les spectres Raman confirment l'oxydation des particules de fer transférées de la bille de frottement à la trace réalisée à la surface des couches. Cette oxydation pourrait être favorisée par la grande quantité d'oxygène présente dans ces couches (P1, C1, C2 et C3). Cependant, l'affinité de l'oxygène avec le titane est plus importante qu'avec le fer. Ainsi, il semble plus probable que les particules de fer se soient oxydées avec l'oxygène provenant de l'air ambiant.

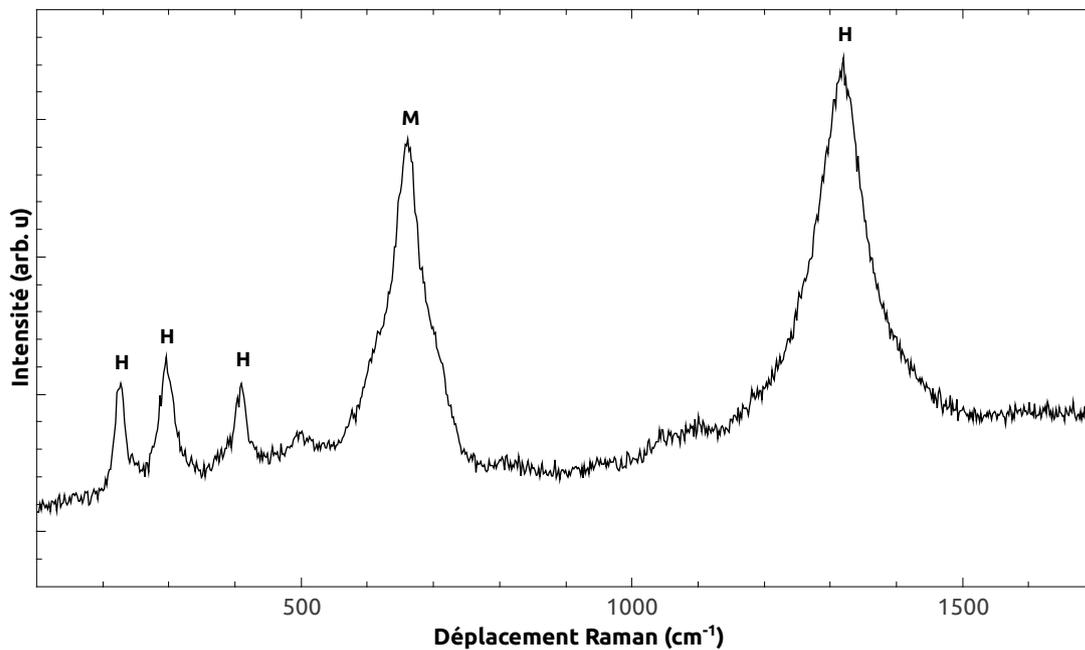


FIGURE 4.11 – Spectre Raman des zones marquées par une croix blanche dans la figure 4.8. La position des pics de l'hématite (H) et de la magnétite (M) est indiquée.

Aucun signal associé à des oxydes de fer n'a été détecté dans les traces des couches P2 et P3. La micrographie de la couche P3 montre une grande quantité de débris à la périphérie de la trace, mais le signal Raman correspond à celui de la couche.

4.4. Étude en frottement des couches

Une cartographie Raman de l'hématite a également été réalisée sur la trace de l'échantillon C2 (Fig. 4.12). Pour cela, une zone de 100 par 200 μm a été balayé par le microfaisceau afin de reconstruire une image en fonction de l'intensité du pic à 1300 cm^{-1} , caractéristique de l'hématite. Celle-ci est localisée uniquement à l'intérieur de la trace et correspond aux zones grises-oranges. Les zones blanches ne contiennent par contre pas d'hématite et semblent correspondre au substrat de titane, où la couche a été retirée sans qu'il n'y ai eu d'oxydation du fer provenant de la bille.

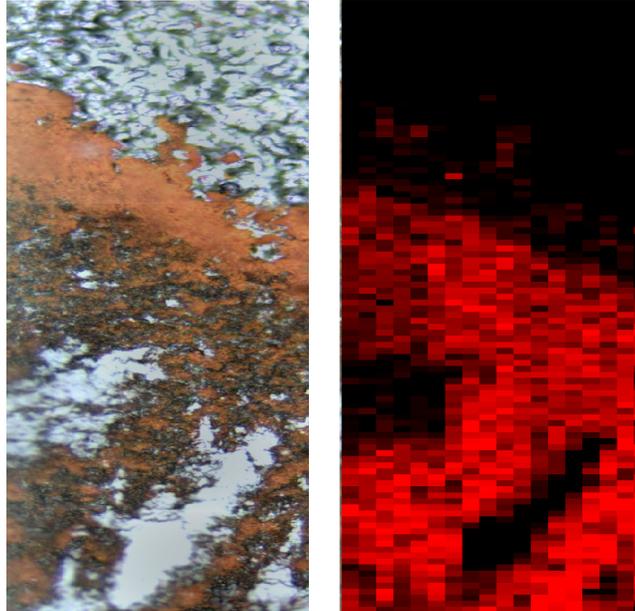


FIGURE 4.12 – *Microscopie optique (à gauche) et cartographie Raman de l'hématite (à droite) de l'échantillon C2. Les zones en rouge sont celles les plus riches en hématite. La taille de la zone analysée est de $100 \times 200\ \mu\text{m}^2$.*

Afin de mieux comprendre les mécanismes d'oxydation qui interviennent lors du test de fretting, des traitements sous isotope 18 de l'oxygène ont été réalisés (paragraphe 4.2.1.2). Des cartographies des isotopes 16 et 18 de l'oxygène, du fer et du titane ont été réalisées par NRA et par PIXE sur les bords de la trace de fretting (Fig. 4.13). Sur ces cartographies, l'isotope 18 de l'oxygène est présent dans la zone non frottée correspondant à la couche alors que dans la trace de frottement, il a été partiellement, voir totalement retiré. La couche réalisée par traitement laser a donc été abrasée par les sollicitations mécaniques lors du frottement, de manière à ne laisser que quelques dépôts. De plus, des zones pauvres en titane sont observées dans la trace, ce qui indique qu'un composé recouvre le titane du substrat à ces endroits. Ces zones correspondent à une concentration élevée en fer ainsi qu'en isotope 16 de l'oxygène, ce qui indique la présence d'une oxydation du fer provenant d'un transfert de la bille sur la couche lors du test de fretting. Cette correspondance entre l'isotope 18 de l'oxygène et le titane, ainsi qu'entre l'isotope 16 de l'oxygène et le fer, met en évidence que l'oxydation du fer transféré se produit par réaction avec l'air environnant lors du test de fretting.

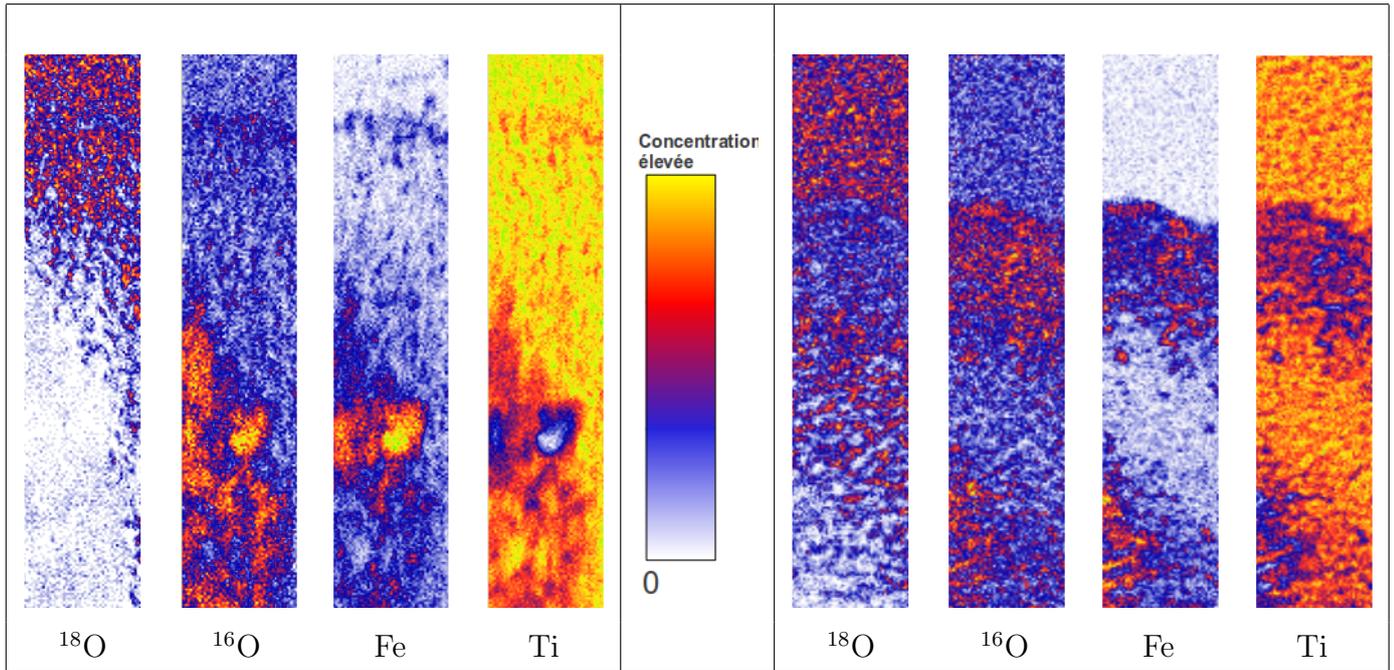


FIGURE 4.13 – Cartographies des isotopes 16 et 18 de l'oxygène, du fer et du titane obtenues sur le bord droit (à gauche) et le bord haut (à droite) de la trace de frottement de l'échantillon réalisée sous isotope 18 de l'oxygène. La taille de la zone analysée est de $100 \times 500 \mu\text{m}^2$.

4.5 Discussion des résultats

L'analyse des courbes du ratio μ en fonction du nombre de cycles obtenues au cours des essais de fretting a montré une nette diminution du coefficient de frottement des substrats de titane traités par irradiation laser et par PVD. Cependant le type de traitement ne modifie pas de manière significative la valeur du coefficient, qui reste compris entre 0,6 et 0,8 pour tous les essais. Afin d'observer une différence dans le comportement tribologique des différentes couches, il est nécessaire de s'intéresser aux traces laissées par la bille ainsi qu'à l'état de la contre face de la bille afin d'estimer l'origine du transfert de matière. L'étude de ces traces met en évidence un transfert de fer ou une dégradation importante de la couche, ce qui engendre la création d'un "troisième corps". Celui-ci rend inopérant les interprétations en terme de critère d'énergie. En effet, il est possible que ce "troisième corps" subisse au cours des cycles de frottement des transformations, comme son agglomération sous l'effet de la pression entre la bille et la face de la couche, puis sa dispersion vers les zones périphériques.

