

Etude de l'élaboration de revêtements autocicatrisants pour le développement de matériaux robustes en condition nucléaire

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université d'Evry-Val-d'Essonne

École doctorale n°571 Sciences chimiques : molécules, matériaux,
instrumentation et biosystème (2MIB)

Spécialité de doctorat : Chimie

Thèse présentée et soutenue à Saclay, le 9 Décembre 2019, par

Michaël OUGIER

Composition du Jury :

Frédéric SANCHETTE Professeur, Université de technologie de Troyes	Président du jury
Alain BILLARD Professeur, Université de technologie de Belfort-Montbéliard	Rapporteur
Thierry CABIOC'H Professeur, Université de Poitiers	Rapporteur
Marjorie CAVARROC Ingénieure de recherche, SAFRAN	Examinatrice
Laure MARTINELLI Experte senior, CEA Saclay	Examinatrice
Michel SCHLEGEL Directeur de recherche, CEA Saclay	Directeur de thèse
Frédéric SCHUSTER Directeur de Programme et Expert International, CEA Saclay	Invité
Alexandre MICHAU Ingénieur de recherche, CEA Saclay	Invité

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury pour leur travail consacré à l'évaluation de cette thèse et en particulier Alain Billard et Thierry Cabioch pour avoir acceptés d'en être les rapporteurs. Je remercie également Frédéric Sanchette, président du jury, ainsi que Marjorie Cavarroc et Laure Martinelli pour leur regard et nos échanges très enrichissants lors de la soutenance.

Je remercie bien évidemment mes encadrants qui ont toujours été à mes côtés durant ces trois années : Alexandre Michau, pour sa disponibilité, sa pédagogie, ses qualités humaines et pour ses sérieux coups de pouce nécessaires au bon fonctionnement des réacteurs PVD ; et Frédéric Schuster, pour ses mille conseils et son savoir scientifique et technique inépuisable.

Un très grand merci à mon directeur de thèse, Michel Schlegel, pour sa bienveillance à mon égard et son grand investissement dans cette thèse. Je le remercie de m'avoir fait confiance pendant ses trois années et ce dès mon stage de fin d'étude. Enfin, je remercie Hicham Maskrot, chef de laboratoire du LISL, ainsi que Fanny Balbaud et Lionel Gosmain de m'avoir accueilli au SEARS et de m'avoir donné les moyens de faire cette thèse.

Je tiens également à remercier les personnes qui m'ont accompagné dans mon travail durant ces trois ans, Michel Tabarant du LANIE (CEA) et Sophie Bosonnet du LECNA (CEA). Merci Michel pour ta bonne humeur, ta générosité et ton aide tout au long de ma thèse. Merci aussi à Sophie pour sa disponibilité et son aide dans les manip d'oxydation. Un grand merci général à tous ceux avec qui j'ai pu partager bien des moments mémorables au CEA. En particulier, je remercie mes collègues de bureau du 467, quelque que soit leur laboratoire, Bassem, Ayoub, Fernando, Nicolas, Pascal, Daniel, Christian, Céline.

Je tiens aussi à remercier les personnes qui m'ont aidé lors de mes manip, à faire des caractérisations ou qui m'ont formé sur des moyens de caractérisations, et plus particulièrement Jérôme, Cécile, Kévin et Frédéric et par extension Éric et Frédéric (P) de DEPHIS.

J'inclus également dans mes remerciements tout le personnel administratif, technique, informatique, qui ont rendu possible mes travaux : Géraldine, Barbara, Hervé et Jean Luc.

Je remercie également tous les jeunes docteurs, doctorants et stagiaires présents pendant ma thèse et qui ont contribué à rendre ces années de thèse inoubliables. Merci en particulier à mes camarades *pigeons* : Edouard et Aziz (mes compagnons d'écriture), Gautier (M. Opto), Kevin (le roi du barbecue), Erwan (le rameur professionnel). Leur bonne humeur et leur soutien durant la rédaction fut d'un grand réconfort. Sans oublier nos fameux repas du vendredi midi ! Merci aussi aux anciens et maintenant jeunes docteurs, Benoit, Axel (mes professeurs de squash), Luisa qui m'ont accueilli et guidé à mon arrivée. Je voulais aussi remercier Julien (parce que c'est un breton sensible).

Je remercie tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, directement ou indirectement à ces travaux et que j'aurais pu oublier dans les paragraphes ci-dessus.

Pour finir, je remercie ma famille qui m'a toujours encouragé et soutenu dans mes études, et en particulier mes parents, qui ont écouté d'une oreille attentive le récit de mes aventures de thèse. Et enfin, au-delà des liens qui ont pu être noué pendant ces trois années, j'ai pu rencontrer une personne que je chérie énormément aujourd'hui et sans qui je n'en serais pas là, sans son amour et son soutien. Merci à toi, ma douce et tendre compagne Angélique qui me supporte au quotidien.

« Le hasard parfois fait bien les choses. »

Proverbe français ; Le recueil d'apophtegmes et axiomes (1855)

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I. Les phases MAX : structures, propriétés et fabrication	11
A/ Présentation des phases MAX	12
1. Généralités sur les phases MAX	12
2. Applications potentielles des phases MAX	23
B/ Les films minces de phase MAX	27
1. Dépôt chimique en phase vapeur	27
2. Dépôt par projection thermique	27
3. Dépôt physique en phase vapeur	27
C/ Synthèse de films minces par pulvérisation cathodique magnétron	32
1. Généralités et définition des plasmas froids	32
2. Gaine, potentiels plasma et flottant	36
3. La pulvérisation cathodique	37
4. Dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique magnétron	40
5. Nucléation et croissance des couches minces	51
D/ Conclusions	56
Chapitre II. Instrumentation et démarches expérimentales	73
A/ Systèmes de dépôt PVD	74
1. Machine TUBE	74
2. Machine HYBRIDE	76
3. Machine TRIPROS	78
B/ Protocole expérimental : synthèse de Cr_2AlC	79
1. Préparation des substrats et cibles	79
2. Dépôt de films minces de Cr-Al-C	79
3. Recuit thermique	81
C/ Techniques expérimentales de caractérisation	82
1. Les outils de diagnostic du plasma	82
2. Les techniques de caractérisation des matériaux	86
3. Essais d'oxydation	91
D/ Conclusion	93

Chapitre III. Elaboration de films Cr-Al-C par HiPIMS à partir d'une cible céramique.....95

A/	Synthèse de films minces Cr-Al-C dans le réacteur TUBE.....	96
1.	Les conditions expérimentales	96
2.	Etude du plasma de pulvérisation HiPIMS.....	100
3.	Les caractéristiques des films minces Cr-Al-C déposés	112
4.	Bilan de l'étude du plasma et des films Cr-Al-C déposés.....	116
B/	Synthèse de films minces de Cr ₂ AlC dans le réacteur HYBRIDE	117
1.	Etude préliminaire et adaptation du procédé	118
2.	Elaboration et caractérisation de revêtement Cr ₂ AlC	128
3.	Bilan de l'élaboration de revêtements Cr ₂ AlC	139
C/	Conclusions.....	140

Chapitre IV. Comportement des revêtements en oxydation haute température.....148

A/	Etude du comportement sous air à 1100°C et résistance à la trempe	149
1.	Prise de masse et observations macroscopiques	149
2.	Caractérisation des revêtements Cr-Al-C et Cr ₂ AlC après 15 min	150
3.	Oxydation isotherme prolongée des revêtements Cr-Al-C et Cr ₂ AlC	155
4.	Influence de l'épaisseur sur la tenue haute température du revêtement Cr-Al-C	163
5.	Bilan du comportement des revêtements à 1100°C sous air	169
B/	Etude de la résistance à l'oxydation des revêtements Cr-Al-C et Cr ₂ AlC en ATG	170
1.	Cinétique d'oxydation des revêtements sur support inerte	170
2.	Oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau des substrats zirconium revêtus Cr-Al-C et Cr ₂ AlC.....	172
3.	Résultats pour Cr-Al-C amorphe sur substrat Zr702.....	178
4.	Synthèse.....	183
C/	Propriétés d'autocicatrisation	184
1.	Défauts d'aspect	184
2.	Présence de fissures traversant le revêtement jusqu'au substrat	185
D/	Discussion	188
1.	Mécanismes d'oxydation et de dégradation des revêtements	188
2.	Performance des revêtements contre l'oxydation haute température ..	191
E/	Conclusions.....	193

Chapitre V. Optimisation des performances du revêtement	197
A/ Intérêt d'une architecture multicouche	198
B/ Mise au point des architectures bicouches	201
1. Revêtements Cr-Al-C avec intercalaire Mo.....	201
2. Revêtement Cr avec intercalaire Cr-Al-C	204
3. Bilan sur le développement de revêtements architecturés	205
C/ Evaluation des performances des systèmes architecturés	206
1. Comportement sous oxydation isotherme prolongée et résistance à la trempe	206
2. Tenue des systèmes multicouches en oxydation dynamique sous air enrichi en vapeur d'eau	219
D/ Discussion	226
1. Efficacité de la barrière de diffusion en molybdène.....	226
2. Influence du revêtement de chrome sur les revêtements Cr-Al-C.....	227
E/ Conclusion.....	229
Conclusion des travaux de thèse et perspectives.....	234

Abréviations et symboles

Liste des abréviations

<i>μRaman</i>	Spectroscopie microRaman
<i>APRP</i>	Accident de perte de réfrigérant primaire
<i>APS</i>	Atmospheric plasma spraying
<i>ATG</i>	Analyse thermogravimétrique
<i>CAE (ou CA-PVD)</i>	Cathodic Arc Evaporation
<i>CS</i>	Cold Spray
<i>CVD</i>	Chemical vapor deposition
<i>dcMS</i>	Direct current magnetron sputtering
<i>DRX</i>	Diffraction de Rayons X
<i>ATF</i>	Accident Tolerant Fuel
<i>FIB</i>	Focused Ion Beam
<i>HiPIMS</i>	High Power Impulse Magnetron Sputtering (Pulvérisation cathodique magnétron en régime d'impulsions de haute puissance)
<i>HTDRX</i>	Diffraction de Rayons X à haute température
<i>HVOF</i>	High Velocity Oxy-Fuel
<i>I-PVD</i>	Ionised Physical Vapor Deposition
<i>JCPDS</i>	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
<i>LOCA</i>	Loss of coolant accident
<i>MEB</i>	Microscopie électronique à balayage
<i>MET</i>	Microscopie électronique en transmission
<i>PLD</i>	Pulsed Laser Deposition
<i>PS</i>	Plasma Spray
<i>PVD</i>	Physical Vapor Deposition
<i>QCM</i>	Quartz Crystal Microbalance
<i>REP</i>	Réacteur à eau légère
<i>RF</i>	Radiofréquence
<i>RFEA</i>	Retarding Field Energy Analyser
<i>RF-IPVD</i>	Radio-Frequency Ionized Physical Vapor Deposition (La PVD assistée par un second plasma Radiofréquence)
<i>SDL</i>	Spectroscopie à Décharge Luminescente
<i>SEO</i>	Spectroscopie d'Emission Optique
<i>STEM</i>	Scanning Transmission Electron Microscopy

Liste des notations

e	Charge élémentaire	$1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$
α_T	Coefficient de Townsend d'ionisation secondaire	
K_B	Constante de Boltzmann	$1,381 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
R	Constante des gaz parfait	$8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
α	Degré d'ionisation d'un milieu	
n, n_e, n_i	Densité de particules, électronique, d'ions	m^{-3}
ϕ_A	Diamètre atomique de l'atome A	cm
Φ	Energie d'extraction électronique du matériau cible	
E_i	Energie d'ionisation	eV
f	Fréquence	Hz
I_{peak}	Intensité maximale du pic de courant	A
λ	Libre parcours moyen	m
λ_D	Longueur de Debye	m
M_A	Masse de l'atome A	g.mol^{-1}
m_e	Masse de l'électron	$9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
ϵ_0	Permittivité électrique du vide	$8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$
$P(\text{Ar})$	Pression partielle d'argon	Pa
R_c	Rapport cyclique ($t_{on}/(t_{on} + t_{off})$)	
σ	Section efficace de collision	m^2
γ	Taux d'émission secondaire	
T_h, T_f, T_s	Température de fusion, homologue, substrat	$^{\circ}\text{C}$
t_{off}	Temps OFF du cycle de décharge HiPIMS	μs
t_{on}	Temps ON du cycle de décharge HiPIMS	μs
V_p	Potentiel plasma	V
V_s	Tension de polarisation du substrat	V
V_e	Vitesse de l'électron	m.s^{-1}
P_{moy}	Puissance moyenne	W
$sccm$	Centimètre cube par minute dans les conditions standards de température et de pression	

Introduction

Introduction

En 2019, l'industrie nucléaire civile devrait produire 11 % de l'électricité mondiale et environ 72 % de l'électricité française [1]. Cette électricité est produite par plus de 450 réacteurs nucléaires opérant dans une trentaine de pays dont 58 en France. Les réacteurs nucléaires électrogènes en activité en France sont exclusivement des réacteurs à eau pressurisée (REP). Dans ces REP, la production d'énergie est assurée à partir d'un combustible d'uranium enrichi ou d'un oxyde mixte d'U et Pu issu du recyclage (MOX). L'eau est utilisée comme fluide caloporteur et comme modérateur des neutrons pour la réaction en chaîne. Cette eau est pressurisée à 155 bars pour rester liquide aux températures de fonctionnement du cœur nucléaire (entre 330 et 360°C), dans le but d'atteindre de meilleurs rendements. La sûreté des réacteurs à eau légère est assurée par trois barrières de confinement successives. La première barrière correspond à la gaine de combustible, un tube de 4 m de long et de moins d'un cm de diamètre en alliage de Zr, dans lesquels sont empilées les pastilles de matières fissibles. Ces tubes remplis de combustibles, appelés crayons, sont réunis pour former des assemblages disposés dans le réacteur. Le cœur du réacteur est composé d'assemblages de combustibles, entre 157 et 205 selon sa puissance, comportant chacun 264 crayons combustibles en alliage de zirconium et où sont empilées les pastilles de matières fissibles. L'enveloppe métallique du circuit primaire assure la fonction de deuxième barrière de confinement. La dernière barrière est formée par le bâtiment en béton qui abrite le réacteur. Les gaines représentent donc un élément de sécurité essentiel car elles constituent le premier rempart contre la dispersion des produits de fission dans l'environnement en cas d'accident grave.

Les alliages de Zr ont été choisis comme matériau de gaine en raison de leur faible section efficace de capture des neutrons thermiques et de leur bonne résistance à la corrosion en milieu aqueux. Ces alliages ont été optimisés afin d'obtenir des propriétés mécaniques satisfaisantes dans le domaine de température de fonctionnement d'un réacteur ainsi qu'une évolution limitée des propriétés physiques et mécaniques sous irradiation. Ces optimisations ont donné naissance aux alliages comme le M5®, le Zirlo et le X5. Néanmoins, dans des conditions sévères telles que rencontrées lors d'un accident de perte de réfrigération primaire (APRP), les alliages de Zr sont considérablement altérés [2, 3], comme l'a montré l'accident de Fukushima Daiichi en mars 2011. Selon ce scénario d'accident, un chargement thermo-mécanique sévère est appliqué aux gaines du combustible dans une atmosphère oxydante de vapeur d'eau, avec des températures pouvant atteindre 1200°C. Dans ces conditions, les gaines sont soumises à une très forte pression interne. Elles gonflent, éventuellement jusqu'à l'éclatement, et l'alliage de Zr est corrodé par la vapeur d'eau, une réaction exothermique libérant de l'hydrogène. L'inflammation de ce gaz conduit à une détonation qui peut endommager les structures du bâtiment réacteur. La rupture des gaines et l'échauffement du combustible peut aussi conduire à la fusion éventuelle du cœur du réacteur [4, 5]. Un important travail d'amélioration des barrières de confinement, et notamment des performances des gaines, a été réalisé pour minimiser les conséquences de tels accidents. D'importants efforts ont été fournis pour éliminer les interactions se produisant entre l'alliage de Zr et la vapeur d'eau. Ces efforts ont pour but de développer des combustibles plus résilients en conditions d'accidents (ATF ou Accident Tolerant Fuel) [6].

Introduction

Deux approches ont été choisies pour améliorer les performances des gaines et limiter l'impact de la vapeur d'eau à haute température. Ces deux solutions ont pour objectif commun de limiter et retarder, voire d'éviter ces phénomènes d'oxydation et d'hydruration de la gaine en conditions accidentelles graves et notamment en conditions APRP. La première alternative consiste à remplacer l'alliage de Zr actuel par un matériau avec une plus grande résistance à l'oxydation et non susceptible d'être fragilisé par l'hydrogène, comme les aciers avancés (FeCrAl) [7], les métaux réfractaires (principalement l'alliage de Mo) [8] et les composites SiC/SiC [9, 10]. En dépit de leur réel intérêt, le développement de ces nouveaux matériaux s'étend sur le long terme et nécessite d'importants efforts de qualification. Une autre approche à plus court terme consiste à protéger les gaines de combustible actuelles par des revêtements externes qui agissent comme barrière de diffusion à l'oxygène. Les performances des gaines peuvent ainsi être améliorées sans qu'il soit nécessaire de modifier le matériau de base ni la géométrie des gaines et des assemblages de combustible. Néanmoins, plusieurs exigences et défis sont à relever pour le développement de revêtements protecteurs, à savoir :

- une technique de dépôt adaptée pour traiter la gaine dans sa totalité et à un coût acceptable,
- une faible température de fabrication pour éviter de changer l'état métallurgique de l'alliage de Zr,
- une faible incidence sur le transport des neutrons thermiques,
- de bonnes propriétés thermiques : conductivité thermique, stabilité thermique, coefficients de dilatation thermique comparables et température de fusion,
- une bonne résistance à la corrosion et à l'irradiation en conditions nominales de fonctionnement des réacteurs,
- de bonnes propriétés mécaniques : résistance à l'usure et à la fatigue,
- une bonne adhérence et ductilité pour soutenir une déformation viscoplastique élevée en cas de gonflement de la gaine en conditions accidentelles,
- une résistance améliorée à l'oxydation à l'air et à la vapeur d'eau à haute température en cas d'accident,
- un matériau de revêtement qui ne s'active pas sous flux neutronique afin de ne pas compliquer les opérations de chargement, déchargement et stockage des assemblages usés,
- un matériau de revêtement qui ne perturbe pas le procédé de retraitement du combustible usé.

Bien évidemment, les assemblages de gaines revêtues doivent présenter des performances neutroniques et économiques comparables aux assemblages actuels. En considérant les informations d'EDF [11], un peu plus de 2 500 000 crayons de combustible sont installés en France. Chaque assemblage étant prévu pour durer entre 4 et 5 ans, chaque crayon faisant environ 4 m de longueur, cela revient à produire plus de 2 500 000 m de gaines par an, ou encore à traiter 2500 km de gaines par an, soit 1750 gaines en 24 h ou encore 73 gaines par heure. Le procédé de dépôt retenu doit donc permettre de tenir cette cadence d'un peu plus d'une gaine protégée à la minute.

Introduction

À cette fin, la plupart des études se concentre sur des revêtements métalliques et en particulier le chrome [12-16]. Le chrome présente une bonne résistance à l'oxydation haute température grâce à la formation et la croissance d'une couche protectrice de Cr_2O_3 . Cependant, Cr_2O_3 devient instable lorsqu'il est exposé à des températures supérieures à 1200°C en présence de vapeur d'eau [17]. Une autre préoccupation concerne le comportement du revêtement au-delà du point eutectique Cr-Zr, qui se produit vers 1330°C [15]. Cette réaction eutectique pourrait entraîner une fragilisation du revêtement. D'autres revêtements sont également à l'étude, tels que les revêtements à base de carbone [18, 19], les alliages métalliques (HEA, FeCrAl, etc...) [20-22], les céramiques comprenant des oxydes [23], les nitrures [24, 25], les revêtements composites ou multicouches [12, 26] et les phases MAX [27-30].

Les phases MAX ou $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, sont des carbures et des nitrures ternaires où M est un métal de transition, A un élément du groupe A (Si, Al...) et X est C ou N. Ces matériaux présentent des propriétés physiques et mécaniques à la fois de céramiques et de métaux [31]. Certaines phases MAX à base Al, telles que Ti_2AlC et Cr_2AlC , possèdent ainsi une excellente résistance à l'oxydation, à la fois dans l'air et dans la vapeur d'eau, grâce à la formation d'une couche d'oxyde protectrice, dense, stable et adhérente d'alumine (Al_2O_3) [32]. Cette couche externe peut résister à des températures plus élevées dans la vapeur d'eau que l'oxyde de chrome. De plus, ces phases présentent une ductilité raisonnable et une aptitude à l'autoréparation des fissures à haute température en raison de la diffusion rapide des atomes d'Al dans la structure cristalline qui permet de combler les fissures ou autres défauts [33]. Enfin, ces composés présentent une tolérance raisonnable aux radiations [34-36]. De par leurs propriétés, les phases MAX semblent toutes indiquées à l'environnement nucléaire.

Divers procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD) peuvent être utilisés pour déposer des films minces de phases MAX tels que la pulvérisation magnétron et l'évaporation par arc cathodique. Cependant, pour obtenir des films minces de phases MAX à base Ti par exemple, des températures assez élevées de dépôt ou de traitement thermique additionnel ($> 600^\circ\text{C}$) sont nécessaires. Ces températures sont supérieures à la température limite admissible, de 550°C pour le M5® [37, 38], afin d'éviter de dégrader l'état métallurgique initial de la gaine. Compte tenu de cette contrainte, les films minces de Cr_2AlC , cristallins ou partiellement cristallins, qui peuvent être obtenus en-dessous de 550°C avec des techniques de PVD, sont plus appropriés. Ces phases cristallines sont obtenues soit directement *in situ* sur un porte-substrat chauffé ou soit en faisant croître le revêtement sans chauffage intentionnel, puis en effectuant un recuit. Le comportement des revêtements de phases MAX sont fortement dépendant de la technique d'élaboration utilisée. Ce comportement pourrait être amélioré par le procédé de pulvérisation magnétron en régime d'impulsions de haute puissance (HiPIMS). En effet, le plasma HiPIMS délivre un flux ionique élevé d'espèces métalliques de hautes énergies, ce qui peut améliorer la mobilité de surface des espèces sur le film en croissance, et donc abaisser la température de formation des phases MAX 211 en-dessous de 550°C , permettant ainsi de travailler sur les dernières générations d'alliages de Zr. De plus, par rapport à la pulvérisation cathodique magnétron à courant continu (dcMS), de meilleures caractéristiques sont souvent obtenues pour certains matériaux déposés par

Introduction

HiPIMS, qui permet notamment d'améliorer la microstructure et la densité du film ainsi que l'adhésion du revêtement avec le substrat.

Les travaux de thèse exposés s'inscrivent dans la problématique générale de l'amélioration du comportement des gaines de combustibles nucléaires en conditions de fonctionnement nominal et accidentel des REP. Ils portent sur le développement du procédé HiPIMS et son optimisation dans le but de déposer des revêtements à base Cr-Al-C en face externe de gaines de combustibles. Il s'agit de mettre en évidence les réels atouts et inconvénients de l'HiPIMS, à mieux maîtriser le procédé et à augmenter d'autant les propriétés des films déposés. L'optimisation concerne les propriétés de résistance à l'oxydation en environnement hostile vis-à-vis de l'application nucléaire visée.

La démarche de recherche sera ainsi présentée en cinq chapitres.

Le premier chapitre est dédié à une étude bibliographique centrée sur les phases MAX, leurs propriétés et leurs applications, en particulier en tant que revêtements protecteurs. Après avoir fait le bilan des différents procédés de synthèse de films minces, la discussion s'orientera sur le procédé de pulvérisation cathodique magnétron. Ceci nous permettra de sélectionner le matériau d'intérêt ainsi que de justifier le choix de l'HiPIMS pour ces travaux de thèse. Enfin, les fondements de la pulvérisation magnétron, du plasma jusqu'à la croissance de films minces seront abordés.

Le deuxième chapitre présente la stratégie expérimentale suivie et les moyens analytiques mis en œuvre pour l'élaboration et la caractérisation des revêtements. Les réacteurs de dépôt PVD HIPIMS et le protocole de synthèse de revêtement Cr₂AlC seront tout d'abord présentés. Les outils de diagnostic du plasma et les techniques de caractérisations structurales, physico-chimiques et les tests d'oxydations seront ensuite détaillés.

Le troisième chapitre est dédié à l'élaboration de revêtements Cr-Al-C et Cr₂AlC. Il débutera par une analyse du plasma, de façon à comprendre l'influence des paramètres expérimentaux sur la décharge HiPIMS. Ces résultats sont ensuite mis en relation avec les propriétés des films Cr-Al-C élaborés. Enfin, une approche en deux étapes permettant de former Cr₂AlC sera présentée. Par le biais du contrôle de la température de recuit, il sera démontré que ce procédé permet d'obtenir des revêtements denses compatibles avec la métallurgie des alliages de Zr.

Le quatrième chapitre traite des différents tests de résistance à l'oxydation des revêtements à base Cr-Al-C, déposés par HiPIMS. La composition, la structure et le comportement des revêtements tels que déposés et recuits seront étudiés à haute température dans l'air sec et humide. Ces résultats donneront un aperçu des mécanismes d'oxydation et des effets protecteurs des revêtements développés. Une comparaison sera faite pour certains tests d'oxydation avec le revêtement de chrome qui est actuellement la référence, déposé également par HiPIMS.

Enfin le cinquième chapitre ouvre la voie vers des architectures de revêtements multicouches ayant pour objectif d'améliorer de la résistance à l'oxydation en conditions nominales de REP ou accidentelles. Ces améliorations devraient être obtenues en introduisant

Introduction

des couches supplémentaires de molybdène ou de chrome. L'objectif est de proposer d'une part une couche intercalaire assurant une fonction de barrière de diffusion entre le revêtement et le substrat, et d'autre part une couche métallique supérieure assurant une fonction de protection environnementale, limitant la dégradation par le milieu extérieur. Le comportement en oxydation et les évolutions chimique et microstructurale de ces nouveaux systèmes seront évalués et comparés à ceux des systèmes étudiés dans le chapitre précédent.

Références bibliographiques

- [1] W.N. Association, Reactor Database, 2019. <https://world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/nuclear-power-in-the-world-today.aspx>. (Accessed 12/09/19).
- [2] J.C. Brachet, L. Portier, T. Forgeron, J. Hivroz, D. Hamon, T. Guilbert, T. Bredel, P. Yvon, J.P. Mardon, P. Jacques, Influence of hydrogen content on the alpha/beta phase transformation temperatures and on the thermal-mechanical behavior of Zy-4, M4 (ZrSnFeV), and M5 (TM) (ZrNbO) alloys during the first phase of LOCA transient, in: G.D. Moan, P. Rudling (Eds.), *Zirconium in the Nuclear Industry: Thirteenth International Symposium*, American Society Testing and Materials, W Conshohocken, 2002, pp. 673-700.
- [3] L. Portier, T. Bredel, J.C. Brachet, V. Maillot, J.P. Mardon, A. Lesbros, Influence of long service exposures on the thermal-mechanical behavior of Zy-4 and M5 (TM) alloys in LOCA conditions, in: P. Rudling, B. Kammenzind (Eds.), *Zirconium in the Nuclear Industry: 14th International Symposium*, American Society Testing and Materials, W Conshohocken, 2005, pp. 896-920.
- [4] T. Manngard, A.R. Massih, Modelling and Simulation of Reactor Fuel Cladding under Loss-of-Coolant Accident Conditions, *Journal of Nuclear Science and Technology* 48(1) (2011) 39-49.
- [5] S.J. Zinkle, K.A. Terrani, J.C. Gehin, L.J. Ott, L.L. Snead, Accident tolerant fuels for LWRs: A perspective, *Journal of Nuclear Materials* 448(1-3) (2014) 374-379.
- [6] K.A. Terrani, Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges, *Journal of Nuclear Materials* 501 (2018) 13-30.
- [7] Y. Yamamoto, B.A. Pint, K.A. Terrani, K.G. Field, Y. Yang, L.L. Snead, Development and property evaluation of nuclear grade wrought FeCrAl fuel cladding for light water reactors, *Journal of Nuclear Materials* 467 (2015) 703-716.
- [8] B. Cheng, Y.-J. Kim, P. Chou, Improving Accident Tolerance of Nuclear Fuel with Coated Mo-alloy Cladding, *Nuclear Engineering and Technology* 48(1) (2016) 16-25.
- [9] K. Shapovalov, G.M. Jacobsen, L. Alva, N. Truesdale, C.P. Deck, X. Huang, Strength of SiC_f-SiC_m composite tube under uniaxial and multiaxial loading, *Journal of Nuclear Materials* 500 (2018) 280-294.
- [10] C.P. Deck, G.M. Jacobsen, J. Sheeder, O. Gutierrez, J. Zhang, J. Stone, H.E. Khalifa, C.A. Back, Characterization of SiC-SiC composites for accident tolerant fuel cladding, *Journal of Nuclear Materials* 466 (2015) 667-681.
- [11] EDF, Le nucléaire en chiffres. <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-nucleaire-en-chiffres>. (Accessed 21/06/18 2018).

Introduction

- [12] D.J. Park, H.G. Kim, Y.I. Jung, J.H. Park, J.H. Yang, Y.H. Koo, Behavior of an improved Zr fuel cladding with oxidation resistant coating under loss-of-coolant accident conditions, *Journal of Nuclear Materials* 482 (2016) 75-82.
- [13] H.-G. Kim, I.-H. Kim, Y.-I. Jung, D.-J. Park, J.-Y. Park, Y.-H. Koo, Adhesion property and high-temperature oxidation behavior of Cr-coated Zircaloy-4 cladding tube prepared by 3D laser coating, *Journal of Nuclear Materials* 465 (2015) 531-539.
- [14] J.-H. Park, H.-G. Kim, J.-y. Park, Y.-I. Jung, D.-J. Park, Y.-H. Koo, High temperature steam-oxidation behavior of arc ion plated Cr coatings for accident tolerant fuel claddings, *Surface and Coatings Technology* 280 (2015) 256-259.
- [15] J. Bischoff, C. Delafoy, C. Vauglin, P. Barberis, C. Roubeyrie, D. Perche, D. Duthoo, F. Schuster, J.-C. Brachet, E.W. Schweitzer, K. Nimishakavi, AREVA NP's enhanced accident-tolerant fuel developments: Focus on Cr-coated M5 cladding, *Nuclear Engineering and Technology* 50(2) (2018) 223-228.
- [16] B. Maier, H. Yeom, G. Johnson, T. Dabney, J. Walters, J. Romero, H. Shah, P. Xu, K. Sridharan, Correction to: Development of Cold Spray Coatings for Accident-Tolerant Fuel Cladding in Light Water Reactors, *JOM* 70(2) (2018) 248-248.
- [17] D.J. Young, Chapter 11 - Effects of Water Vapour on Oxidation, in: D.J. Young (Ed.), *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals* (Second Edition), Elsevier 2016, pp. 549-601.
- [18] P. Ashcheulov, R. Škoda, J. Škarohlíd, A. Taylor, L. Fekete, F. Fendrych, R. Vega, L. Shao, L. Kalvoda, S. Vratislav, V. Cháb, K. Horáková, K. Kůsová, L. Klimša, J. Kopeček, P. Sajdl, J. Macák, S. Johnson, I. Kratochvílová, Thin polycrystalline diamond films protecting zirconium alloys surfaces: From technology to layer analysis and application in nuclear facilities, *Applied Surface Science* 359 (2015) 621-628.
- [19] M.R. Etty Mutiara, Dip Coating Process of Zircaloy-2 fuel cladding with colloidal graphite, *Urania* 23(1) (2017) 1-10.
- [20] W. Zhong, P.A. Mouche, X. Han, B.J. Heuser, K.K. Mandapaka, G.S. Was, Performance of iron–chromium–aluminum alloy surface coatings on Zircaloy 2 under high-temperature steam and normal BWR operating conditions, *Journal of Nuclear Materials* 470 (2016) 327-338.
- [21] J.-M. Kim, T.-H. Ha, I.-H. Kim, H.-G. Kim, *Microstructure and Oxidation Behavior of CrAl Laser-Coated Zircaloy-4 Alloy*, 2017.
- [22] M.A. Tunes, V.M. Vishnyakov, S.E. Donnelly, Synthesis and characterisation of high-entropy alloy thin films as candidates for coating nuclear fuel cladding alloys, *Thin Solid Films* 649 (2018) 115-120.
- [23] S. Rezaee, G.R. Rashed, M.A. Golozar, Electrochemical and Oxidation Behavior of Yttria Stabilized Zirconia Coating on Zircaloy-4 Synthesized via Sol-Gel Process, *International Journal of Corrosion* 2013 (2013) 9.

Introduction

- [24] F. Khatkhatay, L. Jiao, J. Jian, W. Zhang, Z. Jiao, J. Gan, H. Zhang, X. Zhang, H. Wang, Superior corrosion resistance properties of TiN-based coatings on Zircaloy tubes in supercritical water, *Journal of Nuclear Materials* 451(1) (2014) 346-351.
- [25] E. Alat, A.T. Motta, R.J. Comstock, J.M. Partezana, D.E. Wolfe, Ceramic coating for corrosion (c3) resistance of nuclear fuel cladding, *Surface and Coatings Technology* 281 (2015) 133-143.
- [26] E. Alat, A.T. Motta, R.J. Comstock, J.M. Partezana, D.E. Wolfe, Multilayer (TiN, TiAlN) ceramic coatings for nuclear fuel cladding, *Journal of Nuclear Materials* 478 (2016) 236-244.
- [27] H. Yeom, B. Hauch, G. Cao, B. Garcia-Diaz, M. Martinez-Rodriguez, H. Colon-Mercado, L. Olson, K. Sridharan, Laser surface annealing and characterization of Ti₂AlC plasma vapor deposition coating on zirconium-alloy substrate, *Thin Solid Films* 615 (2016) 202-209.
- [28] B.R. Maier, B.L. Garcia-Diaz, B. Hauch, L.C. Olson, R.L. Sindelar, K. Sridharan, Cold spray deposition of Ti₂AlC coatings for improved nuclear fuel cladding, *Journal of Nuclear Materials* 466 (2015) 712-717.
- [29] C. Tang, M. Steinbrueck, M. Grosse, S. Ulrich, M. Stueber, H.J. Seifert, Evaluation of magnetron sputtered protective Zr-C-Al coatings for accident tolerant Zircaloy claddings, *Proceedings of Water Reactor Fuel Performance Meeting*, Jeju Island, Korea, 2017.
- [30] J. Wang, S. Liu, D. Ren, T. Shao, P. Eklund, R. Huang, Y. Zhu, F. Huang, S. Du, Z. Wang, J. Xue, Y. Wang, Q. Huang, Microstructural evolution of epitaxial Ti₃AlC₂ film on sapphire under ion irradiation and nanoindentation-induced deformation, *Journal of Nuclear Materials* 509 (2018) 181-187.
- [31] M.W. Barsoum, M. Radovic, Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases, *Annual Review of Materials Research* 41(1) (2011) 195-227.
- [32] M.W. Barsoum, Oxidation and Reactivity with Other Gases, MAX Phases, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA2013, pp. 187-235.
- [33] A.-S. Farle, C. Kwakernaak, S. van der Zwaag, W.G. Sloof, A conceptual study into the potential of M_{n+1}AX_n phase ceramics for self-healing of crack damage, *Journal of the European Ceramic Society* 35(1) (2015) 37-45.
- [34] D.J. Tallman, L. He, J. Gan, E.a.N. Caspi, E.N. Hoffman, M.W. Barsoum, Effects of neutron irradiation of Ti₃SiC₂ and Ti₃AlC₂ in the 121–1085 °C temperature range, *Journal of Nuclear Materials* 484 (2017) 120-134.
- [35] X.M. Liu, M. Le Flem, J.L. Béchade, I. Monnet, Nanoindentation investigation of heavy ion irradiated Ti₃(Si,Al)C₂, *Journal of Nuclear Materials* 401(1-3) (2010) 149-153.
- [36] K.R. Whittle, M.G. Blackford, R.D. Aughterson, S. Moricca, G.R. Lumpkin, D.P. Riley, N.J. Zaluzec, Radiation tolerance of M_{n+1}AX_n phases, Ti₃AlC₂ and Ti₃SiC₂, *Acta Materialia* 58(13) (2010) 4362-4368.

Introduction

[37] D. Gilbon, A. Soniak, S. Doriot, J.P. Mardon, Irradiation creep and growth behavior, and microstructural evolution of advanced Zr-base alloys, ASTM Special Technical Publication, ASTM, Toronto, 2000, pp. 51-73.

[38] G. Trégo, High temperature creep behavior in the ($\alpha + \beta$) phase temperature range of M5[®] alloy, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011.

Chapitre I. Les phases MAX : structures, propriétés et fabrication

Enfin, à partir de ces composés, un grand nombre de solutions solides sur les sites M, A et X peut être obtenu afin de modifier et d'ajuster les propriétés de ces matériaux [17].

Tableau I-1 : Les phases MAX connues en 2019, classées par stœchiométrie (211, 312 et 413). Les composés marqués d'un astérisque (*) ont été obtenus par dépôt physique en phase vapeur (PVD) sous forme de couches minces. Extrait de [6].

Phase 211				Phase 312	Phase 413
Ti ₂ CdC	Ti ₂ GeC*	Ti ₂ AlN*	Ti ₂ GaN	Ti ₃ AlC ₂ *	Ti ₄ AlN ₃
Ti ₂ AlC*	Ti ₂ GaC	Ti ₂ SnC*	Ti ₂ PbC	Ti ₃ SiC ₂ *	Ti ₄ SiC ₃ *
Ti ₂ InC	Ti ₂ TiC	Ti ₂ InN	Sc ₂ InC	V ₃ AlC ₂ (ou (V,Cr) ₃ AlC ₂)*	Ti ₄ GeC ₃ *
Ti ₂ SC	V ₂ PC	V ₂ AsC	Cr ₂ GaN	Ti ₃ GeC ₂ *	V ₄ AlC ₃
V ₂ GaC	V ₂ AlC*	V ₂ GaN	V ₂ GeC*	Ti ₃ SnC ₂ *	Ti ₄ GaC ₃
Cr ₂ AlC*	Cr ₂ GaC	Cr ₂ GeC	Zr ₂ TiC	Ta ₃ AlC ₂	Nb ₄ AlC ₃
Zr ₂ InC	Zr ₂ SnC	Zr ₂ SC	Zr ₂ PbC		Ta ₄ AlC ₃
Nb ₂ AlC*	Nb ₂ SnC	Nb ₂ PC	Nb ₂ SC		
Nb ₂ GaC	Nb ₂ InC	Nb ₂ AsC	Mo ₂ GaC		
Zr ₂ InN	Zr ₂ TiN	Hf ₂ InC	Hf ₂ SnC		
Hf ₂ SC	Hf ₂ TiC	Hf ₂ PbC	Ta ₂ AlC		
Hf ₂ SnN	Ta ₂ GaC				

1.2. Elaboration

Les phases MAX peuvent être synthétisées sous plusieurs formes : matériaux massifs polycristallins ou monocristallins, ou encore films minces. Les techniques généralement utilisées pour obtenir des poudres de phases MAX sont le chauffage isotherme, la mécanosynthèse et la combustion autopropagée à partir de poudres mono ou multi-élémentaires.

Les échantillons massifs polycristallins sont ensuite obtenus principalement à partir de la métallurgie des poudres par de nombreuses techniques telles que la technique de frittage à chaud conventionnelle (ou HP pour "Hot Pressing"), la technique de compression isostatique à chaud (HIP pour "Hot Isostatic Pressing" [3]), la technique de frittage flash (ou SPS pour "Spark Plasma Sintering" [18, 19]). Dans les techniques de pressage à chaud, le procédé HIP possède l'avantage de réduire la porosité et d'accroître la densité de nombreux matériaux avec une meilleure répartition de la pression. Depuis les années 2000, l'utilisation du frittage flash a permis de synthétiser des phases MAX de très haute pureté, jusqu'à 99%, avec une température de 1300°C, bien inférieure à la température généralement appliquée en synthèse HIP (1600°C), et sous une pression comprise entre 30-50 MPa sans avoir besoin d'élément chauffant. Un des avantages de cette technique par rapport aux méthodes de pressage à chaud est sa vitesse relativement élevée de montée (et descente) en température de plus de 100°C/min. Toutes ces techniques de mise en forme permettent d'obtenir des matériaux très denses avec des tailles de grains de l'ordre du micromètre. Néanmoins, les propriétés des matériaux obtenus sont très dépendantes de la pureté, de la densité et de la taille de grains. Le ratio et la taille des particules de poudres élémentaires, la température de frittage et le temps de maintien affectent également leurs compositions et leurs propriétés mécaniques.

La mise en œuvre des techniques de synthèse de monocristaux est quant à elle relativement contraignante. Le monocristal n'est obtenu qu'après un lent refroidissement ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) en phase liquide à l'équilibre (à environ 1500°C) [20]. De plus, cette technique semble être limitée en raison de la faible solubilité de certaines espèces chimiques, notamment C, dans le bain liquide.

Bien qu'il soit relativement facile d'obtenir des composés massifs de phases MAX, il est aussi possible de synthétiser les phases MAX en films minces. Ce mode d'élaboration permet, d'une part, d'augmenter les champs d'applications possibles (résistance à la corrosion, oxydation, usure, etc...) et, d'autre part, de réduire la température de synthèse de plusieurs centaines de degrés par rapport au même matériau massif. Les procédés de dépôt des films minces sont détaillés plus bas.

1.3. Structure cristallographique

Les phases MAX ont une structure hexagonale avec comme groupe d'espace $P6_3/mmc$. Elles sont généralement constituées de couches d'octaèdres M_6X avec des éléments A intercalés. Le nombre « n » correspond alors au nombre de couches d'octaèdres M_6X présentes entre les plans d'éléments A, soit une couche d'octaèdres pour $n = 1$ (M_2AX), deux couches pour M_3AX_2 et trois pour M_4AX_3 . Les structures cristallographiques obtenues sont représentées sur la Figure I-2.

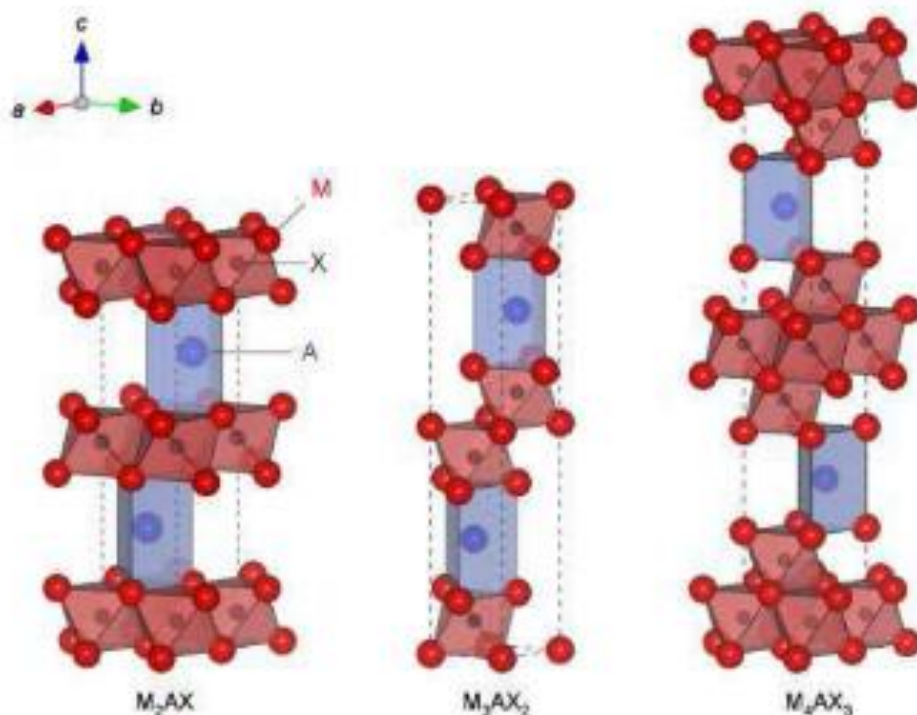


Figure I-2 : Représentation des mailles élémentaires des phases MAX (211), (312) et (413). La cellule unitaire est représentée en pointillé. Extrait de [21].

Les octaèdres forment une structure compacte dans laquelle les atomes du métal de transition (M) définissent des sites octaédriques occupés par un atome de carbone ou d'azote

(X). L'élément A occupe un site trigonal prismatique, défini par les atomes de M. Ces empilements caractéristiques sont également visibles sur une image MET en contraste électronique de Cr_2AlC (Figure I-3). Dans cette structure, les liaisons M-X sont fortes (métalliques-covalentes) alors que les liaisons M-A sont relativement faibles (ioniques).

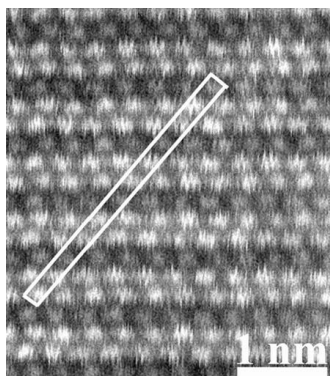


Figure I-3 : Micrographie MET en Z-contraste suivant l'axe de zone $(11\bar{2}0)$ illustrant la structure nanolamellaire de Cr_2AlC . Extrait de [22].

Les coordonnées des atomes dans la maille pour les composés 211 sont résumées dans le Tableau I-2. La maille cristalline est fortement anisotrope et présente généralement un paramètre de maille a proche de 3 Å et un paramètre c très grand. Cette distorsion selon l'axe c est reliée au paramètre libre Z_M . Le rapport c/a obtenu varie d'environ 4 pour les phases 211 à 8 pour les 413. L'augmentation de la valeur de « n » modifie le nombre de sites inéquivalents pour chaque élément. Pour $n = 2$, la maille contient deux sites M distincts et un seul site X tandis que pour $n = 3$ la maille contient deux sites M distincts et deux sites X.

Tableau I-2 : Positions de Wyckoff et valeurs approximatives des paramètres libres de phases 211, 312 et 413. Extrait de [17].

Atome	A	M	X
	2d	4f	2a
211	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4})$	$(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, Z_M \approx \frac{1}{12})$	$(0, 0, 0)$

La structure en couches M_6X des phases MAX est proche de celle des carbures et des nitrures binaires MX correspondant, qui cristallisent dans une structure de type NaCl. Il faut noter que, par rapport à une structure cubique, les octaèdres de la phase MAX sont déformés en fonction de la composition chimique. Les phases MAX sont également polymorphes sous certaines conditions [17], c'est-à-dire que différentes positions cristallographiques peuvent être occupées par les atomes du plan A métallique.

1.4. Propriétés des phases MAX

L'intérêt croissant porté aux phases MAX provient de leurs propriétés exceptionnelles, formées par la combinaison des propriétés les plus recherchées pour des matériaux

céramiques et métalliques. D'un point de vue global, ces propriétés présentent de nombreuses similarités avec les composés binaires MX correspondants.

1.4.1. Propriétés physiques

De manière générale, les phases MAX sont conductrices électriquement, avec une résistivité électrique comprise entre 0,2 et 2,6 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ à température ambiante, et de bons conducteurs thermiques (entre 20 et 50 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) [23]. Leur conductivité thermique est généralement supérieure aux composés binaires correspondants. Par ailleurs, les coefficients d'expansion thermique des phases MAX se situent dans la gamme 5-15 μK^{-1} [24], soit des valeurs proches des coefficients pour les métaux (par exemple, 6 μK^{-1} pour le zirconium). Cette similarité permet d'envisager des systèmes céramo-métalliques avec des coefficients d'expansion thermique harmonisés.

Les propriétés mécaniques des phases MAX dépendent souvent de la taille de grains. Néanmoins, la plupart des phases MAX sont rigides, avec des valeurs de module d'Young et de cisaillement se situant respectivement dans les gammes de 178 à 365 et de 80 à 153 GPa à température ambiante [25]. Les phases MAX sont des solides polycristallins très anisotropes, dont la déformation se fait principalement par glissement dans le plan de base (mécanisme dit de ripplcation [26]). Malgré leur similarité avec les phases MX, les phases MAX sont tolérantes à l'endommagement, présentent une très bonne usinabilité pour des matériaux céramiques et ne sont pas sensibles aux chocs thermiques [12]. Cette résistance à l'endommagement induit par le choc thermique a été démontrée pour Cr_2AlC en conditions statiques et cycliques [27, 28].

1.4.2. Réactivité

Environnements corrosifs

Les phases MAX présentent une grande stabilité chimique, leur réactivité chimique vis-à-vis du milieu dépendant essentiellement de l'élément A susceptible de réagir pour former des composés intermétalliques ou se dissoudre. Cette possibilité est d'ailleurs utilisée pour attaquer sélectivement les plans métalliques A des phases MAX afin de former une nouvelle famille de matériaux en deux dimensions (les MXènes) de formule $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_n$ avec T_n une combinaison de groupements $-\text{O}$, $-\text{OH}$, $-\text{F}$ [29].

En présence de sels fondus, la stabilité des phases MAX dépend également de la solubilité des oxydes formés à la surface du composé solide dans cet électrolyte. L'oxygène permet la formation d'oxyde à la surface des phases MAX, oxyde qui peut ensuite réagir avec le sel, accélérant ainsi la vitesse de corrosion [30]. Par exemple, la résistance à la corrosion de Ti_3SiC_2 et Ti_2AlC immergés dans un alliage eutectique plomb-bismuth contenant de l'oxygène a été évalué à 550, 650 et 700°C, pour des durées pouvant atteindre 10 000 h [31]. Ces travaux ont montré que Ti_3SiC_2 présente une bonne résistance à la corrosion jusqu'à 700°C par formation d'une couche externe d'oxyde de titane et d'une couche interne mixte de SiO_2 / TiO_2 . La résistance à la corrosion de Ti_2AlC , elle, est assurée par la formation d'une couche mixte de TiO_2 et Al_2O_3 . Cependant, à partir de 650°C, il se produit une importante dissolution

de la couche d'oxyde pour des temps longs du fait de la forte solubilité de l'aluminium dans Pb-Bi, comme illustré en Figure I-4.

Lapauw *et al.* ont étudié la stabilité de 11 phases MAX à 500°C dans l'eutectique Pb-Bi pauvre en oxygène, en condition statique et puis dans un débit rapide, dans le but de tester leur résistance à l'érosion [32]. Malgré la très faible concentration en oxygène, l'oxydation est le mécanisme de corrosion préférentiel, et aucun dommage par érosion n'a été observé. Martinez a également étudié la résistance à la corrosion de revêtements Ti_2AlC et Zr_2AlC , déposés par cold spray et PVD sur un superalliage (Haynes 230), dans un sel fondu de $MgCl_2$ -KCl à 850°C [33]. La résistance du revêtement dépend essentiellement du procédé utilisé mais celui réalisé par PVD ne se décompose pas après 100 h d'immersion.

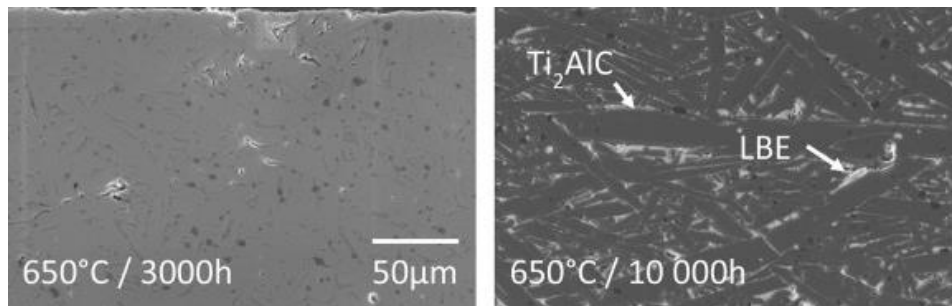
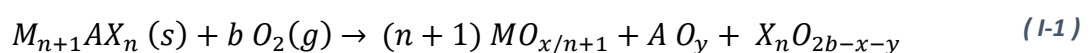


Figure I-4 : Micrographies MEB-BSE de Ti_2AlC après 3000 h (à gauche) et 10 000 h (à droite) d'exposition dans l'eutectique Pb-Bi contenant 10^{-8} %massique en oxygène à 650 °C. Une désintégration commence dans certaines zones, puis l'alliage eutectique Pb-Bi pénètre dans le matériau. Extrait de [31].

La résistance des phases MAX à la corrosion hydrothermale a été peu étudiée [34, 35]. Ti_3SiC_2 présente une faible vitesse d'oxydation entre 500 et 600°C sous 35 MPa [35]. Cependant, une accélération notable de la vitesse d'oxydation se produit à partir de 700°C. En effet, la fissuration de la couche d'oxyde induite par la transformation allotropique de TiO_2 (anatase/rutile) permet à l'eau de s'infiltrer. Les impuretés de type TiC et SiC , moins résistantes à l'oxydation que la phase MAX, dégradent également la résistance à l'oxydation hydrothermale. Plus récemment, la stabilité des phases Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC et Cr_2AlC a été testée en conditions REP simulées, c'est-à-dire 300°C pendant 28 jours [36]. Pour les phases MAX à base de Ti, des précipités de TiO et $TiFeO_3$ ont été observés en surface, mais aucune couche d'oxyde protectrice n'a pu être détectée. Cela suggère que les éléments A ont été dissous de manière préférentielle, ce qui a conduit à un délaminage de la structure nanolamellaire des phases MAX. Au contraire, Cr_2AlC a présenté une très bonne résistance à la corrosion avec formation d'une fine couche d'oxyde de chrome passivante.

Oxydation haute température

Du fait des potentialités des phases MAX pour des applications à hautes températures, de nombreuses études portent sur leurs tenues à l'oxydation et à la corrosion. La résistance à la dégradation des phases MAX dépend essentiellement de leur capacité à former une couche d'oxyde protectrice, adhérente et imperméable en surface. Cette réaction d'oxydation s'écrit généralement suivant l'équation :



Cette réaction conduit à la formation d'une double couche d'oxyde. Par exemple, pour Ti_3SiC_2 , il se forme une couche interne de TiO_2 et SiO_2 et une couche externe de TiO_2 [37]. Ti_2AlC présente également une très bonne résistance à l'oxydation grâce à la formation d'une fine couche d' Al_2O_3 en surface [4]. La résistance à l'oxydation de Cr_2AlC a été très largement étudiée [38-41]. Entre 1000 et 1100°C, la résistance à l'oxydation est excellente. A 1100°C, la décomposition de surface de la phase MAX conduit à la formation d'une fine couche d'oxyde Al_2O_3 (alumine α) et d'une étroite sous-couche de carbure Cr_3C_2 résiduelle. Le carbure se décompose à son tour en Cr_7C_3 pour des températures plus élevées. A partir de 1200°C, la couche d'oxyde se fissure et s'écaille en surface. Pour des longs temps de réaction (jusqu'à 360 jours), à 1000°C, l'alumine α se transforme en alumine γ , qui adopte une microtexture sous forme de pétales [42]. Li *et al.* ont également mis en évidence l'influence de la taille de grains sur la vitesse d'oxydation entre 1100 et 1200°C. En effet, des grains fins auront tendance à s'oxyder plus rapidement que des grains grossiers [43]. Lin *et al.* ont étudié l'influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation de Ti_2AlC et Ti_3AlC_2 entre 500 et 1200°C [44]. Les auteurs dénotent une forte dégradation de la résistance à l'oxydation en présence de vapeur d'eau dans la gamme de température intermédiaire (500-600°C) avec notamment la formation rapide de fissures au sein même de la couche d'oxyde. Cette fissuration est la conséquence de la transformation de phase anatase-rutile de l'oxyde de titane qui intervient au-delà de 700°C. Un effet de la vitesse d'écoulement de la vapeur d'eau sur la vitesse d'oxydation est également observé [45]. Hajas *et al.* ont étudié le comportement d'un film mince de Cr_2AlC entre 1200 et 1400°C et ont montré que le mécanisme d'oxydation du revêtement suit une loi parabolique similaire à celui obtenu sur un matériau massif [46].

L'influence de dopants sur la résistance à la corrosion des revêtements a fait l'objet d'études spécifiques. Par exemple, afin d'améliorer la résistance à l'oxydation, Berger *et al.* ont évalué l'impact de l'ajout d'yttrium (0,1%-0,3% at.) [47, 48]. Le dopage à l'yttrium permet de réduire la diffusion des atomes d'Al et Cr à travers le matériau diminuant ainsi la vitesse d'oxydation. L'yttrium permet également de stabiliser la phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ au dépend de la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, oxyde poreux qui apparaît pour des temps d'exposition longs. L'yttrium améliore aussi l'adhésion entre la matrice et l'oxyde. Cependant, une proportion trop importante d'yttrium est préjudiciable au système avec précipitation d' YAlO_3 au niveau des joints de grains et fissuration de la couche d'oxyde.

De par leurs bonnes résistances à l'oxydation haute température, les revêtements de phases MAX, et notamment ceux à base d'aluminium, sont donc intéressants pour la protection contre l'oxydation. Cependant, leur performance reste fortement dépendante de la nature du substrat utilisé et de la microstructure du film déposé [49-53].

Autocicatrisation (ou self-healing)

Une des caractéristiques les plus intéressantes des phases MAX, en particulier pour les composés à base d'aluminium, est leur capacité d'autocicatrisation des défauts à haute température [54]. Cette propriété correspond en fait au remplissage des fissures et des fractures par des oxydes issus de l'oxydation de l'élément A de la phase MAX. Cette précipitation restaure (en partie) la continuité structurale, la densité et les propriétés mécaniques du matériau. Farle *et al.* ont défini les principaux critères théoriques qui

permettent de prédire le comportement autocicatrisant des phases MAX [55]. La croissance de l'oxyde est contrôlée par la diffusion de l'élément A et de l'oxygène. En début d'oxydation, la diffusion de l'élément A, élément le plus mobile, détermine la vitesse de croissance de l'oxyde, tandis qu'en fin d'oxydation, la cinétique est limitée par la diffusion d'O₂ à travers la phase MAX. Par ailleurs, pour des fissures larges, la diffusion de l'élément A peut provoquer la formation d'une zone appauvrie, composée de carbure binaire comme TiC ou Cr₇C₃. D'autre part, la résorption de la fissure ne peut être efficace que si l'adhérence de l'oxyde sur la phase MAX (ou le carbure résiduel) est forte pour éviter tout phénomène d'écaillage. Cette interface matrice/oxyde est également soumise à une forte compression causée par l'expansion de volume induit par les produits d'oxydation. Par conséquent, les trois principaux critères de sélection d'une phase MAX pour ses propriétés autocicatrisantes sont : la formation rapide d'un oxyde stable, une expansion volumique suffisante pour combler la fissure ainsi qu'une bonne adhérence de l'oxyde avec la matrice.

Ce comportement autocicatrisant a été étudié pour Ti₃AlC₂ à 1100°C dans l'air et pour Ti₂AlC jusqu'à 1200°C pour des temps variant de 16 h à 100 h et en condition cyclique (1200°C/2 h) [56, 57]. Ces expériences ont montré une formation rapide d'Al₂O₃. Plus récemment, une étude *in situ*, à l'aide d'un faisceau X synchrotron, de cycles de fissuration/oxydation à 1225°C a mis en évidence une cicatrisation de plus en plus difficile avec un nombre de cycles croissants [58]. En effet, la cinétique de cicatrisation est limitée par la diffusion de l'aluminium du bulk vers la fissure. L'autocicatrisation de Cr₂AlC a également fait l'objet de nombreuses études [59-62], qui ont montré que la vitesse de cicatrisation peut être augmentée par dopage. Par exemple, Shen *et al.* ont procédé au dopage de Cr₂AlC par ajout de Si (7% at.) [63]. A 1200°C, la présence de cet élément améliore la vitesse d'autocicatrisation, mais conduit à une formation plus rapide de la zone d'appauvrissement.

1.4.3. Tenue à l'irradiation

La résistance des phases MAX à l'irradiation a fait l'objet de nombreuses études pour des applications nucléaires [64-66]. Les études du comportement des phases MAX sous irradiation aux neutrons et aux ions lourds sont récentes et portent essentiellement sur la résistance à l'amorphisation et sur la tolérance à l'endommagement structural des composés massifs Ti₃SiC₂, Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ et Cr₂AlC. Il est important de noter que, contrairement aux neutrons qui traversent le matériau, la pénétration des ions lourds est limitée en surface.

Modification structurale

Les premières études menées ont été réalisées sous faisceau d'ions lourds (Xe 92 MeV, Kr 74 MeV et Au 4 MeV) sur Ti₃SiC₂ et Ti₃(Al,Si)C₂ [67-70]. Une augmentation du paramètre de maille *c* sous irradiation a été mise en évidence pour Ti₃SiC₂ et pour Ti₃(Si_{0,90}Al_{0,10})C₂. Une variation, moins importante, du paramètre *a* et une augmentation de la dureté ont également été observées [71]. La substitution de Si par Al n'influence pas la résistance à l'irradiation. Après irradiation, de nouveaux pics de diffraction ont été observés et ont été attribués à la phase β-Ti₃SiC₂ [68]. Le Flem *et al.* ont confirmé la résistance à l'amorphisation de la phase Ti₃SiC₂ après irradiation avec des ions Xe 92 MeV jusqu'à 6,67 dpa [67]. Une augmentation de la dose entraîne une perte de périodicité dans le réseau, induite par les variations de volume

de la maille cristalline. Les expériences d'irradiation, avec des ions Au à 4 MeV ont également mis en évidence un gonflement anisotrope du matériau, de l'ordre de 2 % [70]. Les auteurs ont également étudié les modifications structurales induites sur Ti_3SiC_2 par différents ions et énergies [72]. Ces résultats ont montré que la phase MAX n'était pas sensible aux interactions entre électrons et ont confirmé que les collisions nucléaires augmentent la dureté de ces matériaux. Ces augmentations de dureté et de volume, causées par la formation de défauts sous irradiations, se poursuivent jusqu'à saturation à 3,2 dpa. De plus, la substitution des atomes de Ti par Zr n'influence pas la résistance à l'irradiation [73]. En 2012, Zhang *et al.* ont reporté que l'irradiation de Ti_3SiC_2 aux ions I^{2+} 2 MeV conduisait à la formation de carbures de titane TiC nanocristallins en dessous de 2,8 dpa tandis que le composé ternaire ne se décomposait partiellement qu'à 10,3 dpa [74]. Plus récemment, Clark *et al.* ont étudié le comportement sous irradiation des phases MAX Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , pour de fortes doses (10 et 30 dpa) d'ions Ni 5,8 MeV, [75, 76]. Ces composés possèdent une forte résistance à l'amorphisation jusqu'à 30 dpa. Néanmoins, la création de défauts altère sérieusement la structure nanolamellaire et induit un gonflement anisotropique à 400°C. Cette étude a également révélé que les composés à base d'Al sont plus sensibles à la forte irradiation avec formation de fissures au niveau des joints de grains après nano-indentation. L'étude réalisée sur Cr_2AlC par Huang *et al.* a également montré une augmentation du paramètre de maille c et une diminution du paramètre a [77]. Cette déformation de la maille cristalline est associée à la création de défauts ponctuels de substitution, un ion Cr remplace un ion Al et inversement (représentés par Cr_{Al} et Al_{Cr} d'après la notation de Kröger et Vink), et un C se déplace en position interstitielle [77].

Tallman *et al.* ont étudié le comportement sous irradiation neutronique des composés Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC et Ti_2AlN [65, 78]. Ce type d'irradiation n'entraîne pas de perte de cristallinité jusqu'à 0,4 dpa à 360 et 695°C. Cependant, une conversion de Ti_3AlC_2 en TiC (environ 50%) ainsi qu'une augmentation de 1,7% du paramètre de maille c ont été mises en évidence pour 0,1 dpa à 360°C. Pour le composé Ti_2AlC , aucune dissociation n'est observée tandis que Ti_2AlN se dissocie en TiN et Ti_4AlN_3 . Ces dissociations résultent de fortes contraintes dans le réseau après irradiation. Par rapport aux autres composés, le réseau cristallin de la phase Ti_3SiC_2 se déforme peu sous irradiation, avec notamment une augmentation de 1% du paramètre de maille c pour une irradiation de 0,1 dpa. Cette plus forte tolérance aux radiations est liée à la présence des liaisons Ti-Si qui sont plus fortes que les liaisons Ti-Al [79]. Les effets de l'irradiation sur Ti_3SiC_2 et Ti_3AlC_2 , présentés en Figure I-5, montrent la formation de microfissures après irradiation à 121°C. Néanmoins, à des températures d'irradiation plus élevées, les surfaces ne sont plus dégradées. Des observations plus fines des composés Ti_3SiC_2 et Ti_2AlC montrent également que l'irradiation neutronique provoque la formation d'amas de défauts et de boucles de dislocation. La concentration en boucles de dislocation pour Ti_3SiC_2 est plus faible d'environ 1,5 fois par rapport à Ti_2AlC . D'après ces résultats, il est raisonnable de penser que Ti_3SiC_2 est plus résistant aux dommages induits par irradiation neutronique : la couche A joue alors un rôle prépondérant dans la résistance à l'irradiation en maintenant la cristallinité.

Dans la continuité de ce travail, Ward a étudié les dommages induits par irradiation aux protons à 0,1 dpa à 350°C sur Ti_3SiC_2 et Ti_3AlC_2 [80]. Les résultats obtenus ont également

montré une modification anisotrope de la maille cristalline et une décomposition des phases MAX en TiC. Néanmoins, la concentration de défauts dans Ti_3AlC_2 est supérieure à celle mesurée dans Ti_3SiC_2 après exposition dans les mêmes conditions.

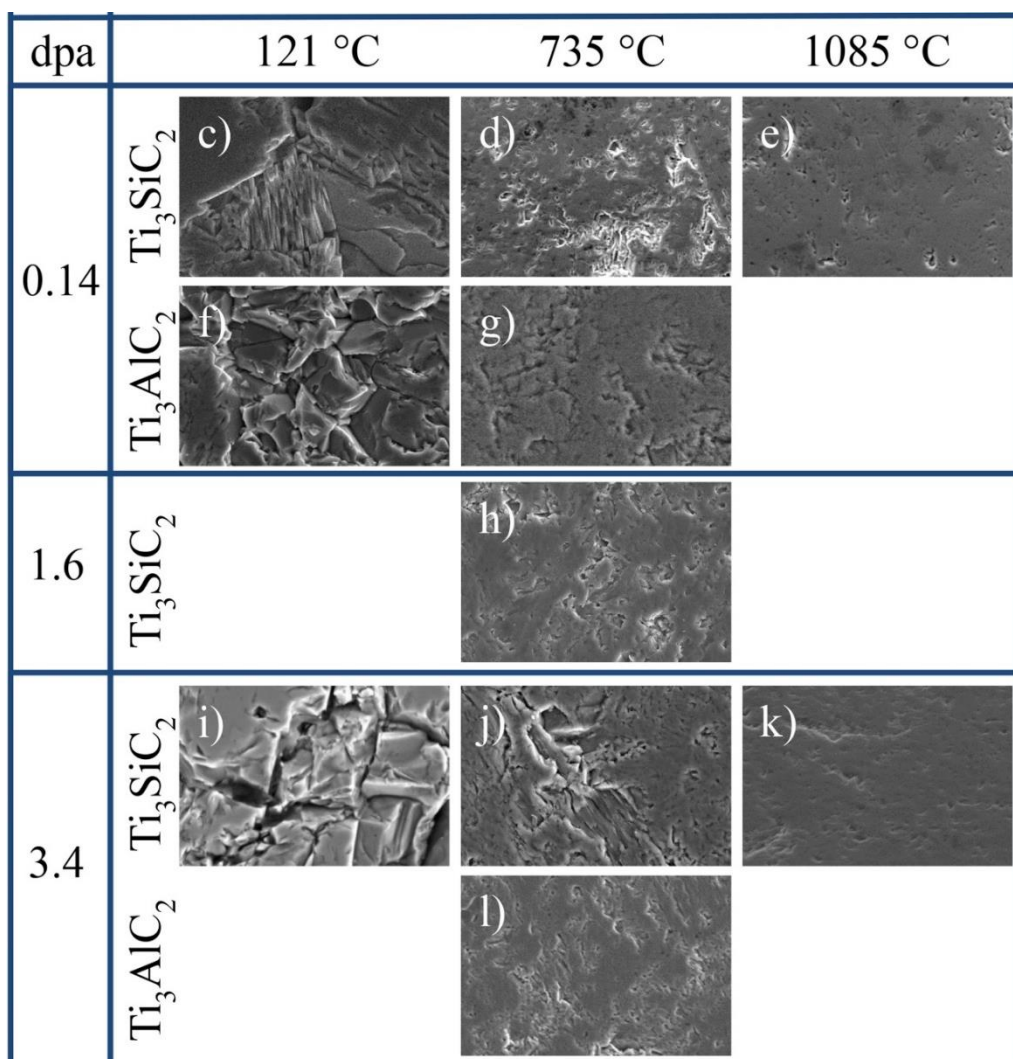


Figure I-5 : Micrographies MEB en électron secondaire de surfaces polies de Ti_3SiC_2 et Ti_3AlC_2 après irradiation neutronique à 0,14, 1,6 et 3,4 dpa à des températures de 121, 735 et 1085°C. Extrait de [78].