Deux types de comportement tribologique ont pu être distingués lors de cette étude :

→ Pour le premier comportement, la trace de frottement reste au même niveau que la surface initiale du traitement, alors que la bille montre une usure importante. La couche est donc particulièrement résistante alors que la bille s'use lors du frottement. Des particules de la bille se détachent et viennent se déposer sur la couche. Le "troisième corps" [114], servant

4.5. Discussion des résultats

de lubrifiant lors du test de fretting, est alors constitué en majorité de particules de fer qui s'oxydent par réaction avec l'air ambiante lors du frottement. Ce type de comportement a été observé pour les couches obtenues par traitement laser ainsi que pour la couche P1.

→ Pour le deuxième comportement, une dégradation de quelques micromètres de profondeur est visible au niveau de la trace de frottement, alors que la bille reste quasiment intacte. La couche est donc moins résistante. Elle s'effrite et s'use à la place de la bille, formant des morceaux qui sont retrouvés dans la périphérie de la trace. Aucune particule provenant de la bille n'a été observée dans la trace de frottement, le "troisième corps" [114] est donc principalement constitué des débris de la couche qui ont été arrachés lors du frottement. Ce type de comportement a été observé pour les couches P2 et P3.

En fonction du comportement tribologique, les mécanismes impliqués lors du frottement sont différents, notamment au niveau du "troisième corps", dont la composition n'est pas la même. Pourtant, l'influence sur la valeur du coefficient de frottement est faible. Cependant il peut être intéressant de s'intéresser à l'évolution de ce comportement pour un nombre de cycles plus élevé. Dans le premier cas, la couche est quasiment intacte alors que la bille s'use continuellement, ce qui permet d'approvisionner le "troisième corps". Dans le deuxième cas, la couche a été détériorée et n'est donc plus présente au plan de contact. Au fur et à mesure, le "troisième corps" est éjecté hors de la zone de contact ce qui implique que le frottement s'effectue entre la bille et le titane brut directement. Le "troisième corps" ne peut alors plus être formé. Le premier cas semble donc plus intéressant car il n'abîme pas la pièce en plus d'être plus stable lorsque le nombre de cycles est important.

L'insertion d'oxygène et d'azote joue donc deux rôles différents dans le comportement tribologique des couches lors du frottement. L'azote permet d'augmenter la dureté des couches ainsi que de diminuer légèrement le coefficient de frottement, qui est plus faible pour les couches contenant le plus d'azote. Cependant cette dureté peut entraîner un phénomène d'écaillage ("coquille d'œuf" [115, 116]) à l'origine du deuxième comportement décrit dans cette partie. En effet, la combinaison d'une dureté plus élevée et d'une interface nette entre la couche et le substrat provoque un arrachement de la couche lors du frottement, visible pour les couches P2 et P3 obtenues par PVD. L'oxygène joue alors un rôle complémentaire. Son insertion plus importante dans la couche P1 permet de diminuer la dureté [11], d'accommoder le frottement et donc d'éviter un écaillage de la couche.

Dans le cas des couches obtenues par irradiation laser, le phénomène n'a pas été observé du fait qu'il n'existe pas d'interface nette entre la couche et le substrat. En effet, du fait des mécanismes d'insertion de l'oxygène et de l'azote (paragraphe 1.3.1.3), il existe un gradient de composition permettant d'éviter les problèmes d'adhésion de la couche. Il est alors possible

d'augmenter la quantité d'azote dans la couche, et donc d'améliorer légèrement son coefficient de frottement, tout en ayant une couche bien plus résistante vis à vis de l'usure. Enfin, bien qu'aucune particule n'ait été observée à la surface des couches, des conditions de traitement adaptées permettrait de déposer une poudre composée de particules de TiO_2 [40]. Cette poudre pourrait alors jouer le rôle de "troisième corps" lors des premiers cycles de frottement, améliorant leur comportement tribologique.

4.6 Conclusion

Cette étude a permis d'étudier le comportement tribologique de couches d'oxynitrides de titane de différentes compositions obtenues par irradiation laser. Des dépôts réalisés par PVD ont servi de système "modèle" afin de comparer leur comportement avec celui des couches obtenues par laser.

Les traitements par irradiation laser ont été réalisés avec une source laser de longueur d'onde 1064 nm et de durée d'impulsion 40 ns, avec une irradianance et un nombre d'impacts favorisant l'insertion d'azote sous air. Afin de maîtriser plus précisément la composition de ces couches, une chambre de traitement avec un mélange $\text{O}_2\text{-N}_2$ a été utilisée. Les traitements PVD ont été réalisés par pulvérisation magnétron DC avec différents flux de gaz, afin d'obtenir des compositions proches de celles obtenues par irradiation laser. D'après les analyses NRA et la microscopie Raman, les couches sont composées d'oxynitrides de titane dont l'insertion d'azote est plus ou moins importante.

Le comportement en fretting des différentes couches a été observée en étudiant l'évolution du frottement avec une bille en acier 100Cr6 sur 20 000 cycles. Le coefficient de frottement est largement inférieur à celui obtenu sur un substrat de titane pur (environ 1,2) et est similaire pour les deux types de traitement, allant de 0,6 à 0,8. Il est cependant légèrement plus faible pour les couches contenant le plus d'azote.

Deux types de comportement tribologique ont été observés :

→ Pour le premier comportement, la couche est résistante alors que la bille est usée lors du frottement. Un transfert de fer de la bille vers la couche est visible par NRA et par Raman dans la trace de frottement. Ce type de comportement est observé pour les couches obtenues par irradiation laser ainsi que pour la couche obtenue par PVD contenant le plus d'oxygène.

→ Pour le deuxième comportement, la bille reste intacte et une dégradation de quelques micromètres de profondeur est observée dans la couche. Aucun transfert de fer n'est observé. Ce type de comportement est observé pour les couches obtenues par PVD les plus riches en azote.

4.6. Conclusion

Le deuxième comportement peut être expliqué par l'interface nette entre la couche et le substrat, caractéristique des traitements PVD. Ainsi lorsque l'insertion d'azote est importante, la dureté de la couche entraîne un arrachement de la couche sous forme d'un écaillage [115, 116]. Ce phénomène n'est pas observé pour une insertion d'oxygène plus importante, du fait que sa présence diminue la dureté et permet donc d'accommoder plus facilement le frottement. Dans le cas des couches obtenues par irradiation laser, les mécanismes d'insertion entraîne un gradient de composition, où l'oxygène et l'azote reste en permanence insérés l'un avec l'autre, ce qui augmente la résistance de la couche. Une insertion plus importante d'azote est alors possible sans fragiliser la couche.

Conclusions et Perspectives

Ce travail a abordé la fonctionnalisation de surfaces de titane par des couches minces d'oxynitrides de titane obtenues par irradiation laser à l'aide de sources pulsées nanosecondes. L'influence de différents paramètres de traitement sur la composition et la structure des couches formées a été étudiée. L'étude de l'influence de la longueur d'onde sur l'insertion d'azote a permis de valider le choix d'une source laser émettant dans l'infrarouge pour ce type de traitement alors que le contrôle de l'atmosphère environnante lors de ces traitements a permis de mieux comprendre les mécanismes d'insertion de l'azote et de l'oxygène. Une application possible de ces traitements est l'amélioration du comportement tribologique naturellement faible du titane. Ainsi le comportement en fretting des couches obtenues par irradiation laser a été comparé à celui de dépôts PVD, considérés comme système "modèle", du fait de l'homogénéité de leur composition, notamment en profondeur, et de leur plus faible rugosité de surface.

Deux études ont été menées dans le but d'analyser les conditions favorables à la formation d'oxynitrides de titane à l'aide de sources lasers nanosecondes. La première étude a permis de déterminer les conditions permettant l'insertion d'azote à la surface de cibles en titane par traitement laser dans le visible à l'aide d'une source laser Nd :YAG doublée. Les résultats ont montré l'existence d'un seuil à la fois en irradiance et en nombre d'impacts pour l'insertion d'azote. Cependant la concentration maximale d'azote obtenue lors de ces traitements est inférieure à 5 % at. Ces résultats ont été comparés à ceux d'une étude précédente réalisée avec une source laser Nd :YAG de même durée d'impulsion émettant à 1064 nm. Dans ce cas, la concentration d'azote pouvait atteindre 30 % at. Cette différence peut être expliquée à la fois par une plus faible activation de l'azote dans le plasma, activation qui est nécessaire pour augmenter sa réactivité vis-à-vis du titane, et par un effet de vaporisation plus important. En effet, l'azote présent dans l'atmosphère réactive est inséré dans la couche par effet de piston, où il s'accumule à chaque impact. Dans le cas d'un effet de vaporisation important favorisé par une faible profondeur d'absorption du laser par la cible dans le visible, l'azote précédemment inséré est alors retiré, ce qui limite son insertion.

Dans la deuxième étude, il s'agissait d'analyser l'influence de la composition de l'atmosphère environnante sur l'insertion de l'azote et de l'oxygène par irradiation dans l'infrarouge. Pour cela, une chambre de traitement a été développée et trois types de mélange de gaz ont été

utilisés, O₂-N₂, N₂-Ar et O₂-Ar. Le mélange O₂-N₂ a été utilisé afin d'observer l'évolution de l'insertion de l'oxygène et de l'azote pour des compositions proches de celle de l'air. Les deux autres mélanges, N₂-Ar et O₂-Ar, ont été utilisés afin d'étudier la réactivité propre du dioxygène et du diazote en présence d'un gaz noble, l'argon, qui a un rôle plasmogène.

Une source laser Nd :YAG à 1064 nm et de durée d'impulsion 40 ns a été utilisée. Elle a permis d'obtenir des couches d'oxynitrides de titane contenant une quantité importante d'azote (25 % at.). L'insertion d'azote dans une atmosphère O₂-N₂ est environ deux fois plus importante dans un mélange contenant deux fois moins de dioxygène que l'air (10 % vol. O₂ et 90 % vol. N₂). Ainsi il peut être intéressant de réaliser les traitements laser avec une buse soufflant localement du diazote, afin d'augmenter significativement la quantité d'azote insérée, en évitant l'utilisation contraignante d'une chambre de traitement. Cependant ce type de protection n'empêche pas une insertion importante d'oxygène dans le titane du fait de son affinité avec celui-ci.

Cette étude a également permis de mettre en évidence la compétition entre l'oxygène et l'azote lors de leur insertion dans le titane par irradiation laser. Les traitements réalisés en remplaçant le dioxygène ou le diazote par de l'argon montrent une insertion respectivement d'azote et d'oxygène plus importante qu'en présence d'un mélange O₂-N₂. L'insertion d'un élément est donc limité par la présence de l'autre, ce qui peut être expliqué par le fait qu'ils occupent les mêmes sites d'insertion dans le titane. Cependant, cet effet est beaucoup plus important dans le cas de l'azote du fait que les oxydes de titane sont thermodynamiquement plus stables que les nitrides, ce qui favorise l'insertion d'oxygène dans le substrat à l'issue du refroidissement.

Le dernier chapitre de ce mémoire reprend les couches d'oxynitrides de titane obtenues précédemment dans le cadre d'une sollicitation particulière, le fretting. Le comportement tribologique de ces couches a été étudié pour de faibles débattements de l'ordre de la centaine de micromètres, qui peuvent intervenir au cours de vibrations entre deux pièces en contact par exemple. Des tests ont donc été réalisés pour différentes compositions de couches obtenues à la fois par irradiation laser et par dépôt sous vide en phase vapeur, ces dernières ayant été utilisées comme système "modèle". Cette étude a montré que les deux types de traitements permettent de diminuer significativement le coefficient de frottement de la couche par rapport à celui du titane pur. De plus, l'observation des traces de frottement a montré deux comportements différents. Le premier intervient pour les couches obtenues par PVD contenant une quantité importante d'azote (environ 20 % at.). Dans ce cas, une dégradation de la couche est observée, laissant le substrat sans protection. Elle peut être expliquée à la fois par la dureté de la couche, due à la présence importante d'azote, et par son interface nette avec le substrat, qui peut entraîner un écaillage de la couche (effet de coquille d'œuf). Ce comportement n'est pas souhaité car le "troisième corps" servant de lubrifiant provient de l'usure de la couche et a donc tendance à s'épuiser. Le deuxième comportement est observé pour les couches PVD contenant une concentration d'azote plus faible (environ 14 % at.) et les couches obtenues par irradiation laser. Dans ce cas, l'écaillage de la couche n'est pas observée lorsque la quantité d'oxygène est importante du fait qu'il diminue

la dureté de la couche, ce qui permet d'accommoder le frottement. Dans le cas des couches obtenues par irradiation laser, les mécanismes d'insertion entraînent un gradient de composition qui augmente l'adhésion de la couche au substrat. Une concentration d'azote dans la couche (environ 17 % at.) plus importante est alors possible sans que l'écaillage de la couche soit observé.

Ces études pourraient être approfondies à l'avenir à plusieurs niveaux. Dans un premier temps, l'étude du comportement tribologique des couches pourrait être complétée. En effet, il serait intéressant de réaliser des essais de fretting pour un faible nombre de cycles, afin d'observer l'apparition du "troisième corps" et l'évolution des surfaces en contact lors des premiers instants du frottement. Dans le cas des couches obtenues par irradiation laser, la présence de nanoparticules de TiO_2 sur la surface peut être observée et peut alors servir de lubrifiant lors des premiers cycles de frottement. L'observation de ce "troisième corps" et sa substitution par les particules provenant de la couche ou de la bille serait une information importante permettant de comprendre l'évolution de la tenue en frottement. De plus, des tests de fretting pourraient être réalisés pour un nombre de cycles plus important, afin d'observer si une différence apparaît dans l'évolution du coefficient de frottement pour les deux types de comportement. En effet, dans le cas du traitement par irradiation laser, le lubrifiant provient de l'usure de la bille alors que dans le cas du dépôt sous vide en phase vapeur, il provient de l'usure de la couche. Dans ce deuxième cas, le lubrifiant tend à disparaître, ce qui peut à long terme amener le coefficient de frottement à tendre vers celui du titane brut.

Dans un deuxième temps, de nouveaux traitements de surface par irradiation laser pourraient être réalisés de manière à jouer sur la texturation des couches. Les paramètres de traitement comme l'interligne, la vitesse d'avance, la focalisation du faisceau laser, l'irradiance et le nombre d'impacts permettent par exemple de modifier la rugosité. La comparaison entre le comportement tribologique de couches obtenues par irradiation laser de même composition et dont la rugosité évolue permettrait alors de comprendre son effet et d'optimiser les conditions de traitement, dans le but d'améliorer les propriétés tribologiques.

Bibliographie

- [1] L. V. Taveira, G. Frank, H. P. Strunk, and L. F. P. Dick, “The influence of surface treatments in hot acid solutions on the corrosion resistance and oxide structure of stainless steels,” *Corrosion Science* **47**, 757 (2005).
- [2] J. Vetter, G. Barbezat, J. Crummenauer, and J. Avissar, “Surface treatment selections for automotive applications,” *Surface and Coatings Technology* **200**, 1962 (2005).
- [3] S. Nourouzi, Ph.D. thesis, Université de Limoges (2004).
- [4] P. Bizi-Bandoki, S. Benayoun, S. Valette, B. Beaugiraud, and E. Audouard, “Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment,” *Applied Surface Science* **257**, 5213 (2011).
- [5] B. Normand, V. Fervel, C. Coddet, and V. Nikitine, “Tribological properties of plasma sprayed alumina-titania coating : role and control of microstructure,” *Surface and Coatings Technology* **123**, 278 (2000).
- [6] A. Vadiraj and M. Kamaraj, “Characterization of fretting fatigue damage of PVD TiN coated biomedical titanium alloys,” *Surface and Coatings Technology* **200**, 4538–4542 (2006).
- [7] L. Ceschini, E. Lanzoni, C. Martini, D. Prandstraller, and G. Sambogna, “Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6Al4V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating,” *Wear* **264**, 86 (2008).
- [8] D. Bansal, O. Eryilmaz, and P. Blau, “Surface engineering to improve the durability and lubricity of Ti–6Al–4V alloy,” *Wear* **271**, 2006 (2011).
- [9] J. P. Bars, E. Etchessahar, and J. Debuigne, “Étude cinétique, diffusionnelle et morphologique de la nitruration du titane par l’azote à haute température : Propriétés mécaniques et structurales des solutions solides Ti α -azote,” *Journal of the Less Common Metals* **52**, 51 (1977).
- [10] R. Bailey and Y. Sun, “Unlubricated sliding friction and wear characteristics of thermally oxidized commercially pure titanium,” *Wear* **308**, 61 (2013).

BIBLIOGRAPHIE

- [11] F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta, S. Nascimento, E. Alves, P. Goudeau, J. Rivire, K. Pischow, and J. de Rijk, "Structural, optical and mechanical properties of coloured TiN_xO_y thin films," *Thin Solid Films* **447-448**, 449 (2004).
- [12] D. Hoche and P. Schaaf, "Laser nitriding : investigations on the model system TiN. A review," *Heat Mass Transfer* **47**, 519 (2011).
- [13] A. L. Thomann, E. Sicard, C. Boulmer-Leborgne, C. Vivien, J. Hermann, C. Andreazza-Vignolle, P. Andreazza, and C. Meneau, "Surface nitriding of titanium and aluminium by laser-induced plasma," *Surface and Coatings Technology* **97**, 448 (1997).
- [14] E. Carpene, M. Shinn, and P. Schaaf, "Synthesis of highly oriented TiN_x coatings by free-electron laser processing of titanium in nitrogen gas," *Applied Physics A : Materials Science and Processing* **80**, 1707 (2005).
- [15] L. Lavissee, J. M. Jouvard, L. Imhoff, O. Heintz, J. Korntheuer, C. Langlade, S. Bourgeois, and M. C. Marco de Lucas, "Pulsed laser growth and characterization of thin films on titanium substrates," *Applied Surface Science* **253**, 8226 (2007).
- [16] L. Lavissee, P. Berger, M. Cirisan, J. M. Jouvard, S. Bourgeois, and M. Marco de Lucas, "Influence of laser-target interaction regime on composition and properties of surface layers grown by laser treatment of Ti plates," *Journal of Physics D : Applied Physics* **42**, 245303 (2009).
- [17] N. Ohtsu, M. Yamane, K. Kodama, and K. Wagatsuma, "X-ray photoelectron spectroscopic study on surface reaction on titanium by laser irradiation in nitrogen atmosphere," *Applied Surface Science* **257**, 691 (2010).
- [18] H. Man, M. Bai, and F. Cheng, "Laser diffusion nitriding of Ti-6Al-4V for improving hardness and wear resistance," *Applied Surface Science* **258**, 436 (2011).
- [19] A. Pereira, P. Delaporte, M. Sentis, A. Cros, W. Marine, A. Basillais, A. L. Thomann, C. Leborgne, N. Semmar, P. Andreazza, et al., "Laser treatment of a steel surface in ambient air," *Thin Solid Films* **453-454**, 16 (2004).
- [20] M. Marco de Lucas, L. Lavissee, and G. Pillon, "Microstructural and tribological study of Nd :YAG laser treated titanium plate," *Tribology International* **41**, 985 (2008).
- [21] S. Anand Kumar, R. Sundar, S. Ganesh Sundara Raman, H. Kumar, R. Gnanamoorthy, R. Kaul, K. Ranganathan, S. M. Oak, and L. M. Kukreja, "Fretting wear behavior of laser peened Ti-6Al-4V," *Tribology Transactions* **55**, 615 (2012).
- [22] J. Candel and V. Amigo, "Recent advances in laser surface treatment of titanium alloys," *Journal of Laser Applications* **23**, 022005 (2011).

-
- [23] D. Bauerle, *Laser Processing and Chemistry* (Springer-Verlag, Berlin, 2011).
- [24] A. Perez del Pino, P. Serra, and J. Morenza, "Oxidation of titanium through Nd :YAG laser irradiation," *Applied Surface Science* **197-198**, 887 (2002).
- [25] M. Cirisan, Ph.D. thesis, Université de Bourgogne (2010).
- [26] N. B. Dahotre and S. P. Harimkar, *Laser fabrication of materials* (????).
- [27] X. Mao and R. E. Russo, "Observation of plasma shielding by measuring transmitted and reflected laser pulse temporal profiles," *Applied Physics A : Materials Science and Processing* **64**, 1 (1997).
- [28] J. A. Aguilera, C. Aragon, and F. Penalba, "Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis," *Applied Surface Science* **127-129**, 309 (1998).
- [29] M. Cirisan, J. M. Jouvard, L. Lavisce, L. Hallo, and R. Oltra, "Observation of plasma shielding by measuring transmitted and reflected laser pulse temporal profiles," *Journal of Applied Physics* **109**, 103301 (2011).
- [30] S. Amoruso, R. Bruzzese, N. Spinelli, and R. Velotta, "Characterisation of laser-ablation plasmas," *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **32**, R131 (1999).
- [31] X. Mao, S. Wen, and R. E. Russo, "Time resolved laser-induced plasma dynamics," *Applied Surface Science* **253**, 6316 (2007).
- [32] Y. B. Zel'dovich and Y. P. Raizer, *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena* (Dover Publications, Mineola NY, 2002).
- [33] R. G. Root, *Laser-Induced Plasmas and Applications* (Marcel Dekker, New York, 1989).
- [34] C. Illgner, P. Schaaf, and K. P. Lieb, "Material transport during excimer-laser nitriding of iron," *Journal of applied physics* **83**, 6 (1998).
- [35] P. Waldner and G. Eriksson, "Thermodynamic modelling of the system titanium-oxygen," *Calphad* **23**, 189 (1999).
- [36] F. Fariaut, Ph.D. thesis, Université d'Orléans (2002).
- [37] D. Grevey, L. Maiffredy, A. B. Vannes, and P. F. Gobin, "Qualitative analysis of plasma created by shock laser," *Journal of physics* **48**, 119 (1987).
- [38] A. Simchi and H. Pohl, "Effects of laser sintering processing parameters on the microstructure and densification of iron powder," *Materials Science and Engineering : A* **359**, 119 (2003).