Bugnet a étudié la stabilité sous irradiation à température ambiante aux ions Ar^{2+} (150 à 360 KeV) et Xe^{2+} (340 KeV) de couches minces de Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , Cr_2AlC et Ti_2AlN [21, 81]. Ti_3AlC_2 montre une perte d'ordre puisque les raies de diffraction (002), (004) et (006) disparaissent progressivement, mais sans amorphisation jusqu'à 1,7 dpa. Sur les composés Ti_2AlC et Cr_2AlC , ces travaux ont montré que les couches d'octaèdres Ti_6C sont très tolérantes à l'endommagement alors que les couches d'Al sont fortement perturbées. Du point de vue de l'irradiation, les phases MAX semblent donc se comporter comme une multicouche céramique (octaèdres)/métal(Al). Plus récemment, les résultats obtenus après irradiation d'un film mince de Ti_3AlC_2 aux ions Au (4 MeV) ont montré une bonne résistance aux irradiations à haute dose et une bonne ductilité du revêtement sous forte contrainte externe [82]. En conclusion, bien que le comportement sous irradiation des phases MAX soit étroitement lié à la nature des particules incidentes (ions, neutrons), leurs résistances

évoluent en fonction de l'élément A, de la stœchiométrie exacte des phases respectives, de leur microstructure initiale ainsi que de la température.

Effet de la température

L'effet de la température d'irradiation ou de recuits post-irradiation a été étudié à la fois sur la microstructure et sur la dureté. Les résultats obtenus mettent en évidence une réduction de l'endommagement induit lors d'irradiations à haute température, et cet effet est d'autant plus marqué que la température est élevée [74, 76, 83, 84]. Les irradiations en température et les recuits sur des échantillons irradiés indiquent qu'une recombinaison des défauts et une restauration significative de la structure se produiraient dès 300°C [71, 72]. Par recuit post-irradiation, des mesures de dureté suggèrent que la restauration des défauts serait totale à partir de 700°C [78]. D'un point de vue plus fondamental, Whittle *et al.* rapportent que des grains de Ti_3AlC_2 et Ti_3SiC_2 sont toujours essentiellement cristallins après irradiation *in situ* dans un MET aux ions Kr 1 MeV (jusqu'à ~ 0,5-0,8 dpa) à 50 K [64].

1.5. Bilan général

Les propriétés exceptionnelles des phases MAX peuvent être résumées dans le Tableau I-3. D'après les différentes propriétés énoncées, ces composés semblent être bien adaptés à des environnements extrêmes, tels que celui rencontré en environnement nucléaire.

Tableau I-3 : Résumé des principales propriétés des phases MAX

Propriétés métalliques	Propriétés céramiques
Bons conducteurs électriques (0,2 à 0,7 $\mu\Omega.m$)	Résistance à l'oxydation et à la corrosion
Bons conducteurs thermiques (12 à 60 W/(m.K))	Résistance aux acides et aux bases
Résistance au choc thermique jusqu'à 1400 °C	Résistance à la fatigue
Tolérance à l'endommagement (module de Weibull ≈ 30)	Stabilité thermique à haute température
Facilement usinable	Grande rigidité et faible densité
Faible dureté (2 à 8 GPa)	Conservation des propriétés mécaniques à haute température
Tenacité K_{1c} élevée (5 à 18 MPa.m ^{1/2})	Bonne propriétés tribologiques (E compris 200 et 350 GPa)
Plastiques à haute température	

Pour une utilisation dans cet environnement, les composés à base d'Al, tels que Ti_2AlC et Cr_2AlC , sont de bons candidats et pourraient être utilisés pour la protection des gaines de combustibles nucléaires en conditions accidentelles. La formation d'une couche d'alumine en surface pendant l'oxydation assurerait la protection contre l'oxydation. Néanmoins, la formation d'oxyde de titane, non protecteur en présence de vapeur d'eau, semble préjudiciable pour la tenue haute température de Ti_2AlC . Par ailleurs, les premiers résultats obtenus lors de l'étude de la stabilité de Cr_2AlC en conditions REP se montrent encourageants

[36]. Par conséquent, Cr_2AlC , dont les propriétés sont résumées dans le Tableau I-4, est le candidat le plus crédible pour notre application. Sa section efficace de capture neutronique est donnée en Figure I-6.

Tableau I-4 : Propriétés à température ambiante de Cr_2AlC

Paramètre de maille : a ; c (nm)	3,07 ; 18,58
Densité théorique (g/cm³)	5,2
Conductivité thermique [W/(m · K)]	40
Coefficient d'expansion thermique (10⁻⁶ °C⁻¹)	9,21
Module de Young (GPa)	297
Résistivité électrique (Ω · m)	$3,5 \times 10^{-7}$

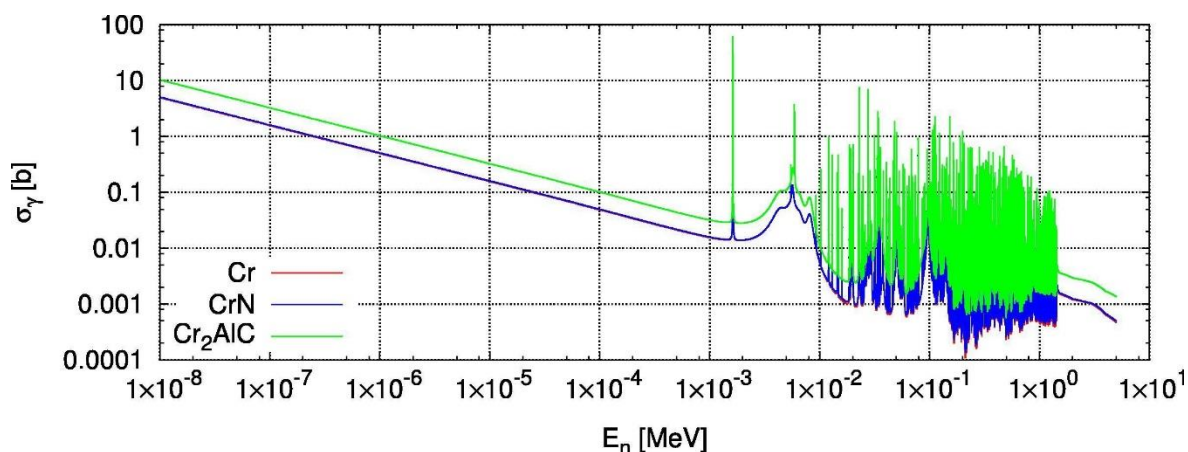


Figure I-6 : Section efficace de capture neutronique de revêtement Cr, CrN et Cr_2AlC . Extrait de [85].

2. Applications potentielles des phases MAX

Grâce à leurs propriétés, les phases MAX offrent de nombreuses applications potentielles sous forme de matériau massif en tant que pièces de structures, éléments chauffants, échangeurs de chaleur, etc. Les applications sous formes de revêtements sont aussi multiples et concernent principalement la protection contre la corrosion, l'oxydation, ou l'usure. Certaines applications sont d'ailleurs commercialisées. A ce jour, la société Kanthal AB produit et commercialise deux nuances de poudres (Ti_2AlC et Ti_3SiC_2) ainsi que des éléments chauffants de phases MAX tandis que la société Impact Coatings AB commercialise des revêtements de phase MAX comme protection des plaques bipolaires en acier inox des cellules de pile à combustible.

Aujourd'hui encore, de nombreuses applications sont en cours de développement dans les domaines de la distribution d'énergie, l'aérospatial ou même le nucléaire. Par exemple, de nombreuses études portent sur la synthèse et l'utilisation de matériaux composites à base de

phase MAX comme contacts électriques en environnement hostile. Ces matériaux sont à l'étude pour améliorer la dureté et la résistance aux arcs électriques des contacts actuels, en argent ou cuivre, ou éventuellement comme substituants au graphite dans des pièces soumises à des frottements [86]. De plus, la synthèse sur semi-conducteur par réaction à l'état solide ou par pulvérisation a également ouvert la voie à la réalisation de dispositif en électronique de puissance résistant à de plus hautes températures de fonctionnement. Les nanocomposites Ti_3SiC_2 , déposés par pulvérisation, sont par exemple étudiés pour réaliser des contacts électriques sur les composants en SiC [13].

Par ailleurs, les phases MAX, et plus particulièrement celles à base d'Al, sont largement étudiées pour être intégrées dans différentes parties des turboréacteurs, grâce à leur excellente résistance à l'oxydation, à la corrosion et à l'érosion. Par exemple, Cr_2AlC et Ti_2AlC sont étudiés à la fois comme matériaux massifs ou comme revêtement de protection pour les superalliages base nickel afin d'allonger la durée de vie et la température de fonctionnement des barrières thermiques de type YSZ (zircone stabilisée par l'yttrium) [87, 88]. Ces deux composés présentent aussi un intérêt pour la protection contre l'érosion des aubes de compresseur [89, 90]. Enfin, de par leur tolérance à l'irradiation et leur stabilité chimique avec certains fluides, comme l'eutectique plomb-bismuth et le sodium liquide, l'utilisation des phases MAX dans les réacteurs nucléaires de nouvelle génération est également envisagée [32, 91]. Enfin, ces propriétés ont motivé des travaux pour le développement de revêtements protecteurs sur les gaines de combustible nucléaire, dans l'éventualité d'un accident sévère de type APRP. Ainsi, Cr_2AlC [92, 93] et Ti_2AlC [94, 95], et plus récemment $Zr_2Al_3C_4$ [96], sont envisagés comme de potentiels candidats pour la protection de ces gaines. Ti_3SiC_2 et Ti_2AlC sont également à l'étude comme alternative aux composants tungstène de la chambre à plasma du tokamak [97].

Compte tenu de l'application recherchée de Cr_2AlC comme protection contre l'oxydation haute température des alliages de zirconium, il semble pertinent de s'intéresser aux solubilités des espèces Cr, Al et C dans le substrat base Zr. Les coefficients de diffusion des différents éléments dans la phase β -Zr, phase présente à haute température, peuvent être représentés par les équations suivantes (Self-diffusion and impurity diffusion in pure metals: handbook of experimental data) :

$$D_{Al/\beta Zr}(1203 - 1323 K) = (5,6 \times 10^{-6}) \times \exp\left[\frac{-220,1}{RT}\right] \quad (I-2)$$

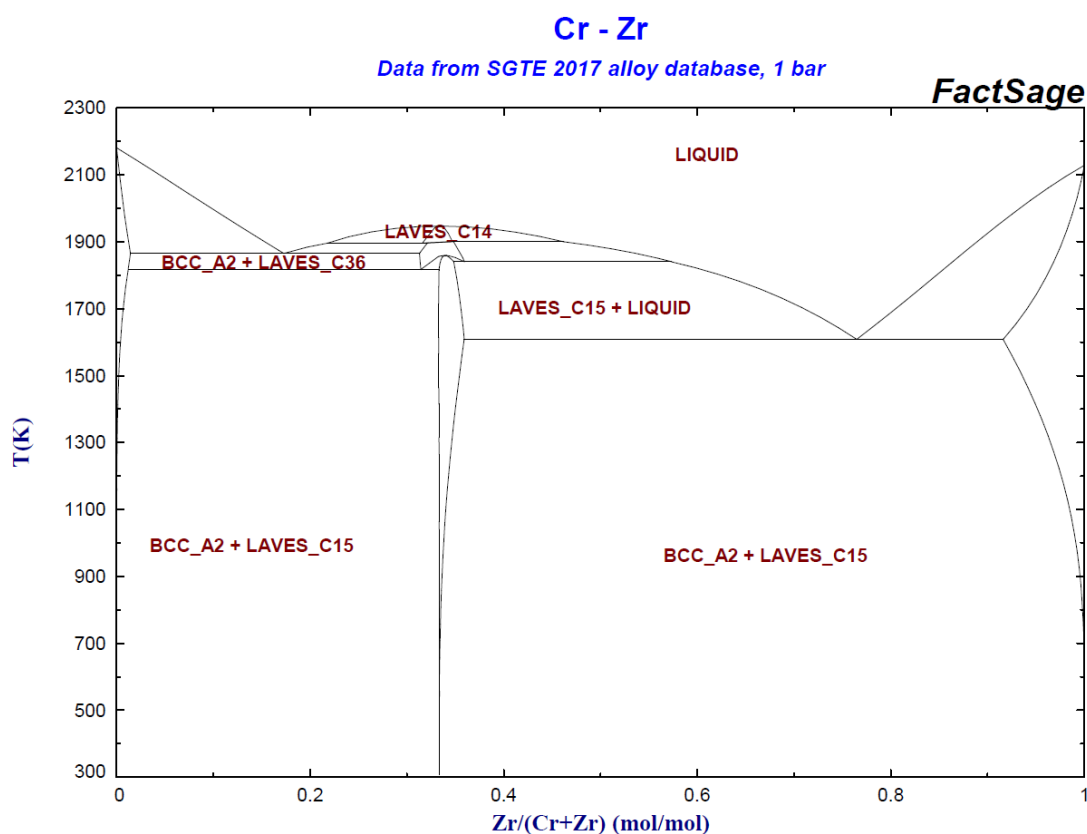
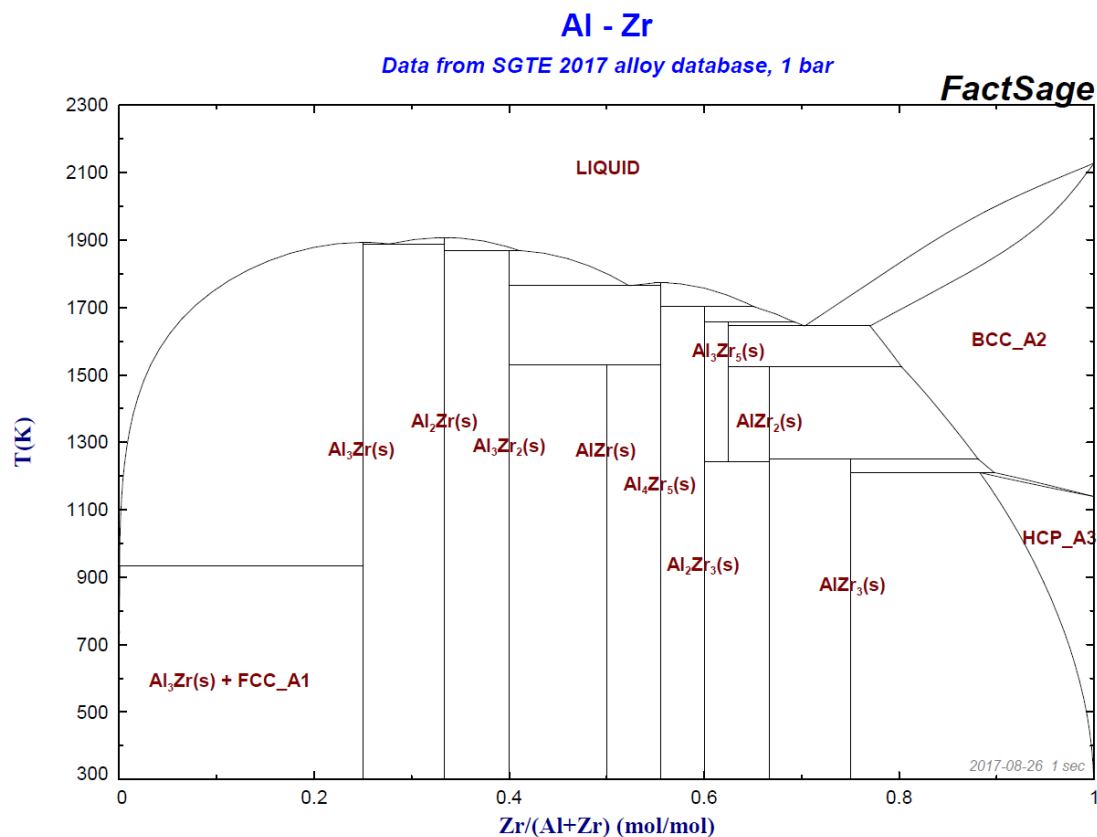
$$D_{Cr/\beta Zr}(1143 - 1523 K) = (4,53 \times 10^{-7}) \times \exp\left[\frac{-137,8}{RT}\right] \quad (I-3)$$

$$D_{C/\beta Zr}(1143 - 1523 K) = (8,9 \times 10^{-6}) \times \exp\left[\frac{-133,05}{RT}\right] \quad (I-4)$$

Les énergies d'activations sont données en kJ/mole.

De plus, à partir des diagrammes binaires Al-Zr, Cr-Zr et C-Zr présentés en Figure I-7, l'aluminium et le chrome présentent une limite de solubilité de 18% at. et 8% at.

respectivement à 1200°C. En revanche à cette même température, le carbone étant peu miscible (<1% at.), des carbures de types ZrC_x se forment rapidement.



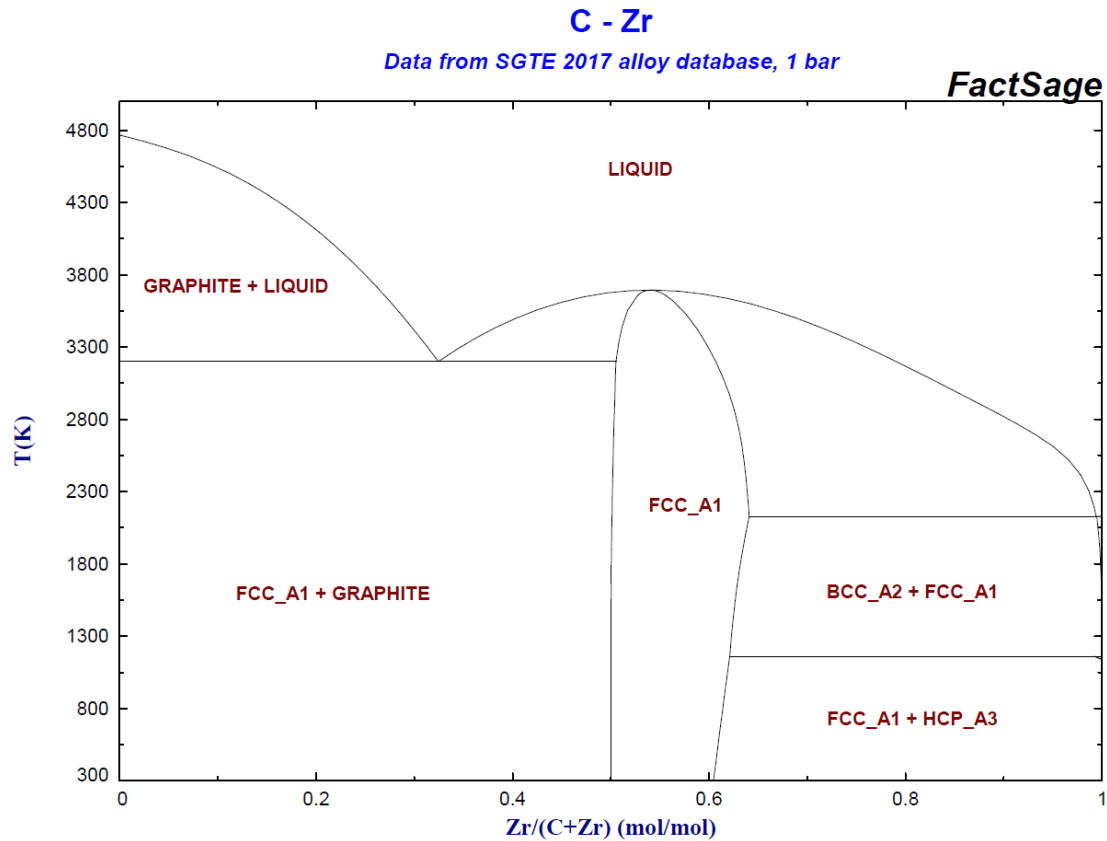


Figure I-7 : Diagrammes de phase des binaires Al-Zr, Cr-Zr et Cr-C (FactSage database)

L'étude approfondie des phases MAX étant relativement récente, de nombreux défis restent à relever avant que ces matériaux ne puissent remplacer les céramiques techniques actuelles. D'une part, en vue de leur utilisation à grande échelle, la réduction du coût de fabrication des phases MAX s'avère nécessaire. D'autre part, les propriétés uniques des phases MAX, bien qu'identifiées, sont mal quantifiées, et de nombreuses disparités sont présentes dans la littérature. Ces disparités peuvent s'expliquer par le caractère anisotrope de ces phases et la présence d'impuretés dans les échantillons élaborés. Ainsi, le développement de techniques de frittage à chaud et de dépôt par pulvérisation à basse température pour élaborer des phases MAX de composition contrôlée et sur des grandes surfaces doivent se poursuivre pour élargir le champ d'applications possibles.

B/ Les films minces de phase MAX

Le dépôt de films minces représente également une approche très intéressante dans le but d'améliorer les propriétés de surface de substrats. Cette partie présente une description succincte de l'avancement des recherches actuelles sur la synthèse de films minces de phases MAX avec des épaisseurs comprises généralement entre 10 nm et 100 μm . Cette présentation permet notamment de montrer l'intérêt d'une élaboration de revêtement Cr_2AlC par pulvérisation magnétron en régime de haute puissance.

1. Dépôt chimique en phase vapeur

La première synthèse de film mince de phase MAX a été réalisée par Nickl *et al.* par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de Ti_3SiC_2 à partir d'un mélange de TiCl_4 , SiCl_4 , CCl_4 et H_2 [98]. Cette approche a ensuite été développée par Gotto, Racault, Pickering *et al.* ou encore Jacques *et al.* [99-102]. De manière générale, la formation de Ti_3SiC_2 par CVD requiert une température supérieure à 1100°C afin de décomposer les précurseurs chlorés, et les dépôts obtenus sont multiphasés. En effet, Ti_3SiC_2 coexiste avec plusieurs phases intermédiaires telles que TiC , TiSi_2 , SiC et $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x$. Un autre procédé CVD a également été développé pour permettre la synthèse de Ti_3SiC_2 par réaction entre une surface de SiC et un mélange gazeux H_2/TiCl_4 . En raison des températures élevées de dépôt requises, la synthèse de films minces a par la suite été majoritairement réalisée par des méthodes alternatives.

2. Dépôt par projection thermique

Les méthodes de projection thermique sont particulièrement appréciées lorsqu'il s'agit de réaliser des dépôts épais de plusieurs centaines de μm . Néanmoins, à ses débuts, cette technique permettait d'obtenir des films contenant qu'une faible proportion de phase MAX (de l'ordre de 20%), et d'une qualité de dépôt très dépendante des paramètres procédés avec notamment la présence de nombreuses défauts [103-106]. Les avancées récentes ont cependant démontré qu'il était possible d'obtenir des revêtements denses et de haute pureté par technique de projection à froid (Cold Spray) et par spray plasma atmosphérique (Atmospheric Plasma Spraying), notamment pour appliquer Ti_2AlC sur des superalliages base Ni et Zy-4 [95, 107, 108] et Cr_2AlC sur des aciers inoxydables [109], en partant de la poudre de phase MAX correspondante.

3. Dépôt physique en phase vapeur

La synthèse de films minces de phases MAX par PVD a connu un développement important depuis qu'il a été montré que ces composés pouvaient être synthétisés de manière contrôlée et reproductible [110]. Ces travaux ont notamment permis de synthétiser à 900°C des films minces de Ti_3SiC_2 épitaxiés sur Al_2O_3 (0001) ou MgO (111), par co-pulvérisation de cibles de Ti, Si et C. Un grand nombre de phases MAX a ensuite été synthétisé sous forme de films minces par cette technique à partir de cibles mono-élémentaires, M, A et X, aussi bien pour les composés 211, 312 que 413 comme Ti_3SiC_2 [110-114], Ti_2GeC , Ti_3GeC_2 et Ti_4GeC_3

[115], Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 [116-118] et Cr_2AlC [119]. Un des avantages de la technique de co-déposition est qu'elle permet de faire varier aisément la stœchiométrie des dépôts.

Les nitrures, quant à eux, peuvent être obtenus par pulvérisation réactive, en introduisant un mélange azoté ($\text{Ar} + \text{N}_2$) dans le réacteur de dépôt. Cependant, à ce jour Ti_2AlN est l'unique composé à avoir été obtenu en milieu réactif pour des températures supérieures à 675°C à partir d'une cible composite $2\text{Ti}:\text{Al}$ [120]. En effet, la réalisation de dépôt nitruré nécessite un contrôle strict de la pression partielle d'azote. En fonction de la proportion d'azote introduit, on assiste très facilement à la formation de phases intermédiaires comme la phase anti-pérovskite Ti_3AlN ou encore TiAlN et TiN en plus des composés intermétalliques du système $\text{Ti}-\text{Al}$, ce qui limite l'emploi de la pulvérisation magnétron réactive. La technique de PVD réactive peut également être utilisée pour réaliser des carbures ternaires en employant un gaz réactif tel que l'acétylène ou le méthane. Les synthèses de films minces de Ti_2AlC et Cr_2AlC ont montré la faisabilité de cette technique [121-125].

La fabrication d'un revêtement à partir d'une cible céramique de même composition est une approche privilégiée dans l'industrie pour des raisons de simplicité et de reproductibilité. Des films minces de Cr_2AlC , de différentes puretés, ont ainsi été déposés à de multiples reprises pour des températures supérieures ou égales à 450°C [126-132]. Cependant, des écarts à la stœchiométrie sont parfois observés entre le film et la cible pulvérisée avec par exemple un excès notable de 50 % de carbone dans les films déposés pour Ti_2AlC et Ti_3SiC_2 [133, 134]. Pour compenser cet effet, une seconde cible de Ti ou une couche tampon de TiC_x peuvent être utilisées pour piéger le carbone présent en excès par diffusion.

Une approche indirecte pour synthétiser des films minces est toutefois envisageable en combinant la PVD et la transformation de phases à l'état solide à haute température. Deux étapes sont nécessaires : un dépôt de multicouches mono-élémentaires ou un dépôt d'une monocouche amorphe suivi d'un recuit. La formation des phases MAX cristallisées intervient alors par interdiffusion des espèces chimiques dans le revêtement. Il faut noter que la température nécessaire pour former les phases MAX par cette approche est généralement très inférieure (de plusieurs centaines de degrés) à celle des matériaux massifs. Cette approche de dépôt multicouches permet notamment la synthèse de Ti_2AlN [135], Ti_3SiC_2 [136] et Cr_2AlC à 550°C [93]. Ce dernier composé est aussi obtenu après recuit de revêtements monocouches amorphes [137-140].

Généralement, la synthèse *in situ* de phase MAX par pulvérisation magnétron conventionnelle implique un chauffage du substrat, ce qui limite le type de substrat utilisable. Les films minces obtenus présentent également une compacité moyenne et contiennent des phases secondaires, pouvant être préjudiciable au regard des propriétés anticorrosives et/ou antioxydantes recherchées. Pour surmonter ces limites, les dernières générations de techniques I-PVD (Ionized PVD), peuvent être mises en œuvre, comme le dépôt cathodique à arc (CAE), l'ablation laser pulsé (PLD) ou la pulvérisation cathodique magnétron à régime de haute puissance. Ces techniques permettent d'obtenir un flux d'espèces fortement ionisées, au contraire de la pulvérisation magnétron, et de promouvoir une plus grande mobilité des atomes déposés sur le substrat. Grâce à cet apport énergétique, une diminution de la température de début de croissance de la phase MAX est en théorie envisageable.

Dépôt par arc et par ablation laser

Ti₂AlC a été synthétisé par évaporation à arc cathodique en utilisant trois cibles Ti, Al et C à une température de 900°C [141-143]. Liu *et al.* ont également réalisé la synthèse de films de Cr₂AlC par CAE à partir d'une cible céramique suivi d'un recuit à 620°C [139]. A l'heure actuelle, le nombre de dépôts de phase MAX obtenu par CAE reste faible, en raison de la présence de macro-particules créées à la surface de la cathode par l'arc, puis éjectées vers le substrat. De plus, les études réalisées à ce jour ne semblent pas profiter du flux très ionisé du plasma pour diminuer les températures de substrat.

L'ablation par laser pulsé (PLD pour pulse laser deposition) produit également des espèces dont l'énergie est sensiblement plus élevée qu'avec les techniques classiques de pulvérisation. Des films minces de composition Ti-Si-C et Cr-Al-C ont été déposés par cette méthode à partir de trois cibles élémentaires ou composites dans une gamme de température variant de 25 à 700°C [144-146]. Néanmoins, bien que prometteuse, les résultats présentés ne permettent pas de statuer sur la formation de phase MAX.

Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron à impulsion de haute puissance

Une autre voie envisageable pour synthétiser des films minces à plus basse température est la pulvérisation cathodique magnétron en régime d'impulsions de haute puissance. Cette technique a été utilisée pour déposer des films minces de composition Ti-Si-C à partir d'une cible céramique de Ti₃SiC₂. Cependant, les conditions utilisées n'ont pas permis la synthèse de la phase MAX, le film déposé présentant notamment un excès de carbone [147]. La composition proche de la stœchiométrie Ti₃SiC₂ peut cependant être obtenue en modifiant les paramètres procédés tels que la distance cible-substrat, la pression partielle d'argon, et la tension de polarisation [148]. La structure cristalline du film n'ayant pas été vérifiée, la formation de la phase MAX reste tout de même à confirmer. Zhang *et al.* [149] ont obtenu un film mince de Ti₂AlN par cette technique à une température de 450°C, et en appliquant une tension de polarisation sur le substrat. Fu *et al.* [150] ont également synthétisé Ti₂AlC après une étape de recuit à 800°C. Par rapport à la technique de pulvérisation magnétron, la température nécessaire à la cristallisation de Ti₂AlC est inférieure de 100°C.

Cette synthèse à plus basse de température a aussi été effectuée par Berger *et al.* [151] pour Cr₂AlC, obtenu à 450°C à partir d'une cible céramique. Dans cette étude, les revêtements ont été réalisés à une pression partielle d'argon de 560 mPa, et sans biais appliqué au substrat. Une fréquence de pulsation de 400 Hz, une durée d'impulsion de 70 µs, une densité de pic puissance de 255 W/cm² ainsi qu'un courant de pic de 150 A ont été appliqués sur la cathode. Les films obtenus sont texturés avec notamment la présence de nombreux grains orientés perpendiculairement à la surface du substrat et présentant une structure colonnaire (Figure I-8a et b).

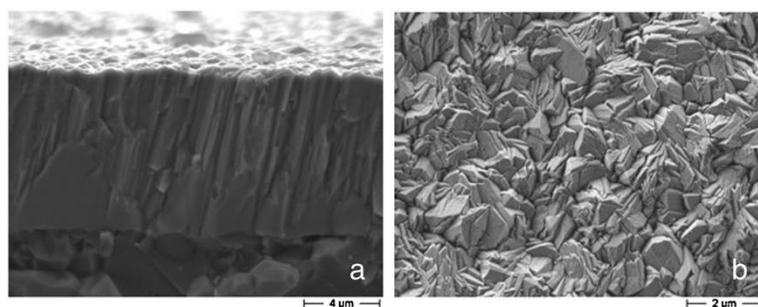


Figure I-8 : Morphologie d'une couche mince de Cr_2AlC déposée à 450°C : a) Structure colonnaire visible sur une coupe transversale et b) Rugosité de surface [151]

La structure cristallographique du film de Cr-Al-C déposé a été caractérisée par DRX et comparée à la structure d'un échantillon massif de Cr_2AlC (Figure I-9). L'absence des deux raies de diffractions (002) et (101), caractéristique de Cr_2AlC , indique que le revêtement est formé d'un mélange de solution solide de type $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{C}_x$ et de phase MAX Cr_2AlC . Pour des températures de dépôts inférieures à 450°C , seuls des films amorphes sont obtenus.

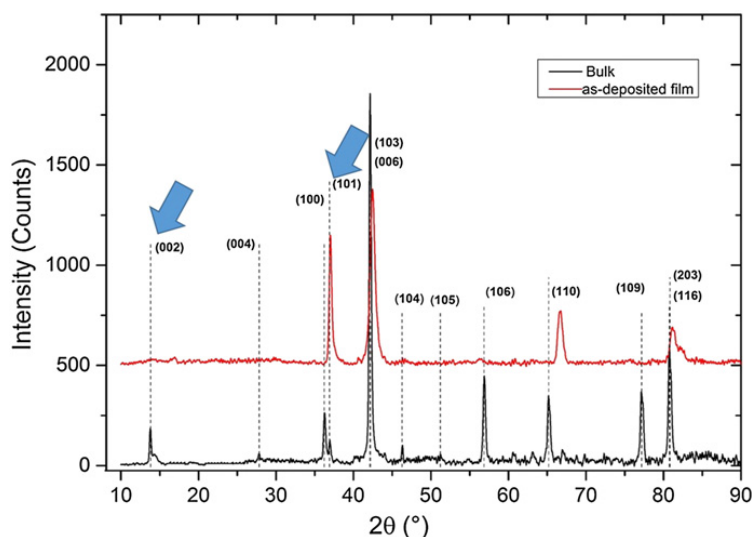


Figure I-9 : Diffractogramme de rayons X du film Cr-Al-C déposé (ligne rouge) et d'un échantillon massif de Cr_2AlC (ligne noire) [151].

Schroeter [138] a également déposé des revêtements de Cr_2AlC à partir d'une cible céramique sur un superalliage base nickel. Les dépôts ont été réalisés avec une pression totale inférieure à 4 mPa et une densité de pic de puissance de 900 W/cm^2 . Ces travaux ont clarifié les effets de la pression partielle d'argon, de la température du substrat et de la tension de polarisation sur la structure et la morphologie des couches. Les films obtenus à 300°C ne présentent pas de porosité et sont de structure vitreuse (Figure I-10a). Les couches minces obtenues à partir de 400°C adoptent quant à elles une structure dense et colonnaire de très faible porosité lorsque la pression partielle d'argon est faible et qu'une tension de polarisation suffisamment élevée est appliquée (Figure I-10b). Une haute pression et une faible tension de polarisation conduisent à des films poreux. Par ailleurs, des recuits des dépôts amorphes montrent que la cristallisation intervient à partir de 560°C dans l'air ou dans le vide. A 670°C , une zone de diffusion avec le substrat se forme améliorant ainsi l'adhérence de la couche. En

revanche, pour des températures supérieures à 840°C, l'évaporation de l'aluminium provoque la décomposition de Cr_2AlC en Cr_7C_3 .

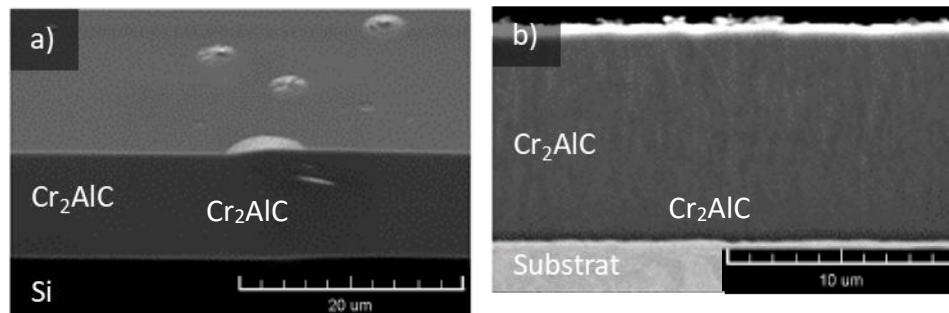


Figure I-10 : Images MEB-BSE montrant la morphologie d'un film mince de Cr_2AlC : a) Dépôt amorphe à 300°C, b) Dépôt cristallin à 500°C, dense et avec une structure colonnaire [138].

En outre, des températures de substrat plus basses pendant le dépôt, combinées à une polarisation croissante du substrat et à une pression d'argon faible, entraînent des contraintes résiduelles élevées dans le revêtement. Celles-ci peuvent influencer de manière significative les propriétés physiques du revêtement. Obrosof *et al.* [125] ont également étudié l'effet de la tension de polarisation du substrat sur les revêtements Cr-Al-C déposés par dcMS à partir d'une cible céramique. A faible polarisation, le revêtement est composé uniquement de Cr_2AlC orienté préférentiellement selon la direction (103). Cependant, les revêtements déposés à -120 V contiennent également des phases secondaires telles que Cr_7C_3 , AlCr_2 et Cr_{23}C_6 . Tous les revêtements déposés ont une structure colonnaire dense dont l'angle de croissance par rapport à la surface du substrat varie en fonction du biais appliqué. Cet angle diminue notamment à fort biais. Par ailleurs, Naveed *et al.* [123] ont constaté qu'une augmentation de la puissance de pulvérisation en dcMS entraînait d'une part une augmentation de la vitesse de dépôt et d'autre part un changement dans l'orientation de la croissance préférentielle des revêtements. Les revêtements déposés contenaient principalement Cr_2AlC mais également de petites quantités de phases secondaires, en particulier des carbures. Par rapport au travail de Schroeter, une structure similaire, colonnaire et poreuse, est obtenue à faible puissance, tandis que les revêtements déposés à plus forte puissance présentent une structure colonnaire dense.

En conclusion, bien que les différentes techniques PVD permettent d'obtenir des revêtements de meilleures qualités (densité, homogénéité, défauts, etc...), la croissance de phase MAX sous forme de couche mince est non seulement influencée par le substrat utilisé (dans le cas d'une croissance épitaxiale), mais également par les paramètres de dépôt. En particulier, il a été démontré que la pression partielle d'argon, la température du substrat, la puissance de pulvérisation, l'angle d'inclinaison du substrat et la polarisation du substrat influencent les propriétés de ces films. Ainsi, la structure et la composition du film peuvent être contrôlées dans une certaine mesure par un choix approprié de paramètres de dépôt afin d'obtenir une large gamme de propriétés.

C/ Synthèse de films minces par pulvérisation cathodique magnétron

Historiquement, la pulvérisation cathodique a été découverte dans les tubes à décharge dans lesquels la paroi proche de la cathode se recouvrait du métal composant cette dernière. Ces dépôts ont permis de mettre en évidence une pulvérisation de la cathode par un plasma, obtenu par ionisation totale ou partielle d'un gaz plasmagène, constitué d'espèces chargées (positivement et négativement) et d'espèces neutres. Afin de créer et maintenir un plasma, il faut suffisamment d'énergie pour arracher des électrons aux atomes du gaz plasmagène et certaines conditions de pression. Il faut ensuite maintenir une tension électrique suffisante pour entretenir la décharge, les particules étant maintenues dans un état métastable. Nous détaillons dans cette partie les techniques d'élaboration qui sont la pulvérisation cathodique magnétron conventionnelle et à impulsions de haute puissance, c'est-à-dire la technique HiPIMS (High Power Magnetron Sputtering).

1. Généralités et définition des plasmas froids

Cette sous-partie présente les concepts de base essentiels des décharges plasma de faible intensité dont les propriétés sont dominées par les collisions des particules chargées avec les atomes ou molécules neutres majoritaires. Ce sont ces plasmas qui opèrent dans les procédés de pulvérisation cathodique magnétron.

1.1. Paramètres physiques d'initiation d'une décharge plasma

Répartition des espèces

Le plasma, qui résulte d'une décharge dans un gaz, est constitué d'ions, d'électrons et d'atomes neutres [152]. La charge globale à l'échelle macroscopique du plasma est neutre avec l'égalité suivante :

$$n_{e-} + n_{ion-} = n_{ion+} \quad (1-5)$$

Avec n_{e-} , n_{ion+} et n_{ion-} désignant respectivement la densité des électrons, la densité des ions négatifs et la densité des ions positifs. On définit le degré d'ionisation α d'un plasma froid par :

$$\alpha = \frac{n_{ion+} + n_{ion-}}{n_{ion+} + n_{ion-} + n_n} \quad (1-6)$$

Avec n_n la densité des atomes neutres. Les ions négatifs sont souvent négligeables devant la densité d'ions positifs. L'équation précédente devient alors :

$$\alpha = \frac{n_{ion+}}{n_{ion+} + n_n} \quad (1-7)$$

Le taux d'ionisation représente ainsi le rapport du nombre d'ions sur le nombre de particules totales, c'est-à-dire les ions et atomes neutres. Il spécifie la fraction de particules ionisées dans le plasma. Dans un plasma de pulvérisation cathodique magnétron conventionnel, le degré d'ionisation est généralement inférieur à 1% tandis qu'en HiPIMS il peut atteindre jusqu'à 90% [153].

Température

On peut définir une température caractéristique des électrons, des atomes et des ions. La température de chaque espèce est définie à partir de son énergie cinétique moyenne. Elle représente une énergie et s'exprime en électronvolt (eV). Pour les électrons, la température T_e est définie par la relation suivante [154] :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m_e \langle v_e^2 \rangle = \frac{3}{2} K_B T_e \quad (I-8)$$

Avec K_B qui représente la constante de Boltzmann, m_e et V_e la masse et la vitesse de l'électron. Cette température peut être définie similairement pour les autres particules dans le plasma.

Les plasmas froids possèdent une température électronique de l'ordre de 1 eV tandis que les atomes neutres ou chargés ont une température proche de la température ambiante. Chaque espèce possède sa propre fonction de distribution en énergie. Les particules neutres suivent une fonction de distribution de type Maxwell-Boltzmann. Ceci n'est pas le cas des électrons qui sont accélérés ou décélérés au niveau de la cible et des parois du réacteur par le champ électrique local. Il y a deux populations d'électrons : des électrons chauds et des électrons froids. Les électrons de haute énergie sont à l'origine des phénomènes physiques intervenant dans la décharge [155].

Densité électronique

La densité électronique (n_e) est également un paramètre important permettant de caractériser un plasma. Les électrons sont les principaux responsables du transfert d'énergie du champ électrique vers le gaz. Le rendement d'ionisation augmente lorsque l'on augmente la densité des électrons dans le milieu. Ainsi, les plasmas utilisés dans les procédés de pulvérisation magnétron classique possèdent une densité comprise entre 10^{14} et 10^{16} m^{-3} . Cette densité peut atteindre 10^{19} m^{-3} pour les procédés très énergétiques tel que l'HiPIMS (Figure I-11) [153].

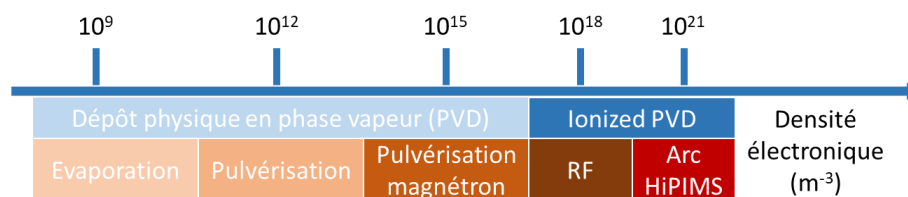


Figure I-11 : Densité électronique de différents procédés PVD.

Longueur de Debye

La neutralité électrique du plasma n'est qu'une propriété macroscopique puisque, considérée individuellement, une charge se trouve entourée d'un certain nombre de charges de signes opposés. En réalité, le potentiel électrostatique de la charge est « écranté » sur une distance appelée longueur de Debye λ_D , définie par la relation [156] :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 K_B T_e}{n_e e^2}} \approx 69 \sqrt{\frac{T_e}{n_e}} \quad (I-9)$$

Avec ϵ_0 la permittivité du vide et e la charge des électrons. Pour une distance inférieure à λ_D , la charge d'un ion a un impact sur son environnement proche tandis qu'au-delà, le potentiel induit n'est plus observé.

1.2. Collisions élastiques/inélastiques

Les espèces du plasma peuvent entrer en collision entre elles de deux manières différentes. Dans le premier cas, les particules entrent en collision dite élastique sans perdre d'énergie et seule leur trajectoire est modifiée. Dans le second cas, la collision dite inélastique conduit à une perte globale d'énergie cinétique des espèces. L'énergie cédée permet d'ioniser des particules, ou même de dissocier des molécules. Ces collisions sont directement influencées par la taille et la vitesse des particules. En fonction de la distance parcourue et de la pression, les atomes pulvérisés subissent plus ou moins de collisions avec le gaz porteur, ce qui modifie leur énergie cinétique et leur direction.

Ionisation, dissociation et excitation

En général, l'ionisation des atomes de gaz et de métal dans le plasma peut se produire de différentes manières. Pour un atome M, les réactions suivantes sont possibles :

- 1^{ère} et 2^{ème} ionisation :



- Ionisation à partir d'un état excité :



- Ionisation par effet Penning :



Une molécule peut se dissocier en plusieurs parties lorsqu'une particule incidente à suffisamment d'énergie. La dissociation peut aussi être ionisante. Par exemple :



L'ionisation d'un élément par un électron n'est possible que si l'électron incident possède une énergie cinétique au moins égale au seuil d'ionisation de cet élément. Les seuils d'ionisation des atomes étudiés sont répertoriés dans le Tableau I-5 [157].

Tableau I-5 : Récapitulatifs des seuils d'ionisation de quelques éléments.

Elément	Symbole	Energie de 1 ^{er} Ionisation (eV)	Energie de 2 ^{ème} Ionisation (eV)
Argon	Ar	15,759	27,629
Chrome	Cr	6,766	16,485
Aluminium	Al	5,985	18,829
Carbone	C	11,261	24,383

En absence d'ionisation, l'augmentation de l'énergie d'un atome sous l'effet d'un rayonnement ou d'une collision inélastique conduit à un état excité métastable. L'atome retrouve un état stable, soit après avoir émis un photon d'une énergie égale à la différence d'énergie entre les deux états, soit après transmis son énergie par collision.

Libre parcours moyen et section efficace

La probabilité de collision est fonction du libre parcours moyen (λ), c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par une particule entre deux collisions successives. Elle dépend de la densité de particules par unité de volume et de la probabilité qu'elles interagissent entre elles [152]. Le libre parcours moyen s'exprime par :

$$\lambda = \frac{1}{\sigma \times n} \quad (I-15)$$

Avec σ la section efficace de collision et n la densité de particules concernées. Cette section représente la surface effective occupée dans l'espace par deux particules de rayons r_1 et r_2 vérifiant $\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2$.

Le libre parcours moyen dépend donc de la nature de la particule mais aussi de la pression. D'après la théorie des gaz parfaits [158], le libre parcours moyen d'un atome de masse M_A traversant un gaz formé d'atomes de masse M_G est donné par la relation :

$$\lambda^{-1} = 8,43 \cdot 10^{14} \times P \times \frac{(\phi_A + \phi_G)}{4} \sqrt{1 + \frac{M_A}{M_G}} \quad (I-16)$$

Avec P la pression du gaz (en Pa), ϕ_A le diamètre atomique de l'atome de masse M_A et ϕ_G le diamètre atomique de l'atome de masse M_B (en cm).

2. Gaine, potentiels plasma et flottant

Dans un réacteur de décharge plasma, l'homogénéité des concentrations des espèces chargées n'est jamais réalisée, en raison de la présence des parois ou d'objets plongés dans le plasma [152]. Au voisinage de la paroi comme pour toute surface plongée dans un plasma, il y a rupture de la neutralité électrique avec formation d'une zone de charge d'espace appelée gaine plasma, d'une épaisseur de quelques longueurs de Debye (λ_D). Cette couche de charge d'espace qui existe autour de toute surface en contact avec le plasma est appelée gaine plasma.

Gaine cathodique/anodique

Une surface ayant un potentiel négatif, par exemple lorsque l'on polarise le porte-échantillon, attire les cations les plus proches tout en repoussant les anions et les électrons. A mesure que l'on s'éloigne de cette surface, l'effet diminue. La chute de potentiel entre le plasma et la surface polarisée se traduit par l'apparition d'une zone appauvrie en électrons, appelée gaine cathodique. Cette région dans laquelle la neutralité n'est pas respectée régule les flux de particules chargées. Dans le cas inverse, où la tension est positive ou reliée à la masse, elle est appelée gaine anodique.

Potentiel plasma

En s'éloignant du volume du plasma, les électrons laissent derrière eux des lacunes en charges négatives. La neutralité électrique d'un plasma à l'échelle macroscopique induit un champ électrique nul et par conséquent un potentiel constant. Ce potentiel constant est appelé potentiel plasma V_p . Il est généralement positif par rapport aux parois. Ce potentiel est peu élevé, quelques électronvolts pour un plasma de source magnétron DC.

Potentiel flottant

Les électrons, plus rapides que les ions, arrivent en premier sur une surface isolée de la masse, qui se charge alors négativement par rapport à V_p . Il se développe alors un champ électrique près de cette surface qui a pour effet de repousser les électrons et d'attirer les cations, créant ainsi une gaine.

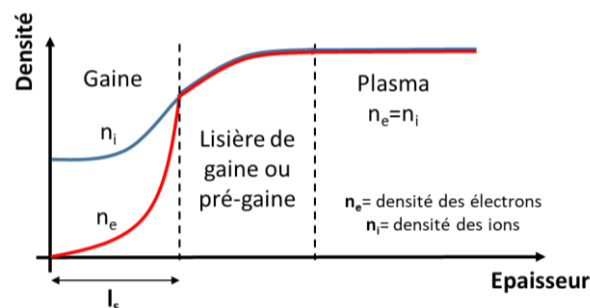


Figure I-12 : Profils de concentration des électrons et des ions en fonction de la distance à une surface développant un potentiel flottant.

La surface étant isolée, l'équilibre est atteint quand le flux d'ions compense le flux d'électrons. La surface isolée prend alors un potentiel appelé potentiel flottant V_f , inférieur à

V_p . La gaine, d'épaisseur l_s , est visualisée par la disparition de la lumière émise spontanément par le plasma au voisinage du corps immergé.

Il existe également une zone complémentaire entre la gaine et le plasma, dite pré-gaine. La différence de potentiel entre la gaine et le plasma induit des déplacements de charges. La neutralité y est conservée et c'est dans cette zone que les ions vont acquérir suffisamment d'énergie pour entrer à l'intérieur de la gaine. Ce seuil d'énergie correspond au critère de Böhm : seuls les ions pénétrant dans la gaine, avec une vitesse v_i plus grande qu'une valeur critique v_c , pourront atteindre la surface [159].

3. La pulvérisation cathodique

Sous l'effet du champ électrique, les ions incidents d'énergie comprise entre quelques eV et quelques milliers d'eV bombardent la surface de la cathode. De nombreux phénomènes physiques se produisent lors du bombardement ionique. En effet, les ions éjectent les atomes de la cible par collisions élastiques et inélastiques lorsque leur énergie est suffisamment importante pour rompre les liaisons du matériau. L'énergie cinétique de la particule incidente peut également être transférée sous forme de chaleur. Les reculs des atomes de la cible peuvent aussi engendrer des cascades de collisions en éjectant d'autres atomes proches de la surface.

3.1. Le mécanisme de pulvérisation

Interactions des ions du plasma avec la surface de la cible

Le principe de la technique de pulvérisation cathodique consiste à bombarder la surface de la cible avec les ions du gaz ionisé (plasma). Cela peut entraîner l'éjection d'un atome par transfert de quantité de mouvement, l'implantation de l'ion incident, la réflexion de l'ion incident accompagnée de sa neutralisation par transfert de charge, ou l'émission d'électrons secondaires qui serviront à entretenir la décharge. Les séquences de collisions ion-solide intervenant à la surface de la cible sont représentées schématiquement sur la Figure I-13. Les atomes Ar sont tout d'abord ionisés par impact électronique puis les ions Ar^+ sont ensuite accélérés par le champ électrique en direction de la cible. La plupart des ions incidents, de faibles énergie, sont neutralisés en frappant la surface du solide et sont réfléchis sous forme de particules neutres. Si l'énergie de l'ion est plus importante, des atomes de la cible sont éjectés. Les atomes de la cible peuvent ensuite être ionisés à leur tour puis heurter à nouveau la cible. La disposition d'aimants proche de la cible permet de concentrer les électrons à proximité de la cible, et par conséquent d'augmenter la probabilité de collisions et donc la densité d'espèces chargées (électrons et ions) dans le plasma à proximité de la surface.

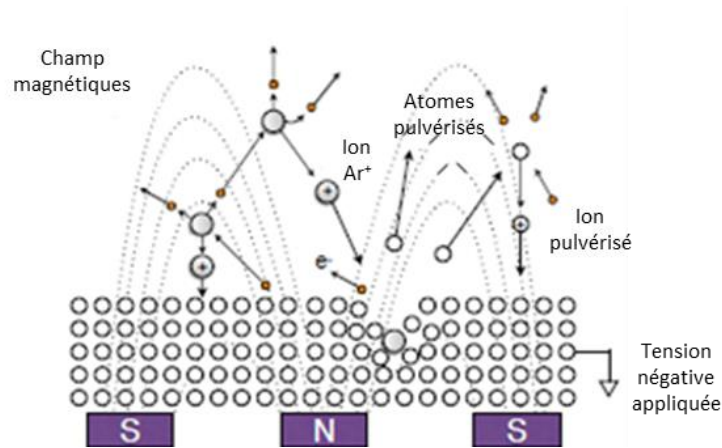


Figure I-13 : Représentation des différents phénomènes intervenants lors d'une décharge magnétron.
Adapté de [160].

En impactant la surface de la cible ou une espèce présente dans le plasma, un électron primaire accéléré va pouvoir, si son énergie est suffisante, éjecter un électron dit secondaire avec une probabilité γ_T . Cette probabilité dépend de la nature de l'espèce incidente, de son énergie et du matériau constituant la cible. L'état de surface, son degré d'oxydation ou de nitruration affectent également l'émission d'électrons secondaires. Le taux d'émission secondaire γ vaut environ [161] :

$$\gamma = 0,032 (0,78E_i - 2\Phi) \quad (I-17)$$

Avec E_i l'énergie d'ionisation et Φ l'énergie d'extraction électronique du matériau cible.

Les électrons secondaires, accélérés dans la gaine cathodique, acquièrent suffisamment d'énergie pour ioniser les atomes du gaz permettant d'avoir une décharge lumineuse auto-entretenu [152]. L'importance relative de ces différents phénomènes dépend des caractéristiques de la décharge et des propriétés chimiques et physiques de la cible. Le rendement de pulvérisation est défini par le nombre d'atomes arrachés de la surface par ion incident. Il croît de façon sensiblement linéaire avec l'énergie de l'ion.

Ce rendement dépend principalement :

- de **la nature de la cible** (matériau, état de surface...),
- de **la nature des ions incidents** (gaz rares ou gaz réactifs),
- de **l'énergie des ions incidents**. En effet, pour des énergies de liaisons relativement faibles (≤ 1 keV), le rendement de pulvérisation augmente rapidement,
- de **l'angle d'incidence**.

Libre parcours moyen d'une particule pulvérisée et thermalisation

Les collisions des atomes et des ions dans le plasma modifient leurs énergies cinétiques et leurs directions de propagation en fonction de la distance parcourue et de la pression du gaz. Il en résulte une thermalisation des atomes/ions. C'est le gaz plasmagène qui fixe en moyenne le nombre de collisions que subit un atome pulvérisé lors de son transport de la cible vers le substrat.

Lorsque le libre parcours moyen λ est supérieur au produit « pression x distance », les particules pulvérisées subissent peu de collisions. Dans ce cas, le transport de la particule au sein du plasma se fait selon un régime dit **balistique**. La majorité des particules atteignent le substrat avec une composante directionnelle majoritairement axiale et confinée dans le cône initial d'émission de la cible tout en gardant leur énergie cinétique. Ainsi, les couches déposées ont généralement une meilleure densité.

En revanche, lorsque λ est inférieur au produit « pression x distance », la probabilité que les particules pulvérisées subissent une ou plusieurs collisions avec les atomes neutres devient très importante. Dès lors, après un certain nombre de collisions, les particules se thermalisent : leur énergie devient comparable à celle des atomes neutres du plasma. Dans ces conditions, les particules sont déviées de leur direction initiale et leur transport vers le substrat s'effectue de manière isotrope, selon un régime dit **diffusif**. Par conséquent, lorsque l'on s'éloigne de la cible, moins on aura de matière puisque les atomes thermalisés sont dispersés. Les revêtements déposés sont alors généralement plus poreux.

Certaines conditions plasma influencent également le transport des particules énergétiques et thermalisés comme l'échauffement et la raréfaction du gaz, que nous verrons par la suite, ou l'utilisation d'un gaz plus léger (He par exemple).

Autopulvérisation

Lorsque les ions n'ont pas suffisamment d'énergie, ils peuvent retourner vers la cathode fortement polarisée négativement et re-pulvériser la cible [162]. Dans ce mode de fonctionnement par autopulvérisation (ou *self-sputtering*), une grande partie des atomes éjectés de la cible participe au plasma et à la pulvérisation. Dans certaines conditions, la décharge est alors **auto-entretenu**, et il est possible de se passer complètement de gaz plasmagène. Les processus de pulvérisation, d'ionisation et de repulvérisation sont présentés sur la Figure I-14.

L'autopulvérisation est liée à la probabilité d'ionisation α d'un atome, qui dépend principalement de la température électronique et de la densité électronique, dépendantes chacune de la tension. La probabilité de retour vers la cible β est fonction de la géométrie du réacteur et de la tension de décharge. Le coefficient de pulvérisation γ , dans le cas où les ions sont de même nature que la cible, dépend de la tension. La conséquence de l'autopulvérisation, en particulier si le taux d'autopulvérisation du métal est inférieure à son taux de pulvérisation par l'argon, est une diminution du flux d'ions métalliques au substrat et donc de la vitesse de dépôt. Ce phénomène peut se révéler être un inconvénient lorsque l'on pulvérise une cible multi-élémentaire ou composite.

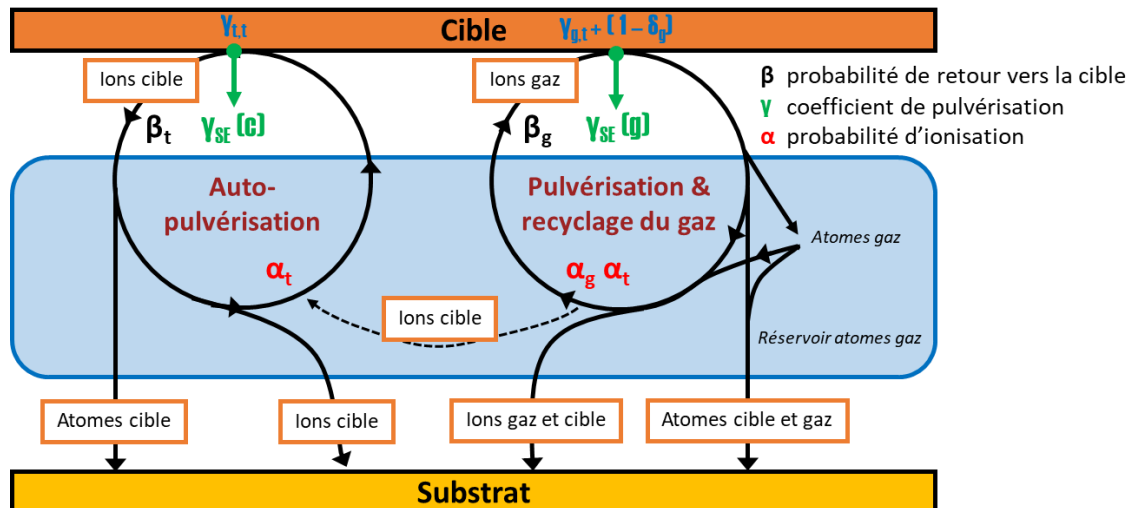


Figure I-14 : Représentation schématique des flux d'ions et d'atomes dans un réacteur HIPIMS, quand les atomes de gaz et de la cible sont ionisés.

3.2. Phénomène de raréfaction du gaz

Parallèlement au processus de thermalisation et d'ionisation des atomes pulvérisés, un effet de raréfaction du gaz se produit à la surface de la cible [163]. En effet, lors de l'allumage du plasma, la pression et la température du gaz au voisinage de la cible peut augmenter brutalement, générant une compression puis une détente du gaz vers le centre de l'enceinte. Cette détente conduit à une raréfaction du gaz au voisinage de la cible, c'est-à-dire que la densité de gaz plasmagène diminue conduisant à une baisse de la densité ionique. Cette diminution due à l'effet de chauffage par les atomes pulvérisés est significative, allant jusqu'à 85%, de la densité moyenne du gaz [164], ce qui a pour effet de perturber le transport des particules vers le substrat. Cet effet est d'autant plus important que le taux de pulvérisation, c'est-à-dire le nombre d'atomes susceptible d'engendrer des collisions, ainsi que la densité de courant auprès de la cible, sont élevés.

4. Dépôt de couches minces par pulvérisation cathodique magnétron

4.1. La décharge plasma à courant continu

Le procédé diode

Le procédé diode consiste à appliquer une tension continue entre deux électrodes : la cible ou cathode portée à un potentiel négatif et les parois de l'enceinte (anode) reliées à la masse du système. La décharge est établie par introduction d'un gaz rare à une pression partielle (P^0) de quelques milli-Pascal et en appliquant une tension continue fortement négative. L'allure de la courbe caractéristique courant-tension de la décharge est représentée sur la Figure I-15.

- Dans la **région I**, la décharge est non autonome et n'est pas entretenue. Les taux d'ionisation et d'excitation des atomes (ou molécules) sont très faibles. Le très faible courant observé est dû à l'effet photoélectrique ou encore à la photoémission de la cathode. La décharge est dite sombre.
- A partir de la valeur I_0 , le courant de décharge augmente fortement. Bien que les électrons soient freinés par les collisions avec les atomes neutres, ils sont globalement accélérés sous l'effet du champ électrique. Quand leur énergie cinétique est suffisante pour dépasser l'énergie d'ionisation des neutres, ils engendrent alors des collisions ionisantes et créent par conséquent des électrons supplémentaires, c'est l'effet d'avalanche électronique correspondant à la **région II**. Cette amplification peut être exprimée à l'aide du coefficient de Townsend de première ionisation (α_T) défini par : $n(x) = n_{(0)} e^{\alpha x}$.
- Au niveau de la **région III**, la très forte augmentation du courant est due à l'émission d'électrons secondaires par la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Avec le coefficient de première ionisation, le phénomène d'émission d'électrons secondaires est l'un des deux processus fondamentaux d'une décharge qui permet son auto-entretien.
- Après l'amorçage pour un potentiel V_D , la décharge se fixe en un point de fonctionnement stable caractérisé par un potentiel V_L inférieur à V_D et un courant I variable sur toute la plage d'un palier correspondant à la région V de la Figure I-15. C'est la **décharge luminescente normale** qui représente le domaine de travail de la pulvérisation cathodique.
- Pour des valeurs de courant plus élevées (régions VI-VIII), la cathode s'échauffe et des arcs électriques se forment, provoquant l'instabilité du plasma.

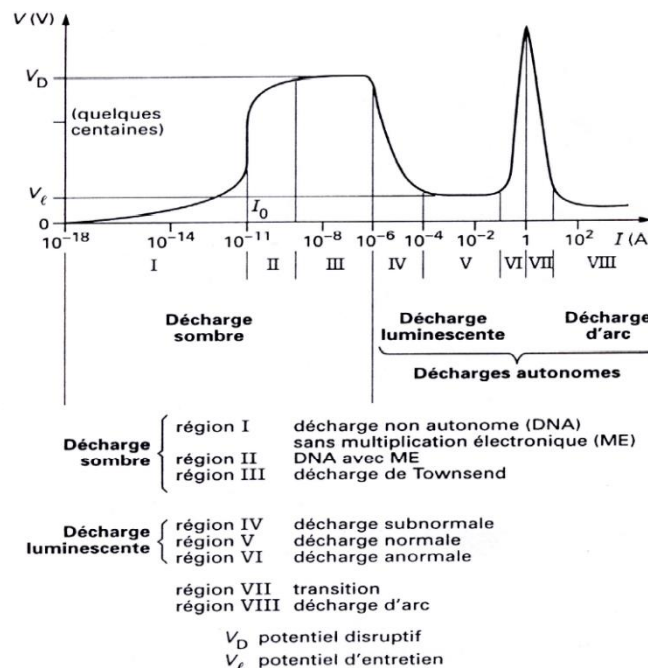


Figure I-15 : Caractéristique $V(I)$ d'une décharge diode [165].

La distance inter-électrode est également un paramètre important pour l'établissement d'un plasma stable. La tension critique de claquage (U_{crit}) varie selon la loi de Paschen en fonction du produit $P \cdot d$ de la pression (P) et de la distance anode-cathode (d) [166], comme

illustrée sur la Figure I-16. La tension délivrée par le générateur est limitée par ses caractéristiques techniques, il existe donc une gamme de valeurs pour laquelle le produit $P \cdot d$ permet d'amorcer le plasma.

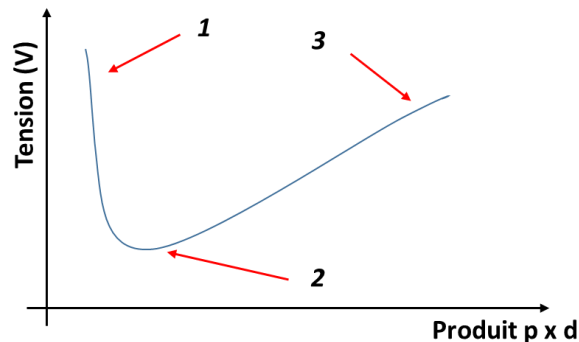


Figure I-16 : Représentation graphique de la Loi de Paschen : évolution de la tension de décharge en fonction du produit pression x distance.

Au **point 1**, lorsque le produit $P \cdot d$ est faible, le vide important joue le rôle d'isolant, les particules sont en nombre insuffisant. La tension d'amorçage est donc élevée. A plus forte pression (**point 2**), la tension d'amorçage devient plus faible. En revanche, lorsque le produit $P \cdot d$ est fort (**point 3**), deux processus entrent en jeu. D'une part, la densité du gaz augmentant, la probabilité d'ionisation est plus grande ; d'autre part, il y a isolation à cause d'une pression trop forte, le libre parcours moyen des particules diminue et le processus d'ionisation se fait plus rare. La tension d'amorçage est de nouveau très élevée.

Les électrons jouent un rôle essentiel dans l'établissement de la décharge. Ils sont les plus rapidement mobilisés par la puissance électrique fournie au système. S'il est possible de traiter un échantillon conducteur en décharge à tension continue, ceci est impossible dès que la surface à traiter est isolante. En effet, les charges ne pouvant s'écouler, la surface de l'échantillon se charge jusqu'au moment où les ions (ou électrons) ne peuvent plus atteindre la surface. Un moyen pour résoudre ce problème est d'utiliser des décharges à tension alternative. De plus, le procédé diode présente deux défauts intrinsèques. D'une part, le faible taux d'ionisation de la décharge conduit à de faibles vitesses de pulvérisation (et de dépôt) et d'autre part, les revêtements obtenus sont poreux [167].

Procédé magnétron

Pour remédier aux limitations du procédé diode, il faut augmenter le taux de pulvérisation de la cible [168]. Pour cela, des aimants permanents sont placés derrière la cible de manière à créer des lignes de champ magnétique localisées à proximité de la cible. Les électrons s'enroulent autour de ces lignes et peuvent parcourir des distances plus importantes près de la cible. Pour des raisons d'électroneutralité, les ions sont retenus eux-aussi près des électrons (et donc de la cible), par conséquent les probabilités d'ionisation et de pulvérisation sont donc plus importantes. La configuration magnétique peut être adaptée de manière à permettre la création de lignes de champ dirigées vers le substrat ou les parois du réacteur pour contrôler le flux de particules reçues. Dans un **magnétron équilibré** (Figure I-17.a), le plasma est fortement confiné à proximité de la cible. En plaçant le substrat dans la région de

confinement du plasma, il sera soumis au bombardement ionique le plus intense. Dans le cas d'un **magnétron déséquilibré de type 1** (Figure I-17b), les lignes de champs ne sont pas emprisonnées aux abords de la cible mais vers la chambre de dépôt. En revanche, dans le cas du **magnétron déséquilibré de type 2** (Figure I-17c), toutes les lignes de champ ne sont pas emprisonnées aux abords de la cible mais certaines fuient vers le substrat.

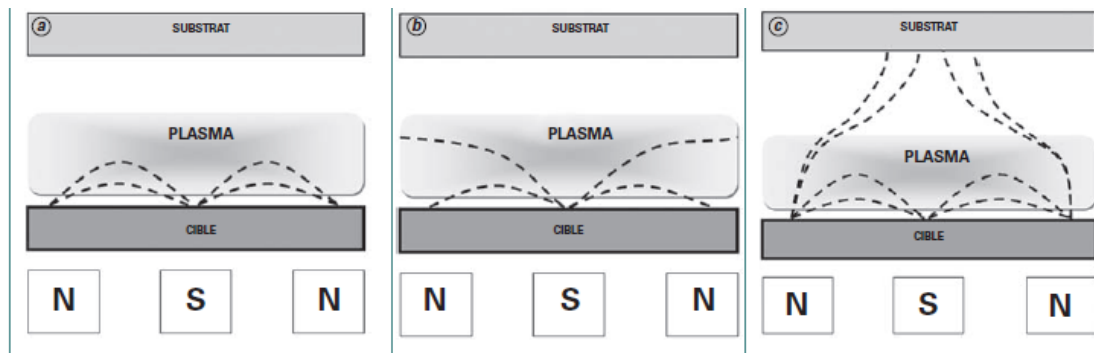


Figure I-17 : Trois configurations de champs magnétiques : a) Magnétron conventionnel, b) Magnétron déséquilibré de type 1 et c) Magnétron déséquilibré de type 2. Extrait de [169].

Le procédé magnétron présente plusieurs avantages. Tout d'abord, il est possible de travailler à des pressions plus basses limitant la contamination des films. De plus, les vitesses de dépôt sont plus élevées et les films déposés sont plus denses. Toutefois, ce type de procédé engendre une érosion préférentielle de la cible au niveau des zones où les électrons sont les plus énergétiques. De plus, le principal inconvénient du procédé magnétron est que les atomes sont essentiellement pulvérisés à l'état neutre, dont le transport est difficile à contrôler. En contraste, les ions peuvent être guidés par un champ électrique appliqué au substrat ou accélérés vers ce dernier par les champs électriques présents dans les gaines. Il existe une grande variété de techniques d'excitations électriques qui ont été développées pour améliorer la pulvérisation magnétron telles que la radiofréquence et le courant continu pulsé à moyenne fréquence. Cependant, aucune de ces techniques d'excitation ne permet de réaliser directement un dépôt assisté par les ions : un système supplémentaire de post-ionisation est systématiquement nécessaire.

La pulvérisation magnétron à impulsion de haute puissance et l'évaporation par arc cathodique ont été mises au point dans le but de contourner cette limitation. La CAE est une méthode de synthèse similaire, assistée par les ions, qui présente plusieurs avantages, notamment une vitesse de dépôt et un taux d'ionisation conséquents [170]. Les revêtements déposés ont des propriétés structurales similaires et possèdent de faibles contraintes résiduelles compressives. Cependant, cette technique lorsqu'elle n'est pas munie de filtre, engendre la création de gouttelettes de cible fondue, re-déposées au sein des films. Ces macro-particules proviennent de l'éjection de matière de la cathode sous l'effet de l'augmentation de la pression du plasma et se déposent directement sur le substrat [171].

4.2. *Pulvérisation magnétron à impulsion de haute puissance (HiPIMS)*

Principe de fonctionnement

Le taux d'ionisation du matériau pulvérisé dans le plasma peut être augmenté en appliquant une forte puissance lors la création du plasma. Cependant cette puissance est limitée par les propriétés de dissipation thermique du matériau à pulvériser. En effet, les ions du plasma transfèrent plus ou moins directement leur énergie sous forme de chaleur lors de leurs impacts sur la cible. La solution à ce problème réside dans l'application d'impulsions de haute puissance à fréquence (rapport cyclique) modérée. De cette façon, l'échauffement de la cible est limité par la puissance moyenne appliquée à celle-ci tandis que la puissance de pointe appliquée pendant de courtes impulsions peut être très élevée. C'est l'intérêt de la technique HiPIMS, développée en 1999 par Kouznetsov [172], qui repose sur l'application de pics de puissance très importants sur un temps, t_{on} , très court de quelques dizaines de microsecondes (Figure I-18) [172]. La fréquence appliquée ne dépasse pas 2 kHz afin de maintenir un rapport cyclique ($t_{on}/(t_{on} + t_{off})$) faible, typiquement inférieur à dix pour cent.

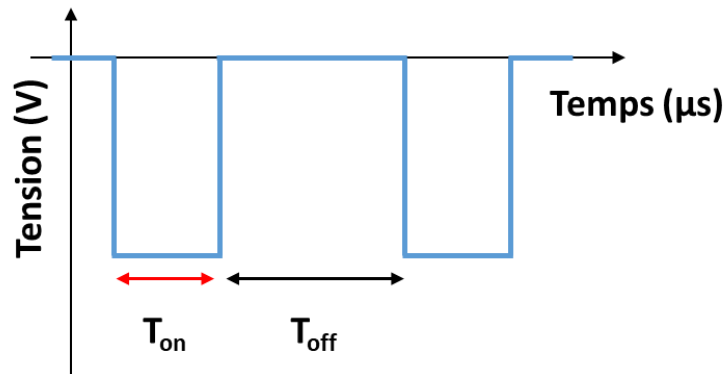


Figure I-18 : Chronogrammes de la tension de décharge utilisés en pulvérisation magnétron à impulsion de haute puissance.

La densité de puissance atteinte pour chaque pic peut atteindre plusieurs centaines de kilowatts par cm^2 . La densité de puissance moyenne, elle, est comparable à celle appliquée en dcMS, cela afin d'éviter tout endommagement de la cible et des aimants. Cette forte densité de puissance engendre une augmentation de la densité électronique pouvant atteindre 10^{19}m^{-3} permettant ainsi d'obtenir des dépôts plus denses que ceux réalisés par les techniques conventionnelles [173]. Cette technique permet de compacter la couche au fur et à mesure de sa croissance, soit via un transfert de quantité de mouvement aux atomes du film en croissance, soit en permettant la diffusion accrue des atomes-ions métalliques sur la surface [174]. De plus, les couches obtenues bénéficient de meilleures propriétés d'adhérence du fait que les ions créés ont une énergie suffisante pour s'implanter légèrement dans la surface du substrat [175] tandis que la rugosité de surface et la dureté sont améliorées. Les paramètres communs des décharges HiPIMS et dcMS sont reportés sur le Tableau I-6.

Tableau I-6 : Gammes des différents paramètres et caractéristiques du plasma durant une décharge HiPIMS et dcMS. Extrait de [176]

	Tension à la cathode (V)	Densité du pic de courant (mA/cm ²)	Densité de pic de puissance (W/cm ²)	Densité électronique du plasma (cm ⁻³)	Taux d'ionisation
dcMS	300 – 500	10 – 100	10 – 100	10 ⁹ - 10 ¹¹	Jusqu'à 3%
HiPIMS	500 - 2000	1 – 10	500 – 10 000	10 ¹² - 10 ¹³	Plus de 90%

Propriétés du plasma HiPIMS

Taux d'ionisation

La forte densité électronique du plasma permet d'obtenir un fort taux d'ionisation des atomes pulvérisés. Des taux de 90 % pour le titane, 70 % pour le cuivre et 30 % pour le chrome ont été mesurés [172, 177, 178]. De nombreuses études, menées par spectroscopie d'émission optique ou spectrométrie de masse, ont porté sur les propriétés énergétiques des ions. Les fonctions de distribution en énergie sont composées de deux contributions, une de haute et une de basse énergie (Figure I-19). La population de haute énergie est constituée d'ions n'ayant pas subi de collision après avoir été ionisés près de la gaine cathodique. Les ions faiblement énergétiques sont quant à eux formés de la même manière mais sont ensuite thermalisés suite à une ou plusieurs collisions, ou créés au sein même du plasma. La distribution en énergie des ions de faible énergie est de type maxwellienne tandis que celle des ions pulvérisés provenant directement de la cible est de type Sigmund-Thompson [179]. Le gain en énergie des ions générés est appréciable par rapport au procédé dcMS. Par exemple, des mesures réalisées par Bohlmark *et al.* ont montré que les ions Ti⁺ peuvent atteindre des énergies de 100 eV lors de la décharge HiPIMS tandis que les mêmes ions possèdent une énergie maximale de 40 eV dans le cas d'une décharge dcMS [180]. Toujours d'après ces mesures, 50 % des ions Ti⁺ possèdent une énergie supérieure à 40 eV et ils sont formés dans les premiers instants tandis que les ions thermalisés arrivent plus tard dans l'après-décharge. Le pic de courant influence également le comportement de la décharge. Pour des faibles courants, la décharge se comporte comme une décharge continue tandis que des courants forts augmentent le taux d'ionisation des espèces pulvérisés [181]. Par ailleurs, la présence d'ions de charges différentes a aussi été observée pendant la décharge à faible pression [182]. Les ions, de différentes énergies et charges, sont ainsi créés à différents instants lors de la décharge HiPIMS. Pendant le pulse, les ions sont créés par impacts électroniques tandis que dans l'après-décharge, les transferts de charge deviennent dominants [183]. Les propriétés du film étant dépendantes du bombardement ionique, la connaissance de la distribution en énergie au niveau du substrat a une grande importance.

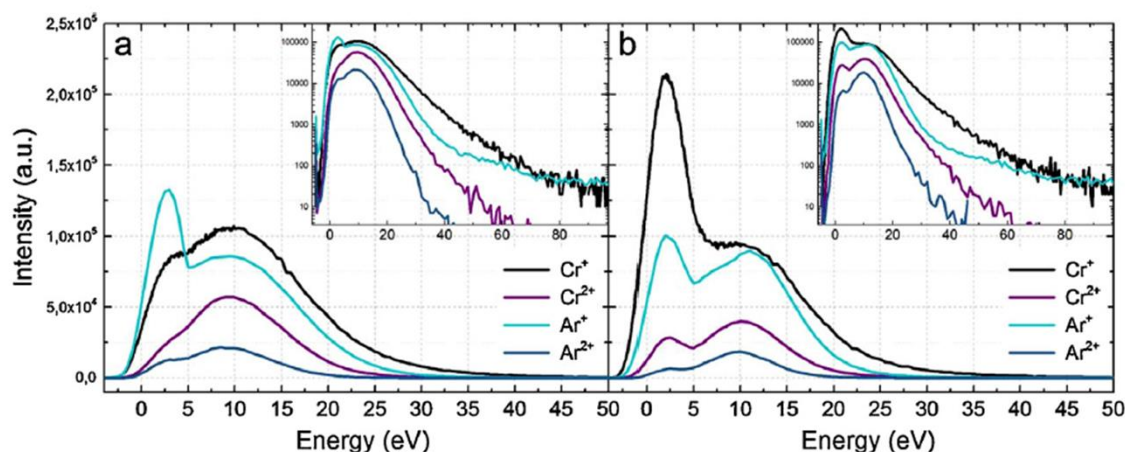


Figure I-19 : Fonctions de distribution en énergie des ions (FDEI) $^{53}\text{Cr}^+$, $^{26}\text{Cr}^{2+}$, $^{40}\text{Ar}^+$ et $^{20}\text{Ar}^{2+}$ mesurées à un pulse HiPIMS de (a) 100 s et (b) 30 s (les insertions sont en échelle semi-logarithmique). Extrait de [184].

Vitesse de dépôt

La vapeur métallique étant très ionisée, il est possible de contrôler l'énergie des ions incidents sur le substrat en appliquant une tension de polarisation. Cependant, le taux d'ionisation important de la vapeur métallique provoque une diminution de la vitesse de dépôt, de 30 à 80 % par rapport au mode dcMS [185]. La diminution de la vitesse de dépôt peut être attribuée à plusieurs raisons physiques. Les trois plus importantes sont : (i) un rendement de pulvérisation non linéaire par rapport à l'énergie des ions du gaz plasmagène (Ar), (ii) l'auto-pulvérisation, et (iii) la configuration magnétique.

- **Effet (i)** : La vitesse de dépôt sur le substrat est proportionnelle au rendement de pulvérisation de la cible. Cependant, ce rendement n'évolue pas de manière linéaire par rapport à l'énergie des ions Ar^+ impactant la cible en régime HiPIMS. En effet, dans ce mode de fonctionnement, la composition en ions du plasma est dépendante du temps. En début de pulse, les ions Ar^+ sont prédominants tandis qu'à la fin du pulse, les ions métalliques sont majoritaires [186].
- **Effet (ii)** : Une conséquence du phénomène d'autopulvérisation, décrit précédemment, est la perte d'une partie des atomes pulvérisés puis ionisés qui sont ré-attirés vers la cible.
- **Effet (iii)** : Dans une décharge HiPIMS, une grande partie des atomes pulvérisés est ionisée. Le mouvement de ces espèces est dépendant du champ magnétique. Le transport des ions métalliques est donc très affecté par la configuration du champ magnétique du système de dépôt. Par exemple, Bohlmark *et al.* [187] ont démontré que la vitesse de dépôt de l'aluminium peut être augmentée de 80 % en modifiant le champ magnétique entre la cible et le substrat. En effet, la configuration magnétique peut entraîner un transport d'ions vers les côtés de la chambre de dépôt, et donc une vitesse de dépôt plus faible sur les substrats faisant face à la cible.

Dans les faits, les dépôts étant plus denses en HiPIMS, il peut être préférable de parler de la quantité de matière déposée plutôt que d'épaisseur déposée.

Raréfaction du gaz

Les puissances instantanées développées dans une décharge HIPIMS étant très élevées, elles provoquent une variation brutale de pression attribuée à la fois à l'apparition d'une forte densité d'atomes pulvérisés de la cible et à l'augmentation de la température du gaz, jusqu'à 1300 K. Ces phénomènes induisent une importante diminution locale de la densité du gaz. Ce phénomène a été observé à l'aide de l'imagerie plasma (Figure I-20) [188, 189]. Le suivi de l'émission optique des atomes de Cr permet de visualiser l'expansion d'un plasma dense, riche en éléments pulvérisés. L'intensité émise par les atomes d'argon au voisinage du magnétron augmente jusqu'à 33 μ s, puis diminue au-delà. De plus, une partie de l'argon excité est expulsée de la zone proche du magnétron vers l'extérieur à partir de 33 μ s. La diminution de l'intensité lumineuse du gaz plasmagène pendant la décharge est due à deux effets : la raréfaction du gaz qui est liée à l'augmentation de la quantité de métal pulvérisée et la perte en énergie des électrons causée par la diminution de la densité ionique.

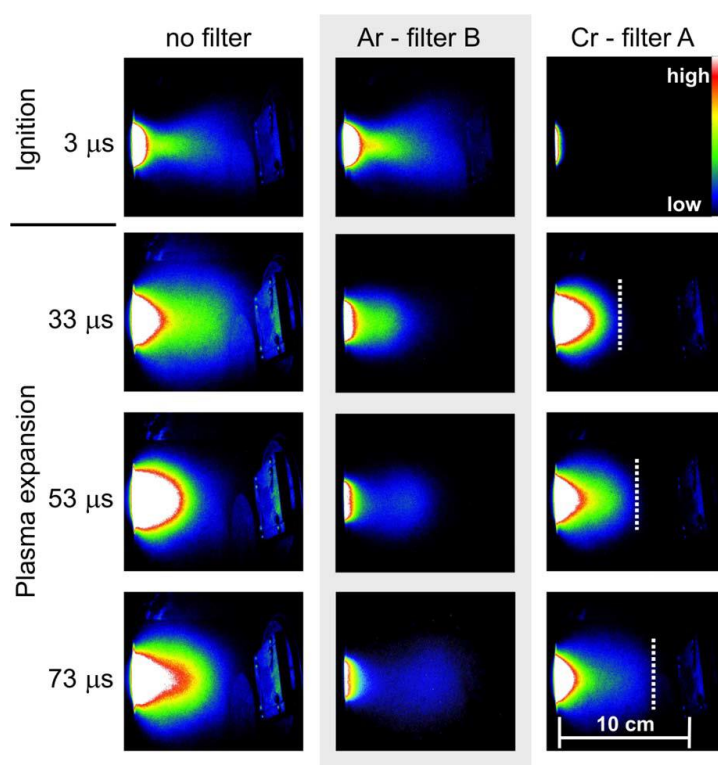


Figure I-20 : Imagerie plasma à différents instants après le début de l'impulsion pour une décharge de 200 μ s dans de l'argon à 4 Pa sans et avec filtre sur la caméra pour les émissions d'Ar et Cr. Les couleurs chaudes représentent les plus fortes densités d'atome. Extrait de [188].

Cet effet a également été visualisé en étudiant la fonction de distribution de la vitesse des particules pulvérisées dans la direction parallèle à la cathode lors d'une décharge HIPIMS à l'aide de la fluorescence induite par laser [190]. Ces résultats montrent une forte raréfaction du gaz réduisant considérablement le nombre de collisions et donc la perte d'énergie des particules pulvérisées. La durée de cet intervalle dépend des paramètres du procédé tels que la pression partielle du gaz plasmagène, ou la puissance appliquée. Ce phénomène de raréfaction du gaz plasmagène est relativement fréquent dans le procédé HIPIMS. Il y a une diminution localisée de la densité du gaz et l'impédance du plasma est

amplifiée. Pour compenser la diminution du courant de cible, la tension appliquée à la cathode a tendance à augmenter. Néanmoins dans ces conditions, il peut s'avérer difficile d'augmenter la puissance moyenne, dont la vitesse de dépôt est dépendante, ce qui peut s'avérer problématique dans un contexte de production industrielle. Cet effet peut être suivi d'un phénomène de "refilling" des régions raréfiées impactant le transport de la vapeur métallique vers le substrat.

Une autre caractéristique importante d'une décharge HIPIMS est l'apparition du régime d'auto-pulvérisation pour certains éléments du plasma si les paramètres plasma sont réunis [191]. La transition d'un régime de pulvérisation entretenu par le gaz plasmagène à un régime d'auto-pulvérisation s'accompagne généralement d'une augmentation significative de la densité de courant et de puissance. Ceci est illustré sur la Figure I-21a par les courbes de courant obtenues pour différentes tensions de pulvérisation d'une cible de cuivre. Le même comportement peut être observé pour des matériaux ayant des valeurs de coefficient γ_s proche de 1 comme le tantale, le chrome, l'aluminium ou le niobium. La Figure I-21b montre une augmentation importante du flux d'ions pour des hautes tensions de décharge. Le courant d'ion collecté à faible tension est faible, il augmente quand la décharge est dominée par les ions métalliques et il devient très élevé à haute tension. Lors de la pulvérisation d'une cible de titane en régime d'auto-pulvérisation, l'impulsion de courant peut présenter un phénomène d'emballement si la tension dépasse une valeur critique. Le courant peut augmenter de façon incontrôlé pendant la durée de l'impulsion [191]. La pression de gaz plasmagène influence également le profil de courant dans les premières μs de la décharge. Au-dessus d'une valeur plafond, le courant sature et ce même si la pression du gaz plasmagène varie sur un ordre de grandeur.

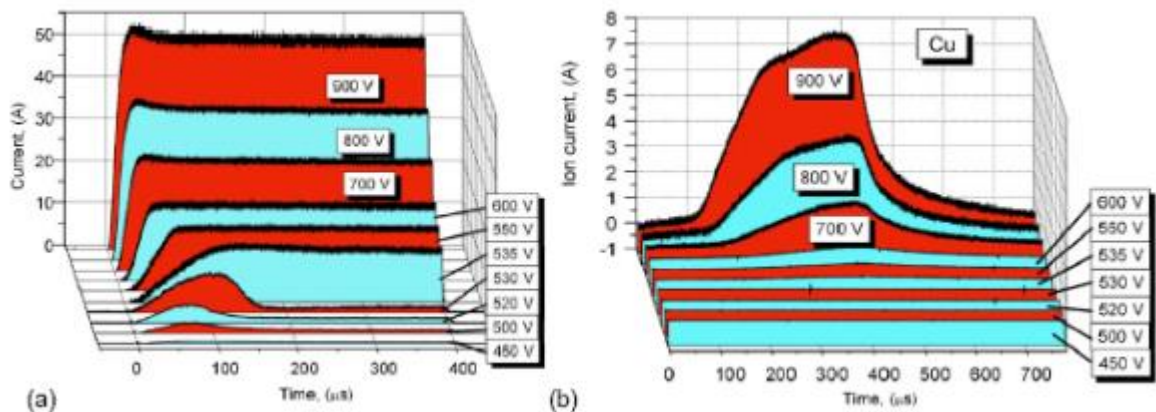


Figure I-21: a) Décharge de courant d'une cathode de cuivre, b) Courant d'ion au niveau du substrat placé à 20 cm du magnétron pour différentes tension de pulvérisation pendant des pulses HIPIMS de 400 μs réalisé à $P (Ar) = 1,8 Pa$. Extrait de [191].

Les deux phénomènes d'autopulvérisation et de raréfaction des gaz influencent tous deux le profil de courant de la décharge. Il est donc possible de déterminer qualitativement la composition du plasma à partir de la forme de l'impulsion de courant.

Hétérogénéités locales de la densité du plasma

La répartition du plasma à la surface de la cible peut présenter des hétérogénéités liées aux conditions de pulvérisation. L'utilisation d'une caméra rapide, avec un temps d'acquisition de l'ordre de la nanoseconde pour une cible de cuivre [192], a permis de mettre en évidence les zones où le plasma est principalement concentré (Figure I-22). A l'intérieur de ces zones, l'érosion de la cible est la plus importante. En modifiant les conditions de pulvérisation, et notamment la densité de puissance, ces zones de forte ionisation disparaissent pour des courants supérieurs à 300 A. La disparition des zones de forte ionisation est provoquée par un flux important d'atomes émanant de la cible qui refroidissent les électrons et réduisent ainsi le taux d'ionisation. De plus, la forme et l'espacement de ces zones dépendent de la nature de la cible. Ces zones sont généralement de forme triangulaire et régulièrement espacées. Ces zones de forte ionisation se déplacent dans la direction perpendiculaire à la cible (direction azimutale) avec une vitesse de l'ordre de 10 km/s. Cette vitesse augmente si le courant de décharge augmente ou si pour une masse plus faible des atomes du gaz plasmagène. La densité de courant surfacique n'étant pas homogène, l'utilisation de la notion du courant surface moyen montre ses limites.

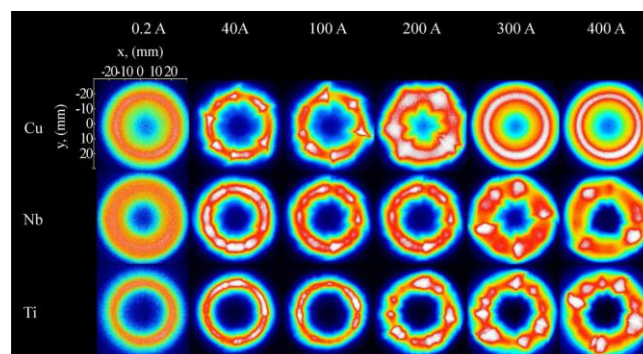


Figure I-22 : Répartition des zones d'ionisation pour différentes cibles et sous certaines conditions de dépôt observée par imagerie plasma. Extrait de [192].

Décapage et nettoyage in situ des surfaces

Le nettoyage *in situ* du substrat permet d'éliminer les traces résiduelles de contamination de surface pour augmenter l'adhérence des films minces. Il est souvent effectué avec un plasma d'argon, la contamination de surface étant éliminée par le bombardement des ions Ar^+ , qui sont accélérés vers le substrat avec une énergie de l'ordre de plusieurs centaines d'eV. Cependant, il existe un certain nombre de limitations à ce type traitement, tels que la faible efficacité des ions Ar^+ pour éliminer les contaminants à base de carbone, l'implantation d'ions Ar^+ qui peuvent occuper des sites interstitiels dans le réseau du substrat et induire ainsi une contrainte élastique élevée, et la diffusion ou concentration d'argon à l'interface pouvant conduire à la formation de bulles et à une mauvaise adhérence entre le revêtement et le substrat [193, 194].

Cependant, grâce aux conditions des décharges HiPIMS qui permettent d'obtenir des plasmas à haute teneur en ions métalliques, la décontamination de surface ainsi que l'adhérence sont significativement améliorées [153]. En effet, à partir d'un certain flux d'ions et avec une tension de polarisation de l'ordre de 1 kV, la technique HiPIMS permet d'éliminer

la majorité des couches d'oxyde existantes sur la plupart des matériaux, tout en évitant la projection de gouttelettes sur le substrat observé lors d'une décharge cathodique par arc [195]. Le prétraitement du substrat par HiPIMS a notamment permis d'améliorer l'adhésion, d'augmenter les performances mécaniques et anticorrosives, et la résistance à l'oxydation de revêtements TiAlN [196], CrN-NbN [175, 197], CN_x [198] et DLC [199, 200]. Les différents auteurs de ces études ont notamment fait varier la tension de polarisation ainsi que le type d'ion utilisé lors de l'étape de décapage pour en étudier les effets sur l'adhérence et les propriétés des films minces. Il s'avère que les ions s'implantent sur une profondeur d'une dizaine de nanomètres générant une interface progressive avec des ions métalliques.

4.3. Dépôt à partir d'une cible céramique

Lors de la réalisation de dépôt à partir d'une cible céramique, une variation de composition chimique entre la composition de la cible pulvérisée et le film mince déposé est souvent observée, en particulier lorsque les masses des différents éléments de la cible sont significativement différentes entre elles, telles que pour TiB [201, 202], TiW [203, 204], WB [205], SiC [206], MoSi [207], VC [208], NbC [209], Cr₂AlC [127, 210], Ti₃SiC₂ [133] et CuZnSnSe [211]. L'origine de cette différence de composition peut provenir des différentes étapes du processus de dépôt.

- **Au cours de la pulvérisation de la cible**, certains atomes sont préférentiellement éjectés en fonction de leur énergie de liaison, de leur masse ainsi que de l'énergie et de la masse des ions incidents. La fonction de distribution en énergie peut être décrite par exemple avec la distribution de Sigmund-Thompson qui nécessite la connaissance de l'énergie de liaison de surface pour chaque élément. En revanche, la distribution angulaire, peut être décrite avec une fonction $\cos^n$, l'exposant n pouvant varier de manière significative entre les éléments et dépendant également du gaz de pulvérisation utilisé, c'est-à-dire de l'énergie des atomes incidents.
- **Au cours du transport**, les atomes pulvérisés peuvent interagir avec les espèces créées dans le plasma. Les collisions élastiques ou inélastiques peuvent modifier leur trajectoire et leur énergie. Les espèces de faibles masses sont davantage déviées que les atomes lourds et sont donc thermalisées plus rapidement. Cet effet peut être modélisé, par exemple, par des techniques de Monte Carlo.
- **Sur le substrat**, différentes interactions peuvent avoir lieu lorsqu'une particule arrive sur la surface. Premièrement, la probabilité qu'un atome se condense sur le substrat, le coefficient de collage, est inférieur à l'unité. Dans les faits, cette probabilité est faible pour les espèces volatiles. Pour les phases MAX, une perte par évaporation de l'élément A a été observée lors de la croissance de couches minces lorsque les substrats sont chauffés à haute température [212, 213]. Deuxièmement, les espèces condensées sur le substrat peuvent être repulvérisées par les ions du plasma (provenant du gaz et de la cible) ou par les neutres énergétiques rétrodiffusés par la cible. Le premier effet est particulièrement important lorsque des tensions de polarisation élevées sont appliquées au substrat. Le second effet est lui particulièrement important lorsque la cible contient des éléments lourds. Par exemple, lorsque les ions Ar⁺ bombardent la cible, il existe une certaine probabilité qu'ils seront rétrodiffusés en tant qu'atomes neutres. Les neutres Ar ainsi rétrodiffusés peuvent avoir une énergie cinétique similaire à ceux des ions incidents Ar⁺, dont l'énergie est

déterminée par la tension appliquée à la cible (pour un magnétron, une tension de - 500 V produit des ions incidents de 500 eV). Dès lors, si une importante partie des ions Ar^+ est rétrodiffusée, les atomes neutres Ar très énergétiques ainsi générés vont induire un important bombardement du film en croissance qui peut affecter sa composition et sa microstructure.

En résumé, il y a de nombreuses raisons pour lesquelles la composition d'un film peut différer de celle d'une cible céramique lors de la pulvérisation cathodique. Dans le cas des cibles en phase MAX, au moins trois effets importants ont été démontrés expérimentalement : la diffusion en phase gazeuse, l'évaporation de l'élément A du film en croissance qui intervient à haute température, et les différences de répartition angulaire entre les éléments de la cible [6, 127, 133]. De plus, il est très probable que la différence de distribution en énergie joue également un rôle important. Les réactions de surface sont abordées plus en détail dans la partie suivante.

5. Nucléation et croissance des couches minces

La croissance des films minces dépend principalement de la nature des interactions qui peuvent avoir lieu entre les espèces incidentes et le substrat. Lorsque celles-ci arrivent à la surface du substrat, elles peuvent être **rétrodiffusées**, **ré-évaporées** après un certain temps ou **condensées**.

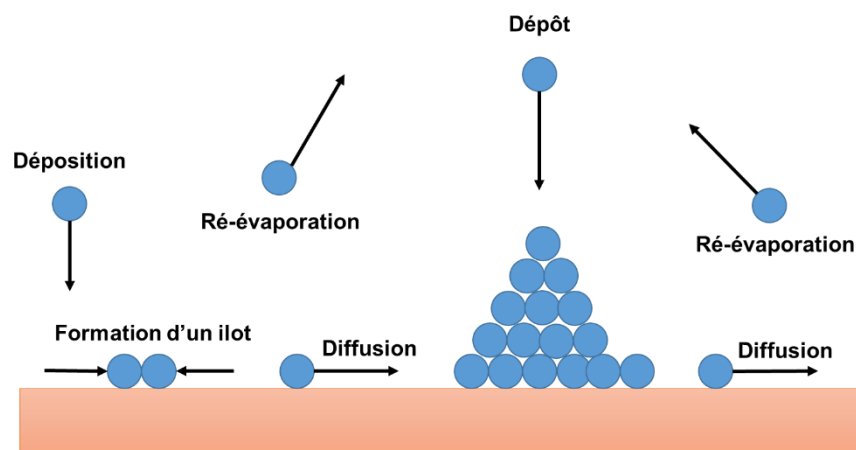


Figure I-23 : Processus élémentaires à l'œuvre pendant la croissance.

La ré-évaporation dépend de l'énergie de la liaison atome-surface, de la température du substrat et du flux des adatoms. En revanche, les espèces physisorbées, appelées aussi adatoms, qui ont une certaine mobilité, sont alors libres de diffuser sur la surface du substrat et d'interagir avec les autres adatoms pour former des germes. Ces germes peuvent alors former des îlots, lesquels sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber, qui lorsqu'ils entreront en collision les uns avec les autres, se développeront dimensionnellement. Après avoir atteint une taille critique, ils deviendront thermodynamiquement stables et franchiront la barrière de germination. Ensuite, ces îlots croissent en taille et en nombre pour former des agglomérats qui croissent entre eux pour donner ensuite une couche mince continue (Figure I-23). Cette étape dépend d'un certain nombre de paramètres de dépôt tels que le flux et l'énergie des espèces incidentes, l'énergie

d'activation, d'adsorption et de désorption, la diffusion thermique et le substrat (la température, la topographie et la nature chimique).

5.1. *Modèle de croissance*

Différents modes de croissances peuvent être envisagés pour décrire les phénomènes de nucléation et de croissance [214]. La cinétique de croissance peut également être étudiée notamment en fonction du flux d'ions. Ainsi, les trois principaux types de croissance suivants sont présentés sur la Figure I-24 :

- croissance **Frank-van der Merwe** (film ou 2D),
- croissance **Volmer-Weber** (îlots ou 3D),
- croissance **Stranski-Krastanov** (combinaison film et îlots).

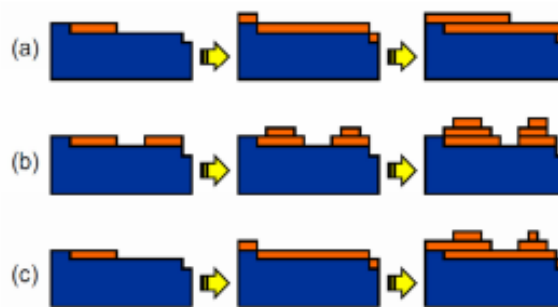


Figure I-24 : Principaux modes de croissance des films minces. a) Mode croissance Frank-van der Merwe (film ou 2D). b) Mode de croissance Volmer-Weber (îlots ou 3D). c) Mode de croissance Stranski-Krastanov (combinaison film et îlots). Extrait de [215].

Le mode de croissance 2D **Frank-van der Merwe** se produit principalement lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est moindre ou égale à celle entre la couche mince et le substrat. Cela conduit à une croissance en deux dimensions, couche par couche (Figure I-24a). Dans le mode de croissance **Volmer-Weber** (îlots ou 3D ; Figure I-24b), des clusters ou petits germes se forment d'abord et croissent perpendiculairement à la surface. Lorsqu'ils ont atteint une taille suffisamment importante, ces îlots coalescent pour former une couche continue avec une structure tridimensionnelle. Ce mode est favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat, métal sur isolant par exemple. Enfin, le troisième mode de croissance **Stranski-Krastanov** (combinaison film et îlots) consiste en une croissance mixte avec dans un premier temps la formations de quelques couches. Si le substrat est cristallisé et si aucune relation d'orientation n'existe entre le dépôt et le substrat, la couche déposée à l'interface est amorphe. Ensuite, après quelques nanomètres, des îlots monocristallins se forment sur cette interphase amorphe et conduisent au développement d'un film en trois dimensions (Figure I-24c).

5.2. *Relation entre la morphologie et les conditions de dépôt*

Afin de décrire l'évolution de la microstructure du film à partir des conditions de synthèse, Movchan et Demchishin ont développé en 1969 un premier modèle de structure de couches minces synthétisées par évaporation sous faisceau d'électrons (Electron Beam PVD) [216]. Les auteurs ont défini la notion de température homologue T_h comme étant la

normalisation de la température du substrat T_s par la température de fusion de la couche T_f : $T_h = T_s/T_f$. Ce critère représente la température relative pour laquelle l'activation thermique commence à influencer de façon notable la mobilité des atomes. Les microstructures des dépôts ont été classées en trois zones en fonction de la température homologue (Figure I-25). Dans la **première zone**, c'est-à-dire pour des $T_h < 0,3$, les atomes ont une énergie faible, et ne peuvent diffuser ; leur mobilité est très faible voire inexistante, la microstructure est globulaire et poreuse. Dans la **seconde zone** ($0,3 < T_h < 0,5$), les atomes possèdent une mobilité de surface et le dépôt est constitué de grains colonnaires. Dans la **dernière zone** ($T_h > 0,5$), l'élévation de la température de la couche permet la diffusion en volume, la recristallisation et la restructuration de la couche devient alors possible. Le film obtenu est dense avec des gros grains.

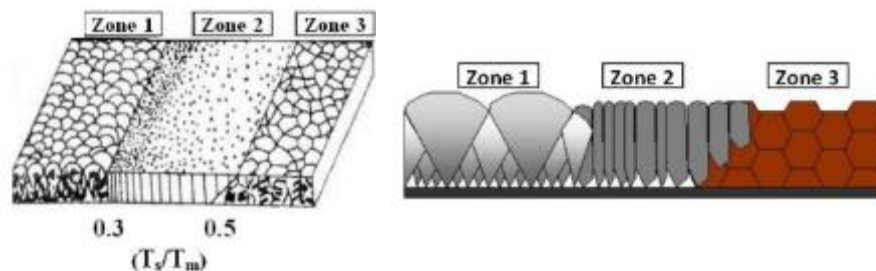


Figure I-25 : Modèle de structure de zones proposé par Movchan et Demchishin pour les couches minces [217].

Plus tard, Thornton s'est appuyé sur ce modèle pour l'adapter aux dépôts obtenus par pulvérisation magnétron [218]. Ce modèle prend notamment en compte la pression de dépôt, paramètre utilisé comme indicateur de l'énergie cinétique des particules. Une nouvelle zone, appelée "**zone T**", est définie entre la première et la seconde zone (Figure I-26). Dans cette configuration, la diffusion des atomes est possible sur toute la surface. Les films obtenus sont denses, fibreux et la rugosité est faible. Cependant, une compétition intervient entre des grains d'orientations différentes, et la croissance de certains grains peut devenir prédominante. Ces grains deviennent majoritaires, s'élargissent et adoptent une forme conique (avec le sommet tourné vers la surface). De manière générale, plus la pression est élevée plus le dépôt est poreux alors que plus la température est élevée moins les défauts structuraux sont présents.

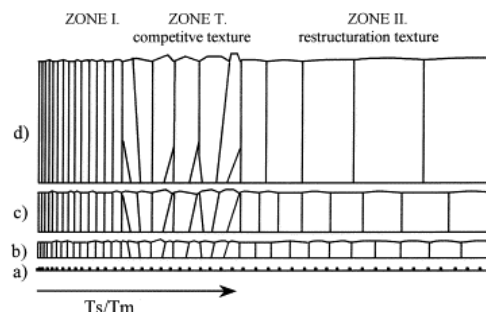


Figure I-26 : Modèle de zones de structures proposés par Thornton [218].

Le modèle de structure proposé par Thornton est peu adapté à la technique HiPIMS. En effet, les espèces incidentes ont des énergies très importantes, et de nouveaux phénomènes doivent être pris en compte tel que la gravure du substrat. Anders a proposé un modèle de

structure tenant compte des spécificités des dépôts pour un plasma très ionisé [162]. Ce nouveau diagramme comprend trois axes indépendants et tient compte de l'influence de la température et de l'énergie des ions sur l'épaisseur et la structure des films créés.

- Le premier axe est la **température généralisée T^*** , elle correspond à la somme de la température homologe T_h et de la température locale générée sur un élément de volume du dépôt constitué de N_{moved} atomes affectés par l'arrivée des particules i d'énergie potentielle $E_{pot,i}$ et de flux pondéré J_i . C'est un indicateur de la température en extrême surface du dépôt dont l'expression est donnée par la relation suivante :

$$T^* = T_h + \frac{1}{K_B} \frac{\sum_i \frac{E_{pot,i} \times J_i}{N_{moved,i}}}{\sum_i J_i} \quad (I-18)$$

- Le second axe est **l'énergie normalisée E^*** , qui correspond à la somme de l'énergie cinétique $E_{cin,i}$ des particules i de masse m_i et de flux pondéré J_i . Une normalisation par le produit de l'énergie de cohésion E_{co} et de la masse m_s des atomes constituant le film permet d'évaluer l'influence de l'énergie des particules incidentes sur le dépôt. Cette énergie est donnée par l'équation suivante :

$$E^* = \frac{\sum_i \frac{E_{cin,i} \times m_i}{E_{co} \times m_s} \times J_i}{\sum_i J_i} \quad (I-19)$$

- Le dernier axe correspond à **l'épaisseur nette**, c'est un indicateur de densification du dépôt. Une valeur négative indique la possibilité de graver ou de décaper le substrat sous certaines conditions.

Ce modèle de structure généralisé incluant l'effet des ions, fait apparaître quatre zones en fonction de la température (Figure I-27).

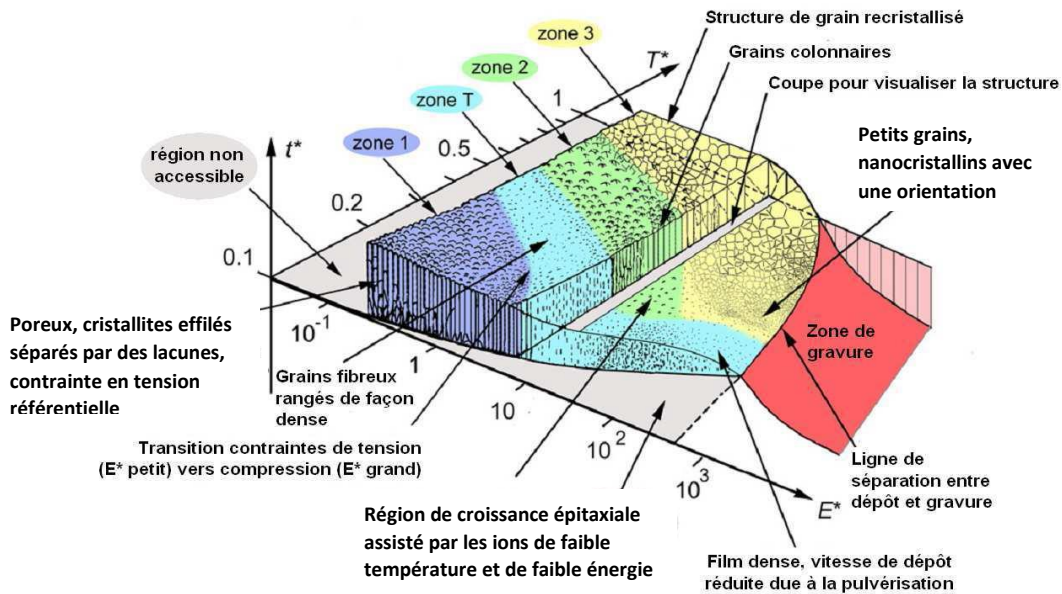


Figure I-27 : Diagramme de structures de zones. Adapté de [162]

Les différentes zones du diagramme sont les suivantes :

- **Zone I** (structure poreuse) : elle est obtenue à basse température et à des pressions de travail élevées. C'est une structure en aiguilles ou à colonnes très fines, dont le diamètre des cristaux s'affine au cours de la croissance ;
- **Zone T** (Thornton) : c'est une zone de transition où la structure est mal définie ;
- **Zone II** (structure colonnaire) : elle est obtenue à des températures plus élevées ; la structure est plus dense et les colonnes sont jointives ;
- **Zone III** (recristallisation) : c'est une zone de recristallisation formée de grains équiaxiaux ;
- **Zone de gravure** : les dépôts sont gravés sous l'impact des ions.

Il faut noter que ce diagramme ne prend en compte que des valeurs moyennes de T^* et E^* , et non des valeurs instantanées. Or, ces deux grandeurs sont étroitement liées à la température du substrat ainsi qu'à l'énergie cinétique des ions, qui varient brutalement pendant l'impulsion HIPIMS. Il s'agit d'une limitation du diagramme qui sert avant tout d'outil pour estimer la tendance générale des effets E^* et T^* sur la morphologie du dépôt. L'allure des frontières entre les différentes zones suggère que l'apport d'énergie E^* compense dans une certaine mesure une diminution de la température T^* . Ces derniers paramètres sont fonction du courant et de la tension de décharge. La température T^* dépend de la température du substrat, s'il est chauffé ou non. L'énergie E^* est étroitement liée à la polarisation du substrat mais aussi indirectement, au courant de crête traversant le magnétron.

D/ Conclusions

Les phases MAX présentent généralement des propriétés intéressantes, comme une bonne stabilité et une bonne conductivité thermique, une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation et une capacité d'auto-guérison. De ce fait les revêtements phases MAX, en particulier les composés à base d'aluminium, sont de plus en plus étudiés pour des applications dans des milieux agressifs (température élevée, atmosphère corrosive et milieu nucléaire par exemple). Pour rester dans des gammes de température convenables et obtenir des compositions relativement exemptes de mélanges de phases, ces dépôts sont généralement effectués par PVD.

De manière générale, les procédés PVD permet de réaliser des dépôts plus denses qu'avec des procédés de projection thermique avec peu ou pas de phases secondaires. Néanmoins, la technologie de dépôt PVD souffre d'un certain nombre d'inconvénients. Bien que la pulvérisation magnétron permette une fabrication de couches minces nanocristallines à des températures bien inférieures à celles requises pour la synthèse de phases MAX sous forme massive, les températures de synthèse restent encore souvent élevées, ce qui limite la panoplie de substrats. En effet, en pulvérisation, l'apport d'énergie est non seulement fourni par la température du substrat, mais aussi par l'énergie des espèces incidentes, acquise au cours de la pulvérisation ou par la polarisation appliquée au substrat. Néanmoins, comme la pulvérisation magnétron en courant continu est peu créatrice d'ions, la distribution en énergie de ces espèces n'est pas maîtrisée. La PVD HiPIMS permet d'atteindre des plasmas de forte densité électronique et donc un fort taux d'ionisation des atomes pulvérisés. Ces ions hautement énergétiques permettent de fabriquer des films plus denses avec notamment un aspect colonnaire moins marqué, mais également d'abaisser la température de début de cristallisation d'environ une centaine de degrés. Les films minces obtenus par HiPIMS présentent donc un avantage majeur du point de vue de la morphologie : la structure est davantage contrôlée par des paramètres du procédé comme la température du substrat, la pression et la tension de polarisation. De plus, les couches synthétisées ont de meilleures propriétés d'adhérence. En effet, l'implantation ionique sur une dizaine de nanomètres améliore sensiblement l'interface entre le substrat et le revêtement. Cette technique a, pour l'instant, été peu utilisée pour la synthèse de phases MAX car plus complexe à maîtriser que la pulvérisation conventionnelle. Toutefois, Cr_2AlC a été fabriquée par cette technique dans plusieurs études en chauffant le substrat. Le développement de la phase MAX est notamment influencé par la proportion et l'énergie des ions métalliques, la distance cible-substrat, le système de rotation et la température du substrat.

L'ensemble de ces considérations nous a conduit à faire le choix d'étudier dans la thèse la phase MAX Cr_2AlC comme matériau de revêtement pour la protection des gaines de combustibles nucléaires en conditions accidentelles. Ce composé présente notamment une bonne résistance à l'oxydation et à l'irradiation ainsi qu'une température de synthèse théorique compatible avec le cahier des charges ($T < 580^\circ\text{C}$ pour l'alliage M5® [219]). Le chapitre suivant présente une description des techniques expérimentales utilisées et des protocoles mis en œuvre pour démontrer la faisabilité d'un revêtement fiable et efficace.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] Nowotny, Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den Elementen Cn, Si, Ge, Sn, Prog. Solid State Chem. 2 (1970) 27-70.
- [2] R. Pampuch, J. Lis, L. Stobierski, M. Tymkiewicz, Solid combustion synthesis of Ti_3SiC_2 , Journal of the European Ceramic Society 5(5) (1989) 283-287.
- [3] M.W. Barsoum, Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic Ti_3SiC_2 , Journal of the American Ceramic Society 79(7) (1996) 1953-1956.
- [4] M. Sundberg, G. Malmqvist, A. Magnusson, T. El-Raghy, Alumina forming high temperature silicides and carbides, Ceramics International 30(7) (2004) 1899-1904.
- [5] C. Walter, Simulation of Diffusion Processes in Turbine Blades and Large Area Deposition of MAX Phase Thin Films with PVD, Materials Chemistry, RWTH Aachen, 2005.
- [6] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman, The $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phases: Materials science and thin-film processing, Thin Solid Films 518(8) (2010) 1851-1878.
- [7] Z.M. Sun, Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds, International Materials Reviews 56(3) (2013) 143-166.
- [8] H.B. Zhang, Y.W. Bao, Y.C. Zhou, Current Status in Layered Ternary Carbide Ti_3SiC_2 , a Review, Journal of Materials Science & Technology 25(1) (2009) 1-38.
- [9] Z.J. Lin, Y.C. Zhou, M.S. Li, Synthesis, microstructure, and property of Cr_2AlC , Journal of Materials Science & Technology 23(6) (2007) 721-746.
- [10] W. Tian, P. Wang, G. Zhang, Y. Kan, Y. Li, D. Yan, Synthesis and thermal and electrical properties of bulk Cr_2AlC , Scripta Materialia 54(5) (2006) 841-846.
- [11] X.H. Wang, Y.C. Zhou, Layered Machinable and Electrically Conductive Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 Ceramics: a Review, Journal of Materials Science & Technology 26(5) (2010) 385-416.
- [12] M.W. Barsoum, M. Radovic, Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases, Annual Review of Materials Research 41(1) (2011) 195-227.
- [13] M. Alkazaz, Synthèse de films minces de phases MAX par recuit thermique - Application à la formation de contacts ohmiques sur SiC, Milieux denses, matériaux et composants, Université de Poitiers, Poitiers, 2014.
- [14] H. Nowotny, S. Windisch, High Temperature Compounds, Annual Review of Materials Science 3(1) (1973) 171-194.
- [15] D. Horlait, S. Grasso, A. Chroneos, W.E. Lee, Attempts to synthesise quaternary MAX phases $(\text{Zr},\text{M})_2\text{AlC}$ and $\text{Zr}_2(\text{Al},\text{A})\text{C}$ as a way to approach Zr_2AlC , Materials Research Letters 4(3) (2016) 137-144.

- [16] V.J. Keast, S. Harris, D.K. Smith, Prediction of the stability of the $M_{n+1}AX_n$ phases from first principles, *Physical Review B* 80(21) (2009).
- [17] M.W. Barsoum, *Structure, Bonding, and Defects, MAX Phases*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA2013, pp. 13-64.
- [18] Z. Jiaoqun, M. Bingchu, Effect of Aluminum on Synthesis of Ti_3SiC_2 by Spark Plasma Sintering (SPS) from Elemental Powders, *Journal of Materials Synthesis and Processing* 10(6) (2002) 353-358.
- [19] W.B. Zhou, B.C. Mei, J.Q. Zhu, X.L. Hong, Rapid synthesis of Ti_2AlC by spark plasma sintering technique, *Materials Letters* 59(1) (2005) 131-134.
- [20] T. Ouisse, E. Sarigiannidou, O. Chaix-Pluchery, H. Roussel, B. Doisneau, D. Chaussende, High temperature solution growth and characterization of Cr_2AlC single crystals, *Journal of Crystal Growth* 384 (2013) 88-95.
- [21] M. Bugnet, *Synthèse, structure électronique et comportement sous irradiation aux ions de films minces de phases MAX*, 2011, pp. 1 vol. (XVIII-324 p.).
- [22] Z. Lin, M. Zhuo, Y. Zhou, M. Li, J. Wang, Atomic scale characterization of layered ternary Cr_2AlC ceramic, *Journal of Applied Physics* 99(7) (2006) 076109.
- [23] M.W. Barsoum, *Electronic, Optical, and Magnetic Properties, MAX Phases*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA2013, pp. 155-185.
- [24] M.W. Barsoum, *Thermal Properties, MAX Phases*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA2013, pp. 107-153.
- [25] M.W. Barsoum, *Elastic Properties, Raman and Infrared Spectroscopy, MAX Phases*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA2013, pp. 65-105.
- [26] M.W. Barsoum, G.J. Tucker, Deformation of layered solids: Rippllocations not basal dislocations, *Scripta Materialia* 139 (2017) 166-172.
- [27] S. Li, H. Li, Y. Zhou, H. Zhai, Mechanism for abnormal thermal shock behavior of Cr_2AlC , *Journal of the European Ceramic Society* 34(5) (2014) 1083-1088.
- [28] H. Li, S. Li, Y. Zhou, Cyclic thermal shock behaviour of a Cr_2AlC ceramic, *Materials Science and Engineering: A* 607 (2014) 525-529.
- [29] B. Anasori, M.R. Lukatskaya, Y. Gogotsi, 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage, *Nature Reviews Materials* 2 (2017) 16098.
- [30] R.A. Rapp, Y.S. Zhang, HOT CORROSION OF MATERIALS - FUNDAMENTAL-STUDIES, *JOM-J. Miner. Met. Mater. Soc.* 46(12) (1994) 47-55.
- [31] A. Heinzl, A. Weisenburger, G. Müller, Long-term corrosion tests of Ti_3SiC_2 and Ti_2AlC in oxygen containing LBE at temperatures up to 700 °C, *Journal of Nuclear Materials* 482 (2016) 114-123.

- [32] T. Lapauw, B. Tunca, J. Joris, A. Jianu, R. Fetzer, A. Weisenburger, J. Vleugels, K. Lambrinou, Interaction of Mn+1AX_n phases with oxygen-poor, static and fast-flowing liquid lead-bismuth eutectic, *Journal of Nuclear Materials* 520 (2019) 258-272.
- [33] M.J. Martínez-Rodríguez, B.L. García-Díaz, R.F. L. Olson, R.L. R.Sindelar, MAX Phase Materials and Coatings for High Temperature Heat, U.S. Department of Energy, 2015.
- [34] H.B. Zhang, X. Wang, K.G. Nickel, Y.C. Zhou, Experimental and thermodynamic study of the hydrothermal oxidation behavior of Ti₃SiC₂ powders, *Scripta Materialia* 59(7) (2008) 746-749.
- [35] H. Zhang, V. Presser, C. Berthold, K.G. Nickel, X. Wang, C. Raisch, T. Chassé, L. He, Y. Zhou, Mechanisms and Kinetics of the Hydrothermal Oxidation of Bulk Titanium Silicon Carbide, *Journal of the American Ceramic Society* 93(4) (2010) 1148-1155.
- [36] J. Ward, D. Bowden, E. Prestat, S. Holdsworth, D. Stewart, M.W. Barsoum, M. Preuss, P. Frankel, Corrosion performance of Ti₃SiC₂, Ti₃AlC₂, Ti₂AlC and Cr₂AlC MAX phases in simulated primary water conditions, *Corrosion Science* 139 (2018) 444-453.
- [37] S. Li, Oxidation behavior of Ti₃SiC₂ at high temperature in air, *Materials Science and Engineering* 2003(A341) (2002) 112-120.
- [38] D.B. Lee, S.W. Park, Oxidation of Cr₂AlC Between 900 and 1200°C in Air, *Oxidation of Metals* 68(5-6) (2007) 211-222.
- [39] D.B. Lee, T.D. Nguyen, Cyclic oxidation of Cr₂AlC between 1000 and 1300°C in air, *Journal of Alloys and Compounds* 464(1-2) (2008) 434-439.
- [40] Z. Lin, M. Li, J. Wang, Y. Zhou, Microstructure and High-Temperature Corrosion Behavior of a Cr₂AlC Composite, *Journal of the American Ceramic Society* 90(12) (2007) 3930–3937.
- [41] W. Tian, P. Wang, Y. Kan, G. Zhang, Oxidation behavior of Cr₂AlC ceramics at 1,100 and 1,250 °C, *Journal of Materials Science* 43(8) (2008) 2785-2791.
- [42] D.B. Lee, T.D. Nguyen, S.W. Park, Long-Time Oxidation of Cr₂AlC Between 700 and 1,000 °C in Air, *Oxidation of Metals* 77(5-6) (2012) 275-287.
- [43] S. Li, X. Chen, Y. Zhou, G. Song, Influence of grain size on high temperature oxidation behavior of Cr₂AlC ceramics, *Ceramics International* 39(3) (2013) 2715-2721.
- [44] Z.J. Lin, M.S. Li, J.Y. Wang, Y.C. Zhou, Influence of water vapor on the oxidation behavior of Ti₃AlC₂ and Ti₂AlC, *Scripta Materialia* 58(1) (2008) 29-32.
- [45] Z.M. Smoqi, Oxidation of Ti₂AlC in High Temperature Steam Environment, *Mechanical (and Materials) Engineering*, University of Nebraska - Lincoln, 2017.
- [46] D.E. Hajas, M. to Baben, B. Hallstedt, R. Iskandar, J. Mayer, J.M. Schneider, Oxidation of Cr₂AlC coatings in the temperature range of 1230 to 1410°C, *Surface and Coatings Technology* 206(4) (2011) 591-598.

- [47] O. Berger, Part I - Mechanism of oxidation of Cr_2AlC films in temperature range 700-1200°C, *Surface Engineering* 31(5) (2015) 373-385.
- [48] O. Berger, R. Boucher, Crack healing in Y-doped Cr_2AlC -MAX phase coatings, *Surface Engineering* 33(3) (2017) 192-203.
- [49] J.J. Li, M.S. Li, H.M. Xiang, X.P. Lu, Y.C. Zhou, Short-term oxidation resistance and degradation of Cr_2AlC coating on M38G superalloy at 900–1100°C, *Corrosion Science* 53(11) (2011) 3813-3820.
- [50] Q.M. Wang, A. Flores Renteria, O. Schroeter, R. Mykhaylonka, C. Leyens, W. Garkas, M. to Baben, Fabrication and oxidation behavior of Cr_2AlC coating on Ti6242 alloy, *Surface and Coatings Technology* 204(15) (2010) 2343-2352.
- [51] Z. Feng, P. Ke, Q. Huang, A. Wang, The scaling behavior and mechanism of Ti_2AlC MAX phase coatings in air and pure water vapor, *Surface and Coatings Technology* 272 (2015) 380-386.
- [52] W. Garkas, M. Fröhlich, K.D. Weltmann, C. Leyens, Oxidation and Decomposition of Ti_2AlN MAX Phase Coating Deposited on Nickel-Based Super Alloy IN718, *Materials Science Forum* 825-826 (2015) 628-635.
- [53] W. Garkas, C. Leyens, A. Flores-Renteria, Synthesis and Characterization of Ti_2AlC and Ti_2AlN MAX Phase Coatings Manufactured in an Industrial-Size Coater, *Advanced Materials Research* 89-91 (2010) 208-213.
- [54] G.M. Song, Y.T. Pei, W.G. Sloof, S.B. Li, J.T.M. De Hosson, S. van der Zwaag, Oxidation-induced crack healing in Ti_3AlC_2 ceramics, *Scripta Materialia* 58(1) (2008) 13-16.
- [55] A.-S. Farle, C. Kwakernaak, S. van der Zwaag, W.G. Sloof, A conceptual study into the potential of $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phase ceramics for self-healing of crack damage, *Journal of the European Ceramic Society* 35(1) (2015) 37-45.
- [56] H.J. Yang, Y.T. Pei, J.C. Rao, J.T.M. De Hosson, S.B. Li, G.M. Song, High temperature healing of Ti_2AlC : On the origin of inhomogeneous oxide scale, *Scripta Materialia* 65(2) (2011) 135-138.
- [57] S. Li, G. Song, K. Kwakernaak, S. van der Zwaag, W.G. Sloof, Multiple crack healing of a Ti_2AlC ceramic, *Journal of the European Ceramic Society* 32(8) (2012) 1813-1820.
- [58] W.G. Sloof, R. Pei, S.A. McDonald, J.L. Fife, L. Shen, L. Boatemaa, A.S. Farle, K. Yan, X. Zhang, S. van der Zwaag, P.D. Lee, P.J. Withers, Repeated crack healing in MAX-phase ceramics revealed by 4D in situ synchrotron X-ray tomographic microscopy, *Sci Rep* 6 (2016) 23040.
- [59] N. Li, R. Sakidja, W.-Y. Ching, Oxidation of Cr_2AlC (0001): Insights from Ab Initio Calculations, *Jom* 65(11) (2013) 1487-1491.
- [60] H.J. Yang, Y.T. Pei, J.T.M. De Hosson, Oxide-scale growth on Cr_2AlC ceramic and its consequence for self-healing, *Scripta Materialia* 69(2) (2013) 203-206.

- [61] A. Farle, L. Boatemaa, L. Shen, S. Gövert, J.B.W. Kok, M. Bosch, S. Yoshioka, S. van der Zwaag, W.G. Sloof, Demonstrating the self-healing behaviour of some selected ceramics under combustion chamber conditions, *Smart Materials and Structures* 25(8) (2016) 084019.
- [62] R. Pei, S.A. McDonald, L. Shen, S. van der Zwaag, W.G. Sloof, P.J. Withers, P.M. Mummery, Crack healing behaviour of Cr_2AlC MAX phase studied by X-ray tomography, *Journal of the European Ceramic Society* 37(2) (2017) 441-450.
- [63] L. Shen, Autonomous crack healing in Cr_2AlC and Ti_2AlC MAX Phase, Department of Material Science and Engineering, Delft University of Technology, 2016.
- [64] K.R. Whittle, M.G. Blackford, R.D. Aughterson, S. Moricca, G.R. Lumpkin, D.P. Riley, N.J. Zaluzec, Radiation tolerance of $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phases, Ti_3AlC_2 and Ti_3SiC_2 , *Acta Materialia* 58(13) (2010) 4362-4368.
- [65] D.J. Tallman, E.N. Hoffman, E.a.N. Caspi, B.L. Garcia-Diaz, G. Kohse, R.L. Sindelar, M.W. Barsoum, Effect of neutron irradiation on select MAX phases, *Acta Materialia* 85 (2015) 132-143.
- [66] M.W. Barsoum, Neutron Damage and MAX phase ternary compounds Nuclear Energy University Programs, U.S. Department of Energy 2014.
- [67] M. Le Flem, X. Liu, S. Doriot, T. Cozzika, I. Monnet, Irradiation Damage in $\text{Ti}_3(\text{Si,Al})\text{C}_2$: a TEM Investigation, *International Journal of Applied Ceramic Technology* 7(6) (2010) 766-775.
- [68] X. Liu, M. Le Flem, J.-L. Béchade, F. Onimus, T. Cozzika, I. Monnet, XRD investigation of ion irradiated $\text{Ti}_3\text{Si}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{C}_2$, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268(5) (2010) 506-512.
- [69] J.C. Nappé, P. Grosseau, F. Audubert, B. Guilhot, M. Beauvy, M. Benabdesselam, I. Monnet, Damages induced by heavy ions in titanium silicon carbide: Effects of nuclear and electronic interactions at room temperature, *Journal of Nuclear Materials* 385(2) (2009) 304-307.
- [70] J.C. Nappé, C. Maurice, P. Grosseau, F. Audubert, L. Thomé, B. Guilhot, M. Beauvy, M. Benabdesselam, Microstructural changes induced by low energy heavy ion irradiation in titanium silicon carbide, *Journal of the European Ceramic Society* 31(8) (2011) 1503-1511.
- [71] X.M. Liu, M. Le Flem, J.L. Béchade, I. Monnet, Nanoindentation investigation of heavy ion irradiated $\text{Ti}_3(\text{Si,Al})\text{C}_2$, *Journal of Nuclear Materials* 401(1-3) (2010) 149-153.
- [72] J.C. Nappé, I. Monnet, P. Grosseau, F. Audubert, B. Guilhot, M. Beauvy, M. Benabdesselam, L. Thomé, Structural changes induced by heavy ion irradiation in titanium silicon carbide, *Journal of Nuclear Materials* 409(1) (2011) 53-61.
- [73] M. Le Flem, I. Monnet, Saturation of irradiation damage in $(\text{Ti,Zr})_3(\text{Si,Al})\text{C}_2$ compounds, *Journal of Nuclear Materials* 433(1-3) (2013) 534-537.

- [74] L. Zhang, Q. Qi, L.Q. Shi, D.J. O'Connor, B.V. King, E.H. Kisi, D.K. Venkatachalam, Damage tolerance of Ti_3SiC_2 to high energy iodine irradiation, *Applied Surface Science* 258(17) (2012) 6281-6287.
- [75] D.W. Clark, Ion Irradiation Characterization Studies of MAX Phase Ceramics, Nuclear Engineering, University of Tennessee, Knoxville, 2015.
- [76] D.W. Clark, S.J. Zinkle, M.K. Patel, C.M. Parish, High temperature ion irradiation effects in MAX phase ceramics, *Acta Materialia* 105 (2016) 130-146.
- [77] Q. Huang, H. Han, R. Liu, G. Lei, L. Yan, J. Zhou, Q. Huang, Saturation of ion irradiation effects in MAX phase Cr_2AlC , *Acta Materialia* 110 (2016) 1-7.
- [78] D.J. Tallman, L. He, J. Gan, E.a.N. Caspi, E.N. Hoffman, M.W. Barsoum, Effects of neutron irradiation of Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 in the 121–1085 °C temperature range, *Journal of Nuclear Materials* 484 (2017) 120-134.
- [79] M. Magnuson, J.P. Palmquist, M. Mattesini, S. Li, R. Ahuja, O. Eriksson, J. Emmerlich, O. Wilhelmsson, P. Eklund, H. Högborg, L. Hultman, U. Jansson, Electronic structure investigation of Ti_3AlC_2 , Ti_3SiC_2 and Ti_3GeC_2 by soft x-ray emission spectroscopy, *Physical Review B* 72(24) (2005) 245101.
- [80] J. Ward, S. Middleburgh, M. Topping, A. Garner, D. Stewart, M.W. Barsoum, M. Preuss, P. Frankel, Crystallographic evolution of MAX phases in proton irradiating environments, *Journal of Nuclear Materials* 502 (2018) 220-227.
- [81] M. Bugnet, V. Mauchamp, E. Oliviero, M. Jaouen, T. Cabioc'h, Chemically sensitive amorphization process in the nanolaminated Cr_2AC (A=Al or Ge) system from TEM in situ irradiation, *Journal of Nuclear Materials* 441(1) (2013) 133-137.
- [82] J. Wang, S. Liu, D. Ren, T. Shao, P. Eklund, R. Huang, Y. Zhu, F. Huang, S. Du, Z. Wang, J. Xue, Y. Wang, Q. Huang, Microstructural evolution of epitaxial Ti_3AlC_2 film on sapphire under ion irradiation and nanoindentation-induced deformation, *Journal of Nuclear Materials* 509 (2018) 181-187.
- [83] Q. Huang, R. Liu, G. Lei, H. Huang, J. Li, S. He, D. Li, L. Yan, J. Zhou, Q. Huang, Irradiation resistance of MAX phases Ti_3SiC_2 and Ti_3AlC_2 : Characterization and comparison, *Journal of Nuclear Materials* 465 (2015) 640-647.
- [84] S. Liu, C. Wang, T. Yang, Y. Fang, Q. Huang, Y. Wang, High temperature effects on irradiation damage of Ti_2AlC , *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* (2017).
- [85] F. Fejt, M. Sevecek, J. Frybort, O. Novak, Study on neutronics of VVER-1200 with accident tolerant fuel cladding, *Annals of Nuclear Energy* 124 (2019) 579-591.
- [86] J. Ding, W. Tian, D. Wang, P. Zhang, J. Chen, Y. Zhang, Z. Sun, Microstructure evolution, oxidation behavior and corrosion mechanism of Ag/ Ti_2SnC composite during dynamic electric arc discharging, *Journal of Alloys and Compounds* 785 (2019) 1086-1096.