BIBLIOGRAPHIE

- [39] L. Lavissee, J. L. L. Garrec, L. Hallo, J. M. Jouvard, S. Carles, J. Perez, J. B. A. Mitchell, J. Decloux, M. Girault, V. Potin, et al., “In-situ small-angle X-ray scattering study of nanoparticles in the plasma plume induced by pulsed laser irradiation of metallic targets,” *Applied Physics Letters* **100**, 164103 (2012).
- [40] I. Shupyk, L. Lavissee, J. M. Jouvard, M. C. Marco de Lucas, S. Bourgeois, F. Herbst, J. P. Piquemal, F. Bozon-Verduraz, and M. Pilloz, “Study of surface layers and ejected powder formed by oxidation of titanium substrates with a pulsed Nd :YAG laser beam,” *Applied Surface Science* **255**, 55745578 (2009).
- [41] M. von Allmen, *Laser-Beam Interactions with Material*, vol. 2 (1987).
- [42] A. Bogaerts, Z. Chen, R. Gijbels, and A. Vertes, “Laser ablation for analytical sampling : what can we learn from modeling ?,” *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* **359**, 1867 (2003).
- [43] E. Carpenne, P. Schaaf, M. Han, K. P. Lieb, and M. Shinn, “Reactive surface processing by irradiation with excimer laser, Nd :YAG laser, free electron laser and Ti :sapphire laser in nitrogen atmosphere,” *Applied Surface Science* **186**, 195 (2002).
- [44] L. Lavissee, D. Grevey, C. Langlade, and B. Vannes, “The early stage of the laser-induced oxidation of titanium substrates,” *Applied Surface Science* **186**, 150 (2002).
- [45] I. Iordanova and V. Antonov, “Surface oxidation of low carbon steel during laser treatment, its dependence on the initial microstructure and influence on the laser energy absorption,” *Thin Solid Films* **516**, 7475 (2008).
- [46] A. I. P. Nwobu, R. D. Rawlings, and D. R. F. West, “Nitride formation in titanium based substrates during laser surface melting in nitrogen–argon atmospheres,” *Acta Materialia* **47**, 631 (1999).
- [47] P. Schaaf, A. Emmel, C. I. K. P. Lieb, E. Schubert, and H. W. Bergmann, “Laser nitriding of iron by excimer laser irradiation in air and N₂ gas,” *Materials Science and Engineering* **1977**, 1 (1994).
- [48] M. Mendes and R. Vilar, “Influence of the working atmosphere on the excimer laser ablation of Al₂O₃–TiC ceramics,” *Applied Surface Science* **206**, 196 (2003).
- [49] E. Carpenne and P. Schaaf, “Laser nitriding of iron and aluminum,” *Applied Surface Science* **186**, 100 (2002).
- [50] J. L. Murray and H. A. Wriedt, “The O–Ti (oxygen-titanium) system,” *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **8**, 148 (1987).
- [51] J. B. Goodenough, *Les oxydes, des métaux de transition* (Gauthier-Villiers, Paris, 1973).

- [52] S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna, and A. Magnéli, "Phase analysis studies on the titanium-oxygen system," *Acta Chemica Scandinavica* **11**, 1641 (1957).
- [53] J. Guillot, Ph.D. thesis, Université de Bourgogne (2002).
- [54] T. Tsuji, "Thermochemistry of IVA transition metal-oxygen solid solutions," *Journal of Nuclear Materials* **247**, 63 (1997).
- [55] A. I. Gusev and A. A. Valeeva, "The influence of imperfection of the crystal lattice on the electrokinetic and magnetic properties of disordered titanium monoxide," *Physics of the Solid State* **45**, 1242 (2003).
- [56] A. Perez del Pino, P. Serra, and J. Morenza, "Coloring of titanium by pulsed laser processing in air," *Thin Solid Films* **415**, 201 (2002).
- [57] J. Muscat, V. Swamy, and N. Harrison, "First principles calculations of the phase stability of TiO₂," *Physical Review B* **65**, 1 (2002).
- [58] L. Lavisse, Ph.D. thesis, Ecole centrale de Lyon (2002).
- [59] R. C. Weast and M. J. Astle, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Florida, 1982).
- [60] W. Kress, P. Roedhammer, and H. Bilz, "Phonon anomalies in transition-metal nitride : TiN," *Physical review B* **17**, 111 (1978).
- [61] I. Milosev, H. H. Strehblow, B. Navinsek, and M. Metikos-Hukovic, "Electrochemical and thermal oxidation of TiN coatings studied by XPS, surface and interface analysis," *Surface and interface analysis* **23**, 529 (1995).
- [62] M. Guemmaz, G. Moraitis, A. Mosser, M. A. Khan, and J. C. Parlebas, "Band structure of substoichiometric titanium nitrides and carbonitrides : spectroscopical and theoretical investigations," *Journal of physical condensed matter* **9**, 8453 (1997).
- [63] H. A. Wriedt, N. A. Gokcen, and R. H. Nafziger, "The Fe-N (iron-nitrogen) system," *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **8**, 355 (1987).
- [64] J. A. Dean, *Lange's handbook of chemistry* (New York, 1992).
- [65] J. M. Chappé, M. C. Marco de Lucas, L. Cunha, C. Moura, J. F. Pierson, L. Imhoff, O. Heintz, V. Potin, S. Bourgeois, and F. Vaz, "Structure and chemical bonds in reactively sputtered black Ti-C-N-O thin films," *Thin Solid Films* **520**, 144 (2011).
- [66] I. Bertoti, M. Mohai, J. L. Sullivan, and S. O. Saied, "Surface characterisation of plasma-nitrided titanium : an XPS study," *Applied surface science* **84**, 375 (1995).

BIBLIOGRAPHIE

- [67] B. Granier, R. Renard, and J. P. Coutures, "Le diagramme de phase ternaire Ti-ON : Etude de la solution solide cubique TiO-TiN," *Revue internationale des hautes températures et des réfractaires* **17**, 235 (1980).
- [68] M. V. Kuznetsov, J. F. Zhuravlev, and V. A. Gubanov, "XPS analysis of adsorption of oxygen molecules on the surface of Ti and TiN_x films in vacuum," *Journal of electron spectroscopy and related phenomena* **58**, 169 (1992).
- [69] H. Höchst and R. D. Bringans, "Photoemission study of the electronic structure of stoichiometric and substoichiometric TiN and ZrN," *Physical review B* **25**, 7183 (1982).
- [70] P. Herzig, J. Redinger, R. Eibler, and A. Neckel, "Vacancy induced changes in the electronic structure of titanium nitride," *Journal of solid state chemistry* **70**, 281 (1986).
- [71] Y. K. Lee, J. Y. Kim, Y. K. Lee, M. S. Lee, D. K. Kim, D. Y. Jin, T. H. Nam, H. J. Ahn, and D. K. Park, "Surface chemistry of non-stoichiometric TiN_x films grown on (100)Si substrate by DC reactive magnetron sputtering," *Journal of Crystal Growth* **234**, 498 (2002).
- [72] F. Fracassi, R. d'Agostino, R. Lamendola, and I. Mangieri, "Dry etching of titanium nitride thin films in CF₄-O₂ plasma," *Journal of vacuum science technology A* **13**, 335 (1994).
- [73] I. Bertoti, M. Mohai, J. L. Sullivan, and S. O. Saied, "Surface chemical changes in PVD TiN layers induced by ion bombardment," *Surface and interface analysis* **21**, 467 (1994).
- [74] F. Vaz, P. Cerqueira, L. Rebouta, S. Nascimento, E. Alves, P. Goudeau, and J. Riviere, "Preparation of magnetron sputtered TiN_xO_y thin films," *Surface and Coatings Technology* **174-175**, 197 (2003).
- [75] A. M. James and M. P. Lord, *Macmillan's chemical and physical data* (1992).
- [76] H. Khodja, E. Berthoumieux, L. Daudin, and J. P. Gallien, "The Pierre Süe Laboratory nuclear microprobe as a multi-disciplinary analysis tool," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* **181**, 83 (2001).
- [77] D. D. Cohen and E. K. Rose, "Analysis of oxygen by charged particle bombardment," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* **66**, 158 (1992).
- [78] L. Daudin, H. Khojda, and J. P. Gallien, "Development of "position-charge-time" tagged spectrometry for ion beam microanalysis," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* **210**, 153 (2003).
- [79] K. Bethge, "Ion beam analysis of nitrogen," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* **66**, 1146 (1992).

- [80] <https://www-nds.iaea.org/exfor/ibandl.htm> (????).
- [81] A. Cornet and J. P. Deville, *Physique et ingénierie des surfaces* (France, 1998).
- [82] G. Turell and J. Corset, *Raman spectroscopy : Developements and applications* (Elsevier, EDP Sciences, 1996).
- [83] S. Etz, “Raman microprobe analysis : principles and applications,” *Scanning Electron Microscopy* pp. 67–82 (1979).
- [84] C. Pighini, Ph.D. thesis, Université de Bourgogne (2007).
- [85] T. Ohsaka, F. Izumi, and Y. Fujiki, “Raman spectrum of anatase TiO_2 ,” *Journal of Raman Spectroscopy* **7(6)**, 321 (1978).
- [86] S. P. S. Porto, P. A. Fleury, and T. C. Damen, “Raman spectra of TiO_2 , MgF_2 , ZnF_2 , FeF_2 , and MnF_2 ,” *Physical Review* **154(2)**, 522 (1967).
- [87] M. Vishwas, K. Narasimha Rao, and R. P. S. Chakradhar, “Influence of annealing temperature on raman and photoluminescence spectra of electron beam evaporated TiO_2 thin films,” *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **99**, 33 (2012).
- [88] S. Boukrouh, R. Bensaha, S. Bourgeois, E. Finot, and M. C. Marco de Lucas, “Reactive direct current magnetron sputtered TiO_2 thin films with amorphous to crystalline structures,” *Thin Solid Films* **261**, 3653 (2008).
- [89] H. C. Choi, Y. M. Jung, and S. B. Kim, “Size effects in the raman spectra of TiO_2 nanoparticles,” *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **37**, 33 (2005).
- [90] C. S. Shin, R. L. Aggarval, and B. Lax, “Raman scattering in Ti_2O_3 - V_2O_3 alloys,” *Physical Review B* **9**, 2 (1974).
- [91] M. Stoehr, C. S. Shin, I. Petrov, and J. E. Greene, “Raman scattering from TiN_x ($0.67 < x < 1.00$) single crystals grown on $\text{MgO}(001)$,” *Journal of Applied Physics* **110**, 083503 (2011).
- [92] M. Bernard, A. Deneuve, O. Thomas, P. Gergaud, P. . Sandstrom, and J. Birch, “Raman spectra of TiN/AlN superlattices,” *Thin Solid Films* **380**, 252 (2000).
- [93] C. S. Shin, D. Gall, N. Hellgren, J. Patscheider, I. Petrov, and J. E. Greene, “Vacancy hardening in single-crystal $\text{TiN}_x(001)$ layers,” *Journal of Applied Physics* **93**, 6025 (2003).