- [87] J.L. Smialek, Oxidation of Al₂O₃ Scale-Forming MAX Phases in Turbine Environments, *Metallurgical and Materials Transactions A* 49(3) (2018) 782-792.
- [88] J.L. Smialek, B.J. Harder, A. Garg, Oxidative durability of TBCs on Ti₂AlC MAX phase substrates, *Surface and Coatings Technology* 285 (2016) 77-86.
- [89] M. Naveed, A.F. Renteria, D. Nebel, S. Weiß, Study of high velocity solid particle erosion behaviour of Ti₂AlC MAX phase coatings, *Wear* 342-343 (2015) 391-397.
- [90] D. Eichner, A. Schlieter, C. Leyens, L. Shang, S. Shayestehaminzadeh, J.M. Schneider, Solid particle erosion behavior of nanolaminated Cr₂AlC films, *Wear* 402-403 (2018) 187-195.
- [91] T. Lapauw, J. Halim, J. Lu, T. Cabioch, L. Hultman, M.W. Barsoum, K. Lambrinou, J. Vleugels, Synthesis of the novel Zr₃AlC₂ MAX phase, *Journal of the European Ceramic Society* 36(3) (2016) 943-947.
- [92] J. Zhang, Z. Tian, H. Zhang, L. Zhang, J. Wang, On the chemical compatibility between Zr-4 substrate and well-bonded Cr₂AlC coating, *Journal of Materials Science & Technology* 35(1) (2019) 1-5.
- [93] C. Tang, M. Steinbrück, M. Große, S. Ulrich, M. Stueber, H. Juergen Seifert, Improvement of the High-Temperature Oxidation Resistance of Zr Alloy Cladding by Surface Modification with Aluminum-Containing Ternary Carbide Coatings, *The 2018 International Congress on Advances in Nuclear Power Plants*, Charlotte, North Carolina, 2018.
- [94] C. Tang, M. Steinbrueck, M. Stueber, M. Grosse, X. Yu, S. Ulrich, H.J. Seifert, Deposition, characterization and high-temperature steam oxidation behavior of single-phase Ti₂AlC-coated Zircaloy-4, *Corrosion Science* 135 (2018) 87-98.
- [95] B.R. Maier, B.L. Garcia-Diaz, B. Hauch, L.C. Olson, R.L. Sindelar, K. Sridharan, Cold spray deposition of Ti₂AlC coatings for improved nuclear fuel cladding, *Journal of Nuclear Materials* 466 (2015) 712-717.
- [96] J. Liang, Q. Wei, F. Ge, D. Ren, J. Wang, Y. Dong, P. Eklund, F. Huang, S. Du, Q. Huang, Synthesis of Zr₂Al₃C₄ coatings on zirconium-alloy substrates with AlC/Si interlayers as diffusion barriers, *Vacuum* 160 (2019) 128-132.
- [97] J. Coburn, M. Bourham, Ablation Simulation of Tungsten-Alternative Plasma-Facing Components due to Edge Localized Modes and Hard Disruptions, *Fusion Science and Technology* 72(4) (2017) 692-698.
- [98] J.J. Nickl, K.K. Schweitzer, P. Luxenberg, Gasphasenabscheidung im system Ti-Si-C, *Journal of the Less Common Metals* 26(3) (1972) 335-353.
- [99] Racault, On the chemical vapour deposition of Ti₃SiC₂ from TiCl₄-SiCl₄-CH₄-H₂ gas mixtures Part II An experimental approach, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 29 (1994) 3941-3948.
- [100] E. Pickering, W.J. Lackey, S. Crain, CVD of Ti₃SiC₂, *Chemical Vapor Deposition* 6(6) (2000) 289-295.

- [101] S. Jacques, H. Di-Murro, M.P. Berthet, H. Vincent, Pulsed reactive chemical vapor deposition in the C-Ti-Si system from $H_2/TiCl_4/SiCl_4$, *Thin Solid Films* 478(1-2) (2005) 13-20.
- [102] Goto, CHEMICALLY VAPOR DEPOSITED Ti_3SiC_2 , *Mat. Res. Bull.* 22 (1987) 1195-1201.
- [103] V. Pasumarthi, Y. Chen, S.R. Bakshi, A. Agarwal, Reaction synthesis of Ti_3SiC_2 phase in plasma sprayed coating, *Journal of Alloys and Compounds* 484(1-2) (2009) 113-117.
- [104] H. Gutzmann, F. Gärtner, D. Höche, C. Blawert, T. Klassen, Cold Spraying of Ti_2AlC MAX-Phase Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology* 22(2-3) (2012) 406-412.
- [105] S. Rech, A. Surpi, S. Vezzù, A. Patelli, A. Trentin, J. Glor, J. Frodelius, L. Hultman, P. Eklund, Cold-spray deposition of Ti_2AlC coatings, *Vacuum* 94 (2013) 69-73.
- [106] Trache, Thermally Sprayed Ti_3SiC_2 and Ti_2AlC MAX-Phase Coatings, Int. Thermal Spray Conference, Busan, Republic of Korea, 2013.
- [107] Z. Zhang, S.H. Lim, J. Chai, D.M.Y. Lai, A.K.H. Cheong, K.L. Cheong, S.J. Wang, H. Jin, J.S. Pan, Plasma spray of Ti_2AlC MAX phase powders: Effects of process parameters on coatings' properties, *Surface and Coatings Technology* 325 (2017) 429-436.
- [108] A. Loganathan, A. Sahu, C. Rudolf, C. Zhang, S. Rengifo, T. Laha, B. Boesl, A. Agarwal, Multi-scale tribological and nanomechanical behavior of cold sprayed Ti_2AlC MAX phase coating, *Surface and Coatings Technology* 334 (2018) 384-393.
- [109] T. Go, Y.J. Sohn, G. Mauer, R. Vaßen, J. Gonzalez-Julian, Cold spray deposition of Cr_2AlC MAX phase for coatings and bond-coat layers, *Journal of the European Ceramic Society* 39(4) (2019) 860-867.
- [110] J.P. Palmquist, S. Li, P.O.Å. Persson, J. Emmerlich, O. Wilhelmsson, H. Högberg, M.I. Katsnelson, B. Johansson, R. Ahuja, O. Eriksson, L. Hultman, U. Jansson, Mn+1AX_n phases in the Ti-Si-C system studied by thin-film synthesis and ab initio calculations, *Physical Review B* 70(16) (2004).
- [111] J. Emmerlich, H. Högberg, S. Sasvári, P.O.Å. Persson, L. Hultman, J.-P. Palmquist, U. Jansson, J.M. Molina-Aldareguia, Z. Czigány, Growth of Ti_3SiC_2 thin films by elemental target magnetron sputtering, *Journal of Applied Physics* 96(9) (2004) 4817-4826.
- [112] T. Sonoda, S. Nakao, M. Ikeyama, Surface Modification of Stainless Steel with Ti-Si-C Thin Films by Magnetron Sputtering Using Elemental Targets at Low Preparation Temperatures, *Japanese Journal of Applied Physics* 52(11S) (2013) 11NJ14.
- [113] H. Högberg, L. Hultman, J. Emmerlich, T. Joelsson, P. Eklund, J.M. Molina-Aldareguia, J.P. Palmquist, O. Wilhelmsson, U. Jansson, Growth and characterization of MAX-phase thin films, *Surface and Coatings Technology* 193(1-3) (2005) 6-10.
- [114] P. Eklund, A. Murugaiah, J. Emmerlich, Z. Czigány, J. Frodelius, M.W. Barsoum, H. Högberg, L. Hultman, Homoepitaxial growth of Ti-Si-C MAX-phase thin films on bulk Ti_3SiC_2 substrates, *Journal of Crystal Growth* 304(1) (2007) 264-269.

- [115] H. Högberg, P. Eklund, J. Emmerlich, J. Birch, L. Hultman, Epitaxial Ti_2GeC , Ti_3GeC_2 , and Ti_4GeC_3 MAX-phase thin films grown by magnetron sputtering, *Journal of Materials Research* 20(04) (2004) 779-782.
- [116] O. Wilhelmsson, J.P. Palmquist, T. Nyberg, U. Jansson, Deposition of Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 epitaxial films by magnetron sputtering, *Applied Physics Letters* 85(6) (2004) 1066-1068.
- [117] O. Wilhelmsson, J.P. Palmquist, E. Lewin, J. Emmerlich, P. Eklund, P.O.Å. Persson, H. Högberg, S. Li, R. Ahuja, O. Eriksson, L. Hultman, U. Jansson, Deposition and characterization of ternary thin films within the Ti–Al–C system by DC magnetron sputtering, *Journal of Crystal Growth* 291(1) (2006) 290-300.
- [118] C. Tang, M. Klimenkov, U. Jaentsch, H. Leiste, M. Rinke, S. Ulrich, M. Steinbrück, H.J. Seifert, M. Stueber, Synthesis and characterization of Ti_2AlC coatings by magnetron sputtering from three elemental targets and ex-situ annealing, *Surface and Coatings Technology* 309 (2017) 445-455.
- [119] J.M. Schneider, Z. Sun, R. Mertens, F. Uestel, R. Ahuja, Ab initio calculations and experimental determination of the structure of Cr_2AlC , *Solid State Communications* 130(7) (2004) 445-449.
- [120] T. Joelsson, A. Flink, J. Birch, L. Hultman, Deposition of single-crystal Ti_2AlN thin films by reactive magnetron sputtering from a 2Ti:Al compound target, *Journal of Applied Physics* 102(7) (2007) 074918.
- [121] Z. Feng, P. Ke, A. Wang, Preparation of Ti_2AlC MAX Phase Coating by DC Magnetron Sputtering Deposition and Vacuum Heat Treatment, *Journal of Materials Science & Technology* 31(12) (2015) 1193-1197.
- [122] R. Su, H. Zhang, D.J. O'Connor, L. Shi, X. Meng, H. Zhang, Deposition and characterization of Ti_2AlC MAX phase and Ti_3AlC_2 thin films by magnetron sputtering, *Materials Letters* 179 (2016) 194-197.
- [123] R. Su, H. Zhang, X. Meng, L. Shi, C. Liu, Synthesis of Cr_2AlC thin films by reactive magnetron sputtering, *Fusion Engineering and Design* 125 (2017) 562-566.
- [124] J. Liu, X. Zuo, Z. Wang, L. Wang, X. Wu, P. Ke, A. Wang, Fabrication and mechanical properties of high purity of Cr_2AlC coatings by adjustable Al contents, *Journal of Alloys and Compounds* 753 (2018) 11-17.
- [125] W. Li, Z. Wang, J. Shuai, B. Xu, A. Wang, P. Ke, A high oxidation resistance Ti_2AlC coating on Zirlo substrates for loss-of-coolant accident conditions, *Ceramics International* 45(11) (2019) 13912-13922.
- [126] J.J. Li, L.F. Hu, F.Z. Li, M.S. Li, Y.C. Zhou, Variation of microstructure and composition of the Cr_2AlC coating prepared by sputtering at 370 and 500°C, *Surface and Coatings Technology* 204(23) (2010) 3838-3845.

- [127] S. Mráz, J. Emmerlich, F. Weyand, J.M. Schneider, Angle-resolved evolution of the composition of Cr–Al–C thin films deposited by sputtering of a compound target, *Journal of Physics D: Applied Physics* 46(13) (2013) 135501.
- [128] M. Naveed, A. Obrosof, A. Zak, W. Dudzinski, A. Volinsky, S. Weiß, Sputtering Power Effects on Growth and Mechanical Properties of Cr₂AlC MAX Phase Coatings, *Metals* 6(11) (2016) 265.
- [129] Y. Li, G. Zhao, Y. Qian, J. Xu, M. Li, Deposition of Phase-pure Cr₂AlC Coating by DC Magnetron Sputtering and Post Annealing Using Cr-Al-C Targets with Controlled Elemental Composition but Different Phase Compositions, *Journal of Materials Science & Technology* (2017).
- [130] A. Obrosof, R. Gulyaev, A. Zak, M. Ratzke, M. Naveed, W. Dudzinski, S. Weiß, Chemical and Morphological Characterization of Magnetron Sputtered at Different Bias Voltages Cr-Al-C Coatings, *Materials* 10(2) (2017) 156.
- [131] Y. Li, G. Zhao, Y. Qian, J. Xu, M. Li, Deposition of Phase-pure Cr₂AlC Coating by DC Magnetron Sputtering and Post Annealing Using Cr-Al-C Targets with Controlled Elemental Composition but Different Phase Compositions, *Journal of Materials Science & Technology* 34(3) (2018) 466-471.
- [132] C. Walter, D.P. Sigumonrong, T. El-Raghy, J.M. Schneider, Towards large area deposition of Cr₂AlC on steel, *Thin Solid Films* 515(2) (2006) 389-393.
- [133] P. Eklund, M. Beckers, J. Frodelius, H. Högberg, L. Hultman, Magnetron sputtering of Ti₃SiC₂ thin films from a compound target, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 25(5) (2007) 1381.
- [134] J. Frodelius, P. Eklund, M. Beckers, P.O.Å. Persson, H. Högberg, L. Hultman, Sputter deposition from a Ti₂AlC target: Process characterization and conditions for growth of Ti₂AlC, *Thin Solid Films* 518(6) (2010) 1621-1626.
- [135] V. Dolique, Synthesis and structural characterizations of coatings and thin films of Ti₂AlN, Université de Poitiers, 2007.
- [136] V. Vishnyakov, J. Lu, P. Eklund, L. Hultman, J. Colligon, Ti₃SiC₂-formation during Ti–C–Si multilayer deposition by magnetron sputtering at 650 °C, *Vacuum* 93 (2013) 56-59.
- [137] O. Crisan, A.D. Crisan, Elastic properties and crystallization of thermal barrier coatings of Cr₂AlC, *Dig. J. Nanomater. Biostruct.* 12(4) (2017) 1165-1174.
- [138] O. Schroeter, Fabrication and characterisation of PVD coatings on the base of Cr₂AlC max phase, Frankenberg University, 2011.
- [139] J.J. Li, Y.H. Qian, D. Niu, M.M. Zhang, Z.M. Liu, M.S. Li, Phase formation and microstructure evolution of arc ion deposited Cr₂AlC coating after heat treatment, *Applied Surface Science* 263 (2012) 457-464.

- [140] A. Abdulkadhim, M.t. Baben, T. Takahashi, V. Schnabel, M. Hans, C. Polzer, P. Polcik, J.M. Schneider, Crystallization kinetics of amorphous Cr_2AlC thin films, *Surface and Coatings Technology* 206(4) (2011) 599-603.
- [141] J. Rosén, L. Ryves, P.O.Å. Persson, M.M.M. Bilek, Deposition of epitaxial Ti_2AlC thin films by pulsed cathodic arc, *Journal of Applied Physics* 101(5) (2007) 056101.
- [142] M.C. Guenette, M.D. Tucker, M. Ionescu, M.M.M. Bilek, D.R. McKenzie, Cathodic arc co-deposition of highly oriented hexagonal Ti and Ti_2AlC MAX phase thin films, *Thin Solid Films* 519(2) (2010) 766-769.
- [143] M.D. Tucker, P.O.Å. Persson, M.C. Guenette, J. Rosén, M.M.M. Bilek, D.R. McKenzie, Substrate orientation effects on the nucleation and growth of the $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phase Ti_2AlC , *Journal of Applied Physics* 109(1) (2011) 014903.
- [144] C. Lange, M.W. Barsoum, P. Schaaf, Towards the synthesis of MAX-phase functional coatings by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science* 254(4) (2007) 1232-1235.
- [145] C. Lange, M. Hopfeld, M. Wilke, J. Schawohl, T. Kups, M.W. Barsoum, P. Schaaf, Pulsed laser deposition from a pre-synthesized Cr_2AlC MAX phase target with and without ion-beam assistance, *physica status solidi (a)* 209(3) (2012) 545-552.
- [146] Hu, Pulsed Laser Deposition and Properties of $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ Phase Formulated Ti_3SiC_2 Thin Films, *Tribology Letters* 16(1-2) (2003) 113-122.
- [147] J. Alami, P. Eklund, J. Emmerlich, O. Wilhelmsson, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman, U. Helmersson, High-power impulse magnetron sputtering of Ti–Si–C thin films from a Ti_3SiC_2 compound target, *Thin Solid Films* 515(4) (2006) 1731-1736.
- [148] M. Balzer, Obtaining coatings with 3-1-2 (Ti-Si-C) stoichiometry from a Ti_3SiC_2 compound target by HIPIMS, fem – Research Institute for Precious Metals and Metals Chemistry, 2013.
- [149] T.F. Zhang, Q.M. Wang, J. Lee, P. Ke, R. Nowak, K.H. Kim, Nanocrystalline thin films synthesized from a Ti_2AlN compound target by high power impulse magnetron sputtering technique, *Surface and Coatings Technology* 212 (2012) 199-206.
- [150] J. Fu, T.F. Zhang, Q. Xia, S.-H. Lim, Z. Wan, T.-W. Lee, K.H. Kim, Oxidation and Corrosion Behavior of Nanolaminated MAX-Phase Ti_2AlC Film Synthesized by High-Power Impulse Magnetron Sputtering and Annealing, *Journal of Nanomaterials* 2015 (2015) 1-12.
- [151] O. Berger, C. Leyens, S. Heinze, R. Boucher, M. Ruhnow, Characterization of Cr–Al–C and Cr–Al–C–Y films synthesized by High Power Impulse Magnetron Sputtering at a low deposition temperature, *Thin Solid Films* 580 (2015) 6-11.
- [152] P. Anne-Marie, P. Jérôme, J. Jacques, Plasmas froids de décharge Propriétés électriques, *Techniques de l'ingénieur Matériaux conducteurs et plasmas base documentaire : TIB251DUO(ref. article : d2830)* (1998).

- [153] K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art, *Surface and Coatings Technology* 204(11) (2010) 1661-1684.
- [154] R. Jancel, T. Kahan, *Electrodynamique des plasmas, fondée sur la mécanique statistique*, Dunod, Paris, 1963.
- [155] M.A. Lieberman, A.J. Lichtenberg, *Principles of plasma discharges and materials processing*, Wiley, New York, NY, 1994.
- [156] J.M. Rax, *Physique des plasmas : cours et applications*, (2005).
- [157] Y.R. Alexander Kramida, Joseph Reader and NIST ASD Team, *NIST Atomic Spectra Database (version 5.4)*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2016.
- [158] E.W. McDaniel, *Collision phenomena in ionized gases*, Wiley, New York, 1964.
- [159] S. Devaux, *Etude cinétique de l'interaction plasma-paroi en présence d'un champ magnétique*, 2007.
- [160] S. Shayestehaminzadeh, *Growth of Functional Thin Films by HiPIMS Fundamentals, challenges and applications*, Science Institute, Acta Universitatis Islandiae, 2015.
- [161] A. Anders, Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS), *Journal of Applied Physics* 121(17) (2017) 171101.
- [162] A. Anders, Deposition rates of high power impulse magnetron sputtering: Physics and economics, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 28(4) (2010) 783-790.
- [163] D.W. Hoffman, A sputtering wind, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 3(3) (1985) 561-566.
- [164] S.M. Rossnagel, H.R. Kaufman, Current-voltage relations in magnetrons, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 6(2) (1988) 223-229.
- [165] C. Jin, *Deposition of TaNx by magnetron sputtering of high ionized sputtered vapor*, Université Paris Sud - Paris XI, 2011.
- [166] R. Papoular, *Phénomènes électriques dans les gaz*, Dunod, Paris, 1963.
- [167] A. Billard, F. Perry, *Pulvérisation cathodique magnétron, Techniques de l'ingénieur Traitements de surface des métaux par voie sèche et en milieu fondu base documentaire : TIB360DUO(ref. article : m1654)* (2005).
- [168] P.S. McLeod, *Planar magnetron sputtering method and apparatus*, Google Patents, 1976.

- [169] M. Matthieu, K. Stephanos, S. Rony, La pulvérisation cathodique magnétron en régime d'impulsions de haute puissance (HiPIMS), Techniques de l'ingénieur Nanomatériaux : synthèse et élaboration base documentaire : TIB195DUO(ref. article : in207) (2013).
- [170] A. Anders, A review comparing cathodic arcs and high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS), Surface and Coatings Technology 257 (2014) 308-325.
- [171] T. Schmitt, Mécanismes de dégradation de revêtements base CrN élaborés par arc-PVD : Intérêt d'une nano-architecture, Ecole Centrale de Lyon, 2010.
- [172] V. Kouznetsov, K. Macak, J.M. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov, A novel pulsed magnetron sputter technique utilizing very high target power densities, Surface and Coatings Technology 122 (1999) 290-293.
- [173] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A.P. Ehasarian, J.T. Gudmundsson, Ionized physical vapor deposition (IPVD): A review of technology and applications, Thin Solid Films 513(1-2) (2006) 1-24.
- [174] A. Ferrec, J. Keraudy, S. Jacq, F. Schuster, P.Y. Jouan, M.A. Djouadi, Correlation between mass-spectrometer measurements and thin film characteristics using dcMS and HiPIMS discharges, Surface and Coatings Technology 250 (2014) 52-56.
- [175] P.E. Hovsepian, A.P. Ehasarian, Y.P. Purandare, B. Biswas, F.J. Pérez, M.I. Lasanta, M.T. de Miguel, A. Illana, M. Juez-Lorenzo, R. Muelas, A. Agüero, Performance of HIPIMS deposited CrN/NbN nanostructured coatings exposed to 650 °C in pure steam environment, Materials Chemistry and Physics 179 (2016) 110-119.
- [176] M. Hala, Characterization of high power impulse magnetron sputtering discharges, 2011.
- [177] J. Bohlmark, J. Alami, C. Christou, A.P. Ehasarian, U. Helmersson, Ionization of sputtered metals in high power pulsed magnetron sputtering, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 23(1) (2005) 18-22.
- [178] F. Papa, H. Gerdes, R. Bandorf, A.P. Ehasarian, I. Kolev, G. Braeuer, R. Tietema, T. Krug, Deposition rate characteristics for steady state high power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) discharges generated with a modulated pulsed power (MPP) generator, Thin Solid Films 520(5) (2011) 1559-1563.
- [179] M.W. Thompson, PHYSICAL-MECHANISMS OF SPUTTERING, Physics Reports-Review Section of Physics Letters 69(4) (1981) 337-371.
- [180] J. Bohlmark, M. Lattemann, J.T. Gudmundsson, A.P. Ehasarian, Y. Aranda Gonzalvo, N. Brenning, U. Helmersson, The ion energy distributions and ion flux composition from a high power impulse magnetron sputtering discharge, Thin Solid Films 515(4) (2006) 1522-1526.
- [181] V. Tiron, I.L. Velicu, O. Vasilovici, G. Popa, Optimization of deposition rate in HiPIMS by controlling the peak target current, Journal of Physics D: Applied Physics 48(49) (2015) 495204.

- [182] J. Andersson, A.P. Ehasarian, A. Anders, Observation of Ti^{4+} ions in a high power impulse magnetron sputtering plasma, *Applied Physics Letters* 93(7) (2008) 3.
- [183] J.T. Gudmundsson, Ionization mechanism in the high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) discharge, *Journal of Physics: Conference Series* 100(8) (2008) 082013.
- [184] A. Ferrec, J. Kéraudy, P.-Y. Jouan, Mass spectrometry analyzes to highlight differences between short and long HiPIMS discharges, *Applied Surface Science* 390 (2016) 497-505.
- [185] M. Samuelsson, HIPIMS under industrial conditions, Department of Physics, Chemistry and Biology, Linköping University, 2011.
- [186] J. Emmerlich, S. Mráz, R. Snyders, K. Jiang, J.M. Schneider, The physical reason for the apparently low deposition rate during high-power pulsed magnetron sputtering, *Vacuum* 82(8) (2008) 867-870.
- [187] J. Bohlmark, M. Östbye, M. Lattemann, H. Ljungcrantz, T. Rosell, U. Helmersson, Guiding the deposition flux in an ionized magnetron discharge, *Thin Solid Films* 515(4) (2006) 1928-1931.
- [188] M. Hála, O. Zabeida, B. Baloukas, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, Time and Species Resolved Plasma Imaging as a New Diagnostic Approach for HiPIMS Discharge Characterization, *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE* 38(11) (2010) 3035-3039.
- [189] M. Hala, N. Viau, O. Zabeida, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, Dynamics of reactive high-power impulse magnetron sputtering discharge studied by time- and space-resolved optical emission spectroscopy and fast imaging, *Journal of Applied Physics* 107(4) (2010) 043305.
- [190] M. Palmucci, N. Britun, S. Konstantinidis, R. Snyders, Rarefaction windows in a high-power impulse magnetron sputtering plasma, *Journal of Applied Physics* 114(11) (2013) 113302.
- [191] A. Anders, J. Andersson, A. Ehasarian, High power impulse magnetron sputtering: Current-voltage-time characteristics indicate the onset of sustained self-sputtering, *Journal of Applied Physics* 102(11) (2007) 113303.
- [192] Y. Yang, J. Liu, L. Liu, A. Anders, Propagation direction reversal of ionization zones in the transition between high and low current magnetron sputtering, *Applied Physics Letters* 105(25) (2014) 254101.
- [193] J. W. Mayer, J. Gyulai, *Ion Implantation in Semiconductors*, 1983.
- [194] J.C. Bean, G.E. Becker, P.M. Petroff, T.E. Seidel, Dependence of residual damage on temperature during Ar^+ sputter cleaning of silicon, *Journal of Applied Physics* 48(3) (1977) 907-913.
- [195] A.P. Ehasarian, J.G. Wen, I. Petrov, Interface microstructure engineering by high power impulse magnetron sputtering for the enhancement of adhesion, *Journal of Applied Physics* 101(5) (2007) 054301.

- [196] C. Badini, S. Deambrosis, E. Padovano, M. Fabrizio, O. Ostrovskaya, E. Miorin, G. D'Amico, F. Montagner, S. Biamino, V. Zin, Thermal Shock and Oxidation Behavior of HiPIMS TiAlN Coatings Grown on Ti-48Al-2Cr-2Nb Intermetallic Alloy, *Materials* 9(12) (2016) 961.
- [197] P.E. Hovsepián, A.P. Ehasarian, Y.P. Purandare, P. Mayr, K.G. Abstoss, M. Mosquera Feijoo, W. Schulz, A. Kranzmann, M.I. Lasanta, J.P. Trujillo, Novel HIPIMS deposited nanostructured CrN/NbN coatings for environmental protection of steam turbine components, *Journal of Alloys and Compounds* 746 (2018) 583-593.
- [198] K.D. Bakoglidis, S. Schmidt, G. Greczynski, L. Hultman, Improved adhesion of carbon nitride coatings on steel substrates using metal HiPIMS pretreatments, *Surface and Coatings Technology* 302 (2016) 454-462.
- [199] L. Liu, Z. Wu, X. An, S. Xiao, S. Cui, H. Lin, R.K.Y. Fu, X. Tian, R. Wei, P.K. Chu, F. Pan, Excellent adhered thick diamond-like carbon coatings by optimizing hetero-interfaces with sequential highly energetic Cr and C ion treatment, *Journal of Alloys and Compounds* 735 (2018) 155-162.
- [200] J.A. Santiago, I. Fernández-Martínez, A. Wennberg, J.M. Molina-Aldareguia, M. Castillo-Rodríguez, T.C. Rojas, J.C. Sánchez-López, M.U. González, J.M. García-Martín, H. Li, V. Bellido-González, M.A. Monclús, R. González-Arrabal, Adhesion enhancement of DLC hard coatings by HiPIMS metal ion etching pretreatment, *Surface and Coatings Technology* 349 (2018) 787-796.
- [201] J. Neidhardt, S. Mráz, J.M. Schneider, E. Strub, W. Böhne, B. Liedke, W. Möller, C. Mitterer, Experiment and simulation of the compositional evolution of Ti-B thin films deposited by sputtering of a compound target, *Journal of Applied Physics* 104(6) (2008) 063304.
- [202] F. Kunc, J. Musil, P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, Low-stress superhard Ti-B films prepared by magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology* 174-175 (2003) 744-753.
- [203] L.R. Shaginyan, M. Mišina, S. Kadlec, L. Jastrabík, A. Macková, V. Peřina, Mechanism of the film composition formation during magnetron sputtering of WTi, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 19(5) (2001) 2554-2566.
- [204] L.B. Jonsson, C. Hedlund, I.V. Katardjiev, S. Berg, Compositional variations of sputter deposited Ti/W barrier layers on substrates with pronounced surface topography, *Thin Solid Films* 348(1) (1999) 227-232.
- [205] J. Willer, S. Pompl, D. Ristow, Sputter-deposited WBx films, *Thin Solid Films* 188(1) (1990) 157-163.
- [206] R.A. Simão, A.K. Costa, C.A. Achete, S.S. Camargo, Magnetron sputtering SiC films investigated by AFM, *Thin Solid Films* 377-378 (2000) 490-494.
- [207] Y. Murakami, T. Shingyoji, Compositional difference between films and targets in sputtering of refractory metal silicides, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 8(2) (1990) 851-854.

- [208] M.Y. Liao, Y. Gotoh, H. Tsuji, J. Ishikawa, Deposition of vanadium carbide thin films using compound target sputtering and their field emission, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 23(5) (2005) 1379-1383.
- [209] M.Y. Liao, Y. Gotoh, H. Tsuji, J. Ishikawa, Compound-target sputtering for niobium carbide thin-film deposition, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 22(5) (2004) L24-L27.
- [210] H. Rueß, M. to Baben, S. Mráz, L. Shang, P. Polcik, S. Kolozsvári, M. Hans, D. Primetzhofer, J.M. Schneider, HPPMS deposition from composite targets: Effect of two orders of magnitude target power density changes on the composition of sputtered Cr-Al-C thin films, *Vacuum* 145 (2017) 285-289.
- [211] Y.H. Jo, B.C. Mohanty, D.H. Yeon, S.M. Lee, Y.S. Cho, Single elementary target-sputtered Cu₂ZnSnSe₄ thin film solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 132 (2015) 136-141.
- [212] O. Wilhelmsson, P. Eklund, H. Högberg, L. Hultman, U. Jansson, Structural, electrical and mechanical characterization of magnetron-sputtered V-Ge-C thin films, *Acta Materialia* 56 (2008) 2563-2569.
- [213] M. Beckers, C. Höglund, C. Baehtz, R.M.S. Martins, P.O.Å. Persson, L. Hultman, W. Möller, The influence of substrate temperature and Al mobility on the microstructural evolution of magnetron sputtered ternary Ti-Al-N thin films, *Journal of Applied Physics* 106(6) (2009) 064915.
- [214] A. Marty, S. Andrieu, Croissance et structure des couches minces, *J. Phys. IV France* 06(C7) (1996) C7-3-C7-11.
- [215] M. Allain, Pulsed laser deposition growth and study of perovskite oxide thin films and heterostructures, Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2014.
- [216] B.A. Movchan, A.V. Demchishin, Study of structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide, *Physics of Metals and Metallography-Ussr* 28(4) (1969) 83-+.
- [217] Kameneva, Evolution of the film structure in the various evaporation processes, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences* 6(5) (2015) 951-960.
- [218] J.A. Thornton, Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, *Journal of Vacuum Science and Technology* 11(4) (1974) 666-670.
- [219] D. Gilbon, A. Soniak, S. Doriot, J.P. Mardon, Irradiation creep and growth behavior, and microstructural evolution of advanced Zr-base alloys, *ASTM Special Technical Publication*, ASTM, Toronto, 2000, pp. 51-73.

Chapitre II. Instrumentation et démarches expérimentales

Dans le précédent chapitre, nous avons vu que l'objectif de cette étude est de développer un revêtement protecteur sur les gaines de combustibles nucléaires en conditions accidentelles. Le principe de la technique de pulvérisation cathodique en régime d'impulsion de haute puissance (HiPIMS), ainsi que les différentes problématiques liées à la synthèse de films minces de phase MAX ont été exposés. Les possibilités offertes par la technique HiPIMS par rapport à un procédé de pulvérisation conventionnel et l'avantage d'utiliser directement une cible céramique pour l'obtention de films minces de Cr_2AlC ont été démontrés. La mise en œuvre de cette technique sera l'un des objets de ce chapitre. L'accent sera mis notamment sur les étapes et principaux paramètres à prendre en compte pour la synthèse de couches minces. Les outils de diagnostic du plasma développés pour le développement et le contrôle du procédé feront l'objet de présentations spécifiques. Enfin, les techniques de caractérisation des couches minces et les tests d'oxydations seront détaillés.

A/ Systèmes de dépôt PVD

Trois machines de pulvérisation distinctes ont été utilisées dans le cadre de cette thèse :

- un réacteur d'étude, permettant des dépôts sur une seule face et désigné ci-dessous comme la machine TUBE ;
- un réacteur semi-industriel, désigné comme machine HYBRIDE ;
- enfin une machine prototype développée en partenariat avec la société DEPHIS, désigné ci-dessous comme machine TRIPROS.

1. Machine TUBE

La machine TUBE, installée au CEA sur la plateforme SAMANTA (Saclay's Advanced Manufacturing and Technological Applications), et utilisée pour la réalisation des premiers dépôts de cette étude ainsi que pour l'étude du plasma de pulvérisation, est présentée dans la Figure II-1. Elle a été développée à partir d'un ancien réacteur de dépôt de géométrie cylindrique (Figure II-1a). La machine TUBE est divisée en trois parties : (1) l'enceinte de dépôt, (2) le système de pompage, et (3) l'unité de contrôle et d'alimentation électrique. Cette machine de dépôt a été améliorée et conditionnée au fur et à mesure de l'avancement de l'étude générale. Elle a principalement servi de support aux différents outils mis en place pour caractériser le plasma.

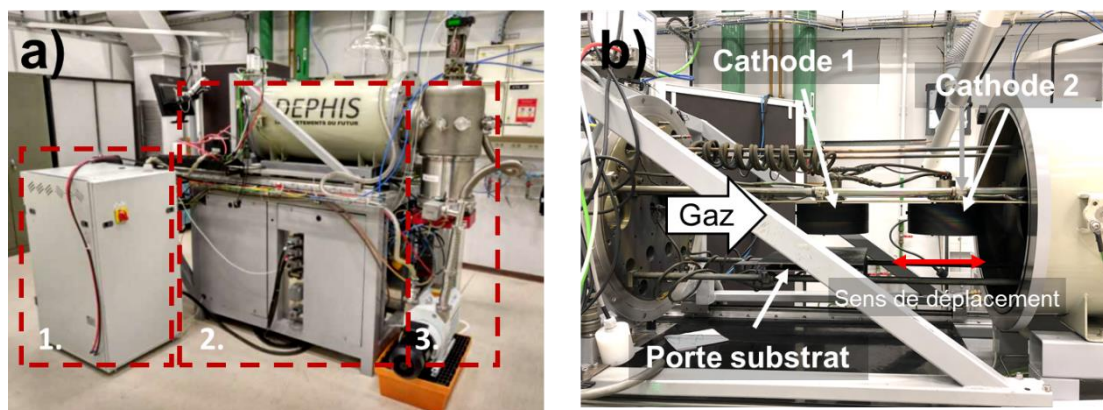


Figure II-1 : Photographies du réacteur TUBE a) ensemble du bâti, b) intérieur de la chambre.

L'enceinte de dépôt cylindrique de la machine est reliée d'un côté à l'unité de pompage, composée d'une pompe turbomoléculaire couplée à une pompe primaire à palette. L'autre côté du tube, correspond à la porte d'accès du réacteur, comprend un certain nombre de passages étanches pour le vide. Ces piquages permettent de faire passer les alimentations électriques (des magnétrons et du porte-substrat), les arrivées de gaz (Ar notamment), un système de translation du porte-échantillon ainsi que de l'instrumentation. Deux hublots permettent également de visualiser le plasma. Le pompage s'effectue en continu et permet d'atteindre un vide de base dans l'enceinte de dépôt compris entre 5.10^{-6} et 5.10^{-5} Pa. De cette façon, les contaminations des dépôts par l'oxygène sont minimisées. La vitesse de rotation de la pompe turbomoléculaire et de la pompe à palette étant constante, le contrôle de la pression de travail dans la chambre s'effectue à l'aide d'une vanne de laminage placée à l'arrière de la chambre de dépôt, entre l'enceinte et la pompe turbomoléculaire. A l'intérieur de la machine est placé un système de rails sur lequel coulisse deux cathodes magnétron circulaires, chacune de six pouces de diamètre, ainsi que le porte-substrat (Figure II-1b). Les aimants des magnétrons sont directement immergés et refroidis par une circulation continue d'eau tandis que chacune des cathodes est reliée à une électrode couplée capacitivement à une alimentation électrique HiPIMS.

L'introduction des gaz se fait via des débitmètres massiques (Brooks®), capables d'injecter jusqu'à 200 sccm de gaz (sccm pour Standard cubic centimeters per minute) par ligne, et pilotés via l'interface de contrôle. Les gaz sont introduits au niveau de la porte d'accès et circulent au centre de l'enceinte et perpendiculairement par rapport à l'axe vertical magnétron/porte-substrat. Le porte-substrat est situé à une distance d'environ 11 cm de la cathode. Dans cette enceinte, comme les cathodes sont positionnées au-dessus du substrat, des poussières libérées par l'érosion de la cible peuvent se déposer sur le substrat par gravité. Le porte-substrat est lui amovible et peut se déplacer de son point de stockage (entre les cathodes) vers l'une ou l'autre des cathodes par un système comprenant une vis sans fin et un moteur pas à pas actionné manuellement.

La cathode du magnétron est alimentée par un dispositif HiPIMS composée de deux unités, un générateur d'impulsion (SPIK3000A-10, MELEC) couplé à un générateur DC (GX100/1000, ADL). Avec ce système, il est possible d'appliquer des impulsions de 10 μ s ou plus pour une fréquence de répétition maximale de 50 kHz. Dans la configuration électrique de ce réacteur, le générateur fonctionne en mode unipolaire, c'est-à-dire que toutes les impulsions produites sont de même signe ; il peut également fonctionner en mode DC. Les paramètres d'impulsion (t_{on} et t_{off}) régissant la décharge pour une puissance moyenne constante, le générateur s'adapte automatiquement en fonction de l'impédance du plasma tout en étant limitée à des valeurs de tension minimale et courant maximal de -1000 V et 10 A. La polarisation du porte-substrat est-elle assurée par un générateur DC (HiPSTER 6-DCPSU, Ionautics) limité à une tension maximale de 1000 V.

Parallèlement aux expérimentations menées au sein du réacteur TUBE, nous avons souhaité accroître nos possibilités de fabrication d'échantillons. En effet, dans l'optique de préparer des échantillons pour des expériences d'oxydation, il nous fallait pouvoir revêtir des échantillons sur toutes les faces. De plus, dans le but de fabriquer directement des

revêtements de phase Cr_2AlC sur des substrats base zirconium, il fallait bénéficier d'une possibilité de chauffage pour synthétiser de manière *in situ* la phase Cr_2AlC . Pour ces raisons, nous avons également utilisé un réacteur de dépôt semi-industriel, la machine HYBRIDE décrite ci-dessous.

2. Machine HYBRIDE

La machine HYBRIDE (Figure II-2a) appartient au CEA et est implantée au sein de la société DEPHIS à Etupes. Elle comprend trois parties : (1) l'enceinte de dépôt, de dimensions plus conséquentes que l'enceinte TUBE, (2) le système de pompage, et (3) l'unité de contrôle. Cette machine de dépôts semi-industrielle peut être utilisée pour combiner des techniques de PVD par pulvérisation magnétron et par arc cathodique. Dans le cadre de la thèse, seuls les dispositifs de pulvérisation magnétron ont été utilisés.

La chambre de dépôt du réacteur est une enceinte prismatique verticale dont les parois sont constituées de quatre magnétrons plans rectangulaires de dimensions 560×150 mm et de deux portes d'accès. Ces cathodes sont indépendamment refroidies par une circulation continue d'eau, deux d'entre elles étant reliées à une alimentation HiPIMS et les deux autres à des générateurs DC. Par ailleurs, deux caches amovibles en acier inoxydable sont placées entre le porte-substrat et les cathodes pour décaper et nettoyer les cibles avant dépôt sans polluer la surface à revêtir. Ces caches permettent également de contrôler les différentes étapes du procédé de façon séquentielle (décapage, dépôt). Le pompage, effectué par le dessus de l'enceinte, est assuré par une pompe turbomoléculaire couplée à une pompe primaire à palette permettant d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-5} Pa. La chambre de dépôt est alimentée par une ligne de gaz d'argon, le gaz étant injecté par le bas. Le transport du gaz se fait donc du bas vers le haut. De plus, deux radiants sont positionnés sur les parois des deux portes, de part et d'autre du porte-substrat. La température limite du système de chauffage résistif est – théoriquement – de 500°C. Une représentation schématique 2D de l'intérieur de l'enceinte de dépôt est présentée dans la Figure II-2b.

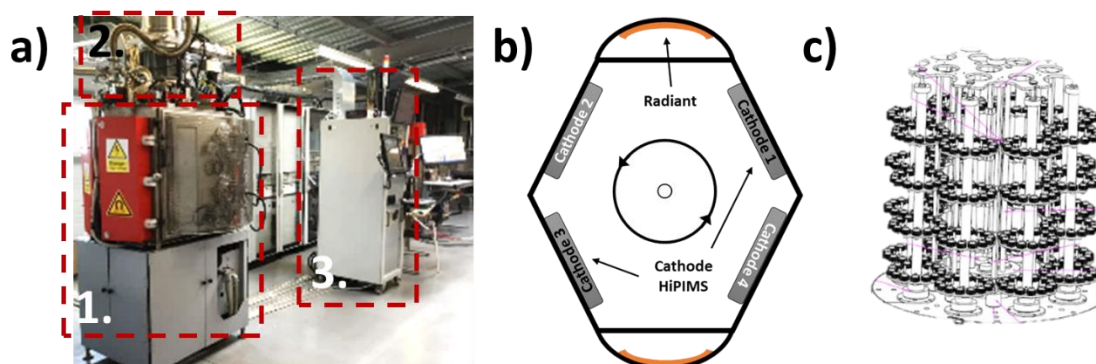


Figure II-2 : a) Photographie du réacteur HYBRIDE utilisé à DEPHIS, b) schéma représentant l'intérieur de l'enceinte vue de dessus, c) schéma du système de porte-substrats triple rotation.

L'enceinte possède un porte-substrat triple rotation (Figure II-2c), avec un axe de rotation principal, sept axes secondaires, et des axes tertiaires propres à chaque substrat. Les trois axes de rotation sont verticaux et décalés, de manière à faire varier continuellement la

distance et l'orientation des substrats dans le champ du plasma. Les substrats tournent autour de l'axe central avec une vitesse maximale de 3 tours par minute (tr/min). La rotation des axes secondaires, générée par un dispositif d'engrenage, et des axes tertiaires, incrémentée par un système de doigt indexeur, permet de faire tourner les pièces sur elles-mêmes. Ce montage permet de revêtir tout type d'échantillon (plaquette, tube, etc.).

La trajectoire d'un échantillon pendant la rotation du plateau est représentée en Figure II-3. Il convient de préciser que cette vue ne prend pas en compte la rotation des axes tertiaires (rotation des pièces sur elles-mêmes). Les points rouges indiquent les positions qui sont exposées au flux de matière pulvérisée.

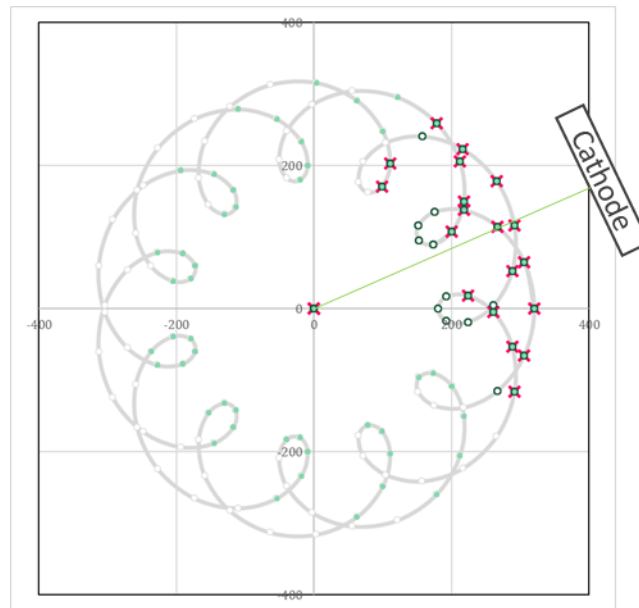


Figure II-3 : Représentation schématique de la trajectoire d'un échantillon dans le réacteur HYBRIDE sous une vitesse de rotation de 1 tr/min.

Les deux cathodes HiPIMS du réacteur sont gérées par une alimentation électrique composée d'un générateur d'impulsion double voies (SIPP2000 Dual, MELEC) fonctionnant en mode unipolaire couplé à deux générateurs DC (GX50/1000, ADL). Les impulsions ainsi générées sont comprises entre 20 et 500 μ s pour une puissance moyenne maximale développée de 5000 W. La polarisation du porte-substrat est assurée par un générateur d'impulsion SIPP2000 Single (MELEC) couplé à générateurs DC GX100/1000 (ADL) fonctionnant en mode DC.

Même si le réacteur HYBRIDE permet de revêtir toutes les faces des échantillons, seulement deux des quatre cathodes installées sont en mesure de fonctionner en mode HiPIMS, réduisant considérablement la vitesse de dépôt des revêtements. Elle permet néanmoins de chauffer les substrats durant la phase de dépôt, pour des températures pouvant théoriquement atteindre 450°C. Cependant, dans nos expériences, ces températures ont posé des problèmes techniques (perte d'étanchéité due à l'altération des joints), et il n'a pas été possible de poursuivre ces dépôts sur substrats chauffés. Par la suite, le CEA s'est doté d'un nouveau réacteur de dépôt, installé au sein de la plateforme SAMANTA et correspondant à la machine TRIPROS.

3. Machine TRIPROS

La machine TRIPROS est un prototype multi-procédé développé par la société DEPHIS pour l'élaboration de revêtements par pulvérisation cathodique magnétron HiPIMS, DC-pulsé, Arc cathodique, et PE-CVD. Le réacteur utilisé est présenté sur la Figure II-4. Il comprend (1) une enceinte de dépôt et le module de pompage (2) un système de pilotage et (3) une baie électrique.

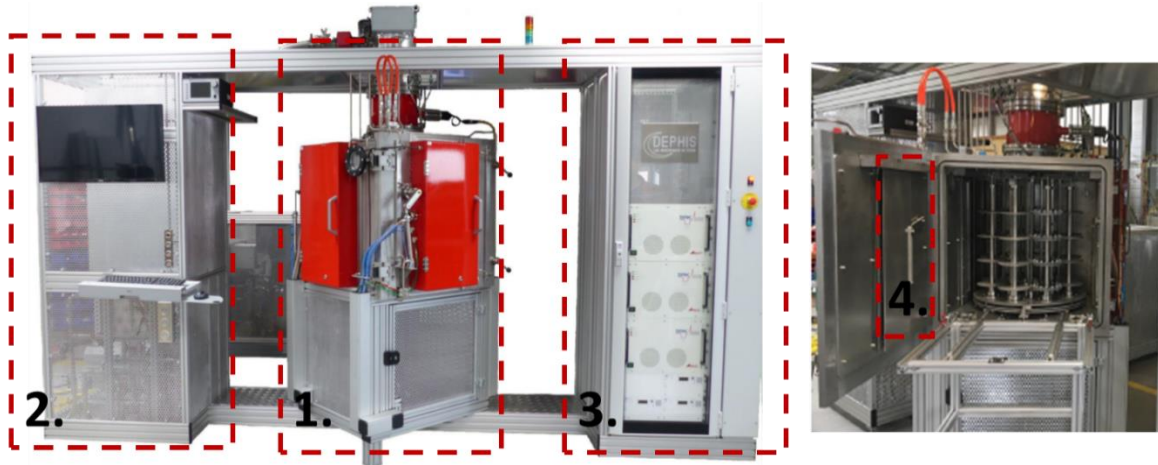


Figure II-4 : Photographies du réacteur TRIPROS et de l'intérieur de l'enceinte de dépôt.

La chambre de dépôt est une cuve cubique en inox de 750 mm de côté, équipée d'un circuit de refroidissement. A l'intérieur de l'enceinte, quatre cathodes magnétrons rectangulaires de 636×127 mm sont implantées sur les trois parois et sur la porte de l'enceinte (4). Les cathodes sont reliées par paire aux sorties des générateurs de tension et sont équipées de caches amovibles actionnés par des vérins pneumatiques pour éviter la contamination des cibles non utilisées pendant le dépôt. Deux hublots, munis chacun d'un cache protecteur amovible manuel, permettent une observation visuelle de l'intérieur de l'enceinte.

Comme dans le réacteur HYBRIDE, les substrats sont disposés sur un porte-substrat triple rotation. Il est à noter que seuls les supports des pièces sont polarisés. Le plateau inférieur du porte-substrat et les différents roulements ne collectent pas de courant de polarisation. Le chargement et le déchargement du porte-substrat dans l'enceinte est réalisé à l'aide d'un chariot support mobile équipé d'un dispositif de guidage et d'arrimage.

Un distributeur pneumatique gère l'ouverture des différentes vannes pneumatiques commandant le pompage, la mise à l'air, et les lignes d'alimentation des gaz. Chaque ligne de gaz est connectée à la ligne d'introduction principale des gaz plasmagènes dans l'enceinte, située en dessus du porte-substrat. Le système de pompage et de régulation de la pression de travail est composé d'une pompe secondaire turbomoléculaire couplée à une pompe primaire à palette et d'une vanne de laminage dont la position est gérée par l'automate par un moteur pas à pas.

Les quatre magnétrons sont alimentés par deux générateurs DC GX100/1000 (ADL) couplés à deux générateurs d'impulsions SPIK 3000A (MELEC). Ces derniers fonctionnent en mode bipolaire, c'est-à-dire que les cathodes de la paire fonctionnent alternativement. La

polarisation du porte-substrat est assurée par un troisième générateur DC GX100/1000 (ADL) couplé à un générateur d'impulsion SPIK 3000A (MELEC) fonctionnant en mode DC ou unipolaire. De cette façon, il est théoriquement possible de synchroniser la polarisation du substrat avec le pulse HiPIMS appliqué.

B/ Protocole expérimental : synthèse de Cr_2AlC

1. Préparation des substrats et cibles

Les films minces ont été préparés sur des substrats polis et dégraissés par pulvérisation de cibles composites de phase MAX Cr_2AlC , de stœchiométrie Cr/Al/C de 2/1/1 fournies par Nano&Micro PVD (99,5%) et Neyco (99,9%). Plusieurs natures de substrats ont été employées pour répondre à des questions précises, à savoir faire croître une couche Cr-Al-C de façon contrôlée, cristalliser cette couche et étudier son comportement pendant l'oxydation. Pour les études de dépôt, des substrats silicium et acier 304L ont été utilisés. Pour l'étude du comportement à haute température des revêtements, dans un premier temps, un alliage de zirconium, Zr702, a été utilisé pour se rapprocher de celui utilisé pour les gaines de combustibles (Zircaloy 4 ou Zy-4). Par la suite, les revêtements ont également été déposés sur du Zy-4 et sur de l'alumine. Le Tableau II-1 récapitule la provenance et la forme des différents substrats utilisés dans ce travail.

Tableau II-1 : Description des différents substrats utilisés au cours de cette étude

Substrats	Origine	Géométrie
Si (100)	Neyco	Wafer
Al_2O_3	CEA	Tube
Acier 304L	ALNIP	Plaquette avec trou de suspension
Alliage Zr702	CEA	Plaquette avec trou de suspension
Alliage Zy-4	CEA	Plaquette avec trou de suspension et tronçon de gaine

Les substrats monocristallins de Si (100) n'ont pas subi de préparation de surface particulière si ce n'est un nettoyage à l'éthanol avant leur introduction dans la chambre de dépôt. En revanche, les substrats en alliages métalliques ont subi une étape de préparation de surface. Après découpage aux dimensions désirées, les deux faces principales des substrats ont été polies au papier SiC jusqu'au grain 4000 afin d'obtenir une surface miroir. Les substrats ont ensuite été nettoyés pendant 10 minutes aux ultrasons dans des bains d'eau déionisée, d'acétone puis d'éthanol et enfin séchés avec du papier optique avant d'être introduits dans l'enceinte. Les tubes en alumine ont, eux, subi une étape de désorption par traitement thermique à 500°C pendant 4 h.

2. Dépôt de films minces de Cr-Al-C

Nous avons réalisé l'ensemble des différentes étapes du processus de dépôt des films minces en utilisant la PVD en régime HIPIMS. Le principe de fonctionnement du procédé de dépôt PVD utilisé est présenté dans le Chapitre I. Il est important de définir les paramètres importants de la technologie HiPIMS, qui permet de générer des impulsions de courtes durées

à faible rapport cyclique R_c . La puissance moyenne P_{moy} exprimée en W, la pression $P(\text{Ar})$ de travail, la durée d'impulsion t_{on} de la décharge, la fréquence de répétition du pulse F , la tension V et le courant I de travail sont autant de paramètres influençant la nature du plasma et du dépôt. Avant toutes expérimentations, le vide attendu dans les réacteurs, a été fixé à une pression résiduelle minimum d'au moins 5×10^{-5} mbar.

2.1. Nettoyage des substrats par décapage ionique

Préalablement à chaque dépôt, tous les substrats ont subi un décapage *in situ* afin d'une part d'éliminer les éventuelles traces de contaminants encore présentes et d'autre part d'améliorer l'adhérence entre le substrat et le revêtement. Pour cette étape, une cible de chrome est utilisée afin d'éviter toute contamination par le carbone issu de la pulvérisation de la cible de phase MAX. Une identification préalable d'une configuration de décapage a été nécessaire via l'utilisation de témoins, des substrats en cuivre. L'observation de leurs états finaux nous permettant de dire si un film s'était déposé ou non pendant l'étape de décapage et si ce dernier était vraiment efficace. Aucune caractérisation supplémentaire du décapage n'a été menée dans notre étude, le diagnostic du décapage s'effectuant à l'œil nu sur ces témoins pour un résultat rapide. Le jeu de paramètres fonctionnels issus de l'optimisation des paramètres de décapage à partir d'une cible de Cr est présenté dans le Tableau II-2. Afin de favoriser le décapage par les ions, des fortes densités de puissances moyennes ont été développées.

Tableau II-2 : Résumé des conditions expérimentales utilisées pour le décapage des substrats

Réacteur	TUBE	HYBRIDE	TRIPROS
Paramètre général			
Durée (min)	10	10	20
Pression partielle d'argon (Pa)	0,7	0,5	0,75
Paramètre du générateur HiPIMS			
Temps ON / temps OFF (μs / μs)	20 / 1980	20 / 500	20 / 500
Fréquence / R_c (Hz / %)	500 / 1,0	1923 / 3,85	1923 / 3,85
Tension (valeur limite) (V)	650	950	900
Intensité (valeur limite) (A)	2	5	6
Puissance (valeur limite) (W)	300	3000	5000
Densité de puissance moyenne (W/cm^2)	1,7	4,0	4,0
Tension de polarisation appliquée au substrat			
Tension (V)	-800	-900	-900

Afin d'éviter toute re-contamination de la surface à la suite du décapage, une étape de transition est d'abord réalisée avec pulvérisation simultanée des cibles de Cr et Cr_2AlC en maintenant appliquée les paramètres de décapage pendant 30 secondes supplémentaires.

2.2. Les paramètres de la décharge

Avant de commencer à décrire les différentes études réalisées au cours de cette thèse, il est important de détailler les principaux paramètres de dépôt fixés et utilisés lors de la synthèse des revêtements Cr-Al-C dans les différents bâtis de pulvérisation. De manière

générale, le Tableau II-3 récapitule les gammes des différents paramètres utilisés. Nous avons notamment étudié l'effet de ces différents paramètres sur les propriétés du plasma et du film déposé, en particulier :

- la pression partielle d'argon (P_{Ar}),
- les caractéristiques du système HiPIMS : la durée de l'impulsion et la fréquence de répétition,
- la puissance moyenne appliquée à la cible,
- la température dans le réacteur et la polarisation du porte-substrat.

Tableau II-3 : Résumés des différents paramètres des décharges utilisés

	TUBE	HYBRIDE	TRIPROS
Vide limite (mbar)	Entre 10^{-6} et 10^{-5}	10^{-5}	Entre 10^{-6} et 10^{-5}
P(Ar) (Pa)	0.3 → 1.5	0.35 → 0.5	0.6 → 0.8
Débit Ar (sccm)	100	50	100
P_{moy} magnétron (W)	200 → 700	2500	2500
Durée d'impulsion (μs)	10 → 200	55 → 200	15 → 200
Fréquence de répétition (Hz)	200 → 1000	200 → 1000	200 → 1000
Température des radians (°C)	/	RT → 400°C	/
Polarisation du substrat (V)	-50 → -200 V	flottant → -200 V	Flottant → -100 V

Enfin pour s'assurer d'une bonne homogénéité des dépôts sur toutes les faces principales des substrats, les porte-substrat des réacteurs HYBRIDE et TRIPROS ont été mis en rotation à respectivement 3 et 1 tours par minute.

3. Recuit thermique

La formation de la phase MAX pouvant dépendre fortement des conditions de recuit, deux fours ont été utilisés pour étudier l'effet des recuits thermique sur les revêtements Cr-Al-C. Nous avons traité les échantillons dans un four à moufle (Nabertherm) sous air, ou dans un four tubulaire (Carbolite Type 301) sous balayage d'argon jusqu'à 650°C pour des durées de traitement allant jusqu'à 50 h. La vitesse de chauffe était de 4°C/min afin d'éviter tout phénomène de délaminage pouvant être généré par un relâchement trop rapide des contraintes résiduelles pendant le traitement thermique. Le refroidissement se faisait par convection naturelle. Après chaque recuit, de durée et de températures différentes, chaque échantillon traité est analysé par diffraction de rayons X à température ambiante.

C/ Techniques expérimentales de caractérisation

1. Les outils de diagnostic du plasma

Afin d'obtenir des informations sur les propriétés et le comportement du plasma, des outils de diagnostic du plasma ont été mis en place. Les techniques de diagnostic utilisées dans cette thèse correspondent en premier lieu à la mesure des propriétés électriques de l'impulsion HiPIMS. Elles comprennent également un système de spectroscopie optique du rayonnement émis directement par la décharge plasma, et un système de mesure des vitesses de dépôt et de la fonction de distribution en énergie des ions déposés. Une description succincte de chaque technique de diagnostic est présentée ci-dessous.

1.1. Caractéristique électrique de la décharge

La décharge HiPIMS peut être caractérisée en mesurant le courant de décharge pendant les phases de dépôts en fonction du temps $I_d(t)$ et la tension $V_d(t)$ mesurés respectivement à l'aide d'une sonde de courant et d'une sonde passive haute tension. Le signal de sortie des deux sondes est ensuite enregistré à l'aide d'un oscilloscope numérique (R&S® RTO1000 Digital Oscilloscope 4 voies). Les mesures de densité de courant et de densité de puissance sont calculées en supposant une distribution uniforme du plasma sur toute la surface de la cible pulvérisée. Cependant, comme présenté dans le chapitre I, la répartition du plasma à la surface de la cible n'est généralement pas homogène en fonction des conditions de dépôt. Par conséquent, les véritables densités de courant et de puissance développées localement lors d'une décharge HiPIMS sont probablement beaucoup plus élevées que les valeurs indiquées par la suite.

1.2. Spectrométrie d'émission optique

La spectrométrie d'émission optique est un outil d'analyse largement répandu dans les procédés PVD car elle permet d'identifier et de quantifier les espèces présentes au sein du plasma. En effet, chaque élément possède son propre spectre d'émission s'étendant entre le proche ultraviolet jusqu'au proche infrarouge. De plus ce spectre varie en fonction de l'état atomique, excité ou ionisé de l'élément. Le principe de la technique consiste donc à détecter les photons émis par la désexcitation radiative, d'énergie définie, des différentes espèces présentes dans le plasma. Ainsi, il s'agit d'une méthode d'analyse *in situ* non invasive.

Un des principaux avantages de la spectrométrie d'émission optique, outre sa simplicité de mise en œuvre, c'est qu'elle permet de suivre en temps réel le procédé. Néanmoins, comme l'intensité des raies d'émission dépend de nombreux paramètres (densité et température électronique du plasma, pression, section efficace d'excitation, etc....), cette technique n'est pas la plus adaptée pour une analyse quantitative de la densité des espèces du plasma. Les décharges HiPIMS générant un nombre d'ions conséquent, il nous est donc apparu intéressant de mettre en œuvre ce diagnostic plasma pour suivre l'évolution en intensité des différentes espèces excitées et ionisées durant la décharge afin de comprendre plus précisément les effets observés sur les films déposés.

1.2.1. Principe de la spectrométrie d'émission optique

Dans un plasma de pulvérisation, la lumière provient en grande partie de la désexcitation radiative des atomes ou des ions. Cette désexcitation est caractérisée par la transition d'un électron entre un niveau d'énergie supérieure (E_k) et un niveau d'énergie inférieure (E_l), cette transition résultant en l'émission d'un photon de longueur d'onde définie. La longueur d'onde observée λ_{kl} peut alors être estimée à l'aide de l'équation de Planck :

$$\lambda_{kl} = \frac{hc}{E_k - E_l} \quad (II-1)$$

Où h représente la constante de la Planck et c la vitesse de la lumière. A noter que E_l peut être ou non l'état fondamental à partir duquel l'électron a été excité.

La durée de vie d'un électron à l'état excité est généralement comprise entre 10^{-7} et 10^{-8} s (proportionnelle au coefficient d'Einstein, A_{kl}). Par conséquent, la majorité des transitions électroniques de désexcitation dans les décharges plasma sont radiatives. Cela signifie qu'un grand nombre de photons émis peut être détecté sous forme de raie d'émission. L'ensemble des raies d'émission émises par chaque espèce excitée (telle que l'argon) est unique et peut donc être utilisé pour l'identification de l'espèce rayonnante. De plus, les intensités des raies d'émission provenant de niveaux d'énergie supérieure E_k peuvent être utilisées pour remonter à la température électronique T_e du plasma. En effet, la présence des espèces atomiques dans un état excité et des espèces ioniques dans les plasmas utilisés dans cette étude est essentiellement due aux collisions avec les électrons. L'intensité des raies émises dépend donc à la fois de la concentration des espèces avant excitation et de la probabilité de collision de ces mêmes espèces avec les électrons (densité et température électronique, section efficace d'excitation, durée de vie, etc...).

1.2.2. Dispositif expérimental

Le montage expérimental utilisé est illustré sur la Figure II-5.

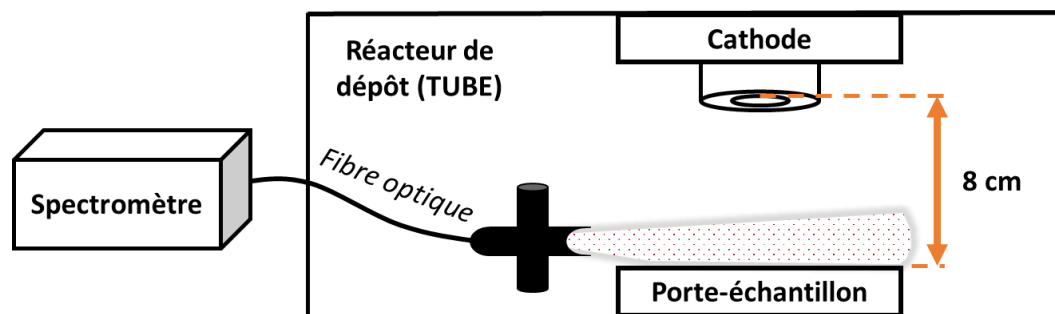


Figure II-5 : Schéma du dispositif expérimental utilisé dans ce travail et de son positionnement par rapport à l'enceinte de dépôt.

L'extrémité d'une fibre optique est installée dans le réacteur TUBE et est placée, perpendiculairement à l'axe cible-substrat. Cette fibre optique a pour rôle de recueillir le rayonnement émis par le plasma au plus proche de la surface du substrat. La lumière est ensuite transmise jusqu'au spectromètre (Hamamatsu, Mini-spectrometer TM series

C10082CA), qui couvre l'ensemble des longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm, dans lequel le faisceau incident est analysé par un capteur d'image CCD. L'utilisation de ce spectromètre s'est avérée intéressante pour observer l'émission du plasma non résolu en temps.

En revanche, pour pouvoir suivre l'émission du plasma en différents instants de la décharge HiPIMS, (soit des créneaux temporels de l'ordre de la microseconde) un spectromètre Aryelle 400 de focale 400 mm et d'ouverture f/10 équipé d'une fente d'entrée de 50 μm , a été utilisé. Il couvre la gamme spectrale comprise entre 275 et 750 nm et est équipé d'une caméra CCD intensifiée permettant d'observer les différentes phases d'évolution du plasma intégrées sur plusieurs pulses. La caméra a fonctionné en mode « gate » (c'est-à-dire déclenchée par un signal externe) avec une ouverture minimale de l'intensificateur de la caméra de 5 μs , permettant ainsi d'éviter de collecter un signal trop bruité. Afin de synchroniser le déclenchement de la caméra avec les pulses HiPIMS, un générateur de délai est utilisé. Dans notre cas, le générateur est connecté et piloté par l'alimentation pulsée du magnétron. Pour sonder les différents instants du plasma, il suffit ensuite de « jouer » sur la longueur du délai introduit par rapport au déclenchement du pulse HiPIMS. En adaptant le délai et la durée d'acquisition, puis en intégrant le signal sur plusieurs pulses, il est possible d'observer les différentes phases d'évolution du plasma.

Pour visualiser au mieux la synchronisation des différents signaux de déclenchement, l'affichage de la porte de la camera ICCD et des pulses HiPIMS est faite à l'aide d'un oscilloscope R&S®RTO1000 Digital Oscilloscope 4 voies (Figure II-6).

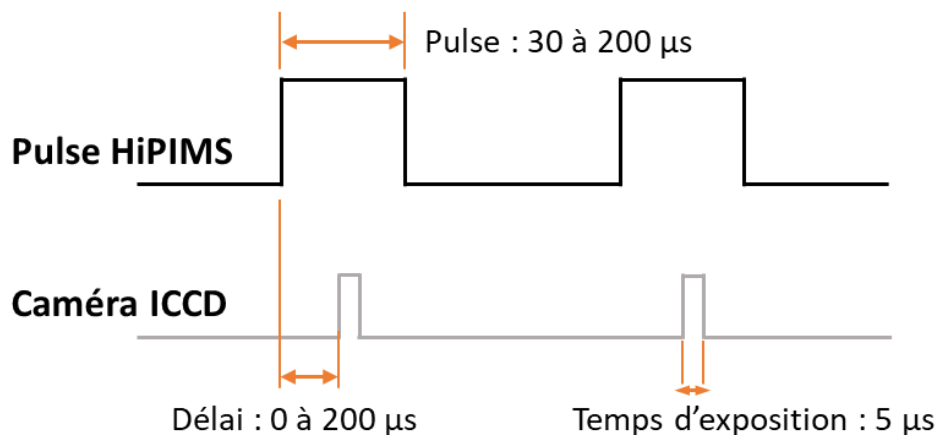


Figure II-6 : Synchronisation en temps du dispositif expérimental.

1.3. Dispositif pour mesurer les fonctions de distributions en énergie

Dans les procédés de pulvérisation, et en particulier dans le procédé HiPIMS, la vitesse de dépôt et la qualité des films déposés sont très dépendantes de la fraction d'atomes ionisés. Cette fraction est définie comme le rapport entre les atomes ionisés sur l'ensemble des atomes d'un élément donné présents dans le plasma (neutres et ionisés). Elle est principalement déterminée par la puissance cathodique appliquée, la pression, le type de gaz plasmagène, et le matériau cible pulvérisé. Ainsi, afin de développer et maîtriser au mieux le procédé, il s'avère nécessaire de s'assurer du contrôle du flux ionique. Il nous est donc apparu

intéressant de nous équiper d'un analyseur d'énergie à grilles (RFEA pour Retarding Field Energy Analyzer) couplé à une microbalance à quartz (QCM, pour Quartz Crystal Microbalance), commercialisé sous le nom de Quantum System (Impedans Plasma Measurement). Ce système permet d'analyser séparément les particules chargées (les ions) et neutres. Il donne, en plus, la fonction de distribution en énergie des ions. Cette analyse se fait suivant l'axe du capteur installé sur le porte-substrat pour un diagnostic local *in situ*.

Concrètement, l'analyseur d'énergie est une sonde électrostatique composée de quatre grilles superposées, qui permet d'analyser séparément, les ions des neutres (Figure II-7). Le principe du dispositif consiste à capter les particules désirées, ici les ions, en les triant en fonction de leur énergie. La première **grille G1**, est connectée électriquement au substrat, ce qui permet de suivre le potentiel présent au niveau du substrat V_0 (potentiel flottant ou potentiel de polarisation du substrat) qui d'une part protège le plasma des perturbations induits par le capteur et d'autre part évite la diffusion du plasma dans l'analyseur. La seconde **grille G2** est portée un potentiel V_1 (-60 V par rapport à G1) qui a pour rôle de repousser les électrons du plasma. La **grille G3** est polarisée à un potentiel variable V_2 qui agit comme un filtre. Elle permet de discriminer les ions en fonction de leur énergie. Pour ce faire, le potentiel est balayé depuis la valeur du potentiel de G1 jusqu'à une valeur d'environ 400 V (ajustable selon la largeur de la distribution attendue) au-dessus du potentiel plasma. Seuls les ions ayant une énergie suffisante ($E > qV_2$) pourront franchir cette grille. La dernière **grille G4** est intercalée entre le collecteur et le discriminateur. Elle sert à limiter les phénomènes d'émission secondaire sur le collecteur. Pour cela, elle est portée à un potentiel V_3 supérieur à celui du collecteur V_4 . Ainsi, les électrons secondaires, éventuellement émis lors de l'impact des ions sur le collecteur, seront repoussés sur ce dernier. Enfin, l'analyseur d'énergie est complété par un **collecteur**, polarisé à une tension V_4 (-60 V par rapport à G1) et qui capte toutes les particules qui ont franchi les grilles. Pour chaque valeur de potentiel que prend G3, le courant correspondant est mesuré grâce au collecteur. Le courant mesuré au niveau du collecteur permet d'obtenir une courbe $I - V$ caractéristique dont la dérivée est la distribution en vitesse des ions.

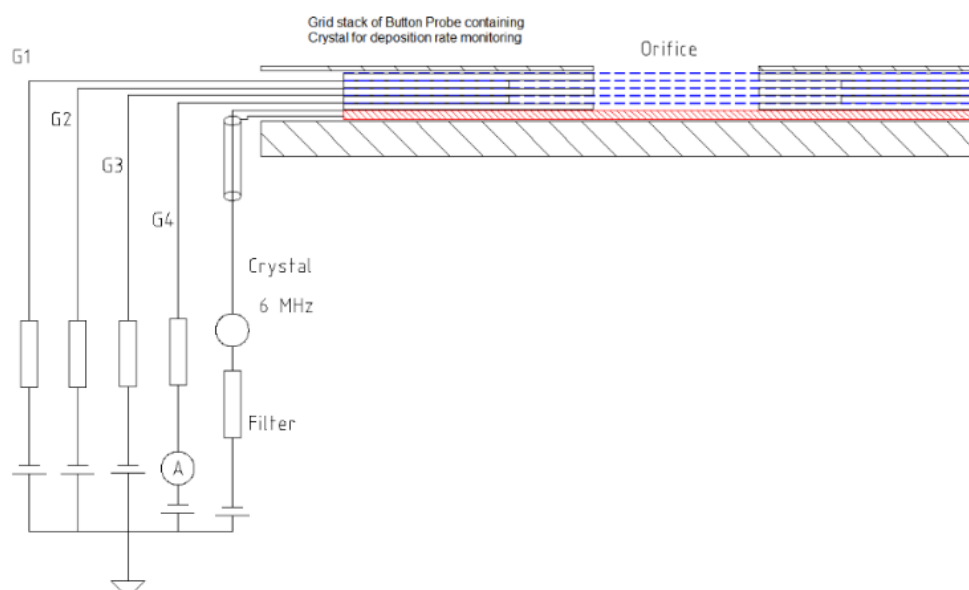


Figure II-7 : Schéma de fonctionnement du capteur Quantum.

Le collecteur présent dans le système Quantum intégrant un résonateur à quartz, on a également accès à la vitesse de dépôt séparée des neutres et de la totalité des particules (ions + neutres). La fréquence du cristal changeant en raison des variations de masse mais également de température, le système intègre un second cristal dit de « calibration » qui n'est exposé à aucun dépôt.

2. Les techniques de caractérisation des matériaux

Dans le but de répondre aux objectifs décrits dans le chapitre I, des techniques d'analyse standards ont été employées pour caractériser les couches minces synthétisées avant, après traitement thermique et également après oxydation. Nous allons juste décrire les différentes techniques de façon succincte.

Diffractions de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X (DXR) est une technique d'analyse non destructive qui permet d'identifier les différentes phases cristallines et leur proportion, de déterminer la texture cristallographique et d'évaluer la taille moyenne des domaines cristallins présents dans les revêtements déposés. Nous avons utilisé cette technique pour identifier la présence de phases cristallines au sein du revêtement après dépôt ainsi que les phases formées après traitement thermique mais également les composés (carbures, oxydes...) présents après les essais d'oxydation.

Le diffractomètre utilisé est un BRUKER D8-ADVANCE doté d'une anticathode en cuivre, dont la longueur d'onde d'émission $K\alpha_1$ est de 1,540 Å. Deux types de montage sont utilisés : la méthode θ - 2θ , en géométrie Bragg-Brentano, et l'incidence rasante. Dans le cas du montage θ - 2θ (Figure II-8a), la source et le détecteur se déplacent simultanément sur une large gamme d'angle permettant aux rayons X de pénétrer en profondeur dans le matériau.

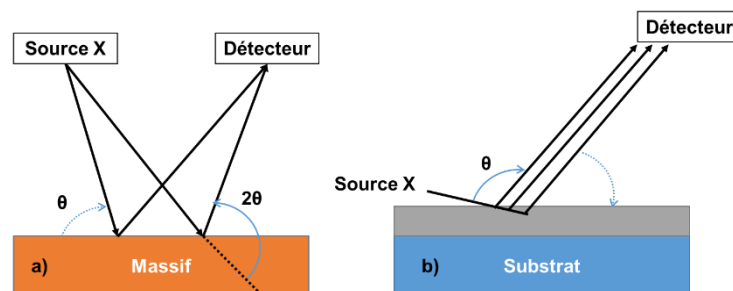


Figure II-8 : a) Géométrie θ - 2θ et b) Incidence rasante

L'analyse par **incidence rasante** (Figure II-8b) permet quant à elle de sonder les premiers nanomètres, voire quelques micromètres, de la surface. Dans cette configuration, l'angle d'incidence du faisceau de rayons X est fixé à une valeur constante de quelques degrés tandis que l'angle du détecteur évolue sur un large domaine. Cette méthode est notamment utilisée pour déterminer la structure des revêtements avant et après recuit ainsi que la composition des couches d'oxydes formées. Tous les revêtements déposés ont été analysés en configuration incidente rasante, l'angle du faisceau étant optimisé de façon à éviter un signal DRX du substrat. Tous les substrats nus ont également été analysés par DRX en mode θ - 2θ .

La température de début de cristallisation des revêtements a pu être étudiée *in situ* par l'emploi d'une chambre haute température (DHS 1100 Anton Paar) fonctionnant entre 25 et 1100 °C. Ce dispositif de chauffage est équipé d'un dôme en graphite transparent aux rayons X (transmission de 65% de la K_{α} du cuivre) permettant de réaliser des mesures sous vide, air ou différents gaz. Le chauffage des échantillons est assuré par une plaque chauffante en nitrure d'aluminium. La température est contrôlée par un thermocouple Pt-10%Rh disposé sous la plaque chauffante. En conséquence, il peut exister un écart significatif de plusieurs dizaines de degrés entre la température mesurée et la température réellement en surface de l'échantillon. Pour limiter les phénomènes d'oxydation, la chambre haute température est balayée sous hélium. Toutefois la chambre n'étant pas parfaitement étanche, une pression partielle résiduelle d'oxygène persiste.

Le traitement des diffractogrammes et l'identification des phases cristallines présentes sont faits sur le logiciel EVA (distribué par BRUKER) avec la base de données du Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). La proportion de phase MAX présente dans les différents échantillons recuits ainsi que les paramètres de mailles ont été obtenus par l'affinement global du profil des raies de diffraction en utilisant la méthode de Rietveld [1] à l'aide du logiciel MAUD [2]. Cette méthode consiste, à partir de la structure cristallographique des phases, à simuler le diffractogramme que l'on aurait pour des concentrations données. Les concentrations sont alors ajustées de manière à se rapprocher le plus du diffractogramme mesuré. L'optimisation du modèle Rietveld prend en compte simultanément l'ensemble de tous les facteurs contribuant au diffractogramme. La méthode Rietveld permet également de simuler les superpositions de pics, et dans une moindre mesure les variations de hauteur relative synonymes d'orientation préférentielle. Il faut noter que cette méthode n'impose aucune condition à l'attribution d'un pic de diffraction mais exige au préalable l'introduction d'une proposition de structure cristallographique afin que l'affinement puisse se dérouler.

Spectrométrie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive d'identification d'un matériau en mesurant les changements dans la polarisabilité des liaisons moléculaires induites par les vibrations des liaisons. La technique est basée sur la mesure de la diffusion inélastique d'une lumière monochromatique (par exemple un faisceau laser) par l'échantillon étudié. Les photons sont absorbés par l'échantillon puis un très faible nombre d'entre eux réémis avec une énergie différente (fréquence, longueur d'onde) correspondant à la diffusion Raman. L'interaction Raman peut conduire à deux diffusions possibles: (i) **la diffusion Raman Stokes** lorsque le réseau cristallin absorbe de l'énergie et que les photons émis ont une énergie inférieure à celle des photons absorbés; et (ii) **la diffusion Raman anti-Stokes** lorsque les cristaux perdent de l'énergie et que les photons émis ont une énergie supérieure à celle des photons absorbés. Le spectre Raman donne un graphique de l'intensité de la diffusion Raman (axe vertical) par rapport au décalage de Raman (axe horizontal) présenté en nombres d'onde (cm^{-1}). Le couplage de la spectroscopie Raman avec la microscopie (micro spectroscopie Raman, μRaman) permet d'obtenir une résolution latérale et une résolution spatiales élevées.

Les revêtements déposés ont été analysés avec un spectromètre Raman LabRAM HR 800 (Horiba Jobin Yvon), équipé d'un laser à fréquence double Nd-YAG (longueur d'onde de 532 nm), d'une longueur focale de 800 mm et d'un détecteur CCD refroidi par effet Peltier. Le spectromètre est couplé à un microscope Olympus BX41 comprenant des objectifs $\times 10$, $\times 50$ et $\times 100$ servant au positionnement de l'analyse. Le temps d'acquisition varie de 60 s à plusieurs heures, en fonction de la résolution spectrale recherchée. L'acquisition des spectres est gérée par le logiciel LabSpec 6 (Horiba Jobin Yvon) et leur analyse réalisée en comparant les bandes vibrationnelles avec les données de la littérature [3-9]. La spectroscopie Raman servira également dans cette étude à différencier les différents oxydes formés lors des essais d'oxydation en surface des revêtements.

Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse dispersive en énergie (EDS)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été employée pour la caractérisation de la morphologie et de la composition des revêtements en surface et en coupe transverse. Elle a servi notamment pour les mesures des épaisseurs déposées, les observations de conformité, de microstructure, d'état du revêtement et du substrat après les différents tests d'oxydation. L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage à effet de champ, MEB-FEG JEOL JSM7000-F, avec une tension d'accélération des électrons de 15 kV et un courant de sonde de 2 nA. Pour analyser la topographie de la surface, le mode d'émission d'électrons secondaires (SE) est utilisé. Le mode d'émission d'électrons rétrodiffusés ou Back Scattering Electron (BSE) est préféré pour obtenir un contraste plus sensible à la densité électronique moyenne (composition) de la zone analysée, le taux de rétrodiffusion étant très sensible au numéro atomique du noyau ainsi qu'à la densité électronique du nuage. Le microscope est couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X (EDXS) (Bruker XFlash 5010) pour une analyse chimique semi-quantitative. Les mesures EDXS peuvent être utilisées pour la quantification chimique d'une surface en un point, une zone ou bien pour obtenir une cartographie chimique sur toute la zone observée.

Les échantillons observés étant généralement conducteurs, il n'est pas nécessaire de métalliser la surface (pour éviter les effets de charge qui peuvent apparaître par exemple). Pour les coupes transverses, les échantillons ont tout d'abord été découpés à la micro-tronçonneuse, puis enrobés à chaud dans une résine conductrice. Les coupes transverses sont ensuite polies mécaniquement avec des papiers SiC jusqu'à un grain 2000. Enfin un polissage miroir est obtenu après polissages successifs avec une suspension diamantée de 3 μm (DiaPro Dac Struers) et une suspension de silice colloïdale (OPS Struers).

Microscopie électronique en transmission (MET)

Dans les travaux de thèse, la microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée pour analyser la microstructure et la composition élémentaire des revêtements déposés avant et après recuit, ainsi que l'interface avec le substrat. Afin de permettre la transmission du flux d'électrons incidents, des lames minces ont été préparées dans l'épaisseur des échantillons d'intérêt par amincissement ionique grâce à un faisceau d'ions localisés ou Focused Ion Beam (FIB). La préparation des lames minces, réalisée sur la station

Helios 660 NanoLab, ainsi que les observations MET ont été effectués au laboratoire CRISMAT à l'ENSICAEN à Caen (UMR6508).

Après préparations, les échantillons ont été analysés sur un microscope électronique JEOL JEM 2010 muni d'un canon à émission de champ, opérant à 200 kV. Les mesures de contraste chimique de l'échantillon ont été obtenues en mode balayage (STEM pour Scanning Transmission Electron Microscopy) avec un détecteur de l'intensité du flux d'électrons diffusés à grand angle HAADF (High-Angle Annular Dark-Field). Ce flux d'électrons diffusés est d'autant plus important que l'élément diffusant est lourd.

Spectrométrie optique à décharge lumineuse (SDL)

Dans le but d'obtenir le profil de composition élémentaire en profondeur des revêtements, la spectrométrie optique à décharge lumineuse (SDL) a été utilisée. Il s'agit ici d'utiliser une source à décharge lumineuse couplée à un spectromètre optique. Le principe de fonctionnement d'une décharge plasma est détaillé au chapitre I. Les éléments constitutifs d'une source à décharge, de type lampe de Grimm, équipant la SDL sont présentés en Figure II-9. La décharge est utilisée pour entraîner une pulvérisation cathodique non sélective de l'échantillon à analyser. Dans notre cas, l'appareil utilisé (GD-Profilier 2, Horiba) possède une source à décharge radiofréquence, fonctionnant sous une pression partielle d'argon d'environ 800 Pa, et les espèces ionisées et excitées, issus de la pulvérisation cathodique, sont ensuite détectées par un polychromateur. Celui est équipé de 23 lignes optiques permettant d'obtenir les profils élémentaires simultanés associés à 23 éléments, dont Cr, Al, C, O et Zr présents dans nos échantillons à chaque temps de mesure. Les profils de composition bruts ainsi obtenus par SDL traduisent de l'évolution de l'intensité des différents éléments analysés en fonction du temps d'érosion. Afin de convertir l'échelle des temps d'érosion en échelle des profondeurs analysées, une mesure supplémentaire de la profondeur des cratères d'analyse à l'aide d'un profilomètre mécanique est nécessaire.

Il convient néanmoins de souligner que la représentation des profils SDL en fonction de la profondeur suppose une vitesse d'érosion identique tout au long de la mesure [10]. Or, lorsque la composition de la matrice change de façon très importante, comme c'est le cas par exemple lors du passage d'un oxyde à un métal, la vitesse d'érosion évolue. En raison de la variation du taux de pulvérisation entre deux matériaux différents, la profondeur n'est pas une fonction linéaire de l'échelle des temps. La quantification s'en trouve alors compliquée, et le profil de concentration est plus ou moins déformé par rapport à la réalité. En conséquence, les épaisseurs mesurées sont fiables pour la technique donnée et une même série d'échantillons, mais ne sont pas strictement comparables aux épaisseurs relevées par exemple au MEB. En revanche, cela ne modifie pas les tendances observées.

La quantification du signal spectroscopique est, elle, effectuée à partir d'étalons et de standards préalablement analysés.

Les analyses SDL ont été réalisées sur des échantillons revêtus avant et après oxydation. La SDL nous a ainsi permis de réaliser des profils en profondeur jusqu'à 20 μm et, en fonction de l'état de surface (pollution, désorption, rugosité), avec une résolution en profondeur pouvant atteindre 10 nm. Le diamètre des cratères d'analyse étant de l'ordre de 5 mm, la

résolution latérale est par contre très mauvaise. En revanche, la SDL ne fournit pas d'informations sur l'environnement cristallochimique et le degré d'oxydation des éléments.

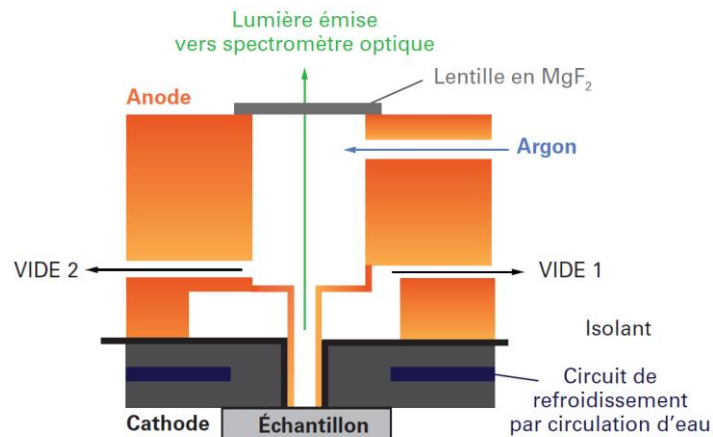


Figure II-9 : Schéma de principe de la lampe à décharge lumineuse de Grimm [11].

Test de rayure

Le revêtement Cr_2AlC présente d'excellentes caractéristiques qui font de lui un candidat idéal pour la protection des gaines de combustibles nucléaires. Cependant, il est indispensable que le revêtement conserve son intégrité pendant toute sa durée d'utilisation car toute décohésion du dépôt peut entraîner la libération de particules dans le circuit primaire du réacteur nucléaire. Pour évaluer son adhérence, il est possible de recourir à des tests de rayure. Le test consiste à déplacer sur la surface du revêtement un indenteur. Au cours de ce déplacement, une force normale en général d'intensité croissante est appliquée sur la pointe jusqu'à ce que l'endommagement du dépôt soit constaté, à partir d'observations optiques couplées au suivi de plusieurs capteurs de force et au signal acoustique émis lors de l'essai. Différents types d'endommagement peuvent ainsi être observés à la surface des dépôts au cours d'un test de rayure : fissuration, écaillage, délaminage [12, 13]. Ces types d'endommagement dépendent essentiellement des propriétés du dépôt, du substrat, et de l'interface liant les deux. Par exemple, pour des revêtements déposés sur des substrats de dureté inférieure, la déformation plastique induite par l'indenteur est partagée avec le substrat et mène donc à une charge critique, valeur qui caractérise l'apparition d'un endommagement spécifique, plus élevée que lorsque les duretés du substrat et du dépôt sont similaires. L'épaisseur du dépôt influence également son adhérence. D'autres facteurs peuvent influencer la charge critique comme le coefficient de frottement entre la couche et la pointe, la vitesse de chargement et de déplacement de l'indenteur, son usure, les contraintes internes du dépôt et la rugosité du substrat qui peut faciliter l'amorçage des fissures.

L'appareil utilisé est un testeur CSM équipé d'un indenteur Rockwell HRC (cône de diamant de section circulaire à pointe arrondie sphérique de 0,2 mm). La vitesse d'avance de la rayure est de 10,72 mm/min et la vitesse de chargement de 101,02 N/min dans le cas d'un chargement progressif. Ces valeurs ne peuvent être modifiées sur ce testeur. La force appliquée sur l'indenteur varie de 1 à 30 N pour une longueur de rayure de 3,1 mm. Elles sont cependant relativement comparables à celles préconisées par la norme NF 20502 de 2016 [14]

décrivant les conditions d'essai optimales de la tenue des revêtements céramiques. En effet, pour un essai à chargement croissant, la vitesse d'avance de l'indenteur doit être de 10 mm/min et la vitesse de chargement de 100 N/min. Les données de chargement, force normale, force tangentielle et coefficient de friction (définie comme le rapport de la force tangentielle sur la force normale) ont été acquises à l'aide du logiciel Scratch Software. Certaines fonctionnalités, telles que l'émission acoustique, n'étant plus supportées par le testeur, les valeurs de charge critique ont été déterminées par un examen optique des rayures au microscope optique.

3. Essais d'oxydation

Pour évaluer les performances de Cr_2AlC en tant que matériau de revêtement pour les gaines de combustibles nucléaires, deux expériences d'oxydation ont été effectuées sur des échantillons non revêtus ou revêtus sur toutes les faces avec des revêtements recuits et non recuits.

3.1. Oxydation à 1100°C sous air suivie d'une trempe à l'eau

Dans une première approche, des oxydations isothermes ont été conduites à 1100 °C dans un four à moufle dans l'air pour des durées de 15, 30 ou 60 minutes. Ce test a pour but de reproduire très approximativement les effets d'un accident de perte de réfrigérant primaire sur les gaines de combustible, c'est-à-dire une montée brutale en température suivie d'une remise en eau de la cuve. Ainsi, les échantillons ont été placés directement dans le four déjà chauffé en température et y ont été maintenus pendant différentes durées d'oxydation (15, 30, 60 min). Ensuite, les échantillons ont été trempés dans l'eau à température ambiante. La variation de masse mesurée des échantillons avant et après le test permet de caractériser la protection à l'oxydation fournie par revêtement et la résistance au choc thermique du couple revêtement/substrat.

Pour quantifier la pénétration de l'oxygène dans le système revêtement/substrat ou dans les substrats nus, des profils SDL couplés à des observations MEB ont été réalisés après chaque essai. La nature et la composition de la couche d'oxyde formée pendant l'oxydation sont déterminées par analyse DRX et spectroscopie μRaman .

3.2. Oxydation suivie en analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin de conforter les résultats obtenus lors des essais d'oxydation isothermes à 1100°C, des essais ont été menés sur des éprouvettes par analyse thermogravimétrique (ATG) qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température dans une atmosphère contrôlée.

Les essais d'oxydation sont effectués à l'aide d'une thermobalance symétrique de marque Setaram (modèle A/TAG16) représentée sur la Figure II-10. La thermobalance est constituée de deux fours contenant chacun un crochet en platine. L'échantillon est suspendu à l'un des crochets, et une référence en platine de géométrie proche de celle de l'échantillon analysée à l'autre crochet, cela afin de réduire l'effet de la poussée d'Archimède et d'autres phénomènes parasites (courants de convections et flux thermomoléculaire). Ce système

permet ainsi d'obtenir une mesure d'une grande précision, de l'ordre du microgramme. L'ATG nous a permis de suivre la réaction d'oxydation de l'échantillon dans un milieu contrôlé entraînant une variation de masse au cours du temps ($\Delta m = f(t)$) pendant le cycle thermique appliqué. Ce dernier est composé de deux phases : une rampe de montée en température de l'ambiante jusqu'à 1200 °C à une vitesse de 10 °C.min⁻¹ suivi d'un palier à 1200 °C pendant 10 à 120 min pour les plaquettes et jusqu'à complète oxydation pour les tubes revêtus. Le gain de masse ayant lieu pendant l'essai est interprété comme étant le résultat de l'oxydation du revêtement et/ou substrat.

Durant les essais, les deux fours de la thermobalance sont maintenus sous balayage, pendant la montée et au palier, soit avec de l'air sec (air synthétique distribué par la société Air Products), soit avec un air humide (90% d'humidité relative). Il s'agit du même air synthétique que l'on a enrichi à 28 % molaire en vapeur d'eau à l'aide d'un système appelé « Wetsys », correspondant à un bulleur. La régulation de l'humidité est assurée par un système de dilution asservie par le couplage de débitmètres massiques et d'un hygromètre capacitif. La température de rosée du mélange étant de 68°C, des cordons chauffants maintiennent les lignes de gaz, en entrée des fours, à une température de 90°C afin d'éviter tout problème de condensation.

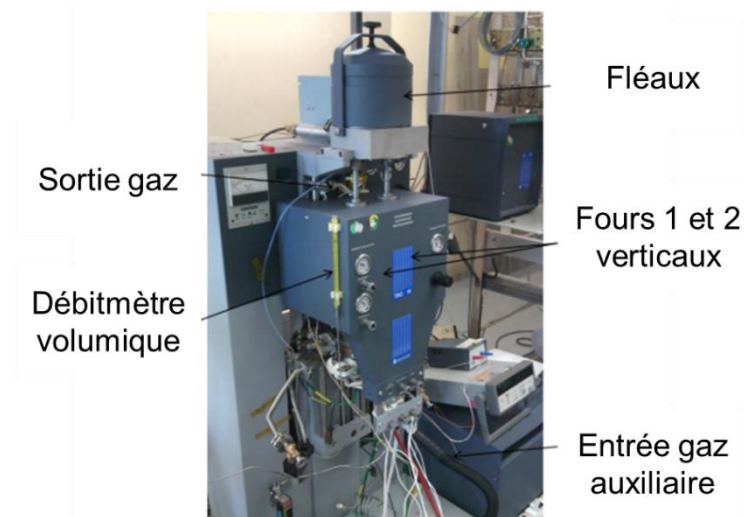


Figure II-10 : Vue de la thermobalance symétrique utilisée pour les essais d'oxydation sous air humide.

Les éprouvettes utilisées pour les essais en thermobalance sont des plaquettes en Zr702 ou Zircaloy-4, de dimensions 20×10×2 mm et des tubes creux en aluminés d'hauteur 25 mm et de diamètre externe 5 mm. Afin de permettre l'accrochage des plaquettes métalliques aux suspensions de la thermobalance, un trou ($\varnothing = 2,1$ mm) est percé à 2 mm du bord haut de l'échantillon. A titre de comparaison, des éprouvettes non revêtues ont également été testées. Ces plaquettes non revêtues sont polies sur les deux faces, ainsi que sur les tranches, puis dégraissées par ultrasons suivant protocole de préparation des substrats avant dépôt. Les éprouvettes sont ensuite mesurées précisément et pesées avant introduction dans l'ATG.

D/ Conclusion

Bien que la pulvérisation cathodique magnétron ait fait ses preuves pour la synthèse de films minces de phase MAX, homogène et stœchiométrique à partir de cibles mono-élémentaires, la microstructure et la composition des couches minces produites par HIPIMS à partir de cible céramique diffèrent souvent de la composition de la cible et dépendent fortement des conditions de dépôt. Il existe peu d'études sur la manière dont la température du substrat, la pression d'argon, l'angle d'inclinaison du substrat, le courant et la tension de la cible, la distance entre le substrat et la cible, la durée de l'impulsion et la polarisation influencent les films de phase MAX. Ce manque de connaissance nous incite à être prudent pour la comparaison de nos échantillons, aucun des trois réacteurs utilisés n'étant directement comparable aux deux autres. Ces machines sont cependant complémentaires, que cela soit pour la distribution en énergie, la température du substrat, l'effet d'un porte-substrat en mouvement et la puissance de pulvérisation. La mise en œuvre d'outil de diagnostic *in situ* pour étudier l'effet des différents paramètres de la décharge sur les propriétés du plasma et celles des films minces élaborés, nous permettra d'améliorer nos connaissances sur la compréhension du procédé HiPIMS.

Plusieurs techniques de caractérisations physico-chimiques et structurales ont été mises en œuvre afin d'étudier les revêtements déposés. Le choix de la méthode d'analyse doit tenir compte de la nature des résultats recherchés mais également de ses limites. Par exemple, les analyses DRX et μ Raman sont complémentaires des profils SDL car ceux-ci ne fournissent pas d'informations sur l'environnement cristallochimique et le degré d'oxydation des éléments. Il est également difficile d'étudier les matériaux à l'échelle atomique quand la plupart des moyens et méthodes de caractérisations disponibles comme le MEB et l'EBSD sont plutôt adaptés pour des études à l'échelle de plusieurs dizaines de nanomètres.

Dans ces travaux, il s'agit d'étudier le comportement du revêtement pendant une sollicitation se rapprochant d'une situation accidentelle de type APRP. La connaissance de l'état initial des revêtements et la caractérisation de ceux-ci après recuit grâce à ces techniques d'analyse complémentaires nous permettra ainsi d'étudier l'influence de la structure cristalline sur la résistance à haute température des revêtements, notamment la composition chimique et la nature des oxydes formées en surface dans un objectif d'optimisation des performances et de compréhension des phénomènes en jeu.

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] H. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallographica* 22(1) (1967) 151-152.
- [2] L. Lutterotti, D. Chateigner, S. Ferrari, J. Ricote, Texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined X-ray analysis, *Thin Solid Films* 450(1) (2004) 34-41.
- [3] J. Wang, Y. Zhou, Z. Lin, F. Meng, F. Li, Raman active phonon modes and heat capacities of Ti_2AlC and Cr_2AlC ceramics: first-principles and experimental investigations, *Applied Physics Letters* 86(10) (2005) 101902.
- [4] O.D. Leaffer, S. Gupta, M.W. Barsoum, J.E. Spanier, On Raman scattering from selected M_2AlC compounds, *Journal of Materials Research* 22(10) (2011) 2651-2654.
- [5] V. Vishnyakov, O. Crisan, P. Dobrosz, J.S. Colligon, Ion sputter-deposition and in-air crystallisation of Cr_2AlC films, *Vacuum* 100 (2014) 61-65.
- [6] R. Su, H. Zhang, X. Meng, L. Shi, C. Liu, Synthesis of Cr_2AlC thin films by reactive magnetron sputtering, *Fusion Engineering and Design* 125 (2017) 562-566.
- [7] C. Wang, Z. Han, R. Su, J. Gao, L. Shi, Effects of irradiation damage on the structure in Cr_2AlC thin film, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 450 (2019) 286-290.
- [8] J. Spanier, S. Gupta, M. Amer, M. Barsoum, Vibrational behavior of the $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phases from first-order Raman scattering ($\text{M}=\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$, $\text{A}=\text{Si}$, $\text{X}=\text{C}, \text{N}$), 2005.
- [9] O. Crisan, A.D. Crisan, Elastic properties and crystallization of thermal barrier coatings of Cr_2AlC , *Dig. J. Nanomater. Biostruct.* 12(4) (2017) 1165-1174.
- [10] H. Hubert, Caractérisation des surfaces par SDL, *Techniques de l'ingénieur Essais et expertise en corrosion et vieillissement base documentaire : TIB499DUO*(ref. article : cor875) (1997).
- [11] L. Carvalho, Etude de l'interaction laser surface pour le développement de procédé de décontamination de surfaces métalliques avec fissures micrométriques par ablation laser, 2018.
- [12] B. Guillaume, X.R. Nicholas, Tests de rayure, (ref. article : tri150) (2017).
- [13] J. Malzbender, J.M.J. den Toonder, A.R. Balkenende, G. de With, Measuring mechanical properties of coatings: a methodology applied to nano-particle-filled sol-gel coatings on glass, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 36(2) (2002) 47-103.
- [14] I.T.C. techniques, Céramiques techniques - Détermination de l'adhérence des revêtements céramiques par essai de rayure DIN EN ISO 20502 Novembre 2016 2016

Chapitre III. Elaboration de films Cr-Al-C par HiPIMS à partir d'une cible céramique

Malgré la publication de plusieurs travaux de recherche sur la synthèse et la caractérisation de films minces de la phase MAX Cr_2AlC , d'autres études restent encore à mener et à approfondir. Certes, l'utilisation de trois cibles élémentaires s'est révélée être une méthode fiable pour la synthèse de phase MAX par PVD par pulvérisation magnétron en courant continu. Cependant, l'utilisation de cibles céramiques est généralement préférée pour simplifier et améliorer la répétabilité de la synthèse pour des applications industrielles. De plus, la technique HiPIMS présente plusieurs avantages par rapport à la technique dcMS puisque les films obtenus sont en général plus denses et plus adhérents avec le substrat. Néanmoins, les propriétés des revêtements sont étroitement liées aux paramètres de dépôt comme la durée du pulse (t_{on}), la fréquence de répétition du pulse (f), la tension de polarisation du substrat (V_s), la pression du gaz plasmagène ($P(\text{Ar})$), la température du substrat (T_s). Malheureusement, il existe peu d'études sur la manière dont ces paramètres influencent les caractéristiques des films minces élaborés dans le système Cr-Al-C.

L'utilisation du procédé HiPIMS pour synthétiser des films Cr-Al-C répond à un double objectif. Premièrement, on cherche à obtenir des revêtements ayant de meilleures caractéristiques fonctionnelles que ceux généralement obtenus par dcMS, notamment en termes de densité et d'adhérence. Deuxièmement, ce procédé doit également permettre de favoriser la formation d'un revêtement Cr_2AlC monophasé à une température suffisamment basse pour être compatible avec la métallurgie des alliages de zirconium les plus récents (type M5®) sans dégrader la tenue à l'oxydation.

A/ Synthèse de films minces Cr-Al-C dans le réacteur TUBE

Dans cette partie, on s'intéresse à l'influence de différents paramètres provenant du procédé HiPIMS (durée d'impulsion, fréquence, tension de polarisation du substrat) et de la décharge (pression du gaz) sur les propriétés du plasma généré et les revêtements élaborés dans le réacteur TUBE, préalablement décrit dans le paragraphe A/1. du chapitre II.

1. Les conditions expérimentales

1.1. Paramètres de décharge

Les conditions expérimentales données dans la littérature sur l'élaboration par HiPIMS de revêtements tiennent généralement compte de plusieurs paramètres généraux ($P(\text{Ar})$, distance cible-substrat, V_s et T_s) mais aussi de paramètres propres à l'HiPIMS tels que t_{on} , f , P_{moy} ou l'intensité maximale du pic de courant (I_{peak}). En raison des limitations de notre bâti expérimental, la distance et la température seront fixes. Néanmoins, dans l'optique d'un développement du procédé à l'échelle industrielle, l'influence de la distance cible-substrat devra être étudiée. En effet, il a été montré que le transport des espèces pulvérisées neutres et thermalisées en HiPIMS est assuré par un mécanisme diffusif, tandis que le transport des espèces chargées thermalisées (ions et électrons) est régi par un mécanisme de diffusion ambipolaire [1]. Nous nous sommes fixés un point intermédiaire (0,55 Pa, 100 μs et 435 Hz)

d'après les résultats de la littérature [2-4], une tension de polarisation de -50 V et un débit de gaz de 50 sccm autour desquels varieront les paramètres de dépôts.

Les dépôts ont été réalisés dans le réacteur TUBE. Trois paramètres gérés par l'alimentation HiPIMS ont été identifiés comme pertinents. Il s'agit de t_{on} , qui peut varier de 30 μ s à 200 μ s, de f qui peut varier de 300 à 1200 Hz (correspondant à une durée de post décharge t_{off} de respectivement 3,2 à 0,8 ms), et P_{moy} , comprise entre 200 et 450 W. Le générateur est modulé en puissance, la tension de l'impulsion variant en conséquence. Concernant les paramètres expérimentaux, V_s peut varier du potentiel flottant à -200 V et $P(Ar)$ est comprise entre 0,55 et 1,2 Pa.

1.2. Spectroscopie d'émission optique

Le principal atout du procédé HiPIMS est d'ioniser de façon significative les espèces pulvérisées de la cible. Afin d'obtenir des informations qualitatives sur les espèces créées pendant la décharge plasma, des mesures ont été effectuées au voisinage du substrat par spectroscopie d'émission optique (SEO). Cette technique permet d'analyser le spectre d'émission du plasma dans sa globalité et ce de façon résolue dans le temps.

Le premier objectif de cette étude de SEO est d'analyser le comportement individuel des éléments de la cible en fonction des paramètres procédés utilisés. En particulier, il s'agit d'étudier l'influence de diverses conditions d'impulsion sur les espèces actives dans le plasma HiPIMS. Ainsi, pour vérifier l'efficacité de l'ionisation, nous avons étudié les spectres d'émission entre 200 nm et 850 nm de manière à observer à la fois les raies d'émission de l'argon et des espèces métalliques. Afin de faciliter le suivi des intensités d'émission des espèces mesurées dans différentes conditions, les raies les plus intenses et représentatives des espèces présentes dans le plasma ont été sélectionnées. Le carbone ne sera pas étudié puisqu'il est très faiblement ionisé dans les décharges HiPIMS sous argon (moins de 5% [5]), la technique de spectrométrie de masse étant alors plus adaptée. La Figure III-1 présente un exemple typique des spectres d'émission optique obtenus à partir de la pulvérisation d'une cible Cr_2AlC en pulvérisation dcMS et en HiPIMS dans les mêmes conditions expérimentales (puissance moyenne, pression et débit d'argon de 50 sccm). Ce spectre comprend des bandes d'émission pouvant être attribuées aux espèces sous forme atomiques (Cr I, Al I, Ar I) et ioniques (Cr II, Al II, Ar II).

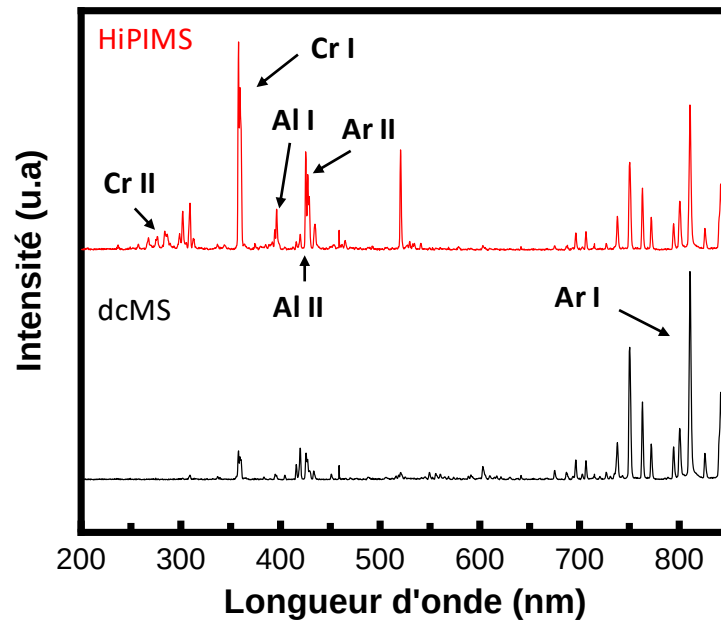


Figure III-1 : Mise en évidence des raies ioniques en HiPIMS par rapport au dcMS
 ($P_{moy} = 250 \text{ W}$, $P(Ar) = 0,55 \text{ Pa}$, $t_{on} = 100 \mu s$, $f = 435 \text{ Hz}$ et $V_s = -50 \text{ V}$).

Les longueurs d'ondes utilisées, référencées dans la base de donnée du NIST [6], sont reportées dans le Tableau III-1. Afin d'augmenter le rapport signal-sur-bruit, les profils d'intensité des raies sont les moyennes de 100 mesures et sont répétés 10 fois.

Tableau III-1 : Résumé des différentes positions des différentes raies étudiées en spectroscopie globale

Raie étudiée	Longueur d'onde (nm)
Cr I	357,9
Cr II	283,6
Al I	396,1
Al II	422,7
Ar I	811,5
Ar II	427,7

Nous pouvons constater que la contribution des ions métalliques M^+ ($M = \text{Cr}$ et Al), en mode HiPIMS est beaucoup plus importante qu'en mode dcMS. Nous avons également des ions Ar^+ en proportion non négligeable qui témoignent de l'ionisation accrue du plasma HiPIMS.

Pour étudier les évolutions des intensités relatives des raies, nous avons défini les rapports α_{Ar} , α_{Cr} et α_{Al} , qui correspondent respectivement au rapport d'intensités relatives des raies ioniques par rapport aux intensités des raies neutres, c'est-à-dire $I_{[Ar II]}/I_{[Ar I]}$, $I_{[Cr II]}/I_{[Cr I]}$ et $I_{[Al II]}/I_{[Al I]}$, où $I_{[Al]}$, $I_{[Cr]}$ et $I_{[Ar]}$ désignent les intensités des raies d'émission attribuées respectivement à Al, Cr et Ar.

Cependant, il faut garder à l'esprit que ces intensités ne sont pas seulement liées aux densités des éléments à l'état atomique et ionique, respectifs. L'intensité de la lumière issue de la désexcitation radiative d'un atome excité pour un élément A dépend à la fois de la concentration de A avant excitation, de la probabilité d'émission spontanée, de la longueur

d'onde correspondant à la transition et de la réponse spectrale du système optique [7]. Dans le cas d'un procédé de pulvérisation, l'intensité dépend aussi d'autres paramètres tels que la section efficace des éléments, la fonction de distribution en énergie des électrons et leur température [7, 8]. Par ailleurs, bien que la SEO soit une technique d'analyse très largement utilisée car simple à mettre en place et n'apportant aucune perturbation sur le plasma étudié, elle présente quelques limitations. Par exemple, c'est une technique qui repose sur une acquisition locale d'un certain volume et lorsqu'un plasma présente un fort gradient thermique entre son centre et sa périphérie, les raies émises à partir du centre peuvent être réabsorbées par les espèces plus froides situées à la périphérie. Cela se traduit par une diminution de l'intensité de certaines raies [12, 13]. Les résultats présentés sont ici qualitatifs mais donnent une idée des tendances d'évolution.

Pour mieux comprendre le comportement du procédé HiPIMS, des mesures de spectroscopie d'émission optique résolues en temps ont également été réalisées. Nous avons étudié l'évolution temporelle des raies atomiques et ioniques des éléments Ar, Cr et Al durant la décharge et observé l'effet des différents paramètres sur leurs comportements. D'un point de vue pratique, il convient de signaler que le spectromètre le plus adapté à notre étude (plage spectrale, luminosité) est rapidement tombé en panne. Il a donc fallu utiliser un autre spectromètre moins sensible et caractérisé par une plage spectrale plus réduite, ce qui nous a obligés à imposer un gain électronique important. Ce gain électronique est à l'origine d'un bruit spectral important, source d'incertitude pour nos mesures. Les longueurs d'onde utilisées pour la spectroscopie d'émission optique résolue dans le temps sont reportées sur Tableau III-2. Elles sont référencées dans la base de donnée du NIST [6]. Les données collectées sont moyennées sur 1000 pulses et répétées 10 fois.

Tableau III-2 : Résumé des positions des différentes raies étudiées en spectroscopie résolue en temps

Raie étudiée	Longueur d'onde (nm)
Cr I	357,87
Cr II	396,15
Al I	396,15
Al II	390,07
Ar I	427,23
Ar II	436,78

1.3. Mesures d'énergie des ions et de la fraction métallique ionisée

La mesure de l'énergie des ions a été réalisée à l'aide d'un capteur RFEA. Le fonctionnement du dispositif est décrit au paragraphe C/1.3 dans le chapitre II. Ce capteur peut fonctionner sur des surfaces polarisées. Toutefois, il convient de préciser que les analyseurs d'énergie des ions à champ retardé n'ont été utilisés que rarement pour le procédé HiPIMS [9, 10]. En effet, compte tenu de l'impossibilité à déterminer la nature et la charge des ions collectés, qui peuvent aussi bien correspondre à l'Ar qu'aux ions métalliques, le spectromètre de masse lui est généralement préféré. Par ailleurs, pour arriver jusqu'au collecteur, les ions doivent traverser les différentes grilles du capteur. La transparence de chacune de ces grilles est dépendante de l'angle d'incidence des ions [10, 11]. Plus cet angle

par rapport à la normale du capteur est grand, plus la probabilité de passage des ions est basse.

Le capteur RFEA étant combiné avec une microbalance à quartz (QCM), il est également possible d'estimer la fraction d'ions métalliques dans le flux de matière pulvérisée (ions et neutres) qui se dépose sur le substrat. Le diagnostic est réalisé en mesurant la vitesse de dépôt des neutres R_n puis la vitesse de dépôt totale R_t , c'est-à-dire la somme des ions et des neutres, à la surface du quartz. Pour ce dispositif, il est généralement nécessaire de prendre en compte le facteur géométrique (G), égal à 0,53 pour le capteur Quantum, et la transparence totale de la structure (T) du capteur, qui influence non seulement la distribution des particules et l'intensité du signal [12, 13]. Ce dispositif possédant une calibration interne, la fraction métallique ionisée, en supposant que les ions mesurés ne sont ionisés qu'une seule fois, est directement obtenue par la relation suivante :

$$\text{Fraction de métal ionisée} = \frac{R_{ions}}{R_{ions} + R_{neutres}} = \frac{R_t - R_n}{R_t} \quad (III-1)$$

Il convient de préciser que les vitesses mesurées sont données à titre indicatif puisque la QCM n'est pas en mesure de différencier les particules métalliques qui se déposent par leur masse et leur charge. Les données sont moyennées sur 20 scans d'une durée de 20 secondes chacun.

2. Etude du plasma de pulvérisation HiPIMS

2.1. Influence des paramètres HiPIMS sur l'ionisation de la vapeur métallique

Les mesures présentées dans la partie suivante visent à obtenir des données de base sur le plasma HiPIMS et l'influence des paramètres de dépôt lors de la pulvérisation cathodique d'une cible céramique Cr_2AlC . L'objectif principal est de déterminer les conditions expérimentales optimales pour former des revêtements denses et peu rugueux, de composition proche de celle de la cible. Néanmoins, la décharge n'est pas seulement contrôlée par le générateur et les paramètres électriques imposés, mais elle dépend également de $P(\text{Ar})$ et de la configuration magnétique du magnétron (qui ne sera pas étudiée ici).

2.1.1. Effet de la durée d'impulsion

Caractéristique du courant magnétron

Nous avons fait varier t_{on} de 30 à 200 μs tout en gardant les autres paramètres constants, c'est-à-dire P_{moy} égale à 250 W, une f égale à 435 Hz et V_s égale à -50 V pour être représentative des conditions de dépôt. L'évolution du courant du magnétron en fonction de la durée du pulse est présentée sur la Figure III-2.

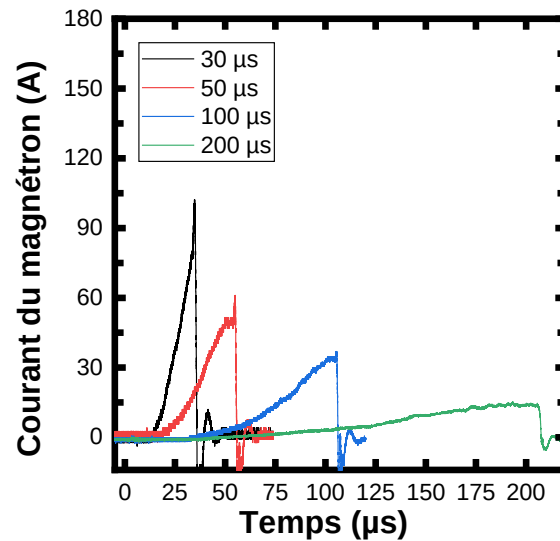


Figure III-2 : Evolution temporelle du courant de décharge durant l'impulsion de puissance
 ($P_{moy} = 250 \text{ W}$, $0,55 \text{ Pa}$, $t_{off} = 2200 \mu\text{s}$ et $V_s = -50 \text{ V}$).

On remarque que la diminution de la largeur d'impulsion à puissance constante a pour conséquence l'augmentation sensible de I_{peak} de 15 A pour $t_{on} = 200 \mu\text{s}$ à 100 A pour $t_{on} = 30 \mu\text{s}$, puisque l'impulsion se concentre alors sur une durée plus courte. Le délai d'établissement de la décharge est également plus restreint, il est de $50 \mu\text{s}$ pour $t_{on} = 200 \mu\text{s}$, contre $10 \mu\text{s}$ pour $t_{on} = 30 \mu\text{s}$. Quelle que soit la durée d'impulsion, il n'y a pas de saturation du courant. Les oscillations amorties observées en fin de l'impulsion sont dues aux caractéristiques électriques du circuit de mesure.

Ionisation partielle de la vapeur métallique

Pour déterminer l'effet de la durée d'impulsion sur l'efficacité de l'ionisation des atomes métalliques, les rapports d'intensités relatives des raies d'Ar, Al et Cr ont été calculés (Figure III-3). On constate que plus t_{on} est faible ($30 \mu\text{s}$), plus le rapport d'intensité relative M^+/M (dans le cas du Cr et Al) est important. Ceci montre qualitativement que la décharge générée à faible rapport cyclique permet d'ioniser plus efficacement la vapeur métallique pulvérisée. La contribution d' Ar^+ est quant à elle quasiment constante quelle que soit la durée du pulse. Finalement, il est démontré que l'intensité du pic de courant agit directement sur l'efficacité de l'ionisation, la proportion relative d'ions métalliques tendant à diminuer avec l'augmentation de t_{on} .

La Figure III-3 présente également les variations des différents rapports d'intensité à $P(\text{Ar}) = 1,2 \text{ Pa}$. Les tendances observées sont similaires, la proportion relative d'ions métalliques (Cr et Al) par rapport aux neutres métalliques diminue progressivement avec l'augmentation de t_{on} . Cependant, quand $P(\text{Ar})$ passe de $0,55$ à $1,2 \text{ Pa}$, on observe une diminution des rapports α_{Cr} et α_{Al} et une augmentation de la contribution d'Ar. Cela peut être expliqué d'une part par une fréquence de collision des électrons avec les atomes neutres d'Ar plus élevée à haute pression de travail, ce qui favorise l'ionisation de ces atomes. Ainsi, il y a une augmentation du flux d'ions Ar^+ bombardant la cible, ce qui génère plus d'espèces pulvérisées neutres. Les conditions d'enregistrement étant identiques pour les deux valeurs

de P(Ar), ceci suggère que le taux d'ionisation des éléments métalliques est plus faible à 1,2 Pa. Ceci peut être dû à une plus grande raréfaction du gaz argon pendant les impulsions en raison de la grande quantité d'atomes cibles pulvérisés, ce qui chasse le gaz vers le centre de l'enceinte, diminuant la quantité Ar disponible pour l'ionisation [14, 15]. De plus, on constate que le rapport Ar^+/Ar diminue après avoir atteint un maximum pour une durée d'impulsion de 100 μs . Cette ionisation plus faible des atomes d'Ar s'expliquerait par une température électronique d'autant plus basse que la t_{on} et P(Ar) sont élevées [16].

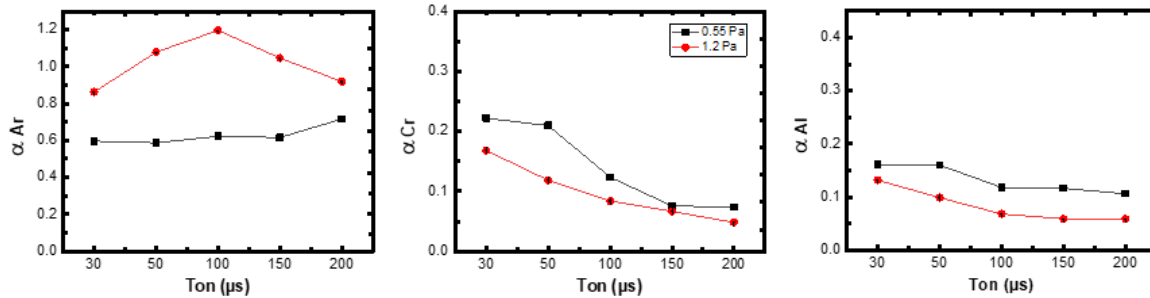


Figure III-3 : Evolution des rapports d'intensité relative de l'argon, du chrome et de l'aluminium en fonction de la durée d'impulsion et de la pression de travail
($P_{moy} = 250$ W, $t_{off} = 2200$ μs et $V_s = -50$ V).

Pour mieux comprendre l'influence de t_{on} sur la vapeur métallique, notamment la création et le transport des différentes espèces pendant la décharge, des mesures de spectroscopie d'émission optique résolues en temps ont été réalisées. Les intensités des raies Ar I, Ar II, Cr I, Cr II, Al I et Al II, suivies durant la décharge pour des valeurs de t_{on} de 30, 100 et 200 μs sont présentées sur la Figure III-4. Afin de faciliter la lecture des différents profils temporels, l'évolution du courant magnétron durant la décharge est superposée.

Pour $t_{on} = 30$ μs , on observe que l'intensité de la raie d'Ar atomique suit celle du courant magnétron en début d'impulsion. Ensuite, bien que le courant magnétron augmente, l'intensité de la raie d'Ar n'évolue plus. Il convient de noter que les signaux acquis pour Ar I, tout comme pour Ar II, sont faibles et affectés d'importantes incertitudes. En effet, comme expliqué précédemment, la gamme spectrale restreinte du spectromètre utilisé ne permettait pas de suivre les raies les plus intenses de l'argon. Par conséquent, il est difficile d'en tirer des interprétations. En revanche, les augmentations quasiment immédiates de l'intensité des raies de Cr I et Al I indiquent que les atomes métalliques sont immédiatement excités après avoir été pulvérisés. Les raies ioniques apparaissent quelques μs plus tard. Ce décalage est nécessaire pour le transport des premiers atomes pulvérisés de la cathode vers le plasma où ils sont ionisés par collision électronique. Enfin, les intensités des raies de Cr et Al, neutres et ioniques, augmentent jusqu'à la fin de l'impulsion en suivant le courant du magnétron, indiquant l'injection des atomes métalliques dans la décharge après avoir été pulvérisés par des ions Ar^+ . Le comportement est similaire pour $t_{on} = 100$ μs , plus d'atomes sont néanmoins pulvérisés. En revanche, pour $t_{on} = 200$ μs , la population des atomes métalliques tend à saturer après avoir atteint un maximum vers 150 μs , suggérant la raréfaction d'Ar. Ce phénomène est causé par les atomes pulvérisés qui entraînent avec eux une partie de l'argon. Le suivi de la raie Ar I permettrait de confirmer cette hypothèse. Finalement, on observe que le rapport α_{Cr} ($= I_{[Cr II]}/I_{[Cr I]}$) diminue lorsque la largeur d'impulsion augmente alors que le rapport α_{Al} est resté stable dans le cas des différentes conditions de décharge.

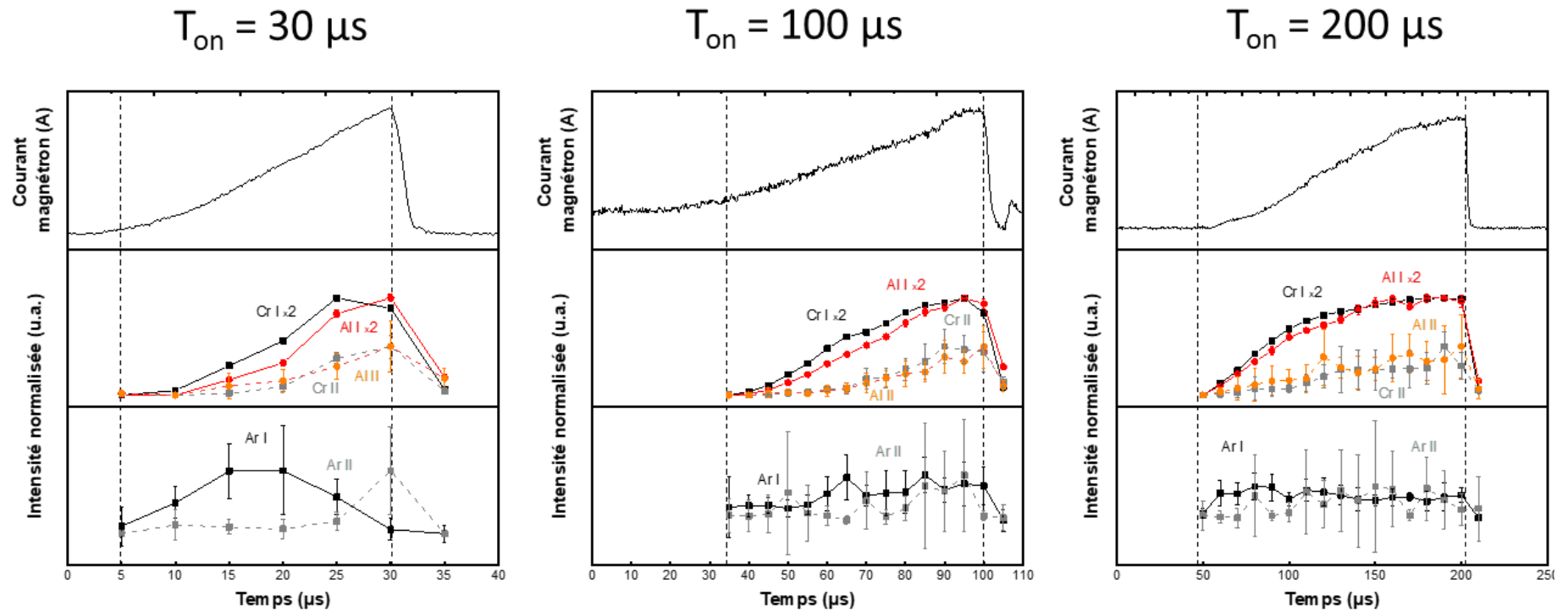


Figure III-4 : Evolution temporelle des raies atomiques et ioniques d'Ar, Cr et Al pour une durée d'impulsion de 30, 100 et 200 μs . Les intensités des raies Cr I et Al I ont été multipliées par deux. ($P_{moy} = 250 \text{ W}$, $0,55 \text{ Pa}$, $t_{off} = 2200 \mu s$ et $V_s = -50 \text{ V}$).

Pour confirmer les observations SEO, l'étude a été poursuivie en utilisant cette fois la microbalance à quartz qui équipe le capteur RFEA (Figure III-5). L'argon étant un gaz, seuls les éléments de la cible pulvérisée et se recondensant interviennent dans la prise de masse du quartz de la QCM. On constate que lorsque la durée d'impulsion augmente, la vitesse de dépôt des neutres métalliques augmente en raison d'une pulvérisation prolongée. En revanche, la vitesse de dépôts des ions augmente puis diminue après avoir atteint un maximum pour $t_{on} = 50 \mu s$. Ainsi, la vapeur métallique qui se dépose sur le substrat est constituée de 12 à 30 % d'ions, en fonction de la durée du pulse et en considérant que le coefficient de collage des ions est le même que celui des neutres métalliques. D'après les résultats SEO qui suggèrent un meilleur taux d'ionisation de la vapeur métallique pour $t_{on} = 30 \mu s$ par rapport à $50 \mu s$, la réduction du flux d'ions collecté peut avoir pour origine un retour plus important des ions vers la cathode en raison de la tension de cible élevée.

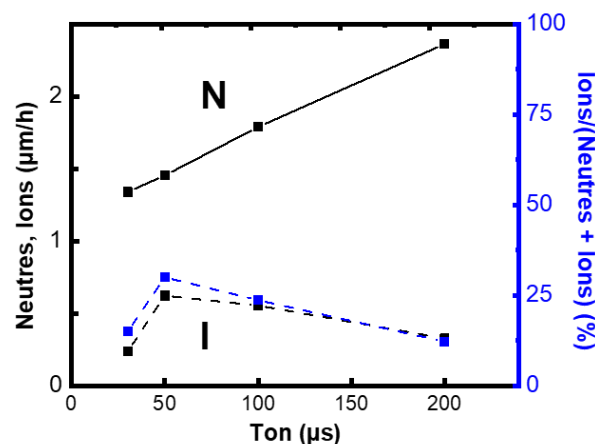


Figure III-5 : Evolution de la vitesse de dépôt des neutres, des ions et de la fraction de flux ionisée mesurées au substrat en fonction de t_{on} ($P_{moy} = 250 W$, $0,55 Pa$, $t_{off} = 2200 \mu s$ et $V_s = -50 V$).

Distribution en énergie des ions

La présence d'ions métalliques et d'Ar dans le plasma ayant été confirmée, nous allons déterminer leur énergie moyenne, ce qui peut être fait en utilisant l'analyseur en énergie en champ retardé. Son principe de fonctionnement est détaillé au chapitre II. Les fonctions de distribution en vitesse des ions en fonction de leur énergie dans nos conditions sont montrées en Figure III-6a.

On peut distinguer sur le diagramme de distribution en énergie des ions (IEDF pour Ion Energy Distribution Function) une contribution majoritaire correspondant à un pic symétrique à environ 75 eV. Cette contribution est caractéristique des ions thermalisés, et confirme que les ions créés en régime HiPIMS sont presque tous thermalisés lorsqu'ils se déplacent de la cible au substrat [10, 17, 18]. Il peut s'agir soit d'ions créés dans le volume du plasma, soit d'ions énergétiques créés au niveau de la cathode ayant subi une ou plusieurs collisions au sein du plasma lors de leur accélération dans la gaine plasma vers le capteur RFEA. Ils perdent donc toute ou une partie de leur énergie et sont thermalisés. La distribution d'énergie est de type maxwellienne et est centrée sur le potentiel plasma, qui est dans notre cas le potentiel de polarisation. Les décalages en énergie observés entre les pics sont probablement liés aux incertitudes de mesure dues à la résolution en énergie du capteur (8 eV). Par ailleurs, il

convient de préciser qu'il est probable que les ions incidents soit multi-chargés. Toutefois, l'analyseur d'énergie à lui seul ne permet pas d'obtenir une telle information.

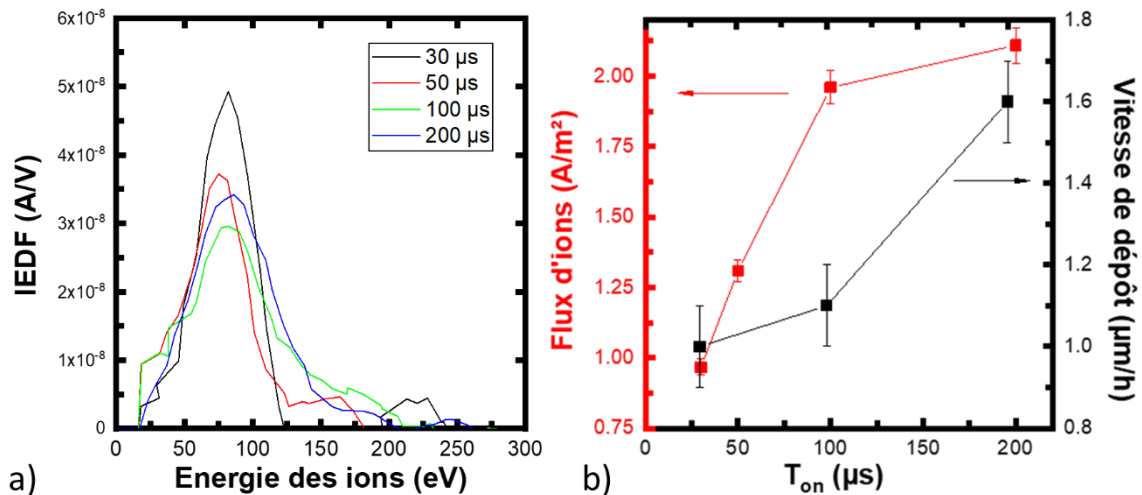


Figure III-6 : Influence de la durée d'impulsion sur a) la distribution en énergie des ions (mesurée en fonction de l'énergie) et b) sur le flux ionique et la vitesse de dépôt ($P_{\text{moy}} = 250 \text{ W}$, $0,55 \text{ Pa}$, $t_{\text{off}} = 2200 \mu\text{s}$ et $V_s = -50 \text{ V}$).

On remarque également une plus faible contribution des ions de haute énergie, représentant Ar^+ et les ions métalliques provenant de la cible et atteignant le capteur au niveau du substrat sans avoir subi de collision dans le plasma [19]. Des ions d'environ 225 eV sont détectés pour $t_{\text{on}} = 30 \mu\text{s}$. Lorsque t_{on} augmente, il n'y a que peu de changement sur la contribution principale de l'IEDF alors que les ions présents dans la partie de haute énergie de la distribution sont de plus faibles énergies. Le flux ionique (surface sous la courbe IEDF), représenté en Figure III-6b, augmente également avec la durée d'impulsion. Compte tenu de la diminution de la fraction métallique ionisée, on peut en déduire que le bombardement ionique se fait majoritairement par les ions Ar^+ . La vitesse de dépôt mesurée sur échantillon (Figure III-6b) augmente elle aussi avec la durée d'impulsion en raison de la pulvérisation prolongée de la cible. Finalement, une densité de puissance élevée conduit à un pic principal moins large, qui correspond à la contribution des ions thermalisés, à des ions plus énergétiques et à une diminution du bombardement ionique par les ions Ar^+ .

En résumé, en modulant la durée d'impulsion, le taux d'ions métalliques diminue quand t_{on} passe de 30 à 200 μs alors que α_{Ar} augmente. Ainsi, la décharge la plus riche en espèces métalliques est obtenue pour $t_{\text{on}} = 30 \mu\text{s}$. Cet effet donne lieu à une augmentation du bombardement du film en croissance par des espèces métalliques de forte énergie.

2.1.2. Effet de la fréquence (durée de la post-décharge)

Caractéristique du courant magnétron

Nous allons maintenant étudier l'effet de la durée de la poste-décharge (t_{off}) sur l'amorçage et le courant de la décharge. L'augmentation de t_{off} conduit à une diminution de f permettant notamment d'augmenter la puissance instantanée. La Figure III-7 présente l'évolution du courant magnétron durant l'impulsion pour des valeurs de t_{off} de 800 à 3200 μs (correspondant à une diminution de f de 1111 à 303 Hz), pour $P(\text{Ar}) = 0,55 \text{ Pa}$, $t_{\text{on}} = 100 \mu\text{s}$ fixe, et $P_{\text{moy}} = 300 \text{ W}$.

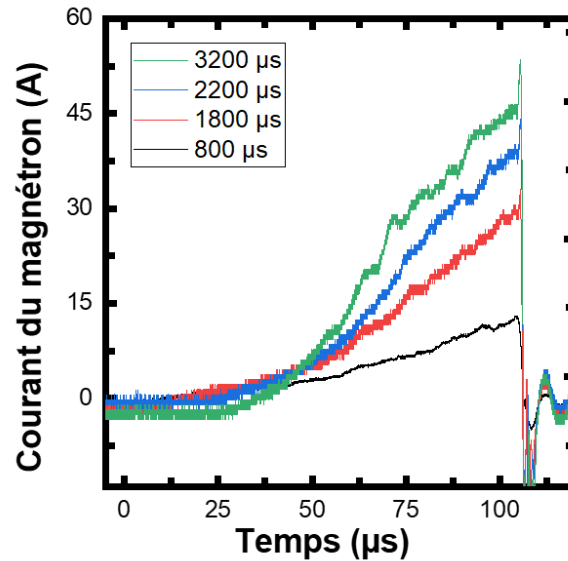


Figure III-7 : Evolution temporelle du courant de décharge avec t_{off}
($P_{moy} = 300 \text{ W}$, $P(\text{Ar}) = 0,55 \text{ Pa}$, $t_{on} = 100 \mu\text{s}$ et $V_s = -50 \text{ V}$).

Le courant de décharge est directement impacté par le changement de fréquence puisqu'il augmente de 10 à 50 A quand la durée t_{off} passe de 800 à 3200 μs . En revanche, le délai d'établissement de la décharge est plus long. Cela est probablement dû au fait que le délai entre chaque pulse étant plus long, l'amorçage de la décharge est moins soutenu par le plasma résiduel.

Ionisation partielle de la vapeur métallique

La Figure III-8a présente les évolutions des rapports d'intensité relative des raies de Ar, Cr et Al en fonction de durée de post-décharge.

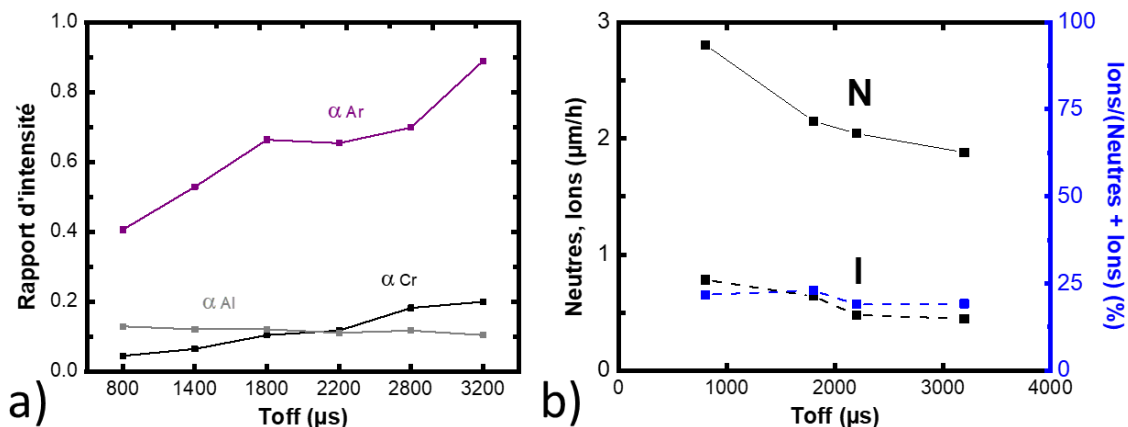


Figure III-8 : Evolution en fonction de t_{off} a) des rapports d'intensité relative des raies d'Ar, Cr et Al et b) de la vitesse de dépôt des neutres, des ions et de la fraction de flux ionisée mesurées au substrat
($P_{moy} = 300 \text{ W}$, $0,55 \text{ Pa}$, $t_{on} = 100 \mu\text{s}$ et $V_s = -50 \text{ V}$).