BIBLIOGRAPHIE

- [94] C. S. Shin, S. Rudenja, D. Gall, N. Hellgren, T. Y. Lee, I. Petrov, and J. E. Greene, "Growth, surface morphology, and electrical resistivity of fully strained substoichiometric epitaxial TiN_x ($0.67 \leq x \ll 1.0$) layers on $\text{MgO}(001)$," *Journal of Applied Physics* **95**, 356 (2004).
- [95] A. Trenczek-Zajac, M. Radeck, K. Zakrzewska, A. Brudnik, E. Kusior, S. Bourgeois, M. Marco de Lucas, and L. Imhoff, "Structural and electrical properties of magnetron sputtered $\text{Ti}(\text{ON})$ thin films : The case of tin doped in situ with oxygen," *Journal of Power Sources* **194**, 93 (2009).
- [96] D. L. A. de Faria and F. N. Lopes, "Heated goethite and natural hematite : Can raman spectroscopy be used to differentiate them?," *Vibrational Spectroscopy* **45**, 117 (2007).
- [97] M. C. Marco de Lucas, F. Moncada, and J. Rosen, "Micro-raman study of red decorations in french faiences of the 18th and 19th centuries," *Journal of Raman Spectroscopy* **37**, 1154 (2006).
- [98] D. Bersani, P. Lottici, and A. Montenero, "Micro-raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol-gel syntheses," *Journal of Raman Spectroscopy* **30**, 355 (1999).
- [99] O. N. Shebanova and P. Lazor, "Raman spectroscopic study of magnetite (Fe_2O_4) : a new assignment for the vibrational spectrum," *Journal of Solid State Chemistry* **174**, 424 (2003).
- [100] T. J. Daou, G. Pourroy, S. Bégin-Colin, J. M. Grenèche, C. Ulhaq-Bouillet, P. Legaré, P. Bernhardt, C. Leuvre, and G. Rogez, "Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles," *Chemistry of Materials* **18**, 4399 (2006).
- [101] M. Aubin and al, *Systèmes mécaniques* (Paris, 1992).
- [102] K. L. Johnson, *Contact mechanics* (Cambridge, 1989).
- [103] F. P. Bowden and D. Tabor, *The friction and lubrication of solids* (Oxford, 1950).
- [104] F. P. Bowden and D. Tabor, *Friction et Lubrification* (Paris, 1959).
- [105] E. Rabinowicz, *Friction and wear of materials* (New York, 1965).
- [106] N. Fillot, I. Iordanoff, and Y. Berthier, "Kinetics of particle detachment : contribution of a granular model," *Tribology Series* **43**, 63 (2003).
- [107] A. Han, G. Pillon, A. Nichici, B. Vannes, and D. Grevey, "Study and evaluation of fretting critical slip conditions by applying the design of experiments method," *Wear* **261**, 1080 (2006).

- [108] S. Fouvry, T. Liskiewicz, P. Kapsa, S. Hannel, and E. Sauger, “An energy description of wear mechanisms and its applications to oscillating sliding contacts,” *Wear* **255**, 287 (2003).
- [109] A. L. Thomann, A. Basillais, M. Wegscheider, C. Boulmer-Leborgne, A. Pereira, P. Delaporte, M. Sentis, and T. Sauvage, “Chemical and structural modifications of laser treated iron surfaces : investigation of laser processing parameters,” *Applied Surface Science* **230**, 350 (2004).
- [110] H. Xin, S. Mridha, and T. N. Baker, “The effect of laser surface nitriding with a spinning laser beam on the wear resistance of commercial purity titanium,” *Journal of Materials Science* **31**, 22 (1996).
- [111] A. Zhecheva, W. Sha, and S. Malinov, “Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods,” *Surface and Coatings Technology* **200**, 2192 (2005).
- [112] O. Frank, M. Zukalova, B. Laskova, J. Kurti, J. Koltai, and L. Kavan, “Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18),” *Physical Chemistry Chemical Physics* **14**, 14567 (2012).
- [113] A. Ben Cheikh Larbi, “An energy description of wear mechanisms and its applications to oscillating sliding contacts,” *Surface and Coatings Technology* **201**, 1511 (2006).
- [114] Y. Berthier, *Mechanisms and Practice* (2005).
- [115] G. Heinrich, T. Grijgler, S. M. Rosiwal, R. F. Singer, R. Stockel, and L. Ley, “The influence of diamond chemical vapour deposition coating parameters on the microstructure and properties of titanium substrates,” *Diamond and Related Materials* **5**, 304 (1996).
- [116] G. Heinrich, T. Grijgler, S. M. Rosiwal, and R. F. Singer, “Cvd diamond coated titanium alloys for biomedical and aerospace applications,” *Surface and Coatings Technology* **94-95**, 514 (1997).

Annexe A

Réalisation de la chambre de mélange de gaz

Cahier des charges

Les différentes fonctions que la chambre de traitement devaient assurer sont données ici :

Fonction principale :

→ Contrôler la composition d'un mélange de gaz dans une enceinte fermée.

Fonctions complémentaires :

→ Permettre le passage du faisceau laser.

→ Permettre la création d'un vide primaire dans la chambre.

→ Contrôler la pression à l'intérieur de la chambre.

→ Permettre une manipulation de l'échantillon suivant les axes xyz.

→ Contrôler la température de l'échantillon.

Contraintes :

→ Assurer l'étanchéité de la chambre.

→ Permettre l'alimentation en gaz.

→ Permettre l'insertion d'échantillons.

→ Permettre l'observation de l'échantillon lors de l'essai.

→ Assurer la mise en place et la fixation de l'échantillon.

→ Tenir dans l'environnement de travail tout en assurant un volume de chambre minimal.

→ Permettre la fixation de la chambre sur le support laser.

Conception de la chambre

Afin de répondre au cahier des charges, des pièces issues de l'équipement du laboratoire ont été utilisées. La figure A.1 représente le schéma des différents éléments constituant la chambre.

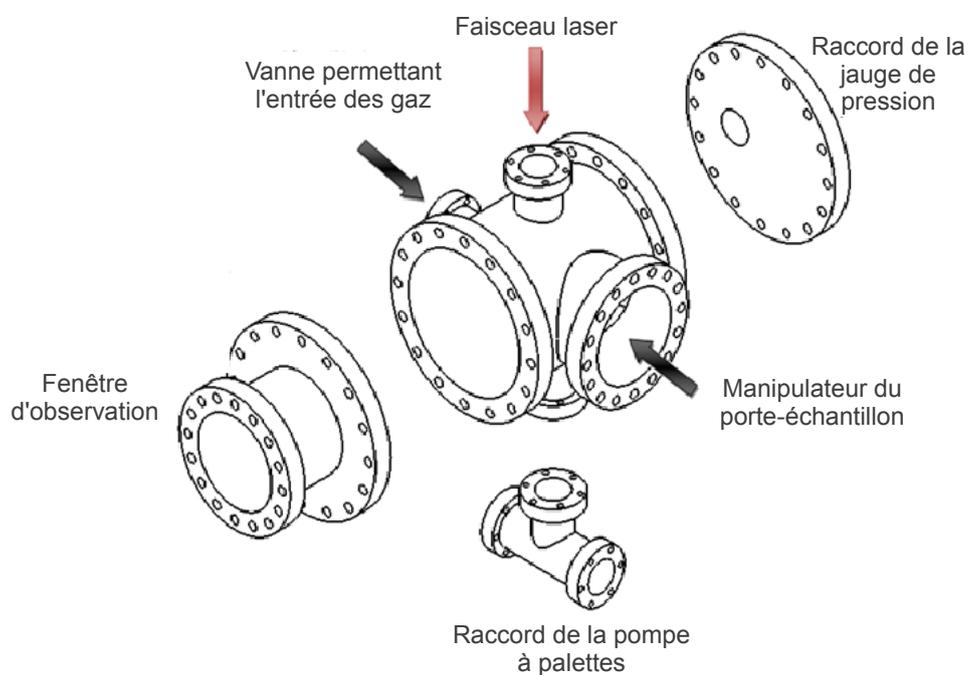


FIGURE A.1 – Schéma des différents éléments constituant la chambre.

Les dessins techniques qui ont permis la réalisation du porte-échantillon et des arceaux permettant la fixation de la chambre sur le support laser sont présentés respectivement dans les

figures A.2 et A.3.

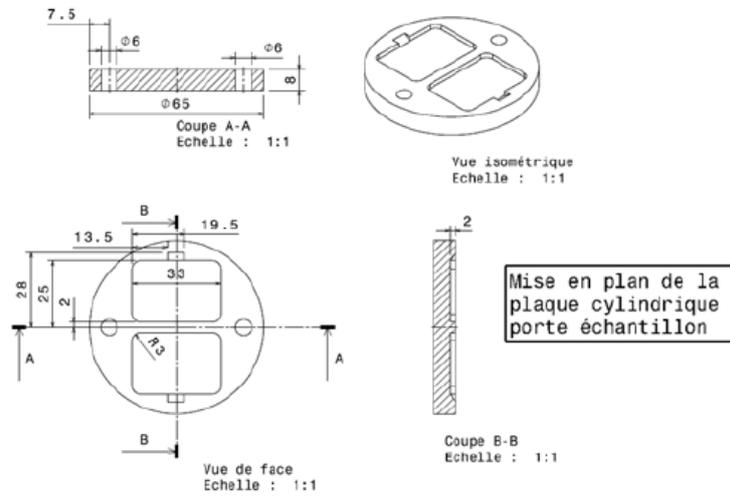


FIGURE A.2 – Dessin technique du porte-échantillon.