On constate que les rapports α_{Ar} et α_{Cr} augmentent avec la durée de post-décharge. Cette hausse peut être expliquée par un pic de courant d'autant plus élevé que f est faible, comme observé par plusieurs auteurs [20, 21]. Cela se traduit par une tension plus élevée au niveau de la cathode, qui induit une augmentation de la densité électronique dans le plasma

et par conséquent une plus grande probabilité d'ionisation d'Ar et des atomes neutres pulvérisés. La Figure III-8b rend compte des mesures des vitesses de dépôts en fonction de t_{off} . On remarque que la vitesse de dépôt des neutres tend à diminuer avec la diminution de f . Compte tenu des conditions d'acquisitions identiques, il y a moins de pulses intégrés sur la même période à basse fréquence, ce qui explique cette évolution. En revanche, la proportion d'ions dans la vapeur métallique qui se déposent ne semblent pas varier (environ 20 %). Cela suggère qu'une partie des ions créés est probablement ré-attirés vers la cathode en raison de la forte tension négative.

Distribution en énergie des ions

Les fonctions de distribution en énergie des ions dans nos conditions sont présentées sur la Figure III-9a.

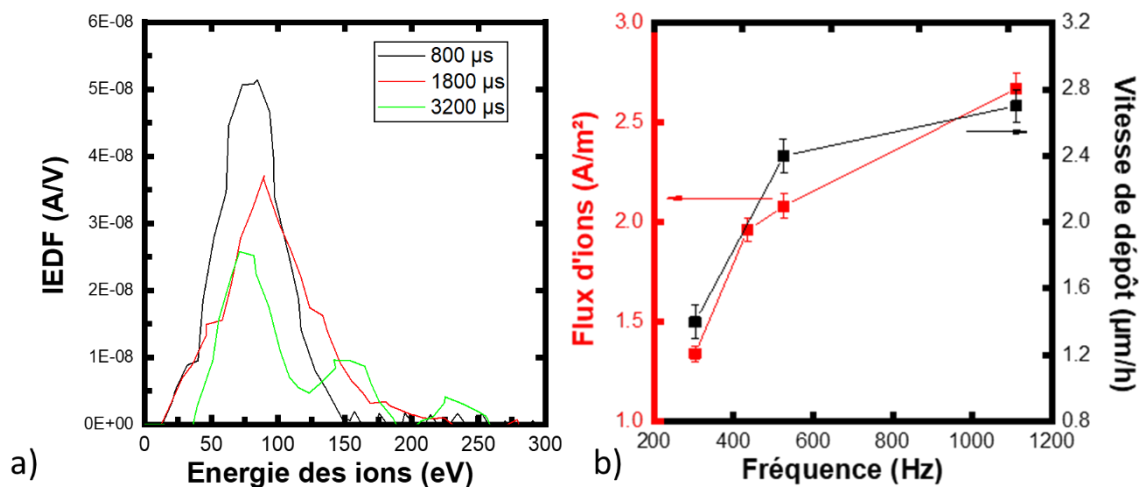


Figure III-9 : Influence de la fréquence sur a) la distribution en vitesse des ions (mesurée en fonction de l'énergie) et b) sur le flux ionique et la vitesse de dépôt ($P_{moy} = 300$ W, 0,55 Pa, $t_{on} = 100$ μ s et $V_s = -50$ V).

Comme pour l'IEDF mesuré pour différentes valeurs de t_{off} , on distingue deux contributions : un pic symétrique de basse énergie (environ 75 eV) et une « queue » de haute énergie (entre 100-150 et 250 eV). La première composante correspond aux ions thermalisés qui acquièrent une énergie équivalente au potentiel de polarisation appliqué au porte-substrat. La queue de distribution composée des ions énergétiques venant directement de la cible est peu importante à $t_{off} = 800$ μ s mais augmente avec la diminution du rapport cyclique t_{on}/t_{off} (augmentation de t_{off}). Finalement, la Figure III-9b montre l'impact de t_{off} sur le flux d'ions. On observe que le flux ionique est réduit en même temps que t_{off} . Ceci s'explique par un retour plus important des ions vers la cathode (lié à l'augmentation de la tension). Par ailleurs, le flux d'ions augmente avec f puisque le substrat est soumis à davantage d'impulsions. Cependant, étant donné que la fraction métallique ionisée est stable, cette hausse est surtout due aux ions Ar^+ . Toujours avec l'augmentation de la fréquence, il s'ensuit que la vitesse de dépôt (Figure III-9b) augmente, principalement en raison des neutres.

En résumé, les résultats obtenus en fonction de f montrent une similarité avec les résultats obtenus en fonction de t_{on} , à savoir qu'une augmentation de l'intensité du courant conduit à un accroissement de la densité électronique permettant un bombardement ionique

plus important de la cathode par les ions Ar^+ et une ionisation plus efficace des atomes pulvérisés. En revanche, une majorité des ions métalliques créés n'échappent pas au confinement magnétique et sont ré-attirés par la forte tension négative vers la cathode. Les flux d'ions sont donc moins importants à faible rapport cyclique mais ils peuvent atteindre des valeurs d'énergie plus importantes.

2.1.3. Effet de la puissance moyenne

La puissance moyenne (P_{moy}) est également un paramètre important pour le dépôt de films minces puisque d'un point de vue purement industriel, elle régit la vitesse de dépôt (rendement de pulvérisation) et donc le coût énergétique du procédé. De plus, d'après les résultats de la littérature [2, 22], P_{moy} peut également influencer les caractéristiques des couches minces Cr_2AlC . Cette puissance peut être facilement imposée à partir du générateur. Trois échantillons ont été réalisés pour plusieurs valeurs de P_{moy} : 250, 350 et 450 W. Pour cette étude, tous les paramètres de dépôts ont été maintenus constants, c'est-à-dire $P(\text{Ar}) = 0,55 \text{ Pa}$, $t_{\text{on}} = 100 \mu\text{s}$ et $f = 435 \text{ Hz}$ correspondant à un rapport cyclique de 4,35%, et $V_s = -50 \text{ V}$.

La Figure III-10 présente les profils de courant obtenus dans ces conditions. La forme triangulaire de l'impulsion de courant indique qu'aucun phénomène de raréfaction de gaz n'a lieu durant l'impulsion quelle que soit la puissance moyenne. Le courant continue d'augmenter sans jamais atteindre un plateau.

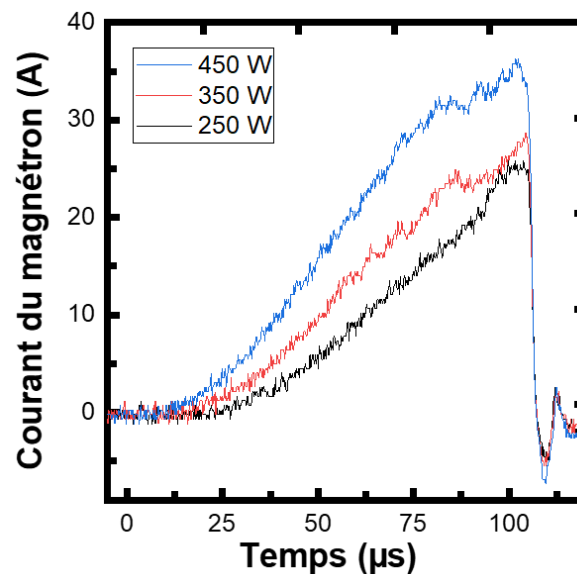


Figure III-10 : Evolution du courant de décharge avec la puissance appliquée
($P(\text{Ar}) = 0,55 \text{ Pa}$, $t_{\text{on}} = 100 \mu\text{s}$, $f = 435 \text{ Hz}$ et $V_s = -50 \text{ V}$).

D'après les résultats SEO (Figure III-11a), l'augmentation de P_{moy} s'accompagne d'une hausse des rapports α_{Ar} et α_{Cr} . L'augmentation de la puissance délivrée par le générateur se fait en augmentant la tension de la cible en plus du courant, ce qui augmente le rendement de pulvérisation et la densité électronique du plasma. Une densité électronique plus élevée entraîne généralement une plus grande probabilité d'ionisation d'Ar et de la vapeur métallique pulvérisée. La légère diminution du signal de la raie ionique Al II peut être liée à un

phénomène d'auto-absorption puisqu'Al présente le potentiel d'ionisation le plus bas (5,99 eV) comparé au Cr (6,77 eV).

Comme le montre la Figure III-11b, le flux de matière pulvérisé semble augmenter linéairement avec P_{moy} (la tension de la cible influant sur le rendement de pulvérisation). En revanche, l'augmentation de la vitesse de dépôt des ions est plutôt très faible et la fraction métallique ionisée au niveau du substrat diminue même. Ainsi, en opérant à plus forte P_{moy} , comme la tension à la cible augmente, les ions restent plus facilement confinés au niveau de la cathode.

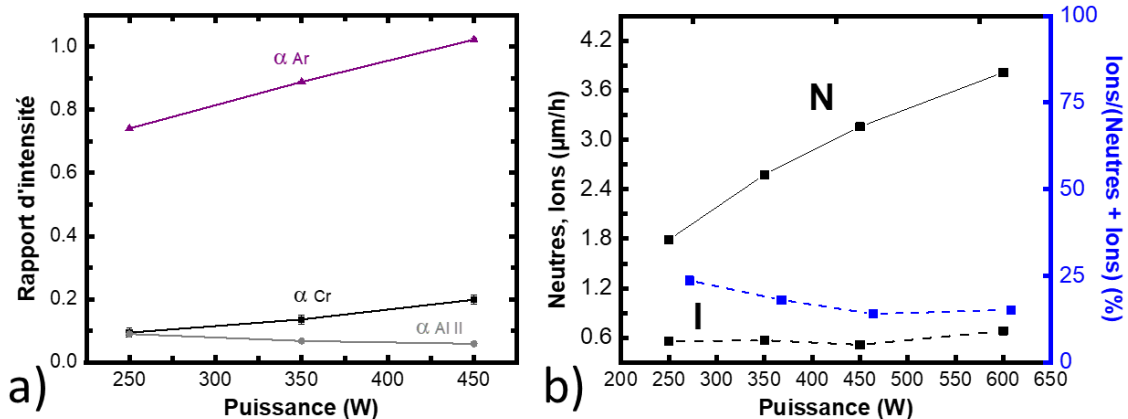


Figure III-11 : Evolution en fonction de la puissance appliquée a) des rapports d'intensité relative des raies de l'argon, du chrome et de l'aluminium et b) de la fraction de flux ionisé au substrat ($P(\text{Ar}) = 0,55 \text{ Pa}$, $t_{\text{on}} = 100 \mu\text{s}$, $f = 435 \text{ Hz}$ et $V_s = -50 \text{ V}$).

En conclusion, en augmentant la puissance de la source de pulvérisation et donc la densité électronique, un taux d'ionisation des atomes par impact électronique plus élevé est obtenu. Toutefois cette approche est limitée dans la mesure où un excès de puissance peut entraîner une surchauffe de la cible et une diminution du flux d'ions métallique qui atteint le substrat. Les mesures de distributions en énergie des ions n'ont pu être réalisées en raison d'un dysfonctionnement ayant touché le RFEA.

2.2. Influence des paramètres expérimentaux

2.2.1. Effet de la pression

La Figure III-12 présente l'évolution temporelle du courant de décharge pour différentes valeurs de $P(\text{Ar})$ allant de 0,55 à 1,2 Pa et pour une P_{moy} constante de 200 W. Les valeurs de t_{on} et de f sont respectivement de 100 μs et de 435 Hz. Quelle que soit $P(\text{Ar})$, le courant ne sature pas et lorsque $P(\text{Ar})$ augmente, on observe un amorçage de la décharge légèrement plus rapide (de 33 à 22 μs). La raison en est qu'une $P(\text{Ar})$ plus élevée engendre des collisions électroniques plus fréquentes en raison d'un libre parcours moyen réduit, et conduit à un nombre plus élevé d'ions Ar^+ . Ainsi, comme il y a d'avantage d' Ar^+ au voisinage de la cathode, la décharge s'amorce plus rapidement. Cependant, l'intensité maximale du courant diminue légèrement avec $P(\text{Ar})$. Cette baisse peut être à la fois liée à l'instabilité du plasma et/ou à une diminution localisée de la densité du gaz au niveau du magnétron en raison de la compression du gaz par les atomes pulvérisés (effet de raréfaction) [15, 23].

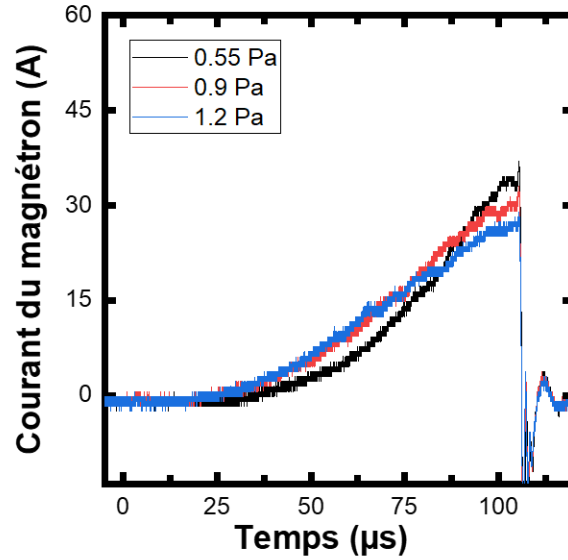


Figure III-12 : Evolution du courant de décharge avec $P(\text{Ar})$ durant l'impulsion ($P_{\text{moy}} = 200 \text{ W}$, $t_{\text{on}} = 100 \mu\text{s}$, $f = 435 \text{ Hz}$ et $V_s = -50 \text{ V}$).

La Figure III-13 présente l'évolution durant l'impulsion des intensités des différentes raies de Cr et Al en fonction de $P(\text{Ar})$.

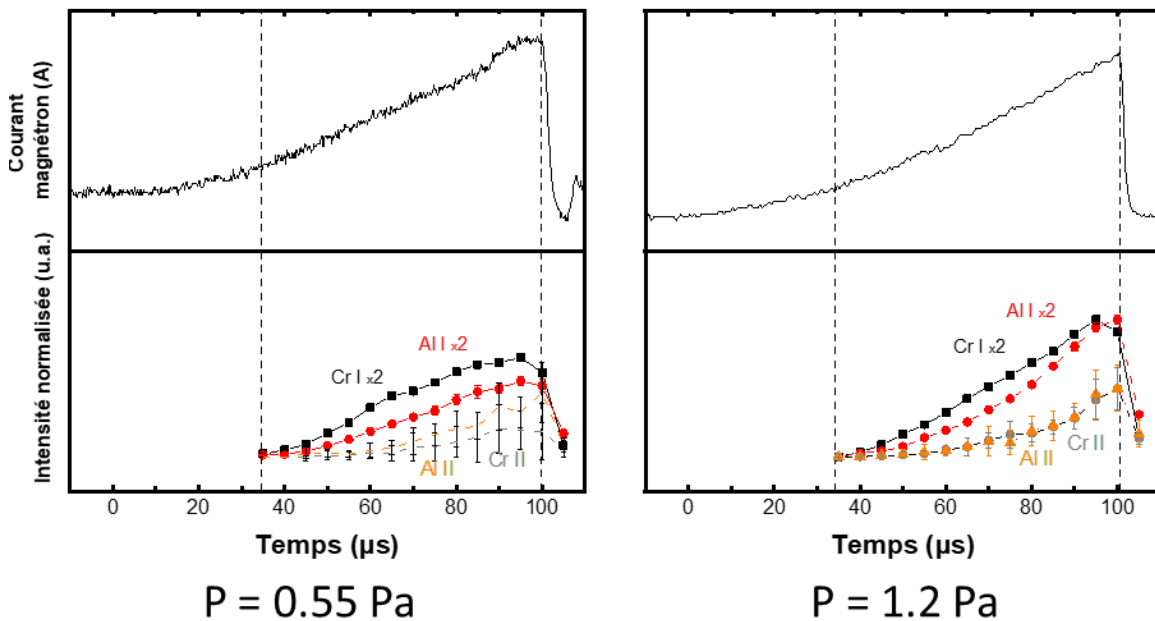


Figure III-13 : Evolution temporelle des raies atomiques et ioniques de Cr et Al pour des valeurs de $P(\text{Ar})$ égales à 0,55 et 1,2 Pa ($P_{\text{moy}} = 250 \text{ W}$, $t_{\text{on}} = 100 \mu\text{s}$, $f = 435 \text{ Hz}$ et $V_s = -50 \text{ V}$).

On constate que lorsque $P(\text{Ar})$ augmente, les intensités des raies atomiques métalliques augmentent aussi, suggérant une meilleure efficacité de pulvérisation. En revanche, il est difficile de comparer les évolutions des raies ioniques en raison des incertitudes élevées. Néanmoins, compte tenu de la diminution de l'intensité maximale du courant du magnétron pour $P(\text{Ar}) = 1,2 \text{ Pa}$, on peut supposer que les ions Cr^+ et Al^+ décroissent aussi avec la hausse de $P(\text{Ar})$. Comme observé précédemment en variant t_{on} pour des valeurs de $P(\text{Ar})$ de 0,55 et de 1,2 Pa, on peut s'attendre à une baisse de l'efficacité d'ionisation des atomes métalliques

pulvérisés en raison de la raréfaction du gaz plasmagène. Cette hypothèse pourrait être vérifiée en optimisant le montage optique.

La mesure *in situ* de la vitesse de dépôt (Figure III-14) indique une baisse du flux d'ions métalliques bombardant le substrat lorsque $P(\text{Ar})$ augmente. Par conséquent, cette baisse peut être à la fois liée à la diminution du libre parcours moyen des espèces du plasma, qui augmente la probabilité de collision des ions pendant leur trajet de la cathode vers le porte-substrat et/ou la baisse du taux d'ionisation.

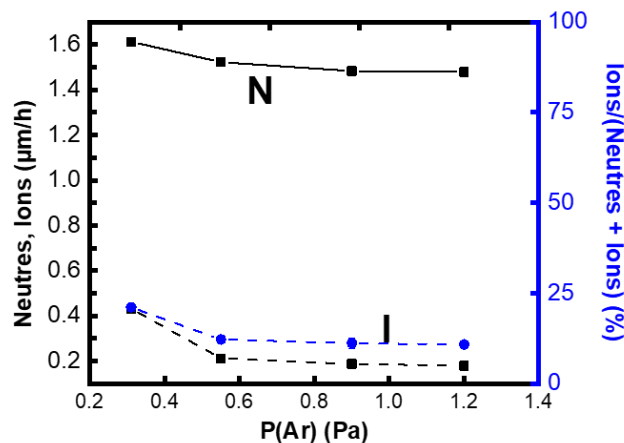


Figure III-14 : Evolution de la vitesse de dépôt des neutres, des ions métalliques et de la fraction métallique ionisée mesurées au substrat en fonction de $P(\text{Ar})$ ($P_{\text{moy}} = 250 \text{ W}$, $t_{\text{on}} = 100 \mu\text{s}$, $f = 435 \text{ Hz}$ et $V_s = -50 \text{ V}$).

La vitesse de dépôt des neutres est également impactée par $P(\text{Ar})$. En effet, une augmentation de $P(\text{Ar})$ conduit à une dispersion plus importante des atomes pulvérisés dans l'enceinte [13].

2.2.2. Effet de la tension de polarisation

Comme nous l'avons vu précédemment, la décharge HiPIMS étant créatrice d'ions métalliques, il est généralement intéressant de polariser négativement le substrat pour les contrôler. La tension de polarisation du substrat (V_s) correspond à l'énergie supplémentaire que l'on donne aux espèces métalliques chargées du plasma et bombardant la couche en croissance. Il faut garder à l'esprit le rôle des ions d'argon accélérés également dans cette chute de potentiel. La Figure III-15 présente l'évolution des vitesses de dépôts des neutres et des ions métalliques en fonction de V_s allant de -50 V à -300 V pour les conditions suivantes : $P(\text{Ar}) = 0,55 \text{ Pa}$, $t_{\text{on}} = 100 \mu\text{s}$, $f = 435 \text{ Hz}$ et $P_{\text{moy}} = 250 \text{ W}$.

On constate que la vitesse de dépôt des ions augmente avec la tension de polarisation. En revanche, plus on accélère les ions, plus la vitesse de dépôt des neutres métalliques diminue. Cela se traduit par une augmentation importante de la fraction ionisée de la vapeur métallique arrivant sur le substrat. Il convient de préciser que le flux ionique au niveau du substrat n'est pas seulement composé des ions métalliques mais également des Ar^+ (non pris en compte dans la mesure). Ainsi, deux constats peuvent être fait à V_s élevée : (i) l'effet de ré-attraction des ions pulvérisés vers la cathode est réduit en raison de leur extraction par la tension négative appliquée au porte-substrat et (ii) le taux d'ionisation augmente dans le

volume du plasma, en particulier loin de la cible. Il convient de préciser qu'en HiPIMS, l'effet le plus important et le plus largement connu pour réduire la vitesse de dépôt en fonction de la puissance est l'effet de retour des ions vers la cathode, qui est directement lié à la densité du pic de courant de la cible [24, 25].

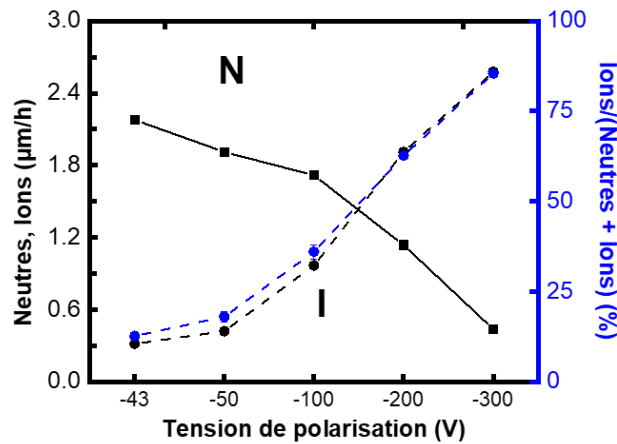


Figure III-15 : Evolution de la vitesse de dépôt des neutres, des ions métalliques et de la fraction métallique ionisée mesurées au substrat en fonction de V_s
($P_{\text{moy}} = 250 \text{ W}$, $0,55 \text{ Pa}$, $t_{\text{on}} = 100 \mu\text{s}$, $F = 435 \text{ Hz}$ et $P(\text{Ar}) = 0.55 \text{ Pa}$).

Par conséquent, afin de tirer pleinement avantage des ions métalliques créés, il conviendrait d'optimiser le système expérimental. En effet, appliquer une forte tension de polarisation n'est pas une solution viable, comme nous le verrons dans la suite. Plusieurs pistes peuvent être envisagées. Tout d'abord, on peut ajouter un champ magnétique externe créée à partir d'un aimant permanent, par exemple un solénoïde, placé devant la cible. Il a été constaté que dans le cas de dépôt HiPIMS, l'ajout d'un champ magnétique externe permettait de multiplier par deux la vitesse de dépôt mesurée dans l'axe du magnétron [26, 27]. Une autre possibilité consiste à modifier le champ magnétique en jouant sur la configuration des aimants du magnétron afin de favoriser l'extraction des d'ions vers le substrat [28, 29]. Enfin, un fonctionnement multi-pulse, c'est-à-dire en remplaçant l'impulsion HiPIMS unique par une séquence de micro-pulses, permet également de limiter l'effet de retour des ions vers la cathode [30-32].

3. Les caractéristiques des films minces Cr-Al-C déposés

Dans cette partie nous allons présenter les propriétés des films minces Cr-Al-C élaborés et corréler ces résultats avec l'étude du plasma HiPIMS. Les dépôts ont été réalisés à la fois sur des plaquettes en acier 316L et sur du silicium.

3.1. Cristallinité et morphologie des films minces déposés

Quelles que soit les conditions de décharge (donnés au paragraphe A/1.1 de ce chapitre) et paramètres expérimentaux ($P(\text{Ar})$, V_s), les films élaborés ne présentent pas de structure cristalline à longue distance. En particulier, l'élaboration de films minces en dcMS et en HiPIMS à température ambiante conduit à la synthèse d'une phase solide métastable et amorphe [2, 33]. Par conséquent, les films déposés (Figure III-16) à basse $P(\text{Ar})$ et faible V_s présentent tous

une structure amorphe voire nanocristalline, dense et homogène dont la surface est peu rugueuse quelle que soit l'intensité du pic de courant développée à la cathode. Des particules provenant de la cible sont également visibles à la surface des échantillons. En raison du positionnement des cathodes (par le dessus) dans le réacteur de dépôt utilisé, des poussières libérées par l'érosion de la cible se déposent sur le substrat par gravité. En revanche, les dépôts réalisés à $P(\text{Ar})$ plus élevée (1,2 Pa) présentent une structure colonnaire et une rugosité relativement importante. Ce changement de morphologie peut s'expliquer par un libre parcours moyen réduit à forte $P(\text{Ar})$ qui impacte à la fois l'énergie des ions et le trajet des particules (neutres et ions) de la cible vers le substrat.

De plus, on constate également une dégradation de la surface des films lorsque les substrats sont polarisés à -200 V. Étant donné que les ions Ar^+ et métalliques bombardent la surface de l'échantillon avec une énergie moyenne d'environ 200 eV, cela laisse à penser qu'une valeur de V_s élevée est la cause des cratères observés sur les micrographies. Il convient également de préciser que la couche de contraste plus claire présente sous le revêtement provient d'un essai de décapage, inefficace, avec une cible en zirconium.

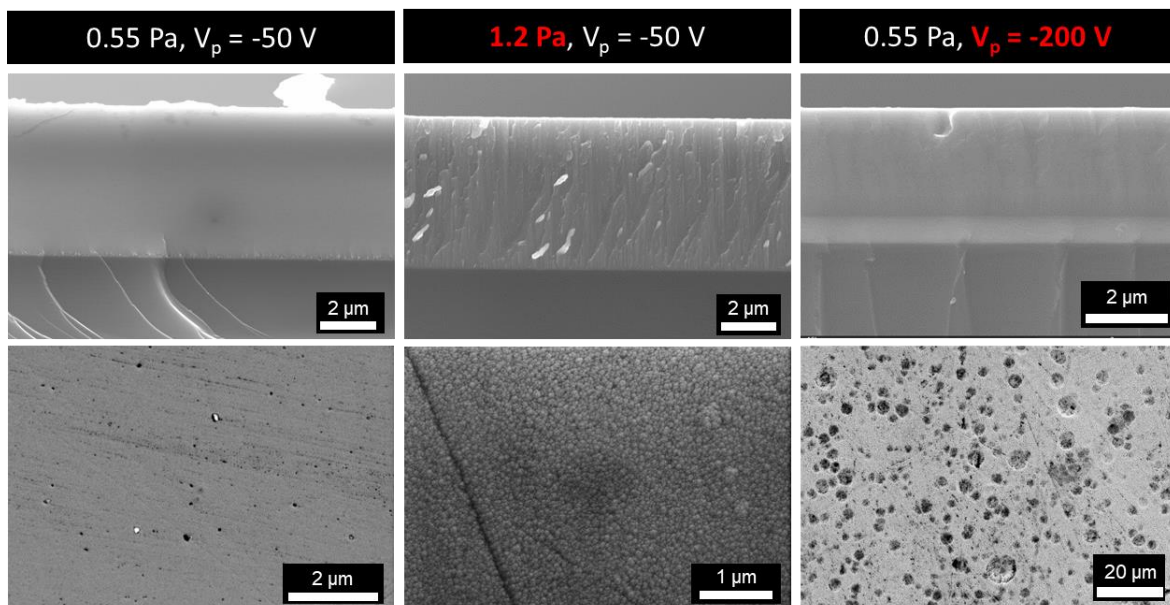


Figure III-16 : Images MEB de la surface et en coupe des films minces de Cr-Al-C déposés à une pression de travail de 0,55 et 1,2 Pa et une tension de polarisation de -50 et -200 V.

En conclusion, les résultats obtenus montrent que les paramètres d'impulsion balayés n'influencent pas la morphologie des couches qui sont denses, vitreuses et homogènes avec une surface peu rugueuse. *A contrario*, les valeurs de $P(\text{Ar})$ et V_s ont une influence significative. Nous allons maintenant chercher à évaluer l'impact des différents paramètres de dépôts sur la composition du film.

3.2. Composition chimique

La Figure III-17a illustre l'évolution de la composition chimique mesurée par SDL des films Cr-Al-C déposés à $V_s = -50$ V en fonction du rapport cyclique. Il apparaît que le rapport cyclique à P_{moy} constante (modifications simultanées de t_{off} et t_{on}) n'a pas d'impact significatif sur la composition des films dans nos conditions de dépôt. L'augmentation de $P(\text{Ar})$ pour un rapport cyclique de 4,35%, ne semble également pas modifier la distribution des éléments. Ainsi, les films présentent un léger enrichissement en Al (+ 1-2 % at.) et un déficit en C (- 1-2 % at.) par rapport à la composition Cr/Al/C recherchée de 50/25/25. La littérature fait état de légères variations de composition par rapport à la cible Cr_2AlC pulvérisée [2, 4, 34-36]. Les mesures SDL indiquent également une faible concentration ($\approx 1-2$ % at.) en O liée en grande partie à la pression partielle résiduelle en dioxygène ($P(\text{O}_2)$) dans l'enceinte, la chambre étant ouverte régulièrement et n'étant pas conçue pour travailler sous ultravide.

En revanche, en augmentant P_{moy} à 450 W à rapport cyclique de 4,35 % (Figure III-17a), le revêtement est enrichi en Al (+ 4 % at.) et C (+ 7 % at.) et appauvri en Cr (- 7 % at.) comparativement à un film obtenu à 250 W. Le ratio Al/C restant constant, cela suggère que la perte en Cr est compensée à la fois par Al et C. Compte tenu des résultats obtenus lors de l'étude du plasma qui suggèrent une augmentation du taux d'ionisation de Cr, et de la haute tension appliquée à la cible, on peut supposer que le flux des espèces métalliques est modifié au niveau du substrat. Dans cette hypothèse, cela se traduit par un retour important des espèces vers la cathode conduisant à la raréfaction de l'Ar et à un effet d'autopulvérisation par les ions Cr^+ , phénomène observé par plusieurs auteurs lors des décharges HiPIMS à partir d'une cible de Cr [37, 38].

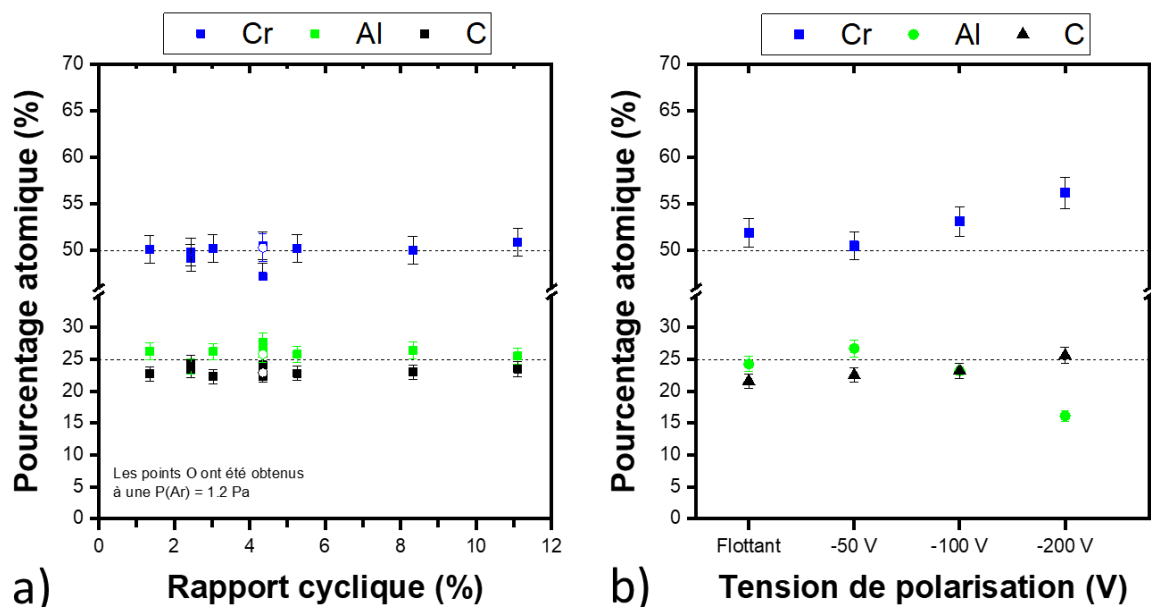


Figure III-17 : Evolution de la composition chimique des films Cr-Al-C déposés à a) différents paramètres d'alimentation HiPIMS à 0,55 Pa et 1,2 Pa et b) différentes tensions de polarisation V_s . Les lignes pointillées indiquent la composition recherchée.

Finalement, on constate que le paramètre procédé testé qui impacte le plus les proportions relatives des éléments est V_s . Comme le montre la Figure III-17b, l'augmentation en V_s conduit à un appauvrissement du film en Al. Pour $V_s = -200$ V, le film présente une teneur en Al de 16 % at., soit une variation de 40 % par rapport à la concentration en Al d'un film déposé pour $V_s = -50$ V. Le rapport Cr/C étant constant, la diminution de la teneur en Al est compensée respectivement par Cr et C. Il faut noter qu'au potentiel V_s flottant (≈ -46 V), l'écart à la stœchiométrie 50/25/25 est plus important que lorsqu'une tension de -50 V est imposée au substrat. Cela peut être lié au déplacement d'une partie des ions dans des directions obliques par rapport à la cible (diffusion vers les parois) en l'absence de contrôle directionnel, ce qui entraîne une diminution du flux d'ion sur des substrats placés parallèlement à la surface de la cible [39].

D'après [34], l'appauvrissement en Al observé à forte polarisation est expliqué par la repulvérisation préférentielle d'Al déposé sur le substrat par rapport à Cr et C. Les auteurs suggèrent trois raisons à ce phénomène. Premièrement, les énergies de liaison des atomes d'Al en surface du dépôt sont plus faibles (Al-Al : 3,36 eV, Cr-Al : 4,047 eV et Al-C : 5,692 eV) que celles des atomes de Cr (Cr-Cr : 4,12 eV et Cr-C : 6,072 eV) et de C (C-C : 7,41 eV). Deuxièmement, les ions Ar^+ ont un coefficient de transfert d'énergie presque égal à 1 avec Al et Cr alors que celui de C est de 0,7. Cela signifie que les ions Ar^+ et Ar^{2+} , qui ont des énergies de respectivement 200 eV ou 400 eV lorsque le substrat est polarisé à -200 V peuvent pulvériser les atomes Al et Cr en bombardant le film en croissance. Troisièmement, Cr ayant une masse deux fois supérieure à celle d'Al, les ions Cr^+ , s'ils ont acquis suffisamment d'énergie, peuvent également pulvériser les atomes d'Al.

Comme nous l'avons vu précédemment, le flux d'ions à l'origine de la croissance de la couche en HiPIMS est principalement composé des ions Cr^+ et Al^+ . Ainsi, d'après les résultats SDL et les mesures QCM qui indiquent que le flux ionique bombardant le film en croissance est amplifié à V_s élevée, on peut en déduire que le bombardement ionique est à l'origine de la repulvérisation de Al, comme généralement observé [40, 41].

En conclusion, une valeur de V_s trop élevée peut conduire à un appauvrissement en Al des films Cr-Al-C par rapport à la composition de la cible, appauvrissement causé par repulvérisation du dépôt et par la création de défauts comme en atteste la dégradation de l'état de surface du revêtement. En revanche, le paramètre V_s peut être utilisé pour créer un gradient de composition, similairement à ce qu'il se fait à partir d'une cible de Ti_3SiC_2 pulvérisée par HiPIMS qui permet de compenser l'excès de carbone observé en dcMS [5, 42].

4. Bilan de l'étude du plasma et des films Cr-Al-C déposés

Le couplage de techniques de diagnostics électriques (majoritairement) et optiques a permis d'obtenir des informations sur les caractéristiques du régime HiPIMS pour la pulvérisation d'une cible Cr_2AlC . L'ensemble des résultats a permis de mettre en évidence la génération d'une vapeur métallique plus ou moins ionisée selon les conditions de décharge. Les ions créés pendant la décharge puis accélérés sous l'effet de la différence de potentiel entre le plasma et la surface du porte-échantillon polarisée sont majoritairement thermalisés et d'énergie similaire au potentiel appliqué au porte-échantillon. Néanmoins, une grande partie des ions créés reste confinée au niveau de la cathode et une optimisation du banc expérimental s'avèrera nécessaire dans le futur. En revanche, il n'a pas été possible de déterminer lors de l'étude en SEO résolue en temps si la décharge passe d'un régime dominé par les espèces Ar à un régime où les espèces métalliques sont majoritaires. En ce qui concerne les énergies des espèces ioniques, les distributions en énergie des ions incidents obtenues montrent des énergies de plusieurs dizaines d'eV qui dépendent principalement de la tension de polarisation du porte-substrat.

Les films déposés sont denses, homogènes et présentent une composition chimique proche de la cible pulvérisée. Néanmoins, le bombardement ionique plus intense ne permet pas d'obtenir un revêtement cristallin sans un apport supplémentaire d'énergie, par exemple par le biais d'une source d'énergie thermique. En croisant les différents résultats, il a été possible de déterminer les paramètres ayant un impact significatif sur les caractéristiques des films. Une pression de travail $P(\text{Ar})$ et une tension de polarisation V_s élevées favorisent respectivement une croissance colonnaire et le bombardement ionique. Ce dernier paramètre génère une repulvérisation d'une partie des espèces métalliques, notamment Al. La conséquence est une variation de la teneur en Al dans les films déposés, et donc des couches avec des propriétés différentes. De plus, l'augmentation de l'effet du bombardement ionique est susceptible d'augmenter drastiquement les contraintes internes générées pendant le dépôt, ces contraintes ayant un impact direct sur l'adhérence du revêtement et sa tenue mécanique (fissuration par exemple). Pour cette raison, lors de la mise à l'échelle du procédé, il est nécessaire de réexaminer la distribution des éléments sur les échantillons et d'ajuster les paramètres de dépôt en conséquence.

B/ Synthèse de films minces de Cr₂AlC dans le réacteur HYBRIDE

Cette partie est consacrée aux dépôts de films minces de Cr-Al-C réalisés dans le réacteur de dépôt semi-industriel HYBRIDE. Par rapport au réacteur TUBE, cette machine bénéficie d'une possibilité de chauffage pendant les dépôts pouvant entraîner une amélioration de la cristallinité des films. Elle dispose aussi d'un porte-substrat triple-axe permettant de revêtir des échantillons sur toutes les faces. Quatre campagnes ont été menées durant ces travaux de thèse dans ce réacteur avec un objectif différent pour chacune d'entre elles. Les revêtements d'épaisseurs variant entre 1 et 7 µm ont été déposés directement sur des substrats en silicium, alumine, acier 304L, alliages Zr702 et Zy-4. Les paramètres étudiés lors des dépôts sont reportés dans le Tableau III-3 ci-dessous.

Tableau III-3 : Récapitulatif des différents paramètres étudiés lors de chaque campagne

Campagne	Configurations testées	Paramètres étudiés
1	6	Température de substrat, rapport cyclique
2	4	Rapport cyclique, tension polarisation
3	1	Epaisseur
4	1	Epaisseur

Les paramètres testés lors de la **première campagne d'essai** avaient pour objectif de se positionner par rapport aux résultats de la littérature [2, 4, 43, 44]. Ces derniers suggèrent qu'il est possible de déposer directement Cr₂AlC *in situ* par PVD, notamment pour une température de substrat T_s supérieure à 400°C en HiPIMS. A partir de ces premiers résultats, un point de fonctionnement a été déterminé. Cette campagne a également permis d'avoir un aperçu des propriétés de résistance à l'oxydation des revêtements Cr-Al-C.

Dans le but de synthétiser la phase MAX *in situ*, quatre nouvelles configurations ont été testées lors de la **deuxième campagne** afin d'explorer les effets de nouveaux paramètres sur les couches déposés (composition chimique, structure, etc...) et d'approfondir également nos connaissances sur les propriétés protectrices à haute température de ce type de revêtement.

Du fait de la difficulté de déposer directement Cr₂AlC dans le réacteur HYBRIDE, la **troisième campagne** a eu pour but de déposer un revêtement de Cr-Al-C plus épais (7 µm) afin de minimiser les effets de bords, préjudiciable lors des essais de corrosions. Il convient cependant de signaler qu'une panne au niveau du système de chauffage n'a pas permis la réalisation de cette campagne dans les conditions initialement prévues.

Enfin, la **quatrième campagne** a eu pour objectif d'approfondir nos connaissances sur le comportement haute température des revêtements, en particulier l'apport de Cr₂AlC, sur la résistance à l'oxydation des alliages de Zr, qui sera abordé dans le chapitre suivant. Cette campagne visait aussi à déposer un dépôt d'épaisseur équivalente à la précédente campagne, ce qui n'a pas été possible en raison d'un défaut d'alimentation en argon. Il convient également de noter que la polarisation des substrats V_s n'a pas pu être maintenue à la valeur de consigne suite à la formation d'un court-circuit au niveau du porte-substrat, causé par des

copeaux métalliques, peu de temps après le démarrage. De fait, les échantillons étaient reliés à la terre pendant cet essai.

1. Etude préliminaire et adaptation du procédé

1.1. Etude paramétrique

Cette première partie de l'étude de la synthèse de revêtements Cr_2AlC a pour objectif d'établir une gamme de paramètres expérimentaux qui sera utilisée pour déposer les films minces sur substrat Zr702 étudiés au cours de ce travail. Le passage à un réacteur ayant une configuration différente (taille de l'enceinte, injection des gaz, configuration magnétique, porte-échantillon...) nous amène à retrouver un point de fonctionnement qui risque d'évoluer par rapport à celui que nous avons pu établir dans le réacteur TUBE. Nous étudierons en premier lieu l'effet de T_s et du rapport cyclique sur la morphologie et la cristallinité des films puis nous nous intéresserons à l'effet des paramètres de dépôts sur la composition chimique des couches déposées. Enfin, les revêtements seront recuits sous différentes atmosphères afin d'évaluer l'impact de ce post-traitement sur la qualité cristalline de Cr_2AlC . Des substrats en 304L et en Si ont été employés pour ces essais.

1.1.1. Influence de la température à l'intérieure de la chambre de dépôt

Différents essais ont été réalisés pour analyser l'influence de la température et du rapport $t_{\text{on}}/t_{\text{off}}$ sur la morphologie et la structure finale des films Cr-Al-C déposés. L'objectif recherché en modifiant le rapport cyclique tout en gardant les autres paramètres constants est de modifier la microstructure du dépôt en augmentant la température d'extrême surface par le bombardement ionique, sans pour autant modifier significativement la température moyenne du substrat. Pour cela, trois configurations de dépôts ont été testées à 400 et 450°C. Les valeurs de P_{moy} , de $P(\text{Ar})$, du flux d'argon et de V_s , sont respectivement de 2500 W, 0,5 Pa, 50 sccm et -100 V.

La Figure III-18 présente les fractographies MEB de deux revêtements Cr-Al-C déposés sur du silicium à température et rapport cyclique différents. Toutes les couches déposées présentent la même morphologie, quels que soient les paramètres procédés utilisés. Les revêtements obtenus sont denses, compacts et homogènes en composition. L'interface avec le substrat est bien délimitée, indiquant que les films ont une bonne adhérence au silicium.

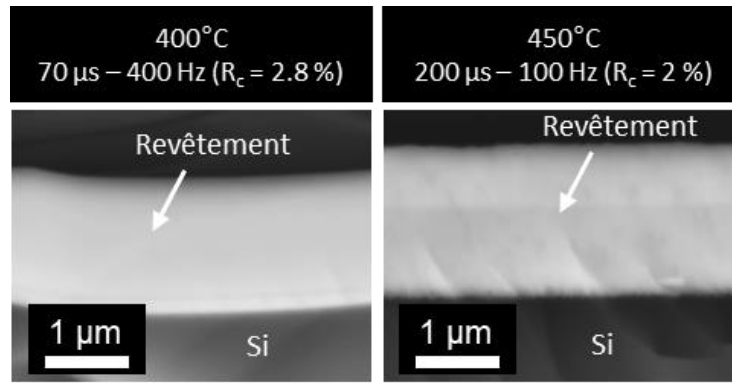


Figure III-18 : Fractographie MEB en section des couches Cr-Al-C déposées à température et rapport cyclique différents ($P_{moy} = 2500$ W, $P(Ar) = 0,5$ Pa et $V_s = -100$ V)

La Figure III-19 présente les résultats obtenus par DRX sur chaque film déposé. Les mesures ont été réalisées sur une plage angulaire plus importante (2θ de 20 à 90°) que celle présentée. Cependant, une seule large bande autour de $2\theta = 42^\circ$ est observée quelle que soit la configuration de dépôt utilisée. Cette contribution est caractéristique d'un matériau nanocristallin.

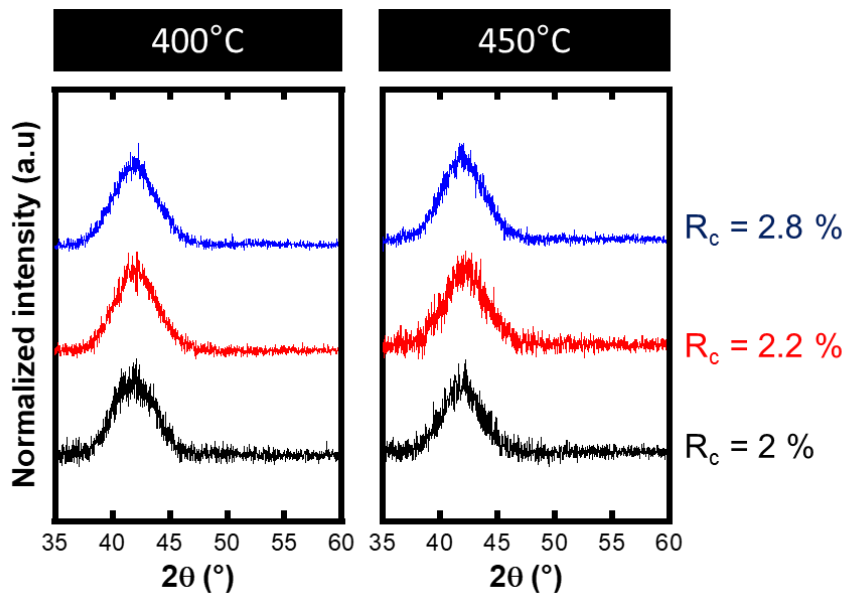


Figure III-19 : Diffractogrammes en incidence rasante (1°) des revêtements Cr-Al-C tels que déposés à 400°C et 450°C pour différents rapports cycliques ($P_{moy} = 2500$ W, $P(Ar) = 0,5$ Pa et $V_s = -100$ V)

Sur l'image MET en haute résolution (Figure III-20) d'un substrat 304L revêtu Cr-Al-C, on remarque des amas de matière d'environ 2 nm, confirmant l'absence totale de microstructure au sein du revêtement. Par ailleurs, le cliché de diffraction des électrons obtenu pour ce revêtement présente seulement des anneaux diffus (non présenté ici). On peut en déduire que le film mince déposé est nanocristallin, avec un ordre sur quelques nanomètres seulement.

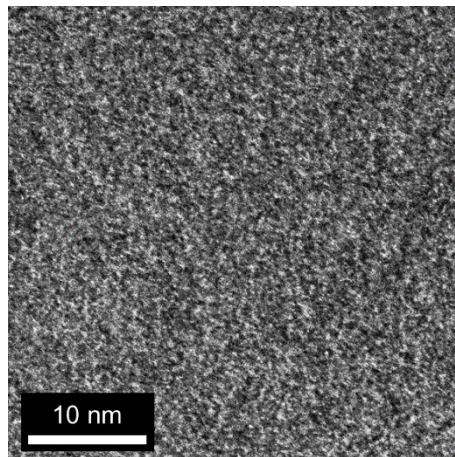


Figure III-20 : Image MET en haute résolution de la coupe transverse d'un revêtement Cr-Al-C déposé sur 304L ($P_{moy} = 2500$ W, $P(Ar) = 0,5$ Pa, $t_{on} = 70$ μ s, $f = 400$ Hz, $V_s = -100$ V)

Ces résultats suggèrent que l'énergie thermique fournie, en plus de celle des espèces incidentes, n'est pas suffisante pour permettre la formation *in situ* de la phase Cr_2AlC comme observé par plusieurs auteurs pour des valeurs de T_s supérieures ou égales à 400°C [2, 3]. Cependant, et contrairement aux résultats de la littérature où les dépôts sont réalisés sur des substrats immobiles, nos dépôts ont été réalisés sur des substrats en rotation. Ainsi, il est probable que la température des substrats ne soit pas identique en tout point du réacteur puisque la distance par rapport aux éléments de chauffage varie pendant la rotation. Cette évolution de la température n'a pu être mesurée dans la chambre de dépôt, une caméra thermique ou un thermocouple rotatif étant nécessaire. Il convient de rappeler que le chauffage des échantillons confinés dans l'enceinte sous vide se fait uniquement par le rayonnement thermique émis par la surface de radiants. Bien que tous les matériaux absorbent les radiations infrarouges, ils en reflètent et en laissent passer également une partie. De plus, l'efficacité du chauffage dépend aussi de la température de surface du radiant. Si cette température n'est pas suffisamment élevée, alors la puissance émise chute d'une manière drastique. Dans le cas présent, la consigne de température des radiants est limitée à 450°C parce que le réacteur HYBRIDE n'est pas conçu pour fonctionner au-delà. En effet, à cette température, des problèmes techniques (perte d'étanchéité due à l'altération des joints des portes) ont commencé à apparaître. En conséquence, il n'a pas été possible de poursuivre cette étude à de plus hautes températures. Ainsi, la température limite de 400°C a été imposée pour les essais suivants. Néanmoins, il est probable que la température des échantillons soit inférieure à cette température consigne.

1.1.2. Effet de la tension de polarisation

Une autre possibilité de fournir de l'énergie aux adatoms situés à la surface du film mince en croissance pour favoriser la formation de Cr_2AlC consiste à contrôler le bombardement ionique par V_s . Ce paramètre a fait l'objet de recherches moins approfondies que l'effet de T_s pour la synthèse de phases MAX, mais il semblerait que le contrôle de V_s puisse réduire la température nécessaire à la formation de Cr_2AlC *in situ* [2]. Par ailleurs, une valeur de V_s élevée présente également l'avantage de minimiser les effets de bords et permet de revêtir intégralement les échantillons. En effet, les lignes de champ étant plus concentrées

au niveau des angles et bord des échantillons [45], un flux d'ions plus important arrive dans ces zones. Cependant, la valeur de V_s , qui contrôle l'accélération des ions et exalte le bombardement ionique, a une forte influence sur la composition chimique des films multi-élémentaires déposés [2, 34, 46, 47] comme observé précédemment dans le réacteur TUBE. Ainsi, il convient de trouver un compromis entre ces deux effets.

La Figure III-21 présente la variation de composition chimique mesurée par SDL des films déposés à 400°C en fonction de V_s . On constate que lorsque V_s est élevé (jusqu'à -200 V) le film présente un appauvrissement important en Al (< 10 % at.), soit une diminution d'un facteur trois par rapport à la concentration de la cible (environ 25 % at.). La réduction de la concentration en Al est compensée par Cr et C. Lorsque V_s diminue, la teneur en Al augmente. On remarque également que la teneur en Cr est plus faible à -200 V qu'à -150 V. Finalement, les variations de distances cible-substrat ont peu d'impact sur le bombardement ionique puisque la concentration en Al dépend également fortement du biais appliqué au substrat dans le réacteur HYBRIDE. Cet effet est d'ailleurs plus marqué que dans le réacteur TUBE. Une raison possible à cela est que la rotation des substrats modifie continuellement l'angle de dépôt et donc le flux ionique [48, 49]. L'effet de l'orientation angulaire de la cible par rapport au substrat a été étudié sur la composition des films déposés dans le système ternaire Ti-Si-C [42]. Il a été constaté que les éléments légers tels que le C sont privilégiés au dépend d'éléments plus lourds, tels que Ti et Si, le long de la direction normale à la cible. En revanche, les substrats placés à un angle de 90° par rapport à la cible subissent un flux de C plus faible, en raison du très faible degré d'ionisation du C par rapport à Ti et Si. Une étude similaire réalisée dans le système Cr-Al-C a montré que la composition des films déposés par dcMS était également dépendante de l'orientation angulaire du substrat ainsi que du produit pression-distance [36]. Ainsi, lorsqu'ils sont placés perpendiculairement à la surface de la cible, les substrats sont soumis à un flux de matière dont le rapport ion/neutre de la vapeur métallique est supérieur à celui des substrats orientés parallèlement.

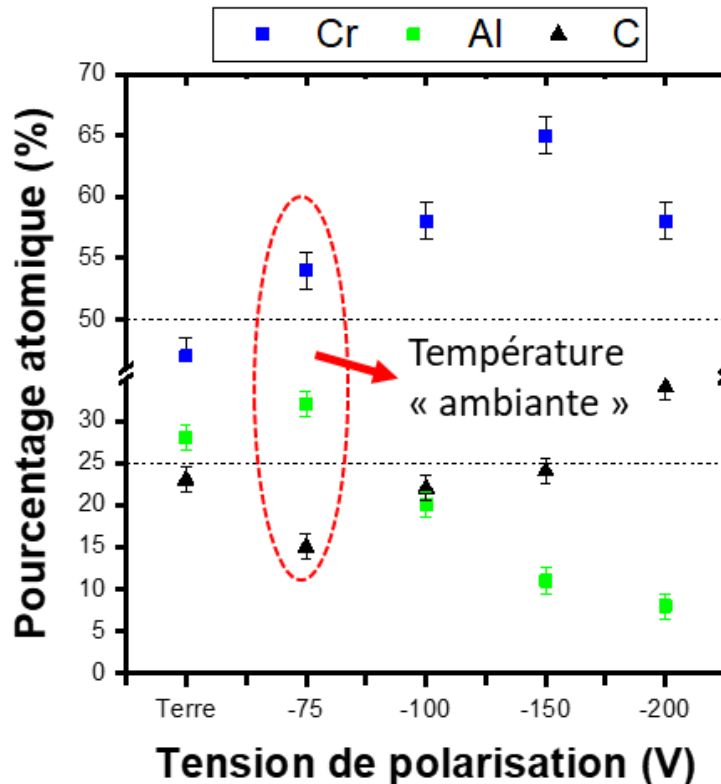


Figure III-21 : Variation de la composition chimique des films Cr-Al-C tels que déposés à 400°C en fonction de V_s ($P_{moy} = 2500$ W, $P(Ar) = 0,5$ Pa, $t_{on} = 70$ μ s et $t_{off} = 3112$ μ s)

Par ailleurs, les films déposés à $V_s = -75$ V sans chauffage présentent un enrichissement en Al et un déficit en C. Ces résultats suggèrent que T_s influence également la composition chimique du film mince. La diminution de la teneur en Al, généralement observée à haute température ($> 700^\circ\text{C}$), est liée à un phénomène de désorption thermique [50, 51]. Cependant, T_s étant bien inférieure dans cette étude, cette différence de composition peut aussi s'expliquer par le bombardement ionique. En effet, les ions incidents transfèrent leur énergie à la surface du film mince en croissance. Par conséquent la température en extrême surface peut dépasser T_s et ainsi favoriser la désorption d'Al par rapport aux dépôts réalisés à température ambiante [34]. Finalement, la concentration en Al dans les films Cr-Al-C est étroitement liée au bombardement ionique et à la température en extrême surface du substrat. Il convient également de noter que les films obtenus avec un porte-échantillon relié à la terre présentent une teneur en Cr plus faible, similaire aux valeurs obtenues dans le réacteur TUBE, probablement à cause d'une perte d'une partie des ions dans l'enceinte en l'absence de polarisation.

En conclusion, il semble préférable de travailler à une valeur de V_s proche du potentiel flottant et à $T_s = 400^\circ\text{C}$ pour minimiser les fluctuations de compositions. Toutefois, dans ces conditions, la phase Cr_2AlC n'est pas présente dans les films Cr-Al-C déposés. Dès lors, il est nécessaire de passer par une étape supplémentaire de recuit thermique afin de permettre la transformation de phase par diffusion.

1.2. Etude de la cristallisation de Cr_2AlC

Plusieurs travaux de recherche ont montré que les films minces Cr-Al-C déposés amorphes ou nanocristallins pouvaient cristalliser en Cr_2AlC par recuit thermique à plus basse température que le composé massif [2, 33, 52-54]. Abdulkadhim *et al.* ont notamment constaté par DSC que la cristallisation du revêtement Cr-Al-C, déposé au préalable sur un substrat NaCl puis broyé sous forme de poudre après dissolution dans l'eau, se produisait à environ 610°C et à une vitesse de chauffe de 10°C/min [33]. De plus, la température de cristallisation était décalée vers des températures plus élevées à vitesse de chauffe plus rapide. Il convient de préciser que la réaction étant contrôlée par la diffusion des éléments, un critère cinétique, qui est fonction de l'épaisseur de la couche déposée, est à considérer. Ainsi, compte tenu qu'il faut un certain temps pour que le revêtement cristallise, le four atteint une valeur de température plus élevée que la valeur effective nécessaire pour permettre la cristallisation.

Par ailleurs, à partir de 700°C, d'autres composés tels que Cr_7C_3 et Cr_2Al commencent à apparaître en raison de la diffusion d'Al vers la surface et de son évaporation. Toutefois, la stabilité thermique de Cr_2AlC dépend essentiellement de l'atmosphère du recuit, qui peut être réalisé sous vide [2, 52, 53, 55] ou sous argon [54, 56]. Les films cristallisent également sous air avec cependant une oxydation partielle en surface et davantage de défauts liés à l'incorporation d'atomes d'O dans le réseau Cr_2AlC [52, 53]. De ce fait, la cristallisation est étroitement liée à l'atmosphère de recuit, à la vitesse de chauffe ainsi qu'à la durée du traitement thermique.

1.2.1. HTDRX

Afin de déterminer la température de début de cristallisation de Cr_2AlC , des analyses par DRX à haute température ont été menées. Un substrat 304L revêtu par Cr-Al-C a été chauffé de 40°C jusqu'à 700°C avec une vitesse de chauffe de 4°C/min et des paliers successifs de 2 h à 610, 620, 630, 640, 650, 660, 670, 680, 690 et 700°C sous hélium. Il convient de préciser que la chambre d'analyse n'étant pas parfaitement étanche, il y a une pression résiduelle d'oxygène. Les diffractogrammes ont été enregistrés à chaque température. Compte tenu du temps d'acquisition important nécessaire en incidence rasante, la gamme angulaire analysée a été réduite à 35-60°(2 θ).

L'échantillon utilisé pour ces mesures a été déposé dans les conditions suivantes : $P_{\text{moy}} = 2500 \text{ W}$, $P(\text{Ar})$ compris entre 0,35 et 0,4 Pa, $t_{\text{on}} = 70 \text{ }\mu\text{s}$ et $f = 314 \text{ Hz}$, $V_s = -75 \text{ V}$ et sans chauffage supplémentaire. La superposition des diffractogrammes enregistrés à chaque température est présentée en Figure III-22. Les pics correspondants à la phase Cr_2AlC peuvent être identifiés à partir de 640°C. Néanmoins, les phases Cr_2O_3 , Al_2O_3 et Cr_7C_3 sont également détectées, et l'intensité de leurs contributions augmente avec la température. À la fin de l'expérience, le revêtement est partiellement oxydé et contient à la fois la phase Cr_2AlC et des carbures de chromes. Le décalage en température observé par rapport à [33] peut s'expliquer à la fois par des différences liées au revêtement (épaisseur, composition, contraintes...) et par la mauvaise uniformité de la température de l'échantillon dans le dispositif de chauffage *in situ* sous DRX. En effet, le transfert de chaleur s'effectue par contact avec le dispositif de

chauffage, et la température de consigne est mesurée sur l'élément chauffant. Par conséquent, il se crée une différence de température dans l'épaisseur de l'échantillon, qui dépend à la fois de l'atmosphère, des propriétés thermiques de l'échantillon et de la surface de contact entre l'échantillon et l'élément chauffant.

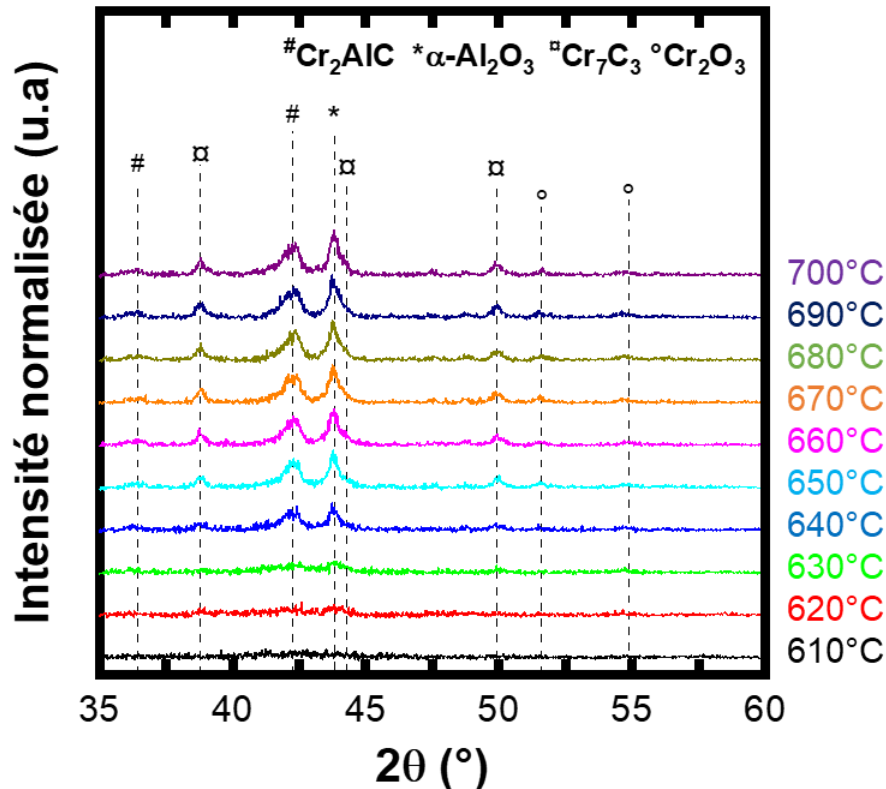


Figure III-22 : Superposition des diffractogrammes en incidence rasante 1° pour chaque température de l'échantillon Cr-Al-C, sur substrat acier. Les pics de Cr₂AlC sont indexés à partir du fichier JCPDS PDF-00-058-0267.

De plus, la composition chimique du revêtement Cr-Al-C analysé présente un rapport atomique Cr/Al de 1,68 et une teneur en C de 15 % at., soit une composition distincte de celle de la cible Cr₂AlC pulvérisée, contrairement aux revêtements étudiés dans [33]. Ainsi, en plus de la phase Cr₂AlC, la phase secondaire Cr₇C₃ apparaît pendant le traitement thermique. Cela peut être lié au déficit en C dans le revêtement Cr-Al-C. Il a notamment été constaté que d'autres phases intermédiaires telles que AlCr₂, Cr₇C₃, Cr₃C₂ et Al₈Cr₅ coexistent avec la phase Cr₂AlC lorsque le rapport stœchiométrique Cr/Al/C s'écarte de 2/1/1 [54, 55]. On peut supposer que la constitution d'un oxyde en surface du revêtement par réaction avec O accentue cet écart à la stœchiométrie en surface.

Un cliché (Figure III-23a) a été réalisé par MET à balayage (MET-B), pour révéler la distribution des éléments par contraste de numéro atomique et identifier les différentes phases présentes dans l'épaisseur du revêtement. Ce cliché montre que la composition chimique du revêtement est inhomogène. Combiné aux analyses par DRX, on peut en déduire qu'il s'agit de phases Cr₂O₃, Al₂O₃, Cr₇C₃ et Cr₂AlC. Un exemple d'un grain de Cr₂AlC cristallisé est montré en Figure III-23b. Il convient également de noter que le revêtement est dense et ne présente pas de fissures sur substrat 304L.

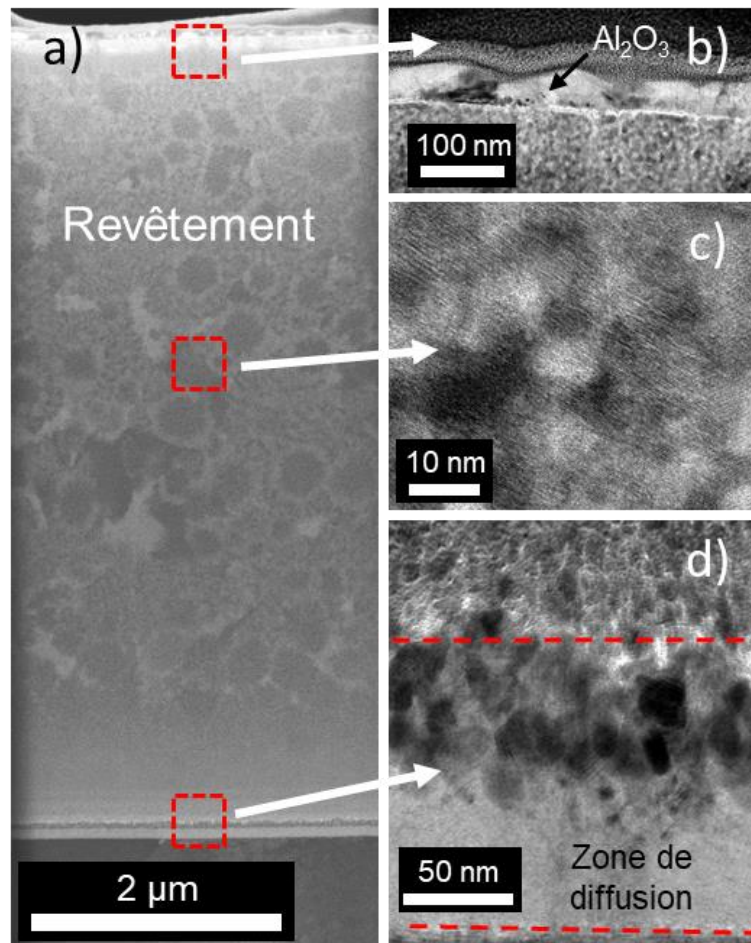


Figure III-23 : Observations en coupe transverse du revêtement Cr-Al-C étudié par DRX-HT : a) Image STEM en champ clair, b) Image MET en champ clair de la surface, c) Image MET en haute résolution à cœur et d) Image MET en champ clair à l'interface revêtement-substrat.

Des images MET, à plus fort grandissement de la zone couverte par l'image Figure III-23a, en surface et à l'interface revêtement-substrat sont également données en Figure III-23b,d. On constate la présence d'une fine couche d'oxyde (90 nm) en surface de l'échantillon. On remarque également que le revêtement sous cette couche d'oxyde ne présente pas de microstructure, probablement en raison de l'appauvrissement en Al en extrême surface. À l'interface revêtement-substrat, il s'est formé une couche de diffusion d'environ 105 nm, indiquant que les éléments du revêtement diffusent vers le substrat 304L pendant le recuit.

Smialek *et al.* ont étudié les réactions à l'interface entre un revêtement Cr₂AlC et un superalliage base Ni à 1100°C [57]. Les auteurs ont constaté qu'une zone appauvrie en Al, composée de Cr₇C₃, se forme dans le revêtement Cr₂AlC proche de l'interface tandis que la diffusion d'Al dans l'alliage aboutit à la formation d'une interphase constituée de plusieurs composés intermétalliques. Par conséquent, étant donné que Al possède une activité chimique relativement élevée dans Cr₂AlC ainsi qu'une large solubilité dans les alliages base Ni [58, 59], cela laisse à penser que Al a diffusé du revêtement dans le substrat en 304L à l'interface lors du recuit. Toutefois, la température de recuit n'ayant pas excédé 700°C, l'interdiffusion est très faible.