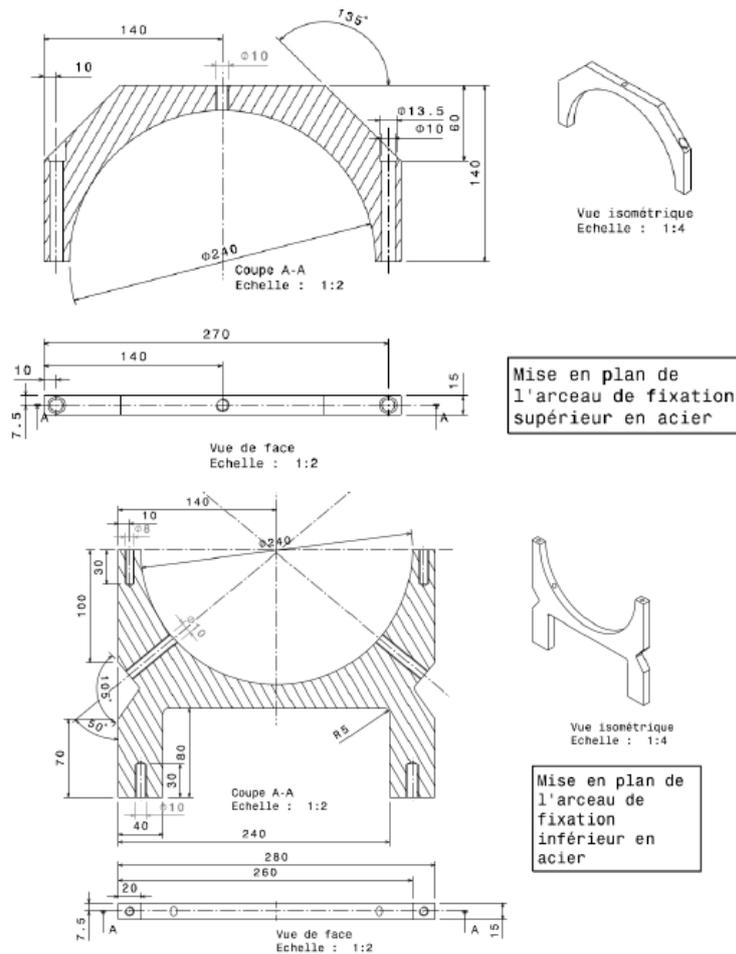


FIGURE A.3 – Dessin technique des arceaux permettant la fixation de la chambre sur le support laser.

Annexe B

Analyse des résultats NRA

Position des pics correspondant aux réactions nucléaires de l'oxygène, de l'azote et du carbone

L'énergie des pics des réactions nucléaires lors de l'analyse par NRA dépend des conditions d'analyse et notamment du faisceau utilisé. Le logiciel Pyrole permet de calculer ces énergies.

Faisceau de deutérons à 1900 keV sans Mylar

Azote	Oxygène
$^{14}\text{N}(\text{d},\text{p}_0)^{15}\text{N} \rightarrow 8899 \text{ keV}$	$^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_0)^{17}\text{O} \rightarrow 3023 \text{ keV}$
$^{14}\text{N}(\text{d},\text{p}_1)^{15}\text{N} \rightarrow 4184 \text{ keV}$	$^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_0)^{17}\text{O} \rightarrow 2252 \text{ keV}$
$^{14}\text{N}(\text{d},\text{p}_2)^{15}\text{N} \rightarrow 4158 \text{ keV}$	$^{14}\text{O}(\text{d},\alpha_0)^{14}\text{N} \rightarrow 2953 \text{ keV}$
$^{14}\text{N}(\text{d},\text{p}_3)^{15}\text{N} \rightarrow 3254 \text{ keV}$	
$^{14}\text{N}(\text{d},\text{p}_4)^{15}\text{N} \rightarrow 2526 \text{ keV}$	Carbone
$^{14}\text{N}(\text{d},\text{p}_5)^{15}\text{N} \rightarrow 2399 \text{ keV}$	$^{12}\text{C}(\text{d},\text{p}_0)^{13}\text{C} \rightarrow 3507 \text{ keV}$
$^{14}\text{N}(\text{d},\alpha_0)^{12}\text{C} \rightarrow 9861 \text{ keV}$	$^{12}\text{C}(\text{d},\text{p}_1)^{13}\text{C} \rightarrow 893 \text{ keV}$
$^{14}\text{N}(\text{d},\alpha_1)^{12}\text{C} \rightarrow 6788 \text{ keV}$	
$^{14}\text{N}(\text{d},\alpha_2)^{12}\text{C} \rightarrow 4598 \text{ keV}$	

Faisceau de deutérons à 920 keV avec 23 μm de Mylar

Azote	Oxygène
$^{14}\text{N}(\text{d},\text{p}_0)^{15}\text{N} \rightarrow 8177 \text{ keV}$	$^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_0)^{17}\text{O} \rightarrow 1894 \text{ keV}$
$^{14}\text{N}(\text{d},\text{p}_1)^{15}\text{N} \rightarrow 3243 \text{ keV}$	$^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_0)^{17}\text{O} \rightarrow 894 \text{ keV}$
$^{14}\text{N}(\text{d},\text{p}_2)^{15}\text{N} \rightarrow 2205 \text{ keV}$	
$^{14}\text{N}(\text{d},\text{p}_3)^{15}\text{N} \rightarrow 1322 \text{ keV}$	Carbone
$^{14}\text{N}(\text{d},\text{p}_4)^{15}\text{N} \rightarrow 1152 \text{ keV}$	$^{12}\text{C}(\text{d},\text{p}_0)^{13}\text{C} \rightarrow 2546 \text{ keV}$
$^{14}\text{N}(\text{d},\alpha_0)^{12}\text{C} \rightarrow 7946 \text{ keV}$	
$^{14}\text{N}(\text{d},\alpha_1)^{12}\text{C} \rightarrow 4094 \text{ keV}$	

Étalonnage des spectres NRA

Les spectres obtenus par NRA sont donnés en fonction des canaux du détecteur et non de l'énergie. Il est donc nécessaire d'associer la position des pics observés sur le spectre avec l'énergie des réactions nucléaires qui ont lieu. En traçant l'énergie des pics en fonction des numéros de canaux, une droite doit être obtenue (Fig. B.1). La correspondance énergie/canal est alors donnée par la pente de la droite et par l'ordonnée à l'origine.

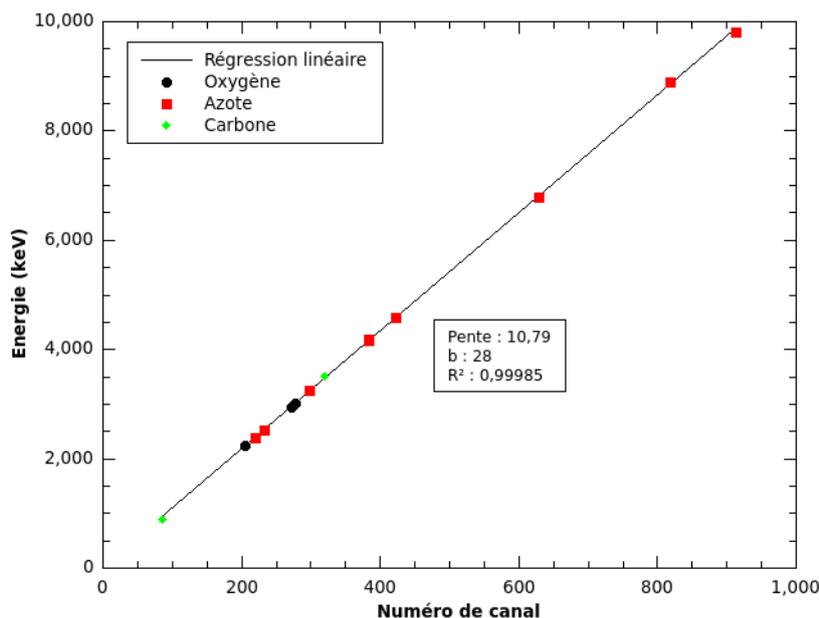


FIGURE B.1 – Exemple d'étalonnage d'un spectre obtenue avec un faisceau de deutérons à 1900 keV sans Mylar.

Méthodologie des calculs d'épaisseur d'insertion

L'épaisseur d'insertion d'un élément est définie par l'épaisseur des pics associés aux réactions nucléaires de l'élément. Le logiciel Pyrole permet de simuler la perte d'énergie des deutérons lorsqu'ils traversent la matière et donc de déterminer la profondeur d'insertion. Pour cela, l'énergie correspondant à la largeur du pic est déterminée en utilisant le logiciel RISMIN, qui permet d'afficher le spectre obtenu par NRA (Fig. B.2). Afin que la méthode soit reproductible, la largeur du pic est définie par la distance entre deux curseurs placés à mi hauteur de part et d'autre du pic, c'est à dire de manière à ce qu'ils soient placés à la moitié de l'intensité maximale du pic. Cette différence d'énergie permet ensuite de connaître directement la profondeur d'insertion de l'élément en la comparant aux valeurs données par le logiciel Pyrole.

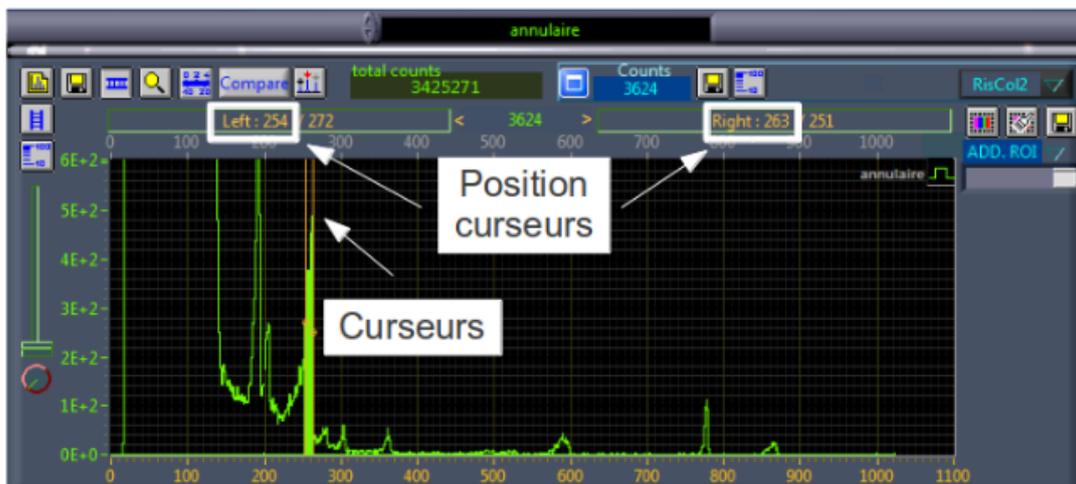


FIGURE B.2 – Exemple de détermination de la largeur du pic d'un spectre NRA.

Méthodologie des calculs de quantification

La hauteur des pics correspond aux nombres d'événements associés à un élément pour une charge donnée. La quantification peut alors être obtenue en comparant l'aire du pic d'une des réactions nucléaires d'un élément sur une gamme d'énergie correspondant à la profondeur d'insertion souhaitée (Fig. B.3) à l'aire du pic d'un échantillon de référence. Les références utilisées pour l'oxygène et l'azote dans le cadre de cette étude sont respectivement SiO_2 et TiN . Le logiciel Pyrole permet de déterminer le nombre d'atomes par cm^2 présent dans la référence. Ce nombre est ensuite multiplié par le rapport des aires des pics données précédemment ainsi que par le nombre d'éléments présent dans la référence (2 pour SiO_2 , 1 pour TiN). Le logiciel Pyrole est alors de nouveau utilisé pour différentes stœchiométries (TiO_x ou TiN_x), jusqu'à obtenir cette même valeur.



FIGURE B.3 – Exemple de détermination de l'aire du pic d'un spectre NRA.

Exemple de calcul :

La quantification de l'oxygène sur une couche obtenue par laser est donnée en exemple. Le calcul a été réalisé sur le pic $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$ obtenu avec un faisceau de 1900 keV sans Mylar, entre les canaux 190-193, ce qui correspond aux énergies 2253 keV-2289 keV, et donc à une épaisseur de $0,5 \mu\text{m}$ pour une cible de SiO_2 .

Le nombre d'événements correspondant au pic est de 1 498 pour une charge de $0,25 \mu\text{C}$ dans le cas de l'échantillon, et de 10 974 pour une charge de $0,7775 \mu\text{C}$ dans le cas de la référence SiO_2 . Le rapport d'aire des pics est donnée par la formule suivante :

$$\frac{1498 \times 0,7775}{10974 \times 0,25} = 0,425 \quad (\text{B.1})$$

La simulation obtenue avec le logiciel Pyrole et réalisée sur le composé SiO_2 donne un résultat de $1,39 \cdot 10^{18}$ molécules par cm^2 . Ce résultat est multiplié par le nombre d'atomes d'oxygène dans SiO_2 et par le rapport des aires des pics, ce qui donne un résultat de $1,18 \cdot 10^{18}$ molécules par cm^2 . Enfin le logiciel Pyrole est de nouveau utilisé pour différents composés TiO_x :

- TiO : $1,62 \cdot 10^{18}$ molécules. cm^2 multiplié par 1 $\rightarrow 1,62 \cdot 10^{18}$
- $\text{TiO}_{0,5}$: $1,94 \cdot 10^{18}$ molécules. cm^2 multiplié par 0,5 $\rightarrow 0,97 \cdot 10^{18}$
- $\text{TiO}_{0,6}$: $1,87 \cdot 10^{18}$ molécules. cm^2 multiplié par 0,6 $\rightarrow 1,12 \cdot 10^{18}$
- $\text{TiO}_{0,65}$: $1,83 \cdot 10^{18}$ molécules. cm^2 multiplié par 0,65 $\rightarrow 1,19 \cdot 10^{18}$

L'échantillon contient donc environ 0,65 atome d'oxygène pour un atome de titane.

Table des figures

1.1	<i>Épaisseur de dépôt et température de substrat en fonction de la technique utilisée.</i>	6
1.2	<i>Schéma de principe du traitement par dépôt en phase vapeur.</i>	7
1.3	<i>Processus physiques et applications des sources laser dans le traitement des matériaux en fonction de la durée d'impulsion et de l'irradiance du faisceau laser [23]. Le cadre rouge indique le domaine d'application des traitements par irradiation laser.</i>	10
1.4	<i>Différents effets provoqués lors de l'interaction laser-matière [26].</i>	11
1.5	<i>Schéma de synthèse de l'interaction laser - matière et de l'expansion du panache.</i>	13
1.6	<i>Représentation des phénomènes intervenant lors de l'irradiation laser [34].</i>	14
1.7	<i>Réalisation du traitement par irradiation laser.</i>	16
1.8	<i>Évolution de la longueur d'onde en fonction du type de laser [41].</i>	18
2.1	<i>Mailles du titane α (à gauche) et β (à droite).</i>	28
2.2	<i>Diagramme de phase du système Ti-O entre la composition Ti pure et TiO₂ [50].</i>	29
2.3	<i>Maille cubique faces centrés du TiO et du TiN (sphères blanches : Ti, sphères noires : O ou N) [53].</i>	30
2.4	<i>Maille quadratique du TiO₂ rutil [53].</i>	31
2.5	<i>Maille quadratique du TiO₂ anatase [53].</i>	32
2.6	<i>Diagramme de phase du système Ti-N entre la composition Ti pure et TiN [58].</i>	32
2.7	<i>Puissance moyenne en fonction de l'intensité des diodes et de la fréquence pour les sources laser K-V et K-IR 2.3.2.1.</i>	36
2.8	<i>Chambre de traitement G utilisée pour la réalisation de couches d'oxynitrides de titane avec le laser K-IR pour différents mélanges de gaz (O₂-N₂, O₂-Ar et N₂-Ar).</i>	37
2.9	<i>Chambre de traitement P utilisée pour le marquage à l'isotope 18 de l'oxygène.</i>	39
2.10	<i>Spectres EDX (jaune) et WDS (violet) d'une couche d'oxynitrides de titane obtenue par irradiation laser.</i>	42
2.11	<i>Principales interactions exploitables dans une microsonde nucléaire.</i>	43
2.12	<i>Microsonde du CEA Saclay.</i>	45
2.13	<i>Schéma de principe du dispositif de mesure.</i>	45

TABLE DES FIGURES

2.14	<i>Exemples de spectres NRA d'une couche d'oxynitrides de titane obtenue par irradiation laser avec un faisceau de deutérons à 1900 keV (à gauche) et un faisceau de deutérons à 920 keV, avec une feuille de mylar de 23 μm (à droite).</i>	46
2.15	<i>Évolution des sections efficaces pour la réaction $^{16}\text{O}(dp_0)^{17}\text{O}$ pour un angle de 165° (à gauche) et $^{14}\text{N}(dp_0)^{15}\text{N}$ pour un angle de 170° (à droite) [80].</i>	47
2.16	<i>Diffusion de la lumière par un objet.</i>	50
2.17	<i>Schéma des différentes transitions mises en jeu lors de la diffusion Raman Stokes et Raman anti-Stokes et lors de la diffusion Rayleigh [84].</i>	51
2.18	<i>Exemple de spectre Raman montrant le rapport théorique d'intensité entre un pic Stokes à 500 cm^{-1} et le pic anti-Stokes pour une température de 300 K.</i>	52
2.19	<i>Schéma du dispositif Raman Invia Renishaw utilisé dans ce travail.</i>	53
2.20	<i>Spectres Raman de référence de TiO_2 anatase et rutile [84].</i>	54
2.21	<i>Spectres Raman de référence obtenues sur des poudres commerciales de TiO et Ti_2O_3.</i>	55
2.22	<i>Spectres Raman d'un mono-cristal stœchiométrique TiN (à gauche) et d'un mono-cristal sous stœchiométrique $\text{TiN}_{0,92}$ [91].</i>	56
2.23	<i>Spectres Raman de référence de TiN et de films $\text{Ti}(\text{NO})$ obtenus par PVD pour différentes pressions partielles d'oxygène [95].</i>	57
2.24	<i>Spectres Raman de référence des oxydes de fer de l'hématite et de la magnétite et de l'hydroxyde de fer (goethite) [95].</i>	58
2.25	<i>Étapes successives de l'usure en petits débattements sous l'action d'un mouvement vibratoire de faible amplitude [101].</i>	60
2.26	<i>Description du tribomètre. 1- Générateur basse fréquence; 2- système d'amplification et de contrôle; 3- actuator piézo électrique Cedrat APA-120 ML; 4- capteur de déplacement; 5- capteur piézoélectrique de force tangentielle; 6- capteur de force normale; 7- système d'acquisition; 8- échantillon plan; 9- contre-face bille; 10 - système d'application de la force normale</i>	61
2.27	<i>Cartes de sollicitation locale pour différents régimes : régime de collage, de glissement partiel et de glissement total.</i>	62
3.1	<i>Spectres NRA obtenus dans les conditions optimales de détection d'azote pour les couches F1 et F2 (paragraphe 3.2.1.1) ainsi que pour un échantillon étalon TiN [16]. Les pics correspondant aux différentes réactions nucléaires de l'azote sont indiqués.</i>	67
3.2	<i>Spectres Raman des couches obtenues pour les couches F1 et F2 (Tab. 3.1).</i>	68
3.3	<i>Image des couches réalisées à l'aide de la source laser émettant à 532 nm. La taille de chaque zone traitée est de $5 \times 5\text{ mm}^2$.</i>	69

3.4	Spectres NRA obtenus dans les conditions optimales de détection d'azote pour les couches L1 à L4 (Tableau 3.3) ainsi que pour un échantillon étalon TiN. Un agrandissement du pic associé à la réaction $^{14}\text{N}(d,p_0)^{15}\text{N}$ est donné. Les pics correspondant aux différentes réactions nucléaires de l'azote sont indiqués.	70
3.5	Spectres NRA obtenus dans les conditions optimales de détection d'oxygène pour les couches L1 à L4 (Tableau 3.3). Les pics correspondant aux réactions nucléaires de l'oxygène ($^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$ et $^{16}\text{O}(d,p_0)^{17}\text{O}$) et à l'azote ($^{14}\text{N}(d,p_4)^{15}\text{N}$) sont indiqués.	71
3.6	Graphique indiquant l'insertion d'azote en fonction des conditions de traitement utilisées dans cette étude (tableau 3.3), l'irradiance et le nombre d'impacts. Les symboles indiquent qualitativement la quantité d'azote détectée dans les couches par NRA : ■ pas d'azote détecté, ▲ insertion d'azote très faible (< 1 % at.), ○ insertion d'azote plus élevée (> 1 % at.). La zone grisée correspond aux conditions de traitement pour lesquelles aucune insertion d'azote n'a été observée.	72
3.7	<i>Cartographies de l'oxygène, de l'azote et du carbone de la zone analysée (100 × 100 μm) obtenues respectivement sur les pics $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$, $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$ et $^{12}\text{C}(d,p_0)^{13}\text{C}$ du spectre NRA de la couche L2.</i>	73
3.8	Spectres Raman des couches obtenues pour les différents paramètres de traitement (tableau 3.3). Les spectres ont été décalés verticalement pour plus de clarté. Les lignes verticales correspondent aux pics Raman liés à la phase anatase de TiO ₂	74
3.9	Image 3D de la couche L1 obtenue par profilométrie.	75
3.10	<i>Schéma représentant les interactions laser-matière au cours d'une irradiation laser dans le cas de sources laser de longueur d'onde λ de 532 nm et 1064 nm.</i>	78
3.11	Évolution du pourcentage atomique de titane, d'oxygène et d'azote en fonction du pourcentage volumique de dioxygène dans la chambre lors de la série de traitements L (Tableau 3.6) réalisée avec le mélange O ₂ -N ₂ . La ligne en pointillé correspond à un mélange de gaz proche de la composition de l'air.	80
3.12	Évolution du pourcentage atomique de titane, d'oxygène et d'azote en fonction du pourcentage volumique de dioxygène dans la chambre lors de la série de traitements R (Tableau 3.6) réalisée avec le mélange O ₂ -N ₂ . La ligne en pointillé correspond à un mélange de gaz proche de la composition de l'air.	80
3.13	Spectres Raman des couches obtenues pour le traitement L (tableau 3.6), pour différents pourcentages volumiques de dioxygène dans le mélange O ₂ -N ₂ . Les spectres ont été décalés verticalement pour plus de clarté.	82
3.14	Spectres Raman des couches obtenues pour le traitement R (tableau 3.6), pour différents pourcentages volumiques de dioxygène dans le mélange O ₂ -N ₂ . Les spectres ont été décalés verticalement pour plus de clarté.	83