1.2.2. Recuit sous atmosphère contrôlée d'argon

Les revêtements Cr-Al-C ont été traités séparément sous balayage d'argon afin d'éviter l'oxydation partielle de la surface. Après chaque recuit, des analyses DRX, et pour l'échantillon recuit pendant 4h, des observations MET ont été effectuées. Compte tenu des résultats précédents, les substrats 304L revêtus Cr-Al-C ont été chauffés de 40°C à 600°C, avec une vitesse de 4°C/min, et maintenus à cette température pendant 2, 4 et 6 h. Finalement, le refroidissement s'effectue naturellement.

Les échantillons utilisés pour ces mesures ont été déposés dans les conditions suivantes : $P_{\text{moy}} = 2500 \text{ W}$, $P(\text{Ar}) = 0,5 \text{ Pa}$, $t_{\text{on}} = 70 \mu\text{s}$, $f = 400 \text{ Hz}$, $V_s = -100 \text{ V}$ à 400°C. Les diffractogrammes des échantillons recuits sont présentés en Figure III-24 et comparés au diffractogramme du revêtement Cr-Al-C tel que déposé.

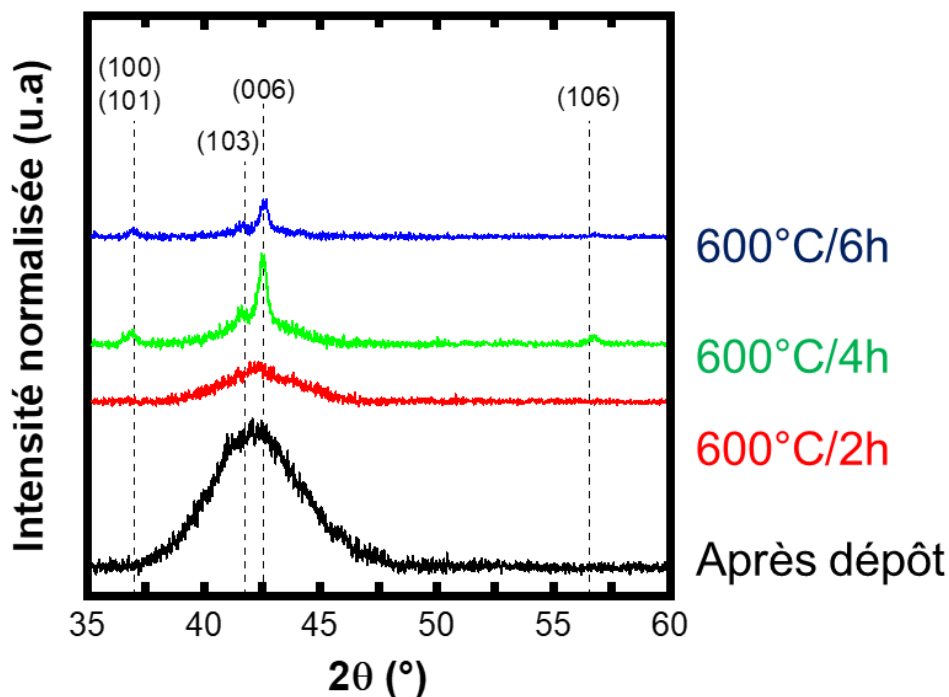


Figure III-24 : Diffractogrammes en incidence rasante (1°) d'échantillons 304L revêtus Cr-Al-C tels que déposés et après recuit à 600°C sous argon pendant 2, 4 et 6 h. Les pics de Cr_2AlC sont indexés à partir du fichier JCPDS PDF-00-058-0267.

Après recuit à 600°C sous balayage d'Ar, la phase Cr_2AlC est identifiée lorsque la durée de traitement excède 4 h. À durée plus courte, le diffractogramme présente autour de 42°(2θ) la même contribution que le revêtement Cr-Al-C tel que déposé. L'échantillon recuit pendant 6 h se caractérise par des pics légèrement plus étroits que dans le cas d'un recuit de 4 h, suggérant la croissance des grains de Cr_2AlC dont la taille initiale est de plusieurs dizaines de nanomètres. Contrairement au recuit dans l'air, aucun oxyde ni phase secondaire ne sont détectés dans la gamme angulaire analysée tandis que la cristallisation de Cr_2AlC se produit à plus basse température.

Pour mieux identifier la microstructure du revêtement obtenue après recuit à 600°C pendant 4 h, sa section transversale a été observée par MET (Figure III-25).

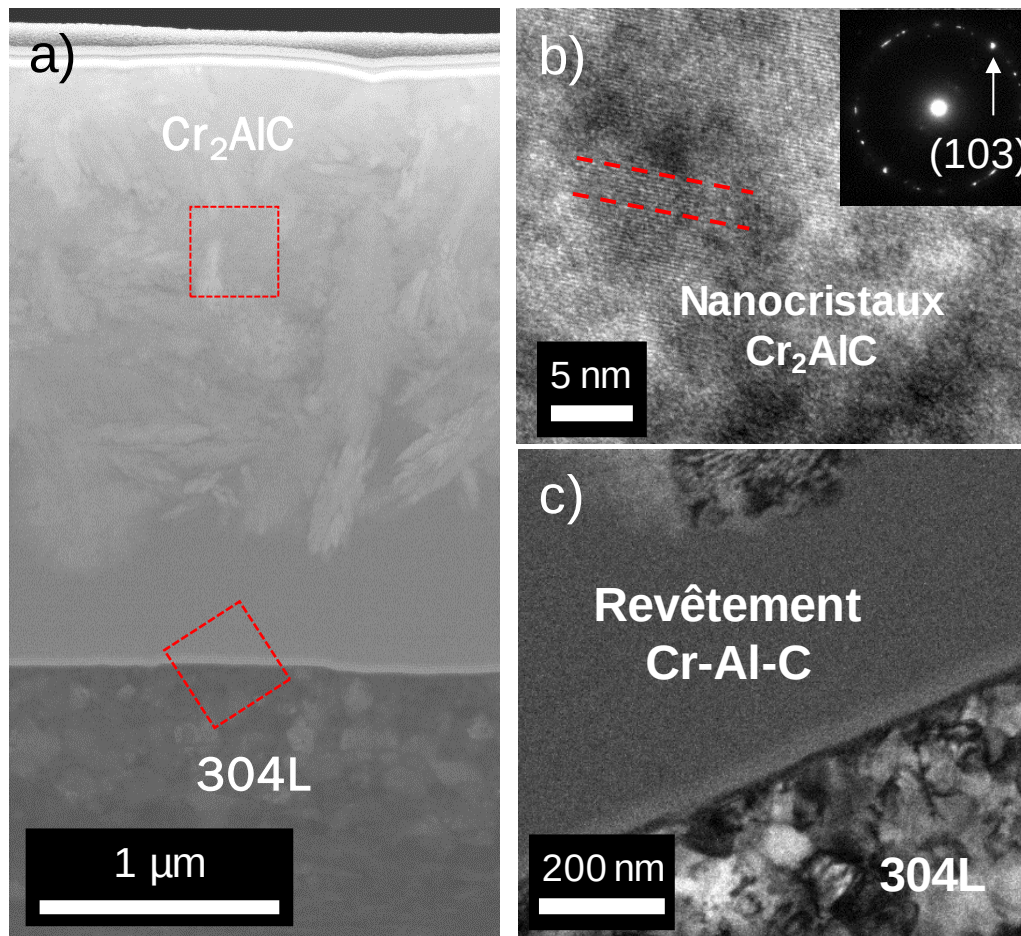


Figure III-25 : Observations en coupe transverse d'un revêtement Cr-Al-C déposé sur 304L recuit sous Ar à 600°C pendant 4 h : a) Image METB en champ clair, b) Image MET en haute résolution et cliché de diffraction associé, c) Image MET en champ clair.

Sur l'image MET-B en champ clair du revêtement (Figure III-25a), de nombreux grains sont visibles proches de la surface et en cœur du revêtement. Toutefois, on remarque que le revêtement présente une microstructure inhomogène, la taille des grains diminuant au fur et à mesure que l'on s'approche de la surface. L'image haute résolution (Figure III-25b) révèle une structure polycristalline et nanolaminée typique des phases MAX tandis que l'indexation du cliché de diffraction associé indique la présence de la phase Cr₂AlC. D'autre part, proche de l'interface revêtement-substrat, on observe l'absence de microstructure dans le revêtement suggérant que celui est amorphe (Figure III-25c). Enfin, une couche de diffusion de plusieurs dizaines de nanomètres s'est formée entre le revêtement et le substrat en 304L.

Par conséquent, compte tenu des observations MET et des analyses DRX, on peut conclure que le revêtement Cr₂AlC contient une seule phase (nano)cristalline. Néanmoins, la cristallisation du revêtement est partielle après un recuit à 600°C pendant 4 h. Cela peut s'expliquer par la diffusion des éléments du revêtement à l'interface dans le substrat, comme observé précédemment sous air, mais également par une durée de traitement insuffisante pour permettre la cristallisation complète de Cr₂AlC dans l'épaisseur du revêtement.

1.3. Synthèse de l'étude préliminaire

Lors de cette étude préliminaire, il s'est avéré que les films Cr-Al-C déposés dans le réacteur HYBRIDE ne présentaient pas d'ordre à longue distance, et ce quelles que soient les conditions de dépôt. Bien qu'une température égale ou supérieure à 400°C ait été appliquée au système de chauffage lors des dépôts, nous n'avons finalement pas obtenu la phase Cr₂AlC de manière *in situ*. Ceci peut être dû à une mauvaise homogénéité de la température dans le réacteur de dépôt. Ensuite, nous avons constaté que V_s ainsi que la température jouaient un rôle déterminant sur la composition chimique des films Cr-Al-C déposés en favorisant la repulvérisation et/ou la désorption d'Al. Il convient donc de choisir judicieusement ces deux paramètres afin de minimiser les éventuels écarts entre la composition du film et celle de la cible pulvérisée.

En réalisant des recuits sous air ou sous balayage d'argon, nous avons vérifié qu'il est effectivement possible d'obtenir la phase Cr₂AlC à partir du dépôt Cr-Al-C à une température de 600°C, température nettement plus basse que pour le composé massif. Cependant, compte tenu du fait que la réaction de transformation de phase est contrôlée par la diffusion, cette température est susceptible de varier en fonction de la durée de traitement. Il est également envisageable de traiter les films sous air malgré une oxydation superficielle du revêtement. Dans la partie suivante nous allons caractériser plus finement le matériau élaboré sur substrat Zr702 et vérifier que les modifications apportées par le recuit ne détériorent pas le système.

2. Elaboration et caractérisation de revêtement Cr₂AlC

Nous avons démontré précédemment que le revêtement Cr-Al-C tel que déposé pouvait cristalliser en Cr₂AlC après recuit thermique entre 600 et 700°C sur substrat 304L sans se fissurer. La question qui se pose maintenant est de savoir si la cohésion revêtement-substrat est également préservée lorsque cette transformation de phase a lieu sur substrat Zr702. En effet, l'un des objectifs de cette étude est d'élaborer des revêtements de Cr₂AlC monophasé de bonne qualité à une température suffisamment basse pour être compatible avec la métallurgie des alliages de zirconium récents (type M5®). Par exemple, le film peut se fissurer s'il est amené à la température de transition de phase trop rapidement ou si les contraintes thermiques sont trop importantes. Pour cela, quatre cycles thermiques sous balayage d'argon ont été retenus pour étudier l'effet de la température ainsi que du temps de recuit sur les caractéristiques du système Cr-Al-C/Zr702 :

- premier cycle : 650°C/4 h à 4°C/min ;
- deuxième cycle : 600°C/4 h à 4°C/min ;
- troisième cycle : 550°C/4 h à 4°C/min ;
- quatrième cycle : 500°C/50 h 4°C/min.

2.1. Structure

Les diffractogrammes des films recuits à ces différentes températures sont présentés en Figure III-26 . Les diffractogrammes du revêtement Cr-Al-C tel que déposé et de la cible Cr₂AlC sont donnés à titre de comparaison.

Après recuits, les films montrent tous la même succession de pics, caractéristiques de la phase Cr_2AlC , quelle que soit la température. Cependant, les positions des pics sont légèrement différentes par rapport à la phase MAX massive, indiquant une déformation de la maille cristalline, probablement causée par la transformation de phase à l'état solide ayant lieu pendant le recuit et la présence de défauts d'empilements. Il convient de noter que les pics (002) et (101) ne sont pas clairement identifiables. Le pic (101) coïncide avec le pic (100), qui présente donc un décalage. Le pic de diffraction attendu à $13,804^\circ 2\theta$ (fichier JCPDS n°00-058-0267), correspondant au pic (002), est observable mais difficile à caractériser dans les différents diffractogrammes. En effet, la configuration spécifique du diffractomètre en incidence rasante entraîne un décalage et un élargissement des pics aux bas angles. Cependant, la présence de ce pic montre que la phase MAX existe dans le volume analysé. Ensuite, les intensités des pics caractéristiques de Cr_2AlC montrent une orientation préférentielle des grains suivant la direction (006) pour tous les films recuits. De plus, aucun pic caractéristique de phase secondaire de type carbure de chrome Cr_xC_y ou d'intermétallique Al_xCr_y n'est détecté. Des pics parasites sont visibles sur le diffractogramme de l'échantillon recuit à 600°C et correspondraient à une pollution au carbone. Des pics parasites sont visibles sur le diffractogramme de l'échantillon recuit à 600°C et correspondraient à une pollution au carbone.

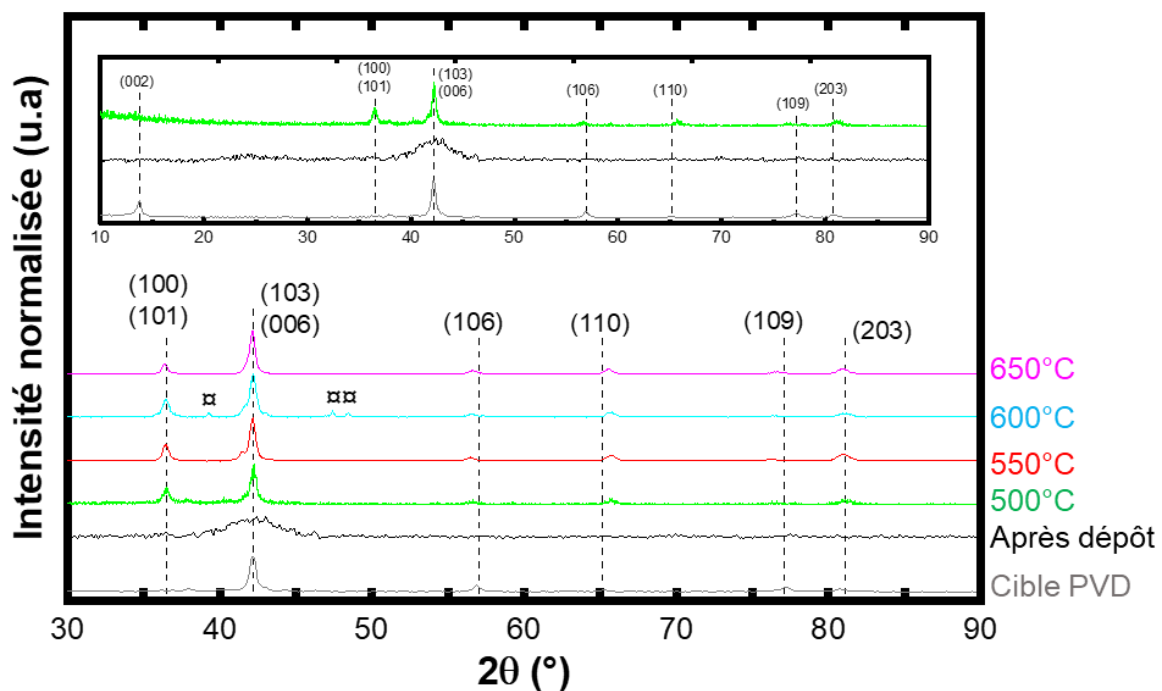


Figure III-26 : Diffractogrammes en incidence rasante (1°) d'échantillons Zr702 revêtus par $3\ \mu\text{m}$ de Cr-Al-C, recuits à différentes températures sous argon comparés aux diffractogrammes du revêtement après dépôt et de la cible Cr_2AlC . Les pics de Cr_2AlC sont indexés avec le fichier JCPDS PDF-00-058-0267 tandis que les pics indexés par x correspondent à une pollution au carbone. L'insert montre toute la plage de mesure.

La superposition des pics (101) et (100) peut s'expliquer par la présence simultanée dans le revêtement après recuit d'une solution solide désordonnée $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{C}_x$ et de phase MAX Cr_2AlC [3, 33, 55, 60]. Ces phases, toutes deux de structure hexagonale, ont des paramètres de mailles $a = b$ sensiblement identiques. Néanmoins, le paramètre de maille c de Cr_2AlC est trois fois plus grand que celui de la solution solide désordonnée (Figure III-27a). Dans le réseau hexagonal de la solution solide $(\text{Cr},\text{Al})_2\text{C}_x$, les atomes de Cr et d'Al sont distribués

aléatoirement tandis que quelques atomes de C sont présents en interstice dans les sites octaédriques (Figure III-27b).

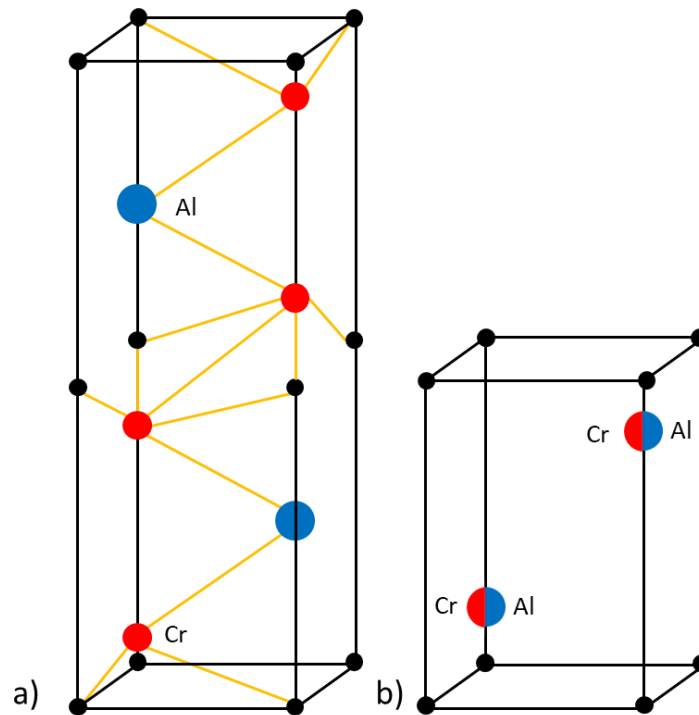


Figure III-27 : Schéma des mailles cristallines hexagonales de Cr₂AlC et (Cr,Al)₂C_x

Les décalages des pics observés aux grands angles de diffraction peuvent avoir comme origine des variations de composition chimique au sein du dépôt (et donc de proportion solution solide/phase MAX) ainsi que des contraintes internes. Lors de la pulvérisation d'une cible composite ou céramique en mode HiPIMS, une différence de composition chimique peut exister entre la cible pulvérisée et le film déposé en fonction des paramètres procédés utilisés comme nous l'avons vu précédemment. Compte tenu du fait que les substrats sont en rotation, la composition du film peut également varier latéralement pour un échantillon [61, 62]. En revanche, les contraintes internes peuvent être générées à la fois pendant le procédé de dépôt et pendant l'étape de recuit, en particulier lors du refroidissement si les coefficients de dilation thermiques entre le revêtement et le substrat sont éloignés.

Les paramètres de maille de la structure cristalline de Cr₂AlC ont été déterminés pour chaque température de recuit par affinement des profils de diffraction à l'aide de la méthode de Rietveld, en utilisant le logiciel MAUD [63]. La modélisation Rietveld nécessite des paramètres liés à la structure et au profil de diffraction. Pour chaque échantillon, les mêmes paramètres de départ ont été utilisés : le groupe d'espace P6₃/mmc (structure de Cr₂AlC), les paramètres de mailles $a = 2,8618 \text{ \AA}$ et $c = 12,838 \text{ \AA}$ (fichier JCPDS n° 00-058-0267) et les positions atomiques de Wyckoff définies dans le chapitre I. La taille des cristaux est obtenue à partir de l'élargissement angulaire à mi-hauteur des pics du diffractogramme. La dimension d'une cristallite L_{hkl} définie dans la direction normale aux plans cristallins (hkl), est déterminée sur le pic de diffraction correspondant et centré sur $2\theta_{hkl}$ à l'aide du logiciel EVA. Tous les

paramètres structuraux affinés par la méthode Rietveld et la taille des cristallites sont regroupés dans le Tableau III-4.

Tableau III-4 : Paramètres structuraux affinés par la méthode Rietveld pour les échantillons recuits sous Ar

Température de recuit	650°C	600°C	550°C	500°C	PDF (00-058-0267)
a (Å)	2,85	2,84	2,84	2,84	2,8618
c (Å)	12,96	13,00	13,04	13,00	12,838
V (Å³)	97,92	97,42	97,26	97,54	99,44
R_{wp} (%)	17,7%	29,72%	17,69%	25,43%	/
Variation du paramètre c (%)	0,97%	1,23%	1,55%	1,24%	/
Tailles des cristallites (nm)	23,4 ± 1,4	21,6 ± 2,2	16,6 ± 2,4	292 ± 45	/

Les paramètres de mailles calculés sont en bon accord avec les données de l'échantillon massif. Il est à noter que le facteur de fiabilité (R_{wp}) de la simulation pour l'échantillon recuit à 600°C est nettement plus élevé, 30 % contre environ 18 % pour les deux autres températures. Cet écart est lié à l'affinement réalisé par MAUD qui prend en compte l'ensemble du diffractogramme, incluant de ce fait les intensités des pics diffractés de la pollution au carbone. Néanmoins, on remarque que la maille cristalline des échantillons recuits est déformée par rapport à celle du matériau massif. Par exemple à 550°C le paramètre de maille a est plus petit (- 0,7 %) tandis que le paramètre c est plus grand (+ 1,55 %) par rapport aux données du fichier JSCP. La plus grande partie de la dilatation de la maille cristalline se fait selon l'axe c suggérant la présence d'une contrainte de compression dans le plan a - b . Comme cette déformation tend à disparaître avec l'augmentation de la température de recuit et avec la taille des cristallites, on en déduit que la formation de la phase MAX Cr_2AlC est contrôlée par la diffusion. De plus, les cristallites de l'échantillon recuit à 500°C ont une taille nettement supérieure aux autres échantillons. Cela peut probablement s'expliquer par la durée de recuit thermique prolongée de 4 à 50 h.

Afin de confirmer les résultats de la DRX, les films recuits ont également été analysés par spectroscopie μ Raman (Figure III-28). Ils sont comparés aux spectres du revêtement avant recuit et de la cible Cr_2AlC . La gamme de nombres d'ondes explorés (100-600 cm^{-1}) contient les bandes de vibrations caractéristiques des phases $M_2A_1X_1$ [52, 53, 64-68]. Pour le composé Cr_2AlC , quatre modes actifs notés 1a à 1d sont théoriquement attendus dans cette gamme. Il convient cependant de signaler que les contributions expérimentales du deuxième (1b) et troisième (1c) mode de vibration Raman se chevauchent généralement [52, 53, 66-68].

On remarque trois bandes sur le spectre μ Raman de la cible HiPIMS autour de 153 cm^{-1} (1a), 246 cm^{-1} (1b et 1c) et 334 cm^{-1} (1d), ce qui est cohérent avec les prédictions théoriques. Le revêtement Cr-Al-C tel que déposé présente une large contribution vers 220 cm^{-1} , ce qui confirme l'absence d'ordre à longue distance dans le revêtement et la présence probable d'une solution solide métastable.

Après recuit sous argon, la large bande observée pour le revêtement tel que déposé est toujours présente quelle que soit la température de traitement thermique. On observe de plus trois bandes supplémentaires, pour les films recuits à 600 et 650°C, correspondant

respectivement aux contributions 1a, 1b (mélangée à 1c) et 1d. A plus faibles températures (500-550°C), seulement deux bandes, caractéristiques des contributions 1b (mélangées à 1c) et 1d, sont observables. Une bande à 555 cm⁻¹ apparaît également à 500°C correspondant au mode de vibration de Cr₂O₃. La concentration en oxygène dans le revêtement tel que déposé étant négligeable, cela laisse à penser qu'il y a probablement eu une interruption de courte durée du balayage d'argon, du fait d'une plus longue durée de traitement (50 h), provoquant la formation d'un oxyde en extrême surface. Finalement, les différents pics obtenus après recuit sont en accord avec les données expérimentales de la cible et confirment que la phase Cr₂AlC est présente au sein des revêtements recuits.

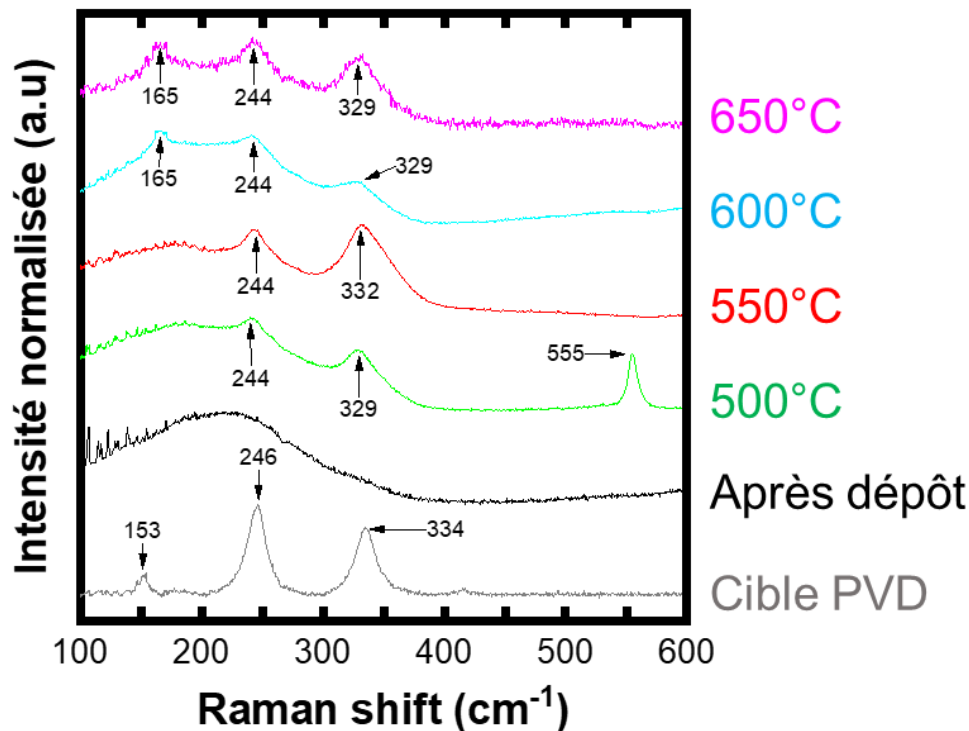


Figure III-28 : Spectres μ Raman d'échantillons Zr702 revêtus Cr-Al-C, d'épaisseur 3 μ m, et recuits à différentes températures sous argon comparés aux spectres du revêtement après dépôt et de la cible Cr₂AlC.

Néanmoins, la disparition de la bande correspondant au mode 1a, ainsi que la diminution de l'intensité des contributions 1b et 1c à 500 et 550°C, suggèrent une réduction de la cristallinité du revêtement, conséquence d'une diffusion réduite des éléments dans cette gamme de température. Cette observation conforte l'hypothèse selon laquelle il se forme d'abord une solution solide (Cr, Al)₂C_x puis Cr₂AlC avec une température de recuit croissante, en accord avec de précédentes études [3, 33, 60]. Ainsi, après recuit le film se compose d'un mélange de solution désordonnée (Cr,Al)₂C_x et de phase Cr₂AlC dont la proportion de l'une par rapport à l'autre est fonction de la température de recuit ; une plus haute température favorisant notamment la diffusion et donc la formation de Cr₂AlC. Un moyen de confirmer cela et ainsi d'obtenir une preuve plus directe de la structure nano-composite de ses revêtements, serait de réaliser des observations *in situ* par MET.

En conclusion, l'examen des diffractogrammes DRX et des spectres μ Raman des échantillons recuits montre que l'on a vraisemblablement favorisé la cristallisation partielle du revêtement en phase Cr_2AlC à partir de 500°C . Lorsque la température de recuit augmente à 650°C , les grains se développent et la cristallinité s'améliore. Dans la partie suivante, l'influence de la température de recuit sur la morphologie du film va être étudiée.

2.2. Morphologie

Les revêtements de Cr-Al-C tels que déposés sur substrat silicium sont homogènes en épaisseur. Pour les substrats Zr702, on observe de petites variations d'épaisseur au niveau des bords et coins des coupons, variations dues aux effets de bord. En vue de coupe (Figure III-29), les revêtements présentent une structure en colonnes mesurant environ 100 nm de large. Les couches sont néanmoins denses et les colonnes se sont développées perpendiculairement à la surface. Le développement de ce type de structure peut être expliqué par l'absence d'imposition d'une V_s , limitant l'effet du bombardement ionique.

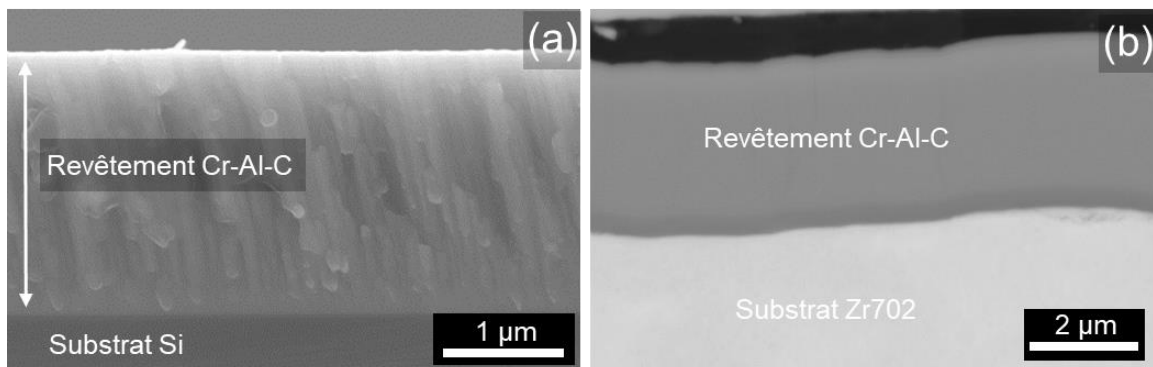


Figure III-29 : a) Fractographie sur Si en mode électron secondaire du revêtement Cr-Al-C et b) image MEB en coupe transverse en mode électron rétrodiffusé du revêtement Cr-Al-C déposé sur Zr702.

La surface du revêtement (Figure III-30) est plutôt rugueuse (≈ 40 nm) comparée au substrat (≈ 20 nm), en lien avec l'état de préparation de la surface du substrat. Le revêtement couvre tout la surface de façon conforme car il ne crée pas d'irrégularités de surface très importantes pouvant compromettre la protection. Il ne semble également pas avoir de pores.

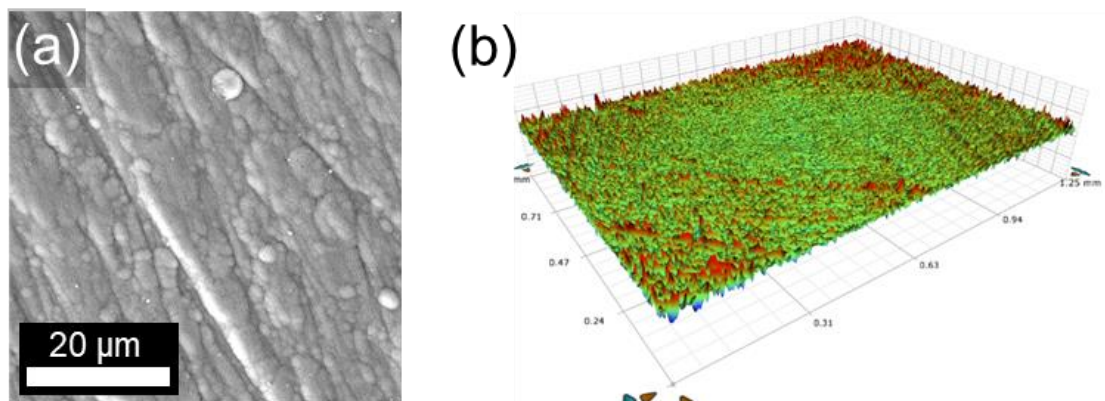


Figure III-30 : a) Image MEB et b) visualisation par profilomètre optique de l'état de surface du revêtement Cr-Al-C déposé sur Zr702.

En revanche, des fissures apparaissent sur la surface du revêtement après recuit à 600°C (Figure III-31), et leur nombre augmente significativement après recuit à 650°C. L'apparition de ces microfissures peut s'expliquer par la différence de coefficients de dilatation thermique entre les revêtements et le substrat. En effet, le coefficient de dilatation du substrat Zr702 est de $5,4 \times 10^{-6}/K$ alors que celui de la phase MAX est compris entre 11 et $13,3 \times 10^{-6}/K$, soit deux fois supérieur à celui du substrat. Par conséquent, il résulte de cette différence de déformation un gradient de contraintes thermiques dans l'épaisseur lorsque le revêtement Cr_2AlC refroidit à température ambiante. Ce gradient génère des contraintes en tension au sein du dépôt qui peuvent entraîner la fissuration du revêtement. Ces contraintes sont d'autant plus importantes que la température de traitement est élevée. Compte tenu que ces fissures induisent très probablement une dégradation de la résistance à l'oxydation haute température du revêtement, étudiée dans le chapitre IV, la température du traitement thermique ne doit finalement pas excéder 550°C.

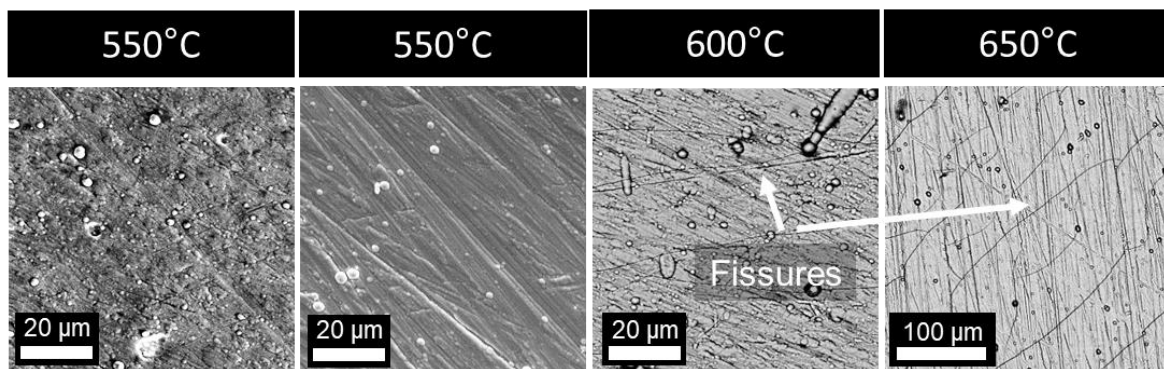


Figure III-31 : Comparaison de l'état de surface du revêtement Cr-Al-C déposé sur Zr702 après recuit à différentes températures sous balayage d'argon.

Après recuit à 550°C, les colonnes sont toujours présentes et une structure assez fine et submicronique est visible (Figure III-32).

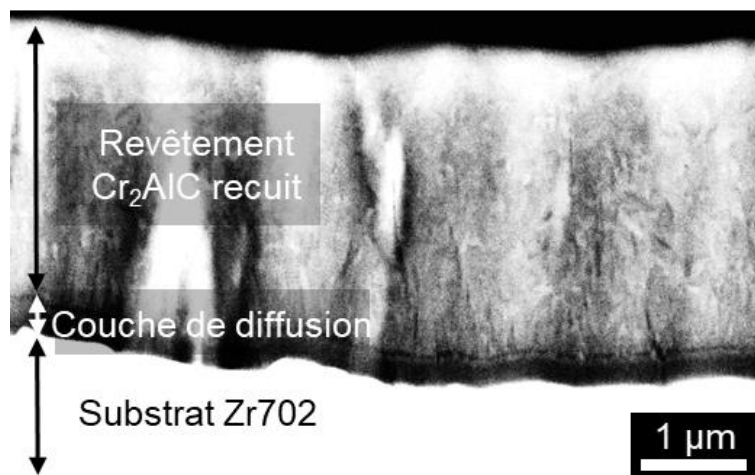


Figure III-32 : Micrographie MEB en coupe transverse du revêtement Cr_2AlC recuit à 550°C pendant 4 h sous argon déposé sur Zr702.

Les grains grandissent perpendiculairement à la surface du substrat et parallèlement au plan (001). De plus, une couche de composition atomique différente de 300 nm d'épaisseur

(contraste plus foncé sur l'image MEB en mode électrons rétrodiffusés) apparaît sur tous les échantillons recuits à l'interface entre le revêtement et le substrat Zr702. La formation de cette couche montre qu'un phénomène de diffusion entre le revêtement et le substrat se produit lors du recuit en raison de la forte réactivité chimique des alliages base Zr, comme le Zr702. Il convient de signaler que cette forte réactivité est l'une des causes principales de dégradation des revêtements de phases MAX à haute température [69, 70]. En particulier, Ti_3SiC_2 et Ti_2AlC forment des composés intermétalliques avec le Zr-4 entre 1100 et 1300°C [71]. Les phases présentes dans cette couche d'interdiffusion n'ont pas pu être identifiées lors des analyses DRX, soit en raison de la profondeur de pénétration limitée des rayons X dans la configuration DRX utilisée, ou soit parce que les phases formées ne sont pas de bonne qualité cristalline. Du fait d'une meilleure résolution spatiale, des observations MET permettraient de mieux caractériser cette interface formée pendant le recuit. Malgré la formation de cette couche d'interdiffusion, il convient de signaler qu'aucune délamination ou écaillage ne se produit après le recuit indiquant la bonne compatibilité mécanique entre le revêtement et le substrat Zr702.

2.3. Composition chimique

La Figure III-33 présente les compositions chimiques moyennes des revêtements, mesurées par SDL, après dépôt et à la suite des différents traitements thermiques.

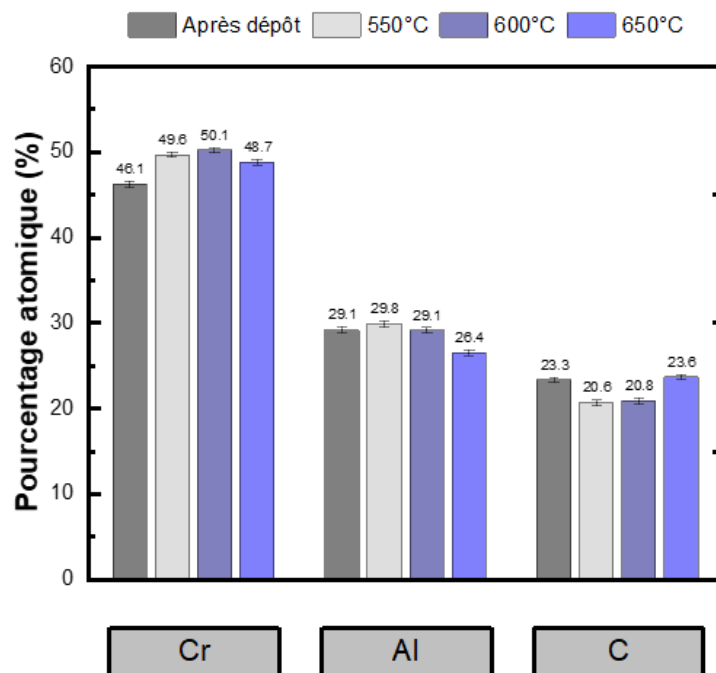


Figure III-33 : Comparaison de la composition chimique moyenne des revêtements Cr-Al-C déposés avant et après traitement thermique.

Avec des concentrations moyennes en Cr, Al et C de respectivement 46,1, 29,1 et 23,3 % at., le revêtement Cr-Al-C déposé est légèrement enrichi en Al par rapport à la stœchiométrie 50/25/25 recherchée. Compte tenu des conditions de dépôt identiques, il semble cohérent que les revêtements recuits soient également enrichis en Al. Néanmoins, on remarque des écarts de compositions entre les différents échantillons.

Tout d'abord, l'échantillon recuit à 650°C présente une teneur en Al plus faible (~26 % at.), qui peut s'expliquer par l'évaporation d'une quantité mineure d'Al à cette température, proche de la température de fusion de l'aluminium. Cependant, pour des températures de recuits inférieures, la variation de composition, en particulier en C, entre les différents échantillons peut être liée au type de réacteur PVD utilisé, ici un semi-industriel. En effet, en raison de la rotation du porte-échantillon, la distance ainsi que l'angle entre le substrat et la cible varient au cours du temps. Tout d'abord, lorsque le substrat se déplace vers une source de pulvérisation, la vitesse de dépôt augmente et atteint un maximum pour la distance la plus courte, puis diminue lorsque cette distance ré-augmente. Ces variations de vitesse peuvent notamment influencer la microstructure et plus généralement les caractéristiques des revêtements. Elles sont particulièrement critiques dans le mode de dépôt réactif car elles peuvent également affecter la composition des revêtements [61, 72]. En effet, bien que la pression partielle du gaz réactif soit constante, le flux de matière (neutre et ion) à la surface du substrat change en raison de la rotation. Dans le cas de la pulvérisation de cible céramique de phase MAX, C étant fortement affecté par la diffusion en phase gazeuse [5, 36, 42, 73], il faut s'attendre à des déviations de composition en raison de la rotation et du positionnement des substrats sur le porte-substrat, comme c'est le cas sur des pièces de géométries complexes [2, 74]. En effet, la distribution des éléments chimiques dans la couche Cr-Al-C dépend principalement du flux d'ion et du champ électrique, qui sont eux-mêmes influencés par la tension de polarisation et la géométrie de la pièce. En conséquence, nous pouvons supposer que la configuration de notre réacteur semi-industriel a également un impact sur la reproductibilité et la similarité des films déposés, qui peuvent ne pas présenter la même composition chimique en fonction de leur position sur le porte-échantillon.

Par ailleurs, d'après [75], le revêtement Cr_2AlC est monphasé lorsque le rapport Cr/C est compris entre 1,72 et 1,93 et que le rapport Cr/Al est compris entre 1,42 et 2,03. Cependant, dans notre cas, les revêtements déposés et recuits ont un rapport Cr/C supérieur à 2. Par conséquent, des phases Cr_{23}C_6 et Cr_2Al devraient également être présentes puisque la concentration en C n'est pas suffisante par rapport à celles de Cr et d'Al. L'absence de ces précipités secondaires pourrait s'expliquer par la présence de phases qui ne sont pas détectées par DRX (phase amorphe, ségrégation aux joints de grain, etc...) et/ou par la présence de défauts d'empilement, de substitution (Cr par Al) ainsi que des défauts interstitiels. Par exemple, Al peut se positionner en insertion dans le réseau hexagonal de Cr_2C et former une solution solide $(\text{Cr,Al})_2\text{C}_x$ où C occupe seulement en moyenne 66 % des positions ($x = 0,66$) [3]. Finalement, compte tenu des analyses DRX et μRaman , les films recuits semblent être constitués d'un mélange de phases désordonnées $(\text{Cr,Al})_2\text{C}_x$ et de phase Cr_2AlC .

Les profils obtenus par SDL des revêtements Cr-Al-C d'épaisseur 3 μm , tels que déposés sur Zr702 et après recuit (Figure III-34) montrent que les éléments constitutifs du revêtement diffusent dans le substrat pendant le recuit, confirmant les observations MEB. Cependant, la diffusion est plus prononcée à 650°C que 550°C en raison d'un coefficient de diffusion supérieur. Par conséquent, bien que la diffusion entre le revêtement et le substrat soit faible pendant le recuit, il convient d'envisager l'insertion d'une barrière de diffusion appropriée afin de supprimer ce phénomène à toute température susceptible d'être atteinte par le système Cr-Al-C/Zr702.

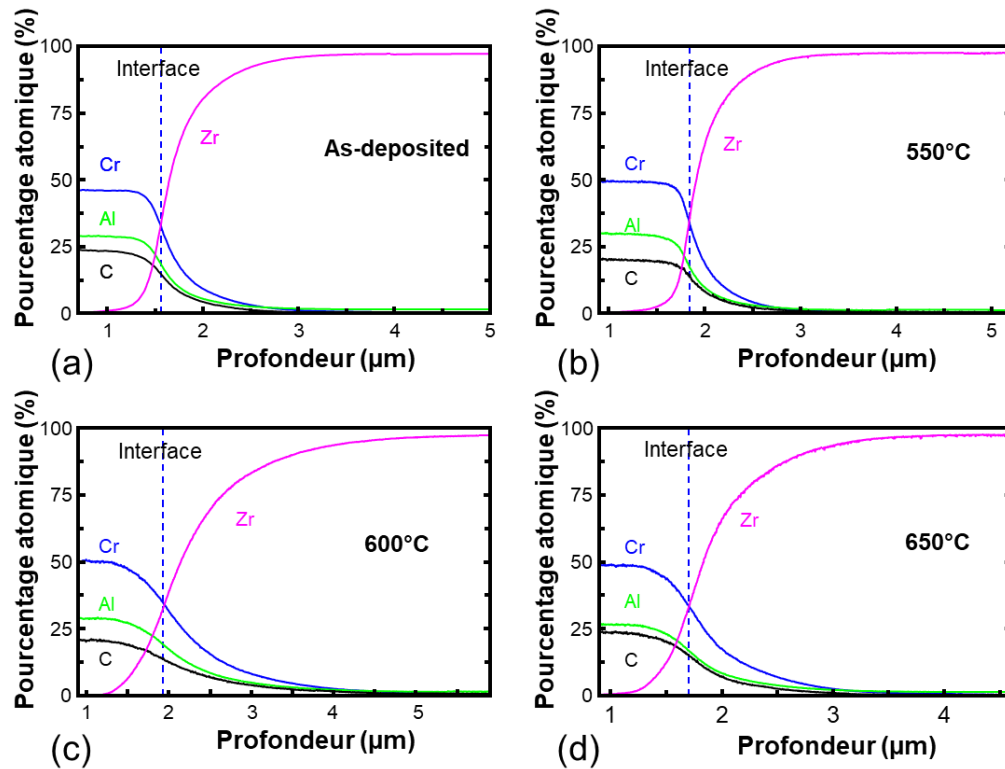


Figure III-34 : Comparaison des profils élémentaires en profondeur mesurés par SDL des revêtements Cr-Al-C, déposés sur substrat Zr702, tels que déposés et recuits à différentes températures.

2.4. Adhérence

Le traitement thermique a également pour objectif d'améliorer les propriétés mécaniques du revêtement en termes de cohésion et d'adhésion. Les travaux réalisés sur des substrats base Ni ont montré que le recuit conduit à une meilleure adhésion entre le substrat et le revêtement en raison de la formation d'une couche de diffusion et de la réduction des contraintes internes de compression liées au procédé d'élaboration [2]. L'adhérence des revêtements Cr-Al-C tels que déposés et recuits sur substrat Zr702 a été caractérisée par des tests de rayure. Tous les essais ont été réalisés suivant des conditions expérimentales identiques, une force maximale de 30 N appliquée linéairement sur 3,1 mm, une vitesse de rayure de 10,72 mm/min, le tout répété sur 4 rayures. L'exploitation des données enregistrées par la machine de scratch-test couplée à des observations au microscope optique permettent de déterminer les charges critiques et le mode de rupture. Les résultats des essais concernant les charges critiques sont présentés dans le Tableau III-5.

Tableau III-5 : Récapitulatif des charges critiques, moyennées, mesurées en scratch-test

Echantillon	Lc ₁ (N)	Lc ₂ (N)	Lc ₃ (N)
Tel que déposé	2,0 ± 1,0	6,0 ± 4	26,0 ± 3,5
500°C	1,9 ± 0,4	17 ± 0,9	-
550°C	1,8 ± 0,3	10 ± 0,7	-
600°C	-	7 ± 1	-
650°C	2,1 ± 0,9	7 ± 1,3	-

Les mesures réalisées sur le revêtement Cr-Al-C tel que déposé, bien que cohérentes entre elles, sont assez dispersées dans le détail (Figure III-35). Les premières fissures (L_{c1}) font leur apparition assez tôt, aux alentours de 2 N. L'écaillage (L_{c2}) a lieu entre 12 et 15 N et le délaminage complet (L_{c3}) du revêtement entre 25 et 30 N.

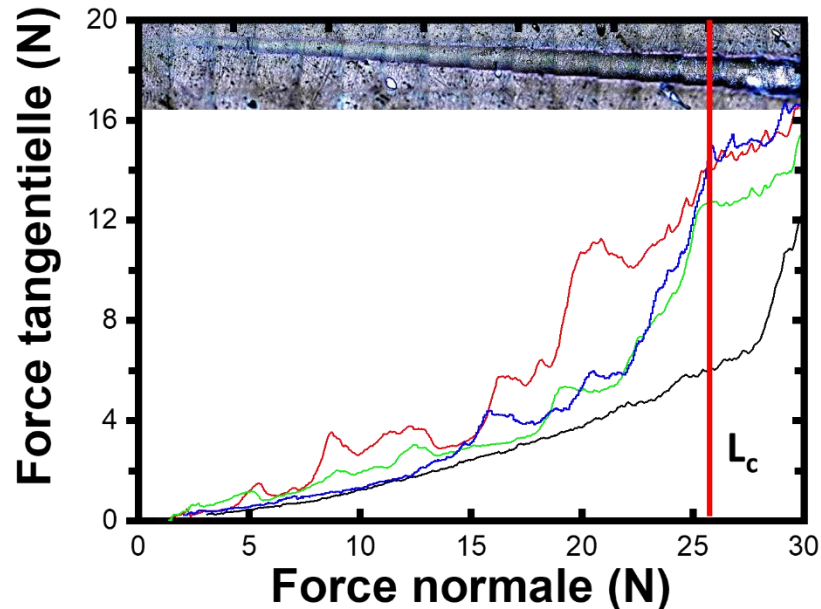


Figure III-35 : Evolution de la force tangentielle en fonction de la force normale appliquée au revêtement Cr-Al-C tel que déposé, essai répété 4 fois.

Les valeurs des charges critiques mesurées sur les échantillons recuits sont cohérentes entre elles et le flambage du revêtement se produit au-delà de la charge maximale de 30 N appliquée dans nos conditions d'essai. Les observations au microscope optique montrent des modes d'endommagement et de rupture identiques pour les différents revêtements (Figure III-35 et Figure III-36). La charge appliquée sur l'indenteur étant progressive, l'endommagement est croissant le long de la rayure. La densité de fissures augmente naturellement jusqu'au délaminage complet du film. Il s'agit d'une fissuration due à une sollicitation en traction du matériau. Cette fissuration n'est pas confinée aux bords de la rayure et s'étend à l'extérieur. De l'écaillage est ensuite observé le long des bords de la rayure pour des valeurs de charges plus grandes. Enfin, lorsque la charge appliquée par l'indenteur est trop importante pour le revêtement, il se produit de l'écaillage à l'intérieur de la trace puis délaminage complet du revêtement. La fissuration au sein du film en raison de l'avancée de l'indenteur révèle que le revêtement possède une bonne adhérence puisqu'il ne s'écaille pas directement sous l'effet de l'indenteur. Cette déformation cohésive entre le revêtement et le substrat Zr702 peut s'expliquer par la capacité des phase MAX à se déformer plastiquement à température ambiante [76, 77]. Finalement, l'augmentation de la charge critique associée à une meilleure reproductibilité de la mesure démontre un effet positif du traitement thermique vis-à-vis de l'intégrité mécanique du système revêtement/substrat.

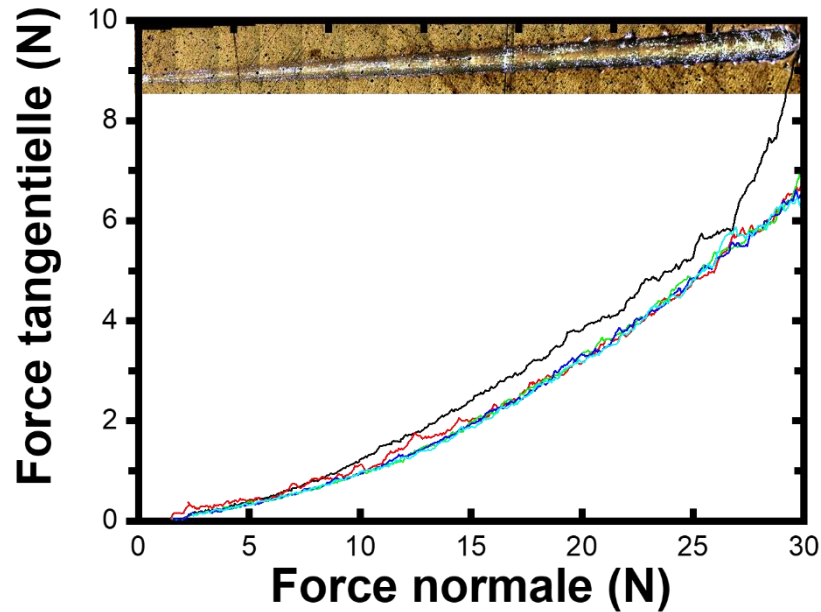


Figure III-36 : Evolution de la force tangentielle en fonction de la force normale appliquée au revêtement Cr-Al-C recuit à 500°C pendant 50 h, essai répété 4 fois.

Cette bonne adhérence du revêtement Cr_2AlC sur substrat base zirconium est également mentionnée par Zhang *et al.* [69]. Dans cette étude, Cr_2AlC est synthétisé *in situ* par pulvérisation cathodique magnétron à 700°C, sur substrat Zy-4. Il est difficile de comparer nos résultats avec ceux de cette étude car un nombre trop élevé de paramètres sont susceptibles d'affecter les valeurs mesurées. Il faut notamment prendre en compte des paramètres à la fois relatifs au revêtement (microstructure, cristallinité, composition, épaisseur), mais aussi au procédé d'élaboration (température, pression, vitesse de croissance), au substrat et également à l'appareillage de mesure (nature et charge appliquée sur l'indenteur, vitesse de chargement et de balayage).

3. Bilan de l'élaboration de revêtements Cr_2AlC

Les performances du réacteur semi-industriel HYBRIDE n'ont pas permis de synthétiser *in situ* des revêtements Cr_2AlC . Une autre approche a donc été mise en œuvre pour répondre à la problématique initiale. Les couches Cr-Al-C telles que déposées ont été traitées thermiquement sous air ou sous balayage d'argon à partir de 500°C. Les résultats associés à cette stratégie de synthèse en deux étapes ont montré qu'il est possible d'obtenir des films cristallins avec une structure fine, globulaire et sans pores, composé d'un mélange de solution solide désordonnée $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{C}_x$ et de phase ordonnée Cr_2AlC . De plus, cela conduit à la formation d'une zone de diffusion entre le revêtement et le substrat Zr702, ce qui permet d'obtenir une très bonne adhérence de la couche. Dans certains cas, et pour des températures supérieures à 600°C, le traitement thermique peut dégrader les performances initiales. L'étude a également confirmé les variations de concentration causées par des tensions de polarisation élevées observées dans le réacteur TUBE en raison de la haute teneur en ions métalliques du procédé HIPIMS qui conduit à une repulvérisation des atomes d'Al.

C/ Conclusions

Ce chapitre présente la pulvérisation magnétron en régime HiPIMS comme une alternative intéressante pour la synthèse de revêtement Cr_2AlC à partir d'une cible céramique.

Ce procédé a d'abord fait l'objet d'une étude, notamment sur sa capacité à fournir des espèces chargées à partir d'une cible céramique. Nous avons étudié l'effet de différents paramètres (t_{on} , f , $P(\text{Ar})$) sur le courant magnétron et sur les ions créés dans la décharge. L'ensemble des résultats a permis de mettre en évidence le fort taux d'ionisation des atomes de Cr et Al pulvérisés mais aussi d'Ar comparativement à un procédé de pulvérisation cathodique magnétron conventionnel, quelles que soient les conditions de décharge. Ainsi, les couches déposées ont des caractéristiques adaptables en fonction des paramètres de dépôt. À $P(\text{Ar})$ faible, des couches denses se développent tandis qu'à plus forte $P(\text{Ar})$, les couches présentent une structure colonnaire. Par ailleurs, travailler à V_s élevée induit des défauts et des phénomènes de repulvérisation d'Al en raison du bombardement ionique intense. Il s'avère donc primordial de travailler à des valeurs de V_s comprises entre -100 et -50 V. Ces essais ont finalement confirmé de l'importance de chauffer le substrat pour obtenir un film cristallin.

Pour tenter de synthétiser *in situ* la phase MAX Cr_2AlC , nous avons ensuite transféré les résultats obtenus en laboratoire sur un équipement semi-industriel. Les couches obtenues sont similaires, notamment en termes de structure cristalline, et la synthèse directe de Cr_2AlC n'a pas été possible. Dans certains cas, le phénomène d'appauvrissement en Al causé par l'application d'une polarisation sur le porte-substrat s'est même accentué. Des recuits des dépôts sous air ou sous balayage d'argon ont alors permis d'obtenir des revêtements partiellement cristallisés en Cr_2AlC à partir de 500°C. Les résultats associés à cette approche en deux étapes sont satisfaisants puisque le revêtement et le substrat Zr702 démontrent d'une bonne comptabilité mécanique et chimique. En revanche, les recuits réalisés au-delà de 600°C provoquent la fissuration des films en raison des contraintes thermiques, constituant probablement un inconvénient majeur pour de futures applications à haute température. Ceci démontre qu'il est possible de mettre en place, sur des gaines de combustibles nucléaire, des revêtements Cr_2AlC adaptés en fonction des besoins d'utilisation. En effet, l'étude du procédé ayant mis en avant la haute teneur en ions métalliques du procédé HiPIMS et l'influence de la tension de polarisation, il est dès lors envisageable d'ajuster la concentration en Al.

En tout état de cause, bien que l'étude de la décharge nous a permis d'avoir une assez bonne compréhension du procédé HiPIMS, il est nécessaire de la poursuivre. En effet, il n'a pas été possible de statuer quant à une éventuelle transition d'une décharge dominée par les espèces Ar à une décharge où les espèces métalliques sont majoritaires. Pour optimiser le procédé, il peut être intéressant de déterminer durant quelle plage de temps du cycle les ions métalliques sont majoritaires, afin de synchroniser la polarisation du porte-substrat sur le régime HiPIMS et ainsi éviter le bombardement du film en croissance par les ions argons. L'utilisation de Ne pourrait également permettre une production d'ions métalliques beaucoup plus importante et plus énergétique qu'en gaz argon.

Enfin, dans le but d'obtenir des revêtements Cr_2AlC *in situ*, il conviendrait d'optimiser le système de chauffage. Il faudrait notamment utiliser des radiants infrarouges avec un spectre d'émission électromagnétique émis proche du spectre d'absorption du matériau à traiter. De plus, le type d'émetteurs aura également son importance puisque des ondes courtes auront tendances à pénétrer profondément dans le matériau tandis que des ondes moyennes chaufferont plus la surface.

Pour terminer, on peut se demander s'il est important d'avoir un matériau cristallin pour notre application de protection contre la corrosion haute température. En effet, cela rajoute une étape supplémentaire dans le procédé d'élaboration. La question de l'influence de la structure cristalline sur le comportement vis-à-vis de l'oxydation sera notamment étudiée dans le chapitre IV.

Références bibliographiques du chapitre III

- [1] L.d. Poucques, J.-C. Imbert, C. Boisse-Laporte, J. Bretagne, M. Ganciu, L. Teulé-Gay, M. Touzeau, Study of the transport of titanium neutrals and ions in the post-discharge of a high power pulsed magnetron sputtering device, *Plasma Sources Science and Technology* 15(4) (2006) 661-669.
- [2] O. Schroeter, Fabrication and characterisation of PVD coatings on the base of Cr₂AlC max phase, Frankenberg University, 2011.
- [3] O. Berger, C. Leyens, S. Heinze, R. Boucher, M. Ruhnnow, Characterization of Cr–Al–C and Cr–Al–C–Y films synthesized by High Power Impulse Magnetron Sputtering at a low deposition temperature, *Thin Solid Films* 580 (2015) 6-11.
- [4] D. Eichner, A. Schlieter, C. Leyens, L. Shang, S. Shayestehaminzadeh, J.M. Schneider, Solid particle erosion behavior of nanolaminated Cr₂AlC films, *Wear* 402-403 (2018) 187-195.
- [5] M. Balzer, Obtaining coatings with 3-1-2 (Ti-Si-C) stoichiometry from a Ti₃SiC₂ compound target by HIPIMS, fem – Research Institute for Precious Metals and Metals Chemistry, 2013.
- [6] Y.R. Alexander Kramida, Joseph Reader and NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (version 5.4), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2016.
- [7] N. Britun, T. Minea, S. Konstantinidis, R. Snyders, Plasma diagnostics for understanding the plasma–surface interaction in HiPIMS discharges: a review, *Journal of Physics D: Applied Physics* 47(22) (2014) 224001.
- [8] F. Guimaraes, J.B. Almeida, J. Bretagne, Study of an argon magnetron discharge used for molybdenum sputtering. II. Spectroscopic analysis and comparison with the model, *Plasma Sources Science and Technology* 2(3) (1993) 138-144.
- [9] S. Cuynet, A. Caillard, T. Lecas, S. Dozias, P. Lefauchaux, G. Coudrat, A. Thomann, J. Bigarré, P. Buvat, P. Brault, Influence of the High-Power Impulse Magnetron Sputtering Voltage on the Time-Resolved Platinum Ions Energy Distributions, *IEEE Transactions on Plasma Science* 42(10) (2014) 2818-2819.
- [10] K. Bobzin, T. Brögelmann, R.H. Brugnara, S. Chromy, Analysis of ion energy distribution at the substrate during a HPPMS (Cr,Al)N process using retarding field energy analyzer and energy resolved mass spectrometer, *Thin Solid Films* 596 (2015) 140-146.
- [11] D. Gahan, S. Daniels, C. Hayden, P. Scullin, D. O'Sullivan, Y.T. Pei, M.B. Hopkins, Ion energy distribution measurements in rf and pulsed dc plasma discharges, *Plasma Sources Science and Technology* 21(2) (2012) 024004.
- [12] K.M. Green, D.B. Hayden, D.R. Juliano, D.N. Ruzic, Determination of flux ionization fraction using a quartz crystal microbalance and a gridded energy analyzer in an ionized magnetron sputtering system, *Review of Scientific Instruments* 68(12) (1997) 4555-4560.

- [13] L. Meng, R. Raju, R. Flauta, H. Shin, D.N. Ruzic, D.B. Hayden, In situ plasma diagnostics study of a commercial high-power hollow cathode magnetron deposition tool, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 28(1) (2009) 112-118.
- [14] J. Vlček, P. Kudláček, K. Burcalová, J. Musil, Ion flux characteristics in high-power pulsed magnetron sputtering discharges, *Europhysics Letters (EPL)* 77(4) (2007) 45002.
- [15] D. Horwat, A. Anders, Compression and strong rarefaction in high power impulse magnetron sputtering discharges, *Journal of Applied Physics* 108(12) (2010) 123306.
- [16] J.T. Gudmundsson, P. Sigurjonsson, P. Larsson, D. Lundin, U. Helmersson, On the electron energy in the high power impulse magnetron sputtering discharge, *Journal of Applied Physics* 105(12) (2009) 123302.
- [17] A. Ferrec, Dépôt et caractérisation de métaux et de nitrures à base de chrome par pulvérisation magnétron pulsée (HiPIMS), 2013, p. 1 vol. (252 p.).
- [18] J. Alami, J.T. Gudmundsson, J. Bohlmark, J. Birch, U. Helmersson, Plasma dynamics in a highly ionized pulsed magnetron discharge, *Plasma Sources Science and Technology* 14(3) (2005) 525-531.
- [19] A. Hecimovic, K. Burcalova, A.P. Ehasarian, Origins of ion energy distribution function (IEDF) in high power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) plasma discharge, *Journal of Physics D: Applied Physics* 41(9) (2008) 095203.
- [20] J. Alami, K. Sarakinos, F. Uslu, M. Wuttig, On the relationship between the peak target current and the morphology of chromium nitride thin films deposited by reactive high power pulsed magnetron sputtering, *Journal of Physics D: Applied Physics* 42(1) (2008) 015304.
- [21] Y.-C. Hsiao, J.-W. Lee, Y.-C. Yang, B.-S. Lou, Effects of duty cycle and pulse frequency on the fabrication of AlCrN thin films deposited by high power impulse magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 549 (2013) 281-291.
- [22] M. Naveed, A. Obrosof, A. Zak, W. Dudzinski, A. Volinsky, S. Weiß, Sputtering Power Effects on Growth and Mechanical Properties of Cr₂AlC MAX Phase Coatings, *Metals* 6(11) (2016) 265.
- [23] A.N. Reed, M.A. Lange, C. Muratore, J.E. Bultman, J.G. Jones, A.A. Voevodin, Pressure effects on HiPIMS deposition of hafnium films, *Surface and Coatings Technology* 206(18) (2012) 3795-3802.
- [24] G. Greczynski, L. Hultman, Peak amplitude of target current determines deposition rate loss during high power pulsed magnetron sputtering, *Vacuum* 124 (2016) 1-4.
- [25] A. Anders, Deposition rates of high power impulse magnetron sputtering: Physics and economics, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 28(4) (2010) 783-790.

- [26] R. Ganesan, B. Akhavan, X. Dong, D.R. McKenzie, M.M.M. Bilek, External magnetic field increases both plasma generation and deposition rate in HiPIMS, *Surface and Coatings Technology* 352 (2018) 671-679.
- [27] J. Bohlmark, M. Östbye, M. Lattemann, H. Ljungcrantz, T. Rosell, U. Helmersson, Guiding the deposition flux in an ionized magnetron discharge, *Thin Solid Films* 515(4) (2006) 1928-1931.
- [28] P. Raman, J. Weberski, M. Cheng, I. Shchelkanov, D.N. Ruzic, A high power impulse magnetron sputtering model to explain high deposition rate magnetic field configurations, *Journal of Applied Physics* 120(16) (2016) 163301.
- [29] J. McLain, P. Raman, D. Patel, R. Spreadbury, J. Uhlig, I. Shchelkanov, D.N. Ruzic, Linear magnetron HiPIMS high deposition rate magnet pack, *Vacuum* 155 (2018) 559-565.
- [30] O. Antonin, V. Tiron, C. Costin, G. Popa, T.M. Minea, On the HiPIMS benefits of multi-pulse operating mode, *Journal of Physics D: Applied Physics* 48(1) (2014) 015202.
- [31] V. Tiron, I.L. Velicu, C. Porosnicu, I. Burducea, P. Dinca, P. Malinský, Tungsten nitride coatings obtained by HiPIMS as plasma facing materials for fusion applications, *Applied Surface Science* 416 (2017) 878-884.
- [32] I.-L. Velicu, V. Tiron, C. Porosnicu, I. Burducea, N. Lupu, G. Stoian, G. Popa, D. Munteanu, Enhanced properties of tungsten thin films deposited with a novel HiPIMS approach, *Applied Surface Science* 424 (2017) 397-406.
- [33] A. Abdulkadhim, M.t. Baben, T. Takahashi, V. Schnabel, M. Hans, C. Polzer, P. Polcik, J.M. Schneider, Crystallization kinetics of amorphous Cr₂AlC thin films, *Surface and Coatings Technology* 206(4) (2011) 599-603.
- [34] H. Rueß, M. to Baben, S. Mráz, L. Shang, P. Polcik, S. Kolozsvári, M. Hans, D. Primetzhofer, J.M. Schneider, HPPMS deposition from composite targets: Effect of two orders of magnitude target power density changes on the composition of sputtered Cr-Al-C thin films, *Vacuum* 145 (2017) 285-289.
- [35] J.J. Li, L.F. Hu, F.Z. Li, M.S. Li, Y.C. Zhou, Variation of microstructure and composition of the Cr₂AlC coating prepared by sputtering at 370 and 500°C, *Surface and Coatings Technology* 204(23) (2010) 3838-3845.
- [36] S. Mráz, J. Emmerlich, F. Weyand, J.M. Schneider, Angle-resolved evolution of the composition of Cr–Al–C thin films deposited by sputtering of a compound target, *Journal of Physics D: Applied Physics* 46(13) (2013) 135501.
- [37] M. Hála, O. Zabeida, B. Baloukas, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, Time and Species Resolved Plasma Imaging as a New Diagnostic Approach for HiPIMS Discharge Characterization, *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE* 38(11) (2010) 3035-3039.
- [38] J. Alami, K. Sarakinos, G. Mark, M. Wuttig, On the deposition rate in a high power pulsed magnetron sputtering discharge, *Applied Physics Letters* 89(15) (2006) 154104.