TABLE DES FIGURES

3.15	Évolution du pourcentage atomique de titane, d'oxygène et d'azote en fonction du pourcentage volumique de diazote dans la chambre lors de la série de traitement R (Tableau 3.6), réalisée dans le mélange N ₂ -Ar.	84
3.16	Spectres Raman des couches obtenues pour le traitement R (tableau 3.6), pour différents pourcentages volumiques de diazote dans le mélange N ₂ -Ar. Les spectres ont été décalés verticalement pour plus de clarté.	86
3.17	Évolution du pourcentage atomique de titane, d'oxygène et d'azote en fonction du pourcentage volumique de dioxygène dans la chambre lors de la série de traitement R (Tableau 3.6), réalisée dans le mélange O ₂ -Ar.	87
3.18	Spectres Raman des couches obtenues pour le traitement R (tableau 3.6), pour différents pourcentages volumiques de dioxygène dans le mélange O ₂ -Ar. Les spectres ont été décalés verticalement pour plus de clarté.	88
4.1	<i>Images MEB de la surface des couches obtenues par PVD (en haut) et par irradiation laser (en bas).</i>	98
4.2	Spectres NRA dans la gamme d'énergie des réactions nucléaires de l'azote pour les couches obtenues par PVD (P1 à P3) et par irradiation laser (C1 à C3). Ces spectres ont été obtenus dans les conditions optimales de détection d'azote. Les pics correspondant aux différentes réactions nucléaires de l'azote sont indiqués.	99
4.3	<i>Images MEB de la tranche des dépôts PVD sur des substrats de silicium.</i>	100
4.4	Spectres Raman des couches obtenues par PVD (A) et par irradiation laser (B) (paragraphe 4.2). Deux spectres obtenus à différents points de la couche hétérogène C2 sont donnés (a et b). Les spectres ont été déplacés verticalement pour plus de clarté.	101
4.5	Spectres Raman des couches obtenues par traitement laser sous oxygène naturel (majoritairement ¹⁶ O) et enrichi en ¹⁸ O (paragraphe 4.2.1). Les spectres ont été déplacés verticalement pour plus de clarté. Les traits en pointillés indiquent la position des pics de la phase rutil de TiO ₂ synthétisé avec de l'oxygène naturel.	102
4.6	Diagrammes de diffraction de rayons X en incidence fixe avec un angle faible de 1° obtenues par irradiation laser et par PVD. La position des pics des différentes phases observées est également donné.	103
4.7	Évolution du coefficient de frottement, μ , en fonction du nombre de cycles de fretting, N , pour les différentes couches obtenues par PVD et par irradiation laser (paragraphe 4.2). L'évolution $\mu(N)$ d'un échantillon de titane brut est également donnée comme référence.	105
4.8	(a) Micrographies optiques des traces de frottement observées à la surface des couches (paragraphe 4.2) après 20 000 cycles de fretting. (b) Profils des traces de frottement suivant la direction de la ligne blanche indiquée en (a) pour chaque échantillon. (c) Profils des billes de frottement ayant frottées sur chaque échantillon.	106

4.9	Évolution de la dureté obtenue par nanoindentation de films de TiN_xO_y en fonction du pourcentage atomique d'oxygène dans la couche [11].	107
4.10	Distribution qualitative du fer (a,d), de l'oxygène (b,e) et du titane (c,f) au centre de la trace de frottement obtenue après 20 000 cycles dans les couches P1 et C2. L'intensité du pic de la réaction nucléaire $^{16}O(d,p_1)^{17}O$ a été utilisé pour cartographier la distribution en oxygène, tandis que les signaux PIXE ont été utilisés pour cartographier le titane et le fer. La taille de la zone analysée est de $100 \times 100 \mu m^2$	108
4.11	Spectre Raman des zones marquées par une croix blanche dans la figure 4.8. La position des pics de l'hématite (H) et de la magnétite (M) est indiquée.	109
4.12	<i>Microscopie optique (à gauche) et cartographie Raman de l'hématite (à droite) de l'échantillon C2. Les zones en rouge sont celles les plus riches en hématite. La taille de la zone analysée est de $100 \times 200 \mu m^2$.</i>	110
4.13	<i>Cartographies des isotopes 16 et 18 de l'oxygène, du fer et du titane obtenues sur le bord droit (à gauche) et le bord haut (à droite) de la trace de frottement de l'échantillon réalisée sous isotope 18 de l'oxygène. La taille de la zone analysée est de $100 \times 500 \mu m^2$.</i>	111
A.1	<i>Schéma des différents éléments constituant la chambre.</i>	132
A.2	<i>Dessin technique du porte-échantillon.</i>	133
A.3	<i>Dessin technique des arceaux permettant la fixation de la chambre sur le support laser.</i>	133
B.1	<i>Exemple d'étalonnage d'un spectre obtenue avec un faisceau de deutérons à 1900 keV sans Mylar.</i>	136
B.2	<i>Exemple de détermination de la largeur du pic d'un spectre NRA.</i>	137
B.3	<i>Exemple de détermination de l'aire du pic d'un spectre NRA.</i>	138

Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques thermiques et physiques du matériau utilisé dans cette étude, le titane, ainsi que du fer et de l'aluminium, à titre indicatif.	21
2.1	Propriétés mécaniques et thermo-chimiques du titane.	28
2.2	Enthalpies de formation des différents oxydes et nitrures de titane [64, 65].	33
2.3	Caractéristiques des sources laser KALUTI utilisées lors de ce travail et de la source laser Brillant utilisée dans l'étude de Lavisse et al [16].	35
2.4	Caractéristiques de deux chambres de traitement utilisées lors de cette étude.	39
2.5	Conditions d'analyse NRA optimales pour la détection d'oxygène 16, d'oxygène 18 et d'azote 14.	46
2.6	Conditions de détection pour l'oxygène 16, l'oxygène 18 et l'azote 14.	48
2.7	<i>Fréquences des différents modes de vibration actifs en Raman de TiO₂ cristallisé dans les phases anatase et rutile.</i>	54
3.1	Conditions de traitement laser utilisées par Lavisse et al [16].	66
3.2	Pourcentage atomique et profondeur d'insertion de l'azote et de l'oxygène obtenus par NRA des couches réalisées avec la source laser de longueur d'onde $\lambda = 1064$ nm (Tableau 3.1).	67
3.3	Conditions des traitements laser réalisés avec la source laser K-V (paragraphe 2.3.2.	69
3.4	Pourcentage atomique et profondeur d'insertion de l'azote et de l'oxygène obtenus par NRA des couches réalisées avec le laser de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm.	72
3.5	Profondeur de vaporisation P_{vap} et rugosité R_a des couches réalisées avec la source laser de longueur d'onde $\lambda = 532$ nm. L'irradiance I et le nombre d'impacts N utilisés lors du traitement sont rappelés.	75
3.6	Variation de la composition nominale des trois mélanges gazeux.	79
3.7	Tableau récapitulatif des quantités et profondeurs d'insertion d'oxygène et d'azote pour les traitements L et R, réalisés sous mélange O ₂ -N ₂	82
3.8	Tableau récapitulatif des quantités et profondeurs d'insertion d'azote pour le traitement R réalisé sous mélange O ₂ -N ₂ et N ₂ -Ar.	85
3.9	Tableau récapitulatif des quantités et profondeurs d'insertion d'oxygène pour le traitement R réalisé sous mélange O ₂ -N ₂ et O ₂ -Ar.	87

LISTE DES TABLEAUX

4.1	Conditions des traitements laser réalisés avec la source laser K-IR (paragraphe 2.3.2 amenant à trois compositions d'oxynitrures de titane.	96
4.2	Rugosité R_a des couches obtenues par PVD et par irradiation laser.	97
4.3	Résultats des analyses NRA effectuées sur les couches obtenues par PVD (P1 à P3) et par irradiation laser (C1 à C3). La composition atomique et l'épaisseur des couches déduites des pics NRA de l'oxygène (d_O) et de l'azote (d_N) sont données.	100

Résumé : Le progrès technologique dans des domaines tels que les industries automobile et aéronautique nécessite des matériaux capables de résister à des conditions très exigeantes. Les traitements de surface sont des outils efficaces pour améliorer les propriétés de surface des matériaux, tout en préservant les propriétés en son cœur. En particulier, les traitements par laser sont des méthodes efficaces pour le durcissement et l'augmentation de la durabilité des matériaux. Ce travail s'est focalisé sur la croissance des couches de surface d'oxynitride de titane par irradiation laser de plaques de titane pur avec des sources pulsées nanosecondes. L'influence des conditions de traitement sur la composition et la structure des couches de surface a été étudiée. Ainsi, pour les traitements par laser dans l'air, il a été montré que l'utilisation de sources infrarouges, à la place de celles dans le visible, augmente la concentration d'azote dans les couches formées. Trois types de mélanges gazeux (N_2-O_2 , O_2-Ar et N_2-Ar) ont été utilisés pour étudier l'influence de l'atmosphère réactive lors de ces traitements. La compétition entre les mécanismes d'insertion de l'azote et de l'oxygène a été montrée. Enfin, le comportement tribologique des échantillons traités par laser a été étudié par des tests de fretting et comparé avec celui de couches d'oxynitride de titane obtenues par dépôt physique en phase vapeur, considérées comme système modèle par leur plus grande homogénéité en profondeur.

Abstract : The technological advances in areas such as automotive and aerospace industries require materials capable of withstanding demanding conditions. Surface treatments are effective tools to improve the surface properties of materials while preserving their bulk properties. Besides many conventional processes, laser treatments are efficient methods for hardening and increasing the durability of materials. This work is focused on the growth of titanium oxynitride surface layers by laser irradiation of pure titanium plates with nanosecond pulsed sources. The influence of the laser treatment conditions on the composition and the structure of these surface layers was studied. In particular, for laser treatments in air, it was shown that the use of infrared sources, instead of visible ones, increases the nitrogen concentration in the surface layers. Three kinds of gas mixtures (N_2-O_2 , O_2-Ar et N_2-Ar) were used for studying the influence of the reactive atmosphere. The competition between the insertion mechanisms of nitrogen and oxygen was shown. Finally, the tribological behavior of laser treated samples was studied by fretting tests and compared with titanium oxynitride layers obtained by physical vapor deposition, taken as a model system because of their high in-depth homogeneity.

Mots clés : traitements de surface, irradiation laser, insertion d'éléments légers, fretting, Raman, NRA.