- [39] D. Lundin, P. Larsson, E. Wallin, M. Lattemann, N. Brenning, U. Helmersson, Cross-field ion transport during high power impulse magnetron sputtering, *Plasma Sources Science and Technology* 17(3) (2008) 035021.
- [40] K. Bobzin, T. Brögelmann, N.C. Kruppe, M. Engels, Investigations on the substrate bias influence on reactive HPPMS plasmas, *Thin Solid Films* 663 (2018) 62-72.
- [41] H. Sjöström, I. Ivanov, M. Johansson, L. Hultman, J.E. Sundgren, S.V. Hainsworth, T.F. Page, L.R. Wallenberg, Reactive magnetron sputter deposition of CN_x films on Si(001) substrates: film growth, microstructure and mechanical properties, *Thin Solid Films* 246(1) (1994) 103-109.
- [42] J. Alami, P. Eklund, J. Emmerlich, O. Wilhelmsson, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman, U. Helmersson, High-power impulse magnetron sputtering of Ti-Si-C thin films from a Ti₃SiC₂ compound target, *Thin Solid Films* 515(4) (2006) 1731-1736.
- [43] O. Berger, Self-healing of Yttrium-doped Cr₂AlC MAX Phase coatings deposited by HIPIMS, *Proceedings of the 4th International Conference on Self-Healing Materials*, Ghent, Belgium, 2013.
- [44] C. Walter, D.P. Sigumonrong, T. El-Raghy, J.M. Schneider, Towards large area deposition of Cr₂AlC on steel, *Thin Solid Films* 515(2) (2006) 389-393.
- [45] N. Brenning, I. Axnäs, M. A Raadu, D. Lundin, U. Helmersson, A bulk plasma model for dc and HiPIMS magnetrons, *Plasma Sources Science and Technology* 17 (2008) 045009.
- [46] E.B. Macak, W.D. Münz, J.M. Rodenburg, Electron microscopy studies of hard coatings deposited on sharp edges by combined cathodic arc/unbalanced magnetron PVD, *Surface and Coatings Technology* 151-152 (2002) 349-354.
- [47] M. Egawa, K.i. Miura, M. Yokoi, I. Ishigami, Effects of substrate bias voltage on projection growth in chromium nitride films deposited by arc ion plating, *Surface and Coatings Technology* 201(9) (2007) 4873-4878.
- [48] S.M. Rossnagel, H.R. Kaufman, Current-voltage relations in magnetrons, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 6(2) (1988) 223-229.
- [49] K. Sarakinos, J. Alami, S. Konstantinidis, High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art, *Surface and Coatings Technology* 204(11) (2010) 1661-1684.
- [50] C. Walter, C. Martinez, T. El-Raghy, J.M. Schneider, Towards Large Area MAX Phase Coatings on Steel, *steel research international* 76(2-3) (2005) 225-228.
- [51] J. Frodelius, P. Eklund, M. Beckers, P.O.Å. Persson, H. Högberg, L. Hultman, Sputter deposition from a Ti₂AlC target: Process characterization and conditions for growth of Ti₂AlC, *Thin Solid Films* 518(6) (2010) 1621-1626.
- [52] V. Vishnyakov, O. Crisan, P. Dobrosz, J.S. Colligon, Ion sputter-deposition and in-air crystallisation of Cr₂AlC films, *Vacuum* 100 (2014) 61-65.

- [53] O. Crisan, A.D. Crisan, Elastic properties and crystallization of thermal barrier coatings of Cr₂AlC, Dig. J. Nanomater. Biostruct. 12(4) (2017) 1165-1174.
- [54] J.J. Li, Y.H. Qian, D. Niu, M.M. Zhang, Z.M. Liu, M.S. Li, Phase formation and microstructure evolution of arc ion deposited Cr₂AlC coating after heat treatment, Applied Surface Science 263 (2012) 457-464.
- [55] J. Liu, X. Zuo, Z. Wang, L. Wang, X. Wu, P. Ke, A. Wang, Fabrication and mechanical properties of high purity of Cr₂AlC coatings by adjustable Al contents, Journal of Alloys and Compounds 753 (2018) 11-17.
- [56] Y. Li, G. Zhao, Y. Qian, J. Xu, M. Li, Deposition of Phase-pure Cr₂AlC Coating by DC Magnetron Sputtering and Post Annealing Using Cr-Al-C Targets with Controlled Elemental Composition but Different Phase Compositions, Journal of Materials Science & Technology (2017).
- [57] J.L. Smialek, A. Garg, Interfacial reactions of a MAX phase/superalloy hybrid, Surface and Interface Analysis 47(8) (2015) 844-853.
- [58] Q.M. Wang, R. Mykhaylonka, A. Flores Renteria, J.L. Zhang, C. Leyens, K.H. Kim, Improving the high-temperature oxidation resistance of a β - γ TiAl alloy by a Cr₂AlC coating, Corrosion Science 52(11) (2010) 3793-3802.
- [59] J.J. Li, M.S. Li, H.M. Xiang, X.P. Lu, Y.C. Zhou, Short-term oxidation resistance and degradation of Cr₂AlC coating on M38G superalloy at 900–1100°C, Corrosion Science 53(11) (2011) 3813-3820.
- [60] D.V. Shtansky, P.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Sheveyko, B.N. Mavrin, C. Rojas, A. Fernandez, E.A. Levashov, Comparative investigation of TiAlC(N), TiCrAlC(N), and CrAlC(N) coatings deposited by sputtering of MAX-phase Ti_{2-x}Cr_xAlC targets, Surface and Coatings Technology 203(23) (2009) 3595-3609.
- [61] M. Panjan, M. Čekada, P. Panjan, A. Zalar, T. Peterman, Sputtering simulation of multilayer coatings in industrial PVD system with three-fold rotation, Vacuum 82(2) (2007) 158-161.
- [62] M. Panjan, Influence of substrate rotation and target arrangement on the periodicity and uniformity of layered coatings, Surface and Coatings Technology 235 (2013) 32-44.
- [63] L. Lutterotti, D. Chateigner, S. Ferrari, J. Ricote, Texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined X-ray analysis, Thin Solid Films 450(1) (2004) 34-41.
- [64] J. Wang, Y. Zhou, Z. Lin, F. Meng, F. Li, Raman active phonon modes and heat capacities of Ti₂AlC and Cr₂AlC ceramics: first-principles and experimental investigations, Applied Physics Letters 86(10) (2005) 101902.
- [65] O.D. Leafner, S. Gupta, M.W. Barsoum, J.E. Spanier, On Raman scattering from selected M₂AlC compounds, Journal of Materials Research 22(10) (2011) 2651-2654.
- [66] R. Su, H. Zhang, X. Meng, L. Shi, C. Liu, Synthesis of Cr₂AlC thin films by reactive magnetron sputtering, Fusion Engineering and Design 125 (2017) 562-566.

- [67] C. Wang, Z. Han, R. Su, J. Gao, L. Shi, Effects of irradiation damage on the structure in Cr₂AlC thin film, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 450 (2019) 286-290.
- [68] J. Spanier, S. Gupta, M. Amer, M. Barsoum, Vibrational behavior of the M_{n+1}AX_n phases from first-order Raman scattering (M=Ti,V,Cr, A=Si, X=C,N), 2005.
- [69] J. Zhang, Z. Tian, H. Zhang, L. Zhang, J. Wang, On the chemical compatibility between Zr-4 substrate and well-bonded Cr₂AlC coating, Journal of Materials Science & Technology 35(1) (2019) 1-5.
- [70] W. Li, Z. Wang, J. Shuai, B. Xu, A. Wang, P. Ke, A high oxidation resistance Ti₂AlC coating on Zirloy substrates for loss-of-coolant accident conditions, Ceramics International 45(11) (2019) 13912-13922.
- [71] D.J. Tallman, J. Yang, L. Pan, B. Anasori, M.W. Barsoum, Reactivity of Zircaloy-4 with Ti₃SiC₂ and Ti₂AlC in the 1100–1300°C temperature range, Journal of Nuclear Materials 460 (2015) 122-129.
- [72] M. Panjan, S. Šturm, P. Panjan, M. Čekada, The influence of rotation during sputtering on the stoichiometry of TiAlN/CrNx multilayer coating, Surface and Coatings Technology 203(5) (2008) 554-557.
- [73] P. Eklund, M. Beckers, J. Frodelius, H. Högberg, L. Hultman, Magnetron sputtering of Ti₃SiC₂ thin films from a compound target, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 25(5) (2007) 1381.
- [74] A.F.R. O. Schroeter, C. Leyens, International Conference of Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF), San Diego 2009.
- [75] R. Mertens, Z. Sun, D. Music, J.M. Schneider, Effect of the Composition on the Structure of Cr-Al-C Investigated by Combinatorial Thin Film Synthesis and ab Initio Calculations, Advanced Engineering Materials 6(11) (2004) 903-907.
- [76] H. Högberg, L. Hultman, J. Emmerlich, T. Joelsson, P. Eklund, J.M. Molina-Aldareguia, J.P. Palmquist, O. Wilhelmsson, U. Jansson, Growth and characterization of MAX-phase thin films, Surface and Coatings Technology 193(1-3) (2005) 6-10.
- [77] M. Hopfeld, R. Grieseler, A. Vogel, H. Romanus, P. Schaaf, Tribological behavior of selected Mn+1AX_n phase thin films on silicon substrates, Surface and Coatings Technology 257 (2014) 286-294.

Chapitre IV. Comportement des revêtements en oxydation haute température

Les études réalisées dans le chapitre précédent ont permis d'identifier une configuration de dépôt et un protocole de synthèse permettant d'obtenir des revêtements Cr-Al-C et Cr_2AlC de bonne qualité. Il est à présent indispensable d'évaluer la résistance à l'oxydation haute température de ces revêtements synthétisés à partir du procédé HiPIMS. Dans un premier temps, la tenue à la température sous différentes conditions, se rapprochant de conditions accidentelles de type APRP, des revêtements base Cr-Al-C sera étudié. Des recuits seront effectués sur certains échantillons pour évaluer l'influence de la structure cristalline du revêtement sur le comportement à l'oxydation. Ces différentes expériences d'oxydation nous permettront de déterminer et mieux comprendre le comportement et les mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors de l'oxydation des revêtements base Cr-Al-C à haute température. Il sera possible *in fine* d'optimiser le caractère protecteur de ces films. Des échantillons revêtus d'une couche de chrome métallique épaisse de 15 μm , fabriqués dans le cadre de ces travaux de thèse, ont également été élaborés, et leur résistance à la corrosion testée à titre de comparaison.

De plus, il convient de préciser que compte tenu de l'objectif principal de cette étude, portant sur l'élaboration de revêtements résistant à l'oxydation haute température, les réactions à l'interface avec le substrat seront peu étudiées dans une première approche.

A/ Etude du comportement sous air à 1100°C et résistance à la trempe

Des substrats en Zr702 nus et revêtus ont subi un test d'oxydation isotherme dans l'air ambiant. Les échantillons sont introduits dans le four préchauffé à 1100°C pendant différentes durées puis trempés dans l'eau à température ambiante.

1. Prise de masse et observations macroscopiques

Les prises de masses relevées après les différents temps d'oxydation sont présentées sur la Figure IV-1. Afin d'évaluer visuellement les effets de l'oxydation sur les éprouvettes, des photographies de l'état des substrats nus et revêtus pour chaque système sont également présentées.

Tout d'abord, il est important de préciser qu'une oxydation localisée se produit au niveau des coins et bords des éprouvettes (voir aussi la Figure IV-3). Cette oxydation est liée aux effets de bord. Ces effets de bord sont également présents mais plus limités sur les éprouvettes revêtues de chrome, du fait d'une épaisseur plus importante du revêtement (15 μm) par rapport aux revêtements base Cr-Al-C (3 μm). De plus, on observe également une oxydation localisée au niveau du trou de suspension, moins bien recouvert, des éprouvettes. Ces défauts constituent un point d'entrée de l'oxygène dans le substrat et occasionnent par la suite une décohésion du revêtement qui se propage au fur et à mesure au reste de l'échantillon. Ainsi, pour des temps d'oxydation croissant, la prise de masse des éprouvettes revêtues par Cr-Al-C et Cr_2AlC ne correspond pas seulement à l'oxydation du revêtement mais aussi à celle du substrat aux endroits dépourvus de protection, c'est-à-dire aux bords et à proximité du trou de suspension. Pour des temps courts (15 min), les gains de masses mesurés

des substrats revêtus par Cr-Al-C et Cr_2AlC (environ 2 mg/cm^2) sont du même ordre de grandeur que celui revêtu par Cr ($0,6 \text{ mg/cm}^2$) mais ils augmentent significativement après 30 min (8 contre 1 mg/cm^2 respectivement). Néanmoins, on peut constater qu'à part une oxydation très localisée du substrat près des coins des éprouvettes, les faces principales ont bien résisté et ne sont visuellement pas dégradées.

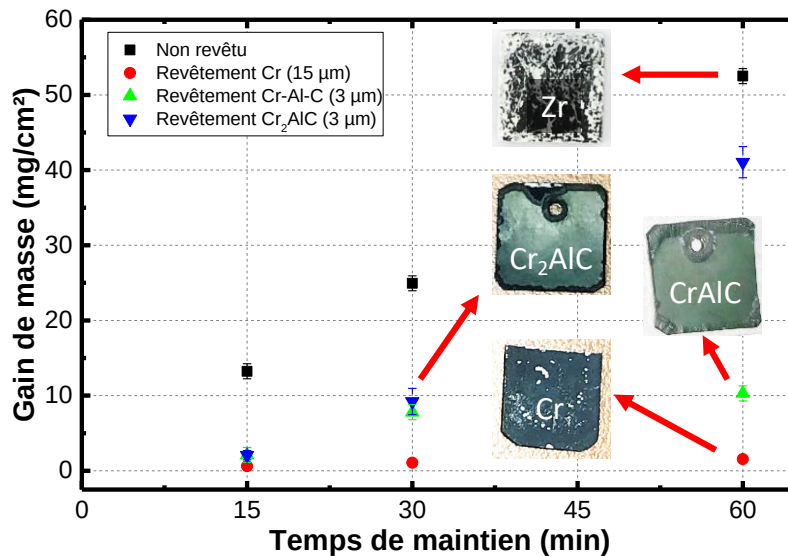


Figure IV-1 : Prises de masse et photographies après oxydation isotherme à 1100°C suivie d'une trempe des substrats Zr702 nus et revêtus par Cr-Al-C amorphe, Cr_2AlC cristallin et chrome. Les coupons font 2 cm de côté.

Finalement après 60 min d'oxydation, la protection offerte par les revêtements base Cr-Al-C paraît moins efficace que pour le chrome. Le substrat est partiellement oxydé sur les faces latérales à cause des effets de bords. Cependant, le revêtement résiste à l'oxydation sur les faces principales et empêche la dégradation sérieuse constatée pour les coupons de Zr702 nus.

2. Caractérisation des revêtements Cr-Al-C et Cr_2AlC après 15 min

2.1. Oxydation du substrat et du revêtement

Après oxydation puis trempe, les revêtements Cr-Al-C et Cr_2AlC sont toujours présents en surface des échantillons, avec quelques fissures visibles. Un exemple de la microstructure de leur surface est présenté en Figure IV-2.

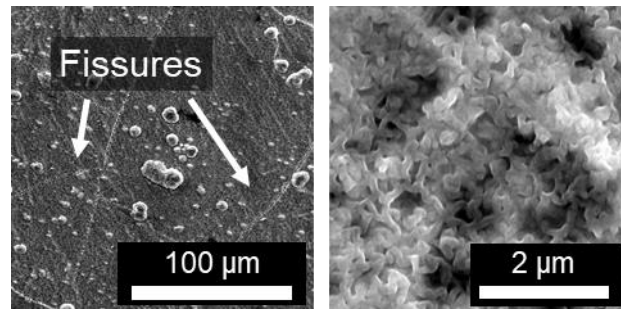


Figure IV-2 : Image MEB en mode SE montrant l'état du revêtement Cr_2AlC cristallin après oxydation isotherme à 1100°C pendant 15 min puis trempé.

Aucun phénomène d'écaillage ne se manifeste sur la surface des éprouvettes, démontrant la résistance au choc thermique des revêtements. On n'observe également pas d'oxydation sur les faces principales. Il convient cependant de signaler qu'une oxydation du substrat très localisée s'est produite dans les coins des éprouvettes (Figure IV-3). En effet, bien que le revêtement recouvre parfaitement toutes les aspérités de surface, il n'est pas homogène en épaisseur. Les effets de bords dans nos conditions de dépôt sont largement accentués sur des substrats de type plaquette : l'épaisseur est plus faible au niveau des coins et des bords. Par conséquent, l'oxydation localisée du substrat semble être liée à la présence de ces défauts. Néanmoins, malgré l'apparition de ces défauts, le revêtement joue un rôle protecteur et l'oxydation d'un substrat revêtu est bien moindre que celle d'une éprouvette nue.

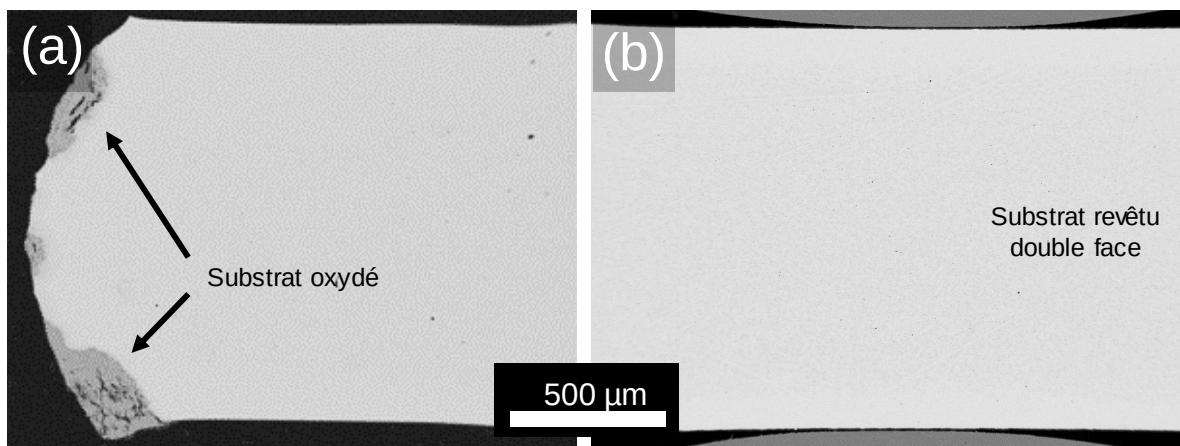


Figure IV-3 : Coupes MEB en mode BSE d'une plaquette en Zr702 revêtue par $3\text{ }\mu\text{m}$ de Cr-Al-C après oxydation isotherme à 1100°C pendant 15 min puis trempé révélant a) l'oxydation du substrat dans les coins et b) la conformité du revêtement sur les faces principales.

La Figure IV-4 montre une vue en coupe après oxydation d'un tronçon de gaine de Zircaloy-4 (ou Zy-4) non revêtu en face interne et revêtu par Cr-Al-C en face externe. La face interne non protégée est fortement détériorée par l'oxydation et une couche poreuse épaisse d'environ $110\text{ }\mu\text{m}$ de ZrO_2 s'est formée (Figure IV-4a). En revanche, sur la face externe, seul le revêtement est oxydé (Figure IV-4b). L'effet bénéfique du revêtement contre l'oxydation rapide du Zy-4 et du Zr702 ayant été mis en évidence, nous avons cherché à comparer les performances du revêtement Cr_2AlC (cristallin) avec le revêtement Cr-Al-C (nanocristallin/amorphe).

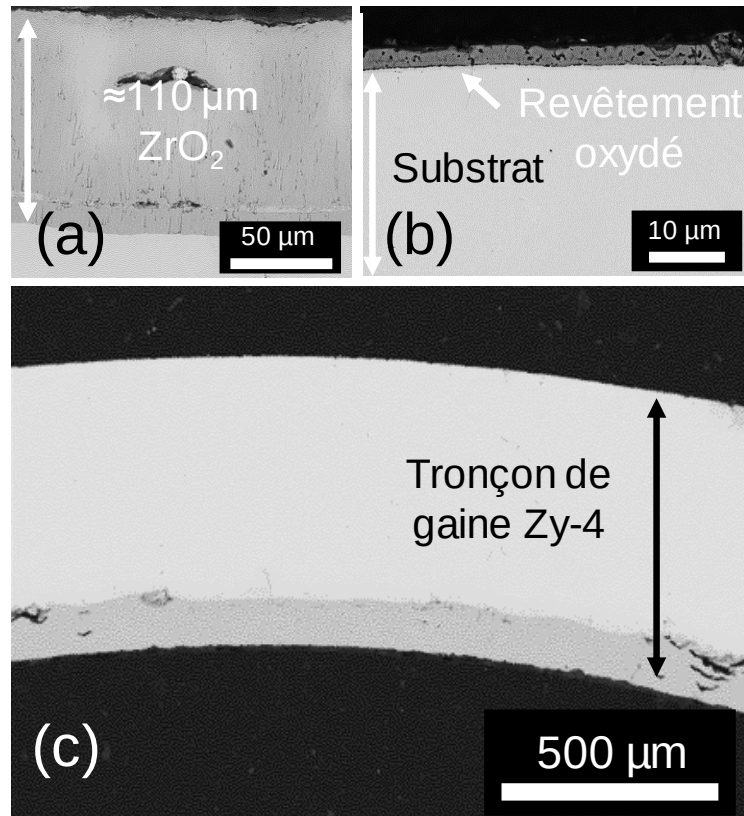


Figure IV-4 : Observations MEB en coupe après essai d'oxydation (1100°C pendant 15 min sous air sec) sur un tronçon de gaine Zy-4 revêtu Cr-Al-C en face interne au niveau a) de la face interne, b) de la face externe et c) vue globale du tronçon de gaine oxydé.

2.2. Morphologie des revêtements

Les observations en coupe transverse et les cartographies EDX associées (Figure IV-5) permettent d'explorer la microstructure et la composition chimique des revêtements Cr-Al-C et Cr_2AlC après oxydation.

On constate que la structure initiale des revêtements est modifiée, en particulier avec la formation d'une couche d'oxyde continue en surface externe. Ainsi, les deux revêtements oxydés peuvent être représentés sous la forme d'une superposition de trois couches. Premièrement, une couche d'oxyde dense et continue recouvre la surface externe du revêtement. Ensuite, une couche intermédiaire non oxydée plus épaisse et poreuse, composée principalement de Cr et C, coïncide avec la position initiale du revêtement. Enfin, une couche d'interdiffusion est observée à l'interface revêtement-substrat.

Les distributions spatiales en Al, Cr et O (Figure IV-5) montrent une couche d'oxyde riche en Al, Cr et O à la surface du revêtement Cr-Al-C oxydé, suggérant que des oxydes de Cr et d'Al se sont formés. Comparé au revêtement Cr-Al-C, la couche d'oxyde formée en surface du revêtement Cr_2AlC apparaît un peu plus dense. Dans la couche intermédiaire légèrement oxydée, seule la contribution du Cr est détectée, indiquant un appauvrissement en Al au cours de l'oxydation. Néanmoins, bien que les oxydes formés en surface des deux revêtements soient de compositions chimiques différentes, le substrat Zr702 n'est pas oxydé.

Ces résultats démontrent l'effet protecteur des revêtements contre l'oxydation rapide du zirconium grâce à la formation d'une couche d'oxyde superficielle qui agit comme barrière de diffusion à O. Ce point étant établi, nous nous sommes intéressés à la nature des espèces formées en surface et dans l'épaisseur des revêtements à ce stade de l'oxydation.

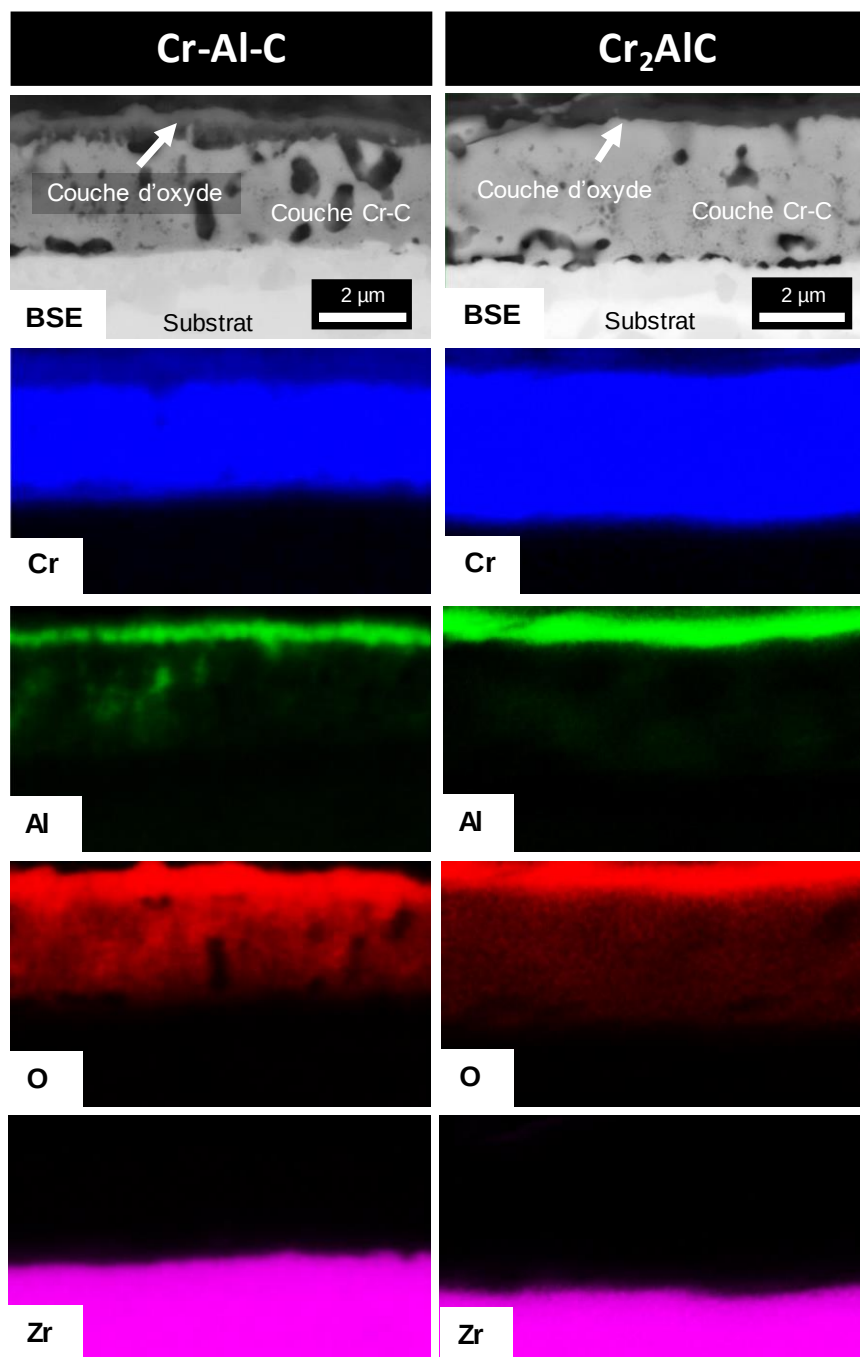


Figure IV-5 : Observations MEB-BSE et cartographies EDX associées (Cr, Al, O et Zr) de coupes transversales d'un revêtement Cr-Al-C de 3 µm sur Zr702 (gauche), d'un revêtement Cr₂AlC de 3 µm sur Zr702 (droite) en après oxydation isotherme à 1100°C pendant 15 min sous air puis trempe.

2.3. Nature des couches d'oxyde

Des analyses DRX ont été effectuées en incidence rasante sur les revêtements amorphes et recuits après oxydation (Figure IV-6a). Trois contributions d'intensités différentes ont été identifiées dans les deux revêtements, correspondant à la chromine (Cr_2O_3), à l'alumine- α ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) et au carbure de Cr (Cr_7C_3). Ces phases ont été identifiées respectivement à partir des fiches JCPDS PDF-00-038-1479, PDF-00-0046-1212 et PDF-00-036-1482. Dans le revêtement Cr-Al-C, on constate que la couche d'oxyde est composée de Cr_2O_3 et d'alumine- α . La plus importante contribution DRX est cependant attribuée à la phase Cr_7C_3 . En revanche, dans le revêtement Cr_2AlC , on remarque que c'est l'alumine qui contribue majoritairement à la couche oxydée, sans participation de Cr_2O_3 (Figure IV-6a). De plus, aucun pic caractéristique de la phase Cr_2AlC n'a pu être identifié, ce qui suggère que cette phase s'est décomposée pendant l'oxydation. Les résultats DRX montrent également la présence de Cr_7C_3 . Les phases de la couche d'interdiffusion, observée en coupe transversale, n'ont pas pu être identifiées avec notre configuration DRX en raison peut-être de leur faible cristallinité ou de la profondeur limitée de pénétration des rayons X.

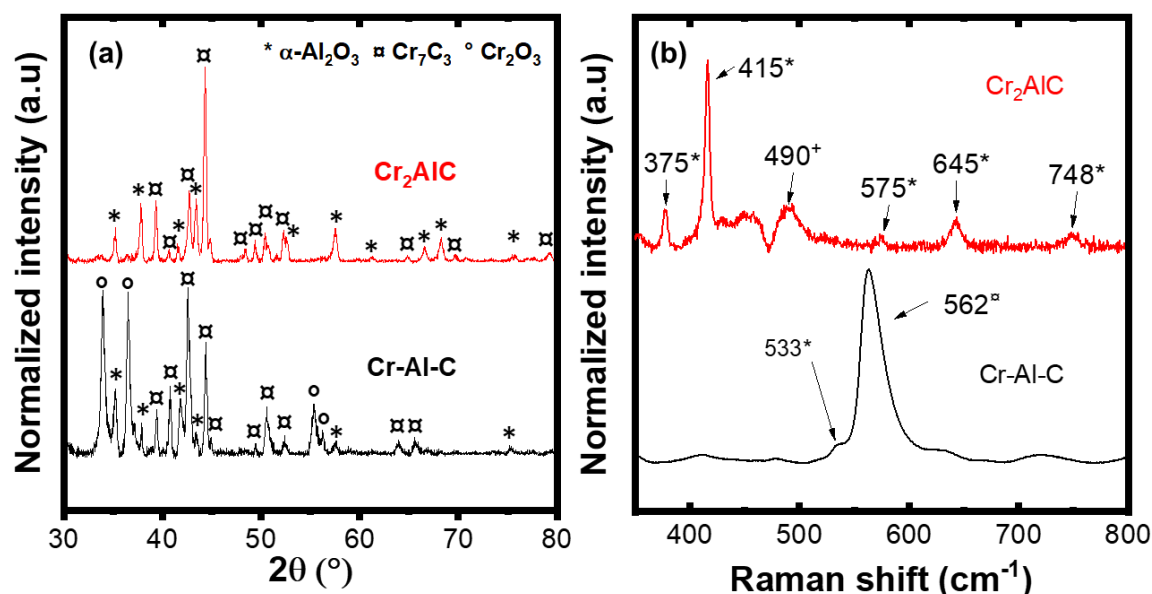


Figure IV-6 : Identification des phases présentes en surface et dans les revêtements Cr-Al-C amorphe et Cr_2AlC cristallin déposés sur substrat Zr702 après oxydation isotherme à 1100°C pendant 15 min puis trempé. (a) Diffractogrammes en incidence rasante (1°). (b) spectres μRaman , entre 350 et 800 cm^{-1} avec identification des phases Al_2O_3 (*), Cr_2O_3 ($\square$) et AlOOH (+).

Les analyses Raman des deux revêtements (Figure IV-6b) confirment la formation d'alumine et de chromine après oxydation. Il convient de préciser que le volume analysé est difficilement évaluable, la profondeur de pénétration du faisceau incident étant dépendante du caractère photo-absorbant de l'échantillon. Toutefois, à l'aide du microscope confocal, la résolution spatiale est améliorée et peut être estimée à environ $1\text{ }\mu\text{m}$.

La contribution principale à 562 cm^{-1} provient de Cr_2O_3 pour le revêtement Cr-Al-C tandis que cinq bandes à 375, 415, 575, 645 et 748 cm^{-1} caractéristiques de l'alumine- α sont observées pour le revêtement Cr_2AlC . Une bande à 490 cm^{-1} associée à la présence d'un oxyhydroxyde d'Al (boehmite ou $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) est également détectée. Ce composé s'est

probablement formé pendant la trempe à l'eau. Par ailleurs, ni le revêtement non oxydé ni le substrat ne sont détectés. Compte tenu des résultats de DRX, de spectroscopie Raman et des cartographies EDX, on peut en déduire qu'un oxyde mixte composé de Cr_2O_3 et Al_2O_3 s'est formé en surface du revêtement Cr-Al-C après 15 minutes. A l'inverse, la couche d'oxyde formée à la surface du revêtement Cr_2AlC est composée d'alumine- α .

Dans le but d'étudier l'influence de la structure cristalline sur le comportement à l'oxydation des revêtements Cr-Al-C et Cr_2AlC , nous avons prolongé la durée d'oxydation pour atteindre des valeurs de 30 et 60 min. Nous nous sommes alors attachés à décrire l'évolution de la couche d'oxyde et de la microstructure des deux revêtements. Ces études permettent une évaluation des inconvénients et avantages de chaque revêtement, pour améliorer *in fine* la protection des gaines de combustible.

3. Oxydation isotherme prolongée des revêtements Cr-Al-C et Cr_2AlC

3.1. Analyses SDL

Une analyse en profondeur des différentes distributions élémentaires permettra de mieux cerner le comportement des revêtements contre l'oxydation, à la fois en surface mais aussi à l'interface revêtement/substrat. Par ailleurs, dans le but de mieux comprendre le rôle de la structure cristalline sur le comportement à l'oxydation du revêtement Cr_2AlC , nous chercherons à localiser l'Al dans les revêtements phase MAX oxydés.

Des profils SDL ont été mesurés afin d'étudier la distribution en profondeur de O, mais également l'épaisseur de la couche d'oxyde et la distribution des différents éléments du revêtement après oxydation à 1100°C pendant 15, 30 et 60 min. La Figure IV-7 présente les profils de compositions élémentaires mesurés pour les revêtements Cr-Al-C (Figure IV-7a-c), Cr_2AlC (Figure IV-7d-f) et chrome (Figure IV-7g-i). L'intersection de la courbe représentant le signal de O avec celle de Cr, Al et C permet de localiser l'interface oxyde/revêtement ; l'intersection des courbes pour Cr et Zr permet de localiser l'interface revêtement/substrat.

Revêtements Cr-Al-C et Cr_2AlC

Concernant les revêtements de Cr-Al-C et de Cr_2AlC d'épaisseur initiale 3 μm , quatre zones peuvent être observées après oxydation isotherme pendant 15 min (Figure IV-7a et d). La première zone (de 0,1 à 0,5 μm environ) correspond à un oxyde de surface pour les deux revêtements, de composition différant cependant d'un revêtement à l'autre. En effet, pour le revêtement Cr-Al-C, Cr et Al sont mesurés avec O. La composition de cet oxyde de surface évolue dans la profondeur : on constate à la fois une décroissance du Cr et une augmentation en Al. En revanche, l'oxyde formé en surface des revêtements Cr_2AlC contient principalement Al avec une quantité mineure de Cr. Ensuite, en partant de cette première zone et en allant plus en profondeur, on observe une deuxième zone de transition (de 0,5 à 2,5 μm environ) où la concentration en O décroît rapidement tandis que celles de Cr et C augmentent. Cette couche de Cr-C a des teneurs moyennes de 28 % at. en C et 62 % at. en Cr, soit un rapport Cr/C de 2,2, proche de la composition des carbures Cr_7C_3 détectés par DRX. Il apparaît également que cette couche de Cr-C contient une teneur en Al d'environ 10 % at. La troisième zone (de

2,5 à 6,5 μm environ) correspond à une zone d'interdiffusion caractérisée par une diminution des teneurs en Cr, C et Al, et où Zr commence à apparaître. On remarque également que C diffuse plus profondément que Cr et Al dans le substrat Zr702. Une concentration résiduelle de 13 % at. en C est mesurée à 1 μm de profondeur dans le substrat. Enfin, la quatrième et dernière zone est l'endroit où tous les éléments du revêtement (Cr, Al et C), ont complètement disparu et où le signal du Zr atteint son maximum.

Ces profils mettent également en évidence l'absence de pénétration d'O dans le substrat Zr702. Ainsi, l'oxydation n'est pas assez prolongée pour que O traverse le revêtement. Ces analyses confirment les précédentes observations à 15 min sur les propriétés de barrière de diffusion à O des revêtements base Cr-Al-C.

À partir de ces différentes observations, les deux systèmes peuvent être décrits de la façon suivante depuis l'extrême surface :

- première zone : oxyde de surface ($\approx 400 \text{ nm}$) ;
- deuxième zone : revêtement non oxydé de type Cr-C ($\approx 2 \mu\text{m}$) ;
- troisième zone : zone d'interdiffusion à l'interface entre le revêtement et le substrat ($\approx 4 \mu\text{m}$) ;
- quatrième zone : substrat Zr702.

À 30 min, les profils élémentaires changent peu par rapport à ceux mesurés à 15 min pour les deux revêtements. On observe (i) un oxyde en surface, (ii) une couche de carbure de Cr et (iii) une interface de diffusion avec le substrat. Enfin, après 60 minutes d'oxydation, plusieurs évolutions notables sont observées pour les deux revêtements. Tout d'abord, l'oxyde formé en surface du revêtement Cr-Al-C croît et contient principalement du Cr avec une quantité mineure d'Al tandis que la couche d'oxyde du revêtement Cr_2AlC contient Al et Cr. Il semble que l'épaisseur de couche de Cr-C a également diminué, suggérant la diffusion de Cr vers la surface. Il faut noter qu'un signal croissant d'O est observé dans le substrat sur la Figure IV-7c. Ce signal serait en fait un artéfact de mesure dû à une perte d'étanchéité entre l'échantillon et l'anode de la SDL, liée à l'érosion progressive de la surface. Ce signal d'O n'est pas observé sur les autres profils.

Il ressort également des différents profils SDL que le substrat Zr702 en contact avec les revêtements est enrichi en Al, Cr et C, indiquant une diffusion de ces éléments dans l'alliage. L'épaisseur de la zone de diffusion est comparable pour les revêtements Cr-Al-C et Cr_2AlC , et varie peu en fonction de la durée d'oxydation. L'essentiel de la diffusion à l'interface intervient donc dans les premiers instants de l'oxydation. Par ailleurs, il n'y a pas de différence significative dans l'épaisseur de la zone de diffusion formée entre les revêtements. Finalement, l'absence d'O dans le substrat Zr702 confirme que la dégradation observée du substrat autour des coins des éprouvettes lors des prises de masse et observations présentées précédemment est bien liée aux effets de bord.

En considérant les profils SDL mesurés pour des deux systèmes Cr-Al-C/Zr702 et Cr_2AlC /Zr702, on constate que les compositions élémentaires des oxydes de surface diffèrent pour des temps d'oxydation courts mais convergent vers une composition comparable pour

des durées plus longues. L'effet de la structure cristalline sur la nature des oxydes formés apparaît donc essentiellement lors des premiers instants de l'oxydation.

Revêtement chrome

Pour les revêtements de chrome d'épaisseur initiale 15 μm , on observe également une succession de quatre zones après 15, 30 et 60 minutes d'oxydation (Figure IV-7g-i). Une couche oxydée est présente en surface et recouvre une deuxième zone où la teneur en Cr est maximale, correspondant au revêtement chrome non oxydé. Puis, dans la troisième zone, on observe une diffusion de Cr dans le substrat Zy-4 à l'interface revêtement-substrat. Enfin, la dernière zone correspond au substrat Zy-4.

Après 60 min, il reste environ 5 μm de Cr. Les profils SDL mettent en évidence une consommation du revêtement de chrome à la fois par l'oxydation, mais également par la diffusion du Cr dans le substrat. Une quantité non négligeable de Cr, environ 10 % at., est mesurée à 15 μm de profondeur dans le substrat par exemple. Dans les mêmes conditions d'oxydation, le Cr présent dans les revêtements base Cr-Al-C a diffusé moins profondément dans le substrat (500 nm).

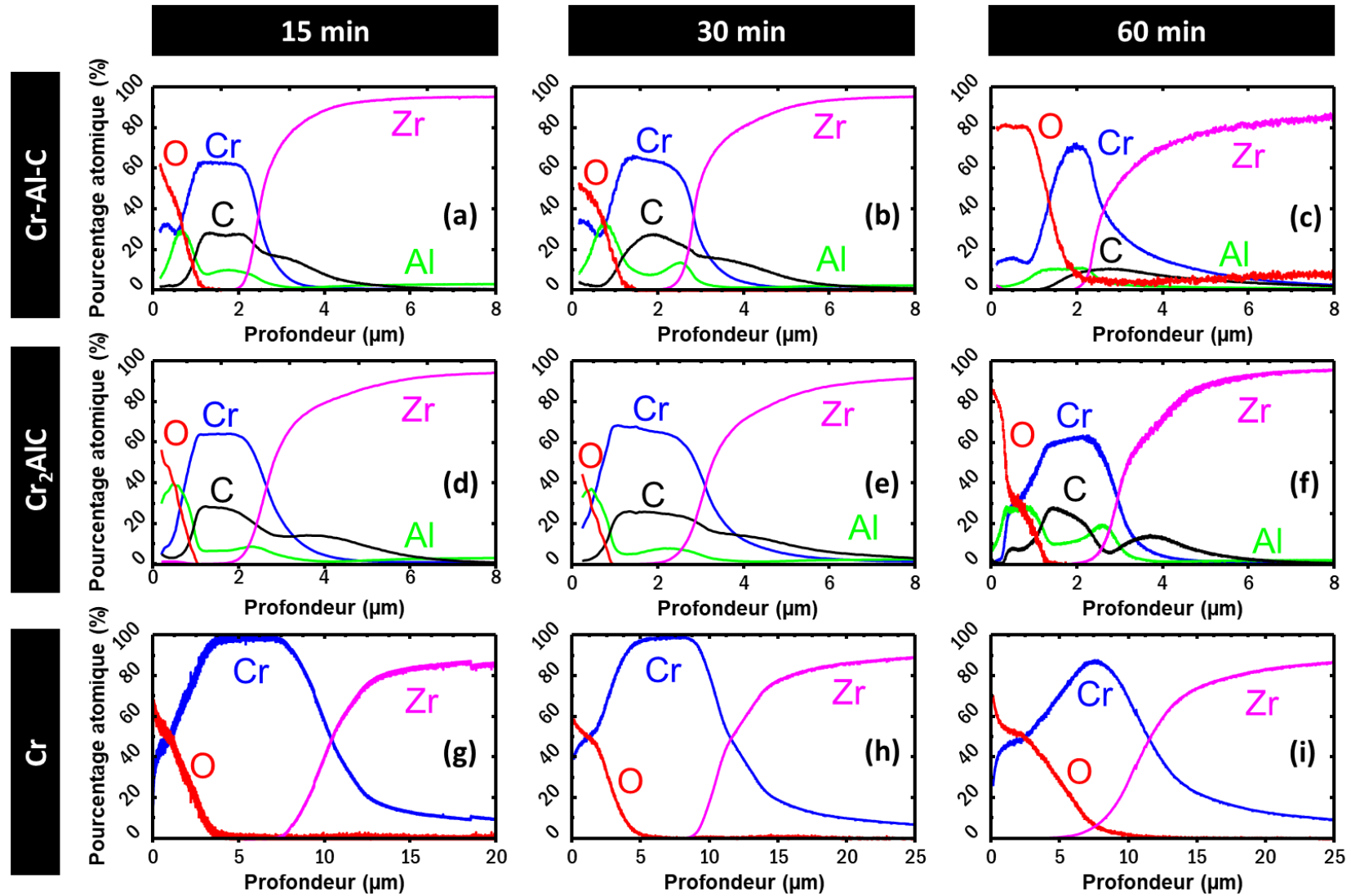


Figure IV-7 : Profils élémentaires en profondeur mesurés par SDL après oxydation isotherme à 1100°C pendant 15, 30 et 60 min puis trempe pour les échantillons revêtus de 3 µm de Cr-Al-C (a, b, c), de 3 µm de Cr₂AlC (d, e, f) et de 15 µm de Cr (g, h, i).

3.2. Effet de la durée d'oxydation sur la nature de la couches d'oxyde

Les diffractogrammes des échantillons de Zr702 revêtus Cr_2AlC oxydés pendant 15, 30 ou 60 min à 1100°C puis trempés à l'eau sont présentés dans la Figure IV-8a. Comme détaillé précédemment, le revêtement oxydé est composé des phases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et Cr_7C_3 après 15 min. La chromine ainsi que la zircone ZrO_2 sont également détectées à 30 et 60 min. Compte tenu de l'augmentation de la contribution de ZrO_2 de 30 à 60 minutes, il est certain que le substrat s'est partiellement oxydé. Toutefois, il faut rappeler qu'une oxydation localisée a lieu en coins des éprouvettes, là où l'épaisseur de dépôt est plus faible. Ce phénomène est également visible sur les bords du trou de suspension. Ces zones agissent clairement comme des points faibles à partir desquels se propage l'oxydation du substrat Zr702. On constate également une augmentation de la contribution de Cr_2O_3 parallèlement à la diminution de l'intensité des raies de diffraction de Cr_7C_3 . Ce changement dans la nature des oxydes formés est également observé en spectroscopie Raman (Figure IV-8b). Cinq bandes, caractéristiques de l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, et une bande associée à la présence du composé oxyhydroxyde d'Al sont observées pour les revêtements oxydés 15 à 30 min. Enfin, Cr_2O_3 est détectée à 562 cm^{-1} après 60 min.

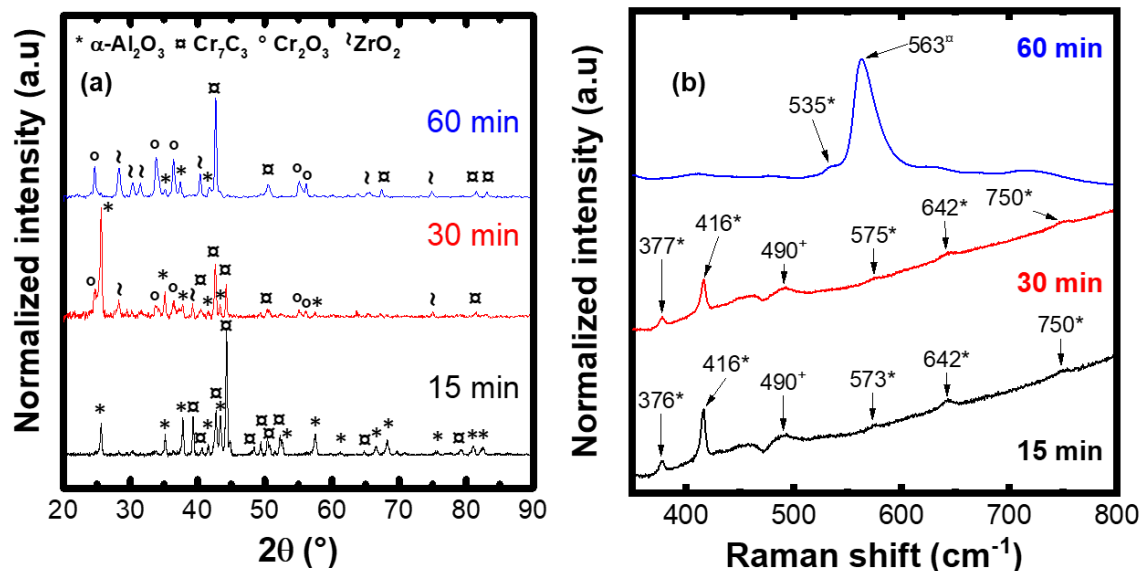


Figure IV-8 : Caractérisation des revêtements Cr_2AlC sur substrat Zr702 après oxydation isotherme à 1100°C pendant 15, 30 et 60 min puis trempé ; (a) Diffractogrammes en incidence rasante (1°) ; (b) Spectres μRaman , entre 350 et 800 cm^{-1} avec identification des phases Al_2O_3 (*), Cr_2O_3 (□) et AlOOH (+).

Compte tenu de la présence de chromine qui suggère que le Cr a diffusé vers la surface, il est probable que la teneur en Al dans le revêtement soit devenue trop faible après 15 min pour assurer la formation d'alumine. En conséquence, la couche superficielle d'oxyde perd ses propriétés de barrière de diffusion contre O. Les profils SDL mesurés précédemment après oxydation pendant 60 min confirment cette hypothèse en montrant que le revêtement appauvri en Al s'est partiellement oxydé.

3.3. Evolution microstructurale des revêtements

Revêtement Cr-Al-C et Cr₂AlC

Les coupes transversales décrivant l'évolution microstructurale à 15, 30 et 60 minutes des revêtements Cr-Al-C et Cr₂AlC sont présentées dans la Figure IV-9. Pour le revêtement Cr-Al-C, on constate une légère augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde superficielle et de la porosité de la couche de carbure de 15 à 30 minutes (Figure IV-9a,b). Néanmoins, l'architecture du revêtement Cr-Al-C oxydé à 15 et à 30 minutes est similaire. Ainsi à 30 min, le revêtement oxydé se compose (i) d'une couche d'oxyde d'environ 500 nm, (ii) d'une couche plus épaisse et poreuse ($\approx 2 \mu\text{m}$) et (iii) d'une couche d'interdiffusion dense d'environ 800 nm entre le revêtement et le substrat. Compte tenu des analyses DRX, Raman et SDL, la couche d'oxyde en surface est constituée d'un mélange d'alumine- α et de chromine. Le rapport Cr/C d'environ 2,9 mesuré par SDL dans la couche Cr-C, est proche de celui de la phase Cr₇C₃ détectée par DRX. À 60 min, on constate l'infiltration de Cr₂O₃ dans la sous-couche Cr-C, indiquant le vieillissement et le prolongement de l'oxydation du revêtement. Le profil SDL correspondant supporte cette hypothèse. Enfin, on n'observe pas d'oxydation du substrat sur les faces principales des éprouvettes, ce qui confirme que la teneur croissante en O dans la profondeur du substrat sur la Figure IV-7c est probablement liée à une fuite dans l'enceinte de mesure SDL.

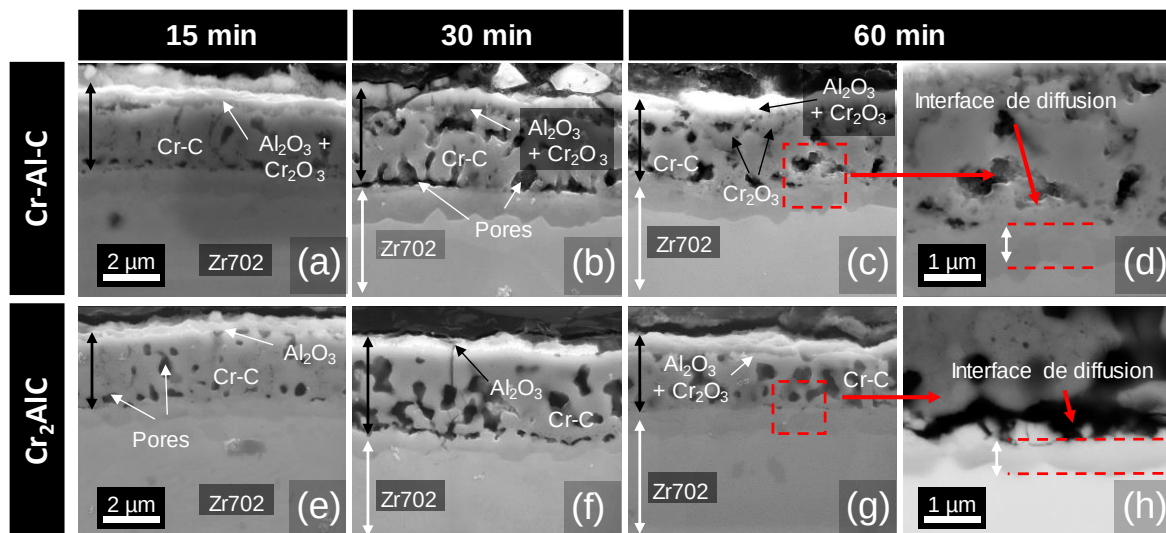


Figure IV-9 : Comparaison des coupes MEB de substrats Zr702 revêtus par 3 μm de Cr-Al-C ou de Cr₂AlC après oxydation isotherme à 1100°C pendant (a, e) 15 min, (b, f) 30 min et (c, d, g, h) 60 min puis trempe.

Contrairement à Cr-Al-C, on n'observe pas d'augmentation significative de l'épaisseur de la couche d'Al₂O₃ de 15 à 30 minutes d'oxydation pour les revêtements Cr₂AlC (Figure IV-9e,f). Cette couche d'oxyde est toujours adhérente et dense. En revanche, la porosité dans la couche de carbure augmente. Après 60 minutes (Figure IV-9g), l'architecture du revêtement Cr₂AlC oxydé est similaire à celle observée à 30 min, c'est-à-dire (i) une fine couche externe d'oxyde dense et adhérente ($\approx 500 \text{ nm}$), (ii) une couche épaisse et poreuse de carbure de Cr ($\approx 2 \mu\text{m}$), et (iii) une couche d'interdiffusion dense (Figure IV-9d) d'environ 800 nm près de la surface du substrat. Néanmoins, un changement significatif dans la composition de la couche d'oxyde se produit. Cette couche est à présent constituée d'un mélange d'alumine- α et de

chromine. D'après les profils SDL, la couche poreuse de Cr-C a des teneurs en Al, C et Cr respectivement d'environ 10, 28 et 62 % at., soit un rapport Cr/C de 2,2 très proche du rapport 2,3 pour la phase Cr_7C_3 détectée par DRX.

Les cartographies EDX (Figure IV-10) montrent la répartition des éléments Cr, Al, O et Zr dans les deux revêtements après 60 minutes d'oxydation.

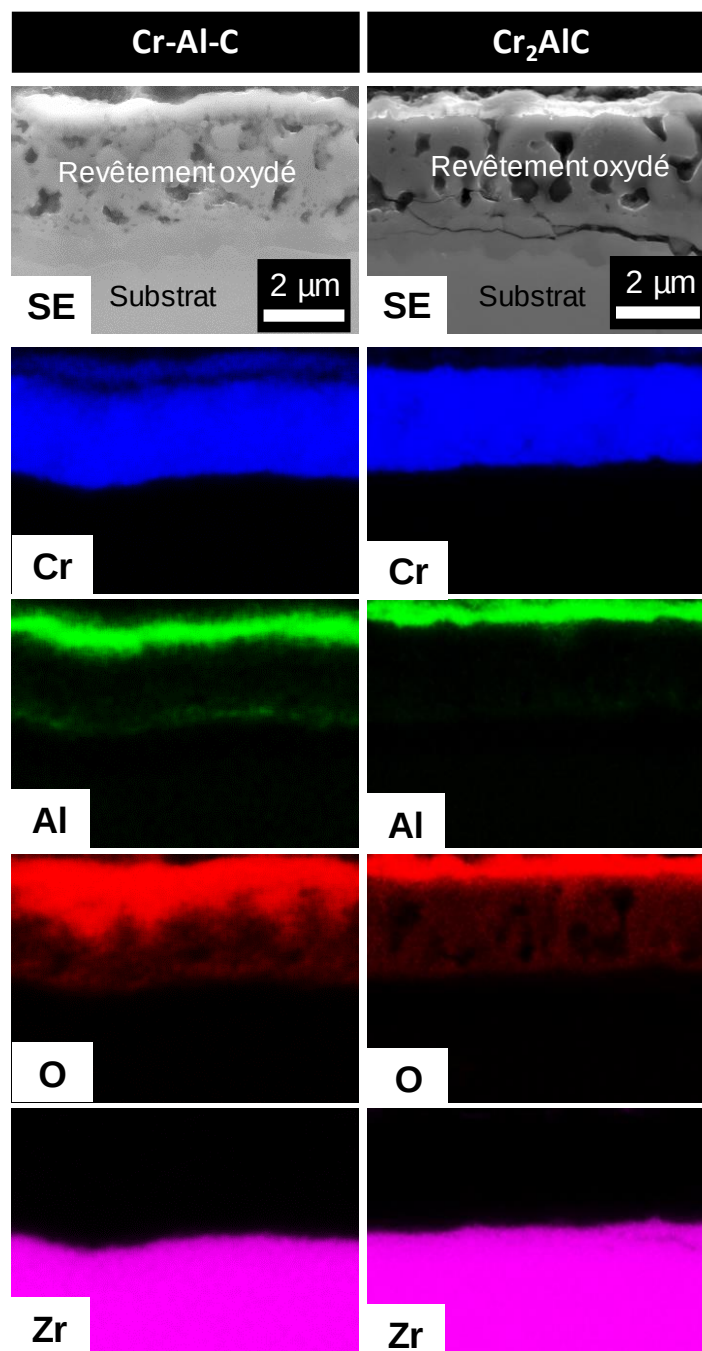


Figure IV-10 : Observations MEB-SE en coupe transversale après oxydation isotherme à 1100°C pendant 60 min sous air puis trempé d'un revêtement Cr-Al-C de 3 μm déposé sur un substrat Zr702 (gauche), et d'un revêtement Cr_2AlC de 3 μm déposé sur substrat Zr702 (droite).

On remarque que la surface du revêtement est formée par une couche d'oxyde de composition Al-Cr-O, confirmant la formation d'un mélange d'oxydes Al_2O_3 et Cr_2O_3 en

surface. Un signal d'O est également détecté sous la couche d'oxyde, ce qui laisse supposer que la couche d'oxyde mixte formée est moins efficace pour bloquer la diffusion de O que celle formée en surface du revêtement Cr_2AlC dans les mêmes conditions. En effet, le signal de O dans le revêtement phase MAX est plus faible. Enfin, ces observations MEB, EDX et les analyses SDL montrent l'absence d'oxydation du substrat sous ces couches adhérentes, suggérant que la contribution observée de ZrO_2 dans les diffractogrammes DRX des revêtements Cr_2AlC oxydés correspondrait à l'oxydation localisée du substrat en bords et coins des éprouvettes.

Revêtement Cr

On observe une succession de trois couches pour les revêtements Cr oxydés après 15, 30 et 60 minutes (Figure IV-11a-d). Au cours de l'oxydation, une couche d'oxyde de Cr dense et continue recouvre la surface du revêtement. Cette couche d'oxyde est toutefois plus fragile et moins adhérente que celles formées sur les revêtements Cr_2AlC et Cr-Al-C. L'épaisseur de Cr_2O_3 formée augmente au fur et à mesure de l'oxydation aux dépens du revêtement de chrome. Après 60 min, il reste environ un tiers de l'épaisseur initiale de chrome. Enfin, on remarque une couche d'interdiffusion entre Zr et Cr. Cette interface est quatre fois plus épaisse que pour les revêtements Cr_2AlC (Figure IV-11d). Les profils SDL avaient révélé cette diffusion prolongée de Cr dans le substrat. Ces observations confirment le fait que, lorsque le revêtement de chrome est porté à haute température, deux processus sont en compétition : l'oxydation du Cr en surface, et sa diffusion dans le substrat.

Enfin, et contrairement aux revêtements Cr-Al-C et Cr_2AlC , l'oxydation du revêtement de chrome entraîne la formation d'une quantité limitée de porosité, concentrées à l'interface entre le chrome et la zone d'interdiffusion. On peut supposer que ces pores sont créés par effet « Kirkendall » [1] en raison de la forte différence de diffusivité des espèces chimiques (Cr et Zr) impliquées dans le processus d'interdiffusion. La zone d'interdiffusion semble composée de deux couches différentes.

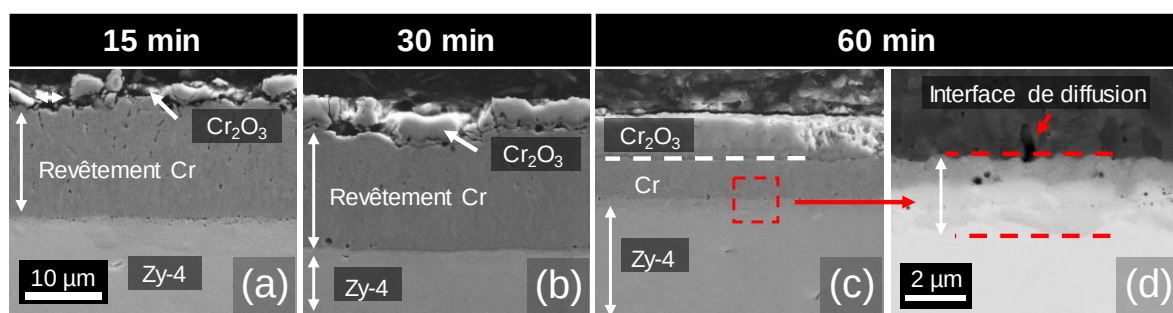


Figure IV-11 : Vues par MEB des coupes des substrats Zy-4 revêtus par Cr, d'épaisseur 15 µm, après oxydation isotherme à 1100°C pendant a) 15 min, b) 30 min, c) et d) 60 min puis trempé. (a, b et c) ont la même échelle.

4. Influence de l'épaisseur sur la tenue haute température du revêtement Cr-Al-C

Une étude similaire à la précédente a été effectuée, dans les mêmes conditions d'oxydation, sur un revêtement Cr-Al-C plus épais (7 μm), afin de minimiser les effets de bord. Il convient cependant de préciser que l'intérieur du trou de suspension n'était toujours qu'imparfaitement couvert. De plus, l'étape de recuit de ce dépôt (pour obtenir Cr_2AlC) a généré des fissures en surface du revêtement. L'apparition de ces microfissures peut s'expliquer par la différence des coefficients de dilatation thermique entre les revêtements et le substrat (voir chapitre III). D'un point de vue chronologique, le dépôt de 7 μm a été fait avant celui de 3 μm pour des conditions non optimisées. Notamment, pour ces premiers essais de 7 μm , la température de recuit était de 600°C (contre 550°C pour les dépôts de 3 μm).

4.1. Prise de masse

Les prises de masse constatées lors du test d'oxydation sont :

- 1,2 mg/cm^2 pour un temps d'oxydation de 15 min ;
- 2,6 mg/cm^2 pour un temps d'oxydation de 30 min ;
- 19,6 mg/cm^2 pour un temps d'oxydation de 60 min ;

Il est important de préciser qu'une partie du revêtement de l'échantillon oxydé pendant 60 min s'est délaminiée à cause de l'oxydation du substrat au niveau du trou de suspension. Cette délamination s'est propagée au reste de l'échantillon (Figure IV-12). La prise de masse représente donc non seulement l'oxydation du revêtement mais aussi (et surtout) celle du substrat. Néanmoins, on constate bien que les coins et bords ne sont pas aussi dégradés qu'observé précédemment. Les prises de masses mesurées à 15 puis 30 min sont comparables à celles du revêtement de chrome et sont inférieures à celles des revêtements de 3 μm . La protection du substrat est donc plus efficace avec un revêtement plus épais.



Figure IV-12 : Etat de dégradation d'un substrat Zr702 revêtu par 7 μm de Cr_2AlC après oxydation isotherme à 1100°C pendant 60 min suivi d'une trempe à l'eau.

4.2. Analyse SDL

Les profils élémentaires mesurés par SDL après 15, 30 et 60 min d'oxydation sont présentés en Figure IV-13. Il faut noter que l'analyse de l'échantillon oxydé pendant 60 min n'a pu être menée à son terme, notamment dans la profondeur du substrat, du fait d'une extinction prématurée du plasma d'érosion. Cinq zones sont distinguables sur chacun des profils et correspondent à (i) une zone oxydée en surface, (ii) une zone enrichie en Al sous l'oxyde formé en surface, (iii) le revêtement non oxydé riche en Cr et C, (iv) une interface de diffusion entre le revêtement et le substrat et (v) le substrat.

Globalement, les mesures SDL montrent que la pénétration de O dans le revêtement ne varie pas significativement avec l'augmentation de l'épaisseur du revêtement. Pour 15 min d'oxydation, le signal d'O disparaît complètement à environ 1,5 μm de la surface, comme pour le revêtement d'épaisseur 3 μm . Cette similarité était attendu compte tenu des conditions d'oxydation identiques. Ensuite, on observe que l'augmentation de l'épaisseur initiale du revêtement Cr-Al-C conduit à la formation d'une couche de carbure de Cr plus épaisse et à une diffusion plus marquée des éléments du revêtement (Cr, Al et C) dans le substrat. Par exemple, la concentration en C présente dans le substrat à 8 μm de l'interface avec le revêtement est de 4 % at. Cette même concentration étant mesurée à 3 μm de profondeur dans le substrat pour un revêtement de 3 μm , la diffusion du C est plus importante après oxydation dans les mêmes conditions. Plus l'épaisseur du revêtement est importante, plus celle de la zone de diffusion est importante. Cette différence peut être due à la plus grande quantité disponible d'élément diffusant, ce qui maintient une concentration élevée. Cette concentration est la force motrice du phénomène de diffusion, comme observé avec le revêtement de chrome.

Les compositions élémentaires des revêtements oxydés sont comparables à 15 et 30 min, et les profils de concentrations suivent les mêmes tendances. La surface oxydée (environ 500 nm) est riche en Al avec une quantité mineure de Cr, suggérant la formation d'une solution solide Al-Cr-O ou d'un mélange d'oxydes. En dessous de cette couche d'oxyde, on constate une nette accumulation d'Al (environ 30 % at.) sur environ 650 nm. La diffusion d'Al vers la surface se manifeste par une couche interne (de 1,5 à 6 μm environ) avec une concentration en Al (environ 10 % at.) appauvrie par rapport à la composition initiale, et des teneurs en Cr et C de respectivement de 63 et 26 % at., soit un rapport Cr/C de 2,4. La troisième zone (de 6 à 15 μm environ) correspond à une zone d'interdiffusion caractérisée par une diminution des teneurs en Cr, C et Al et où Zr commence à apparaître. Néanmoins, proche de l'interface revêtement-substrat, la concentration de l'Al augmente légèrement à 13 % at., témoignant d'un phénomène d'accumulation d'Al dans le substrat. L'Al diffuse également plus profondément dans le substrat Zr702 que Cr et C. Enfin, la quatrième et dernière zone correspond au substrat.

Enfin à 60 min, la zone oxydée s'est enrichie en Cr. La couche sous-jacente s'est appauvrie en C (10 % at.) tandis que les concentrations en Cr et en Al ont augmenté. Cela suggère qu'il y a décarburation du revêtement avec l'augmentation du temps d'oxydation. Cette décarburation peut être causée à la fois par la réaction de C avec l'atmosphère oxydante et par sa diffusion dans le substrat. Finalement, et compte tenu des profils élémentaires en O, on peut conclure que le substrat Zr702 protégé par le revêtement n'est pas oxydé après 60 min.

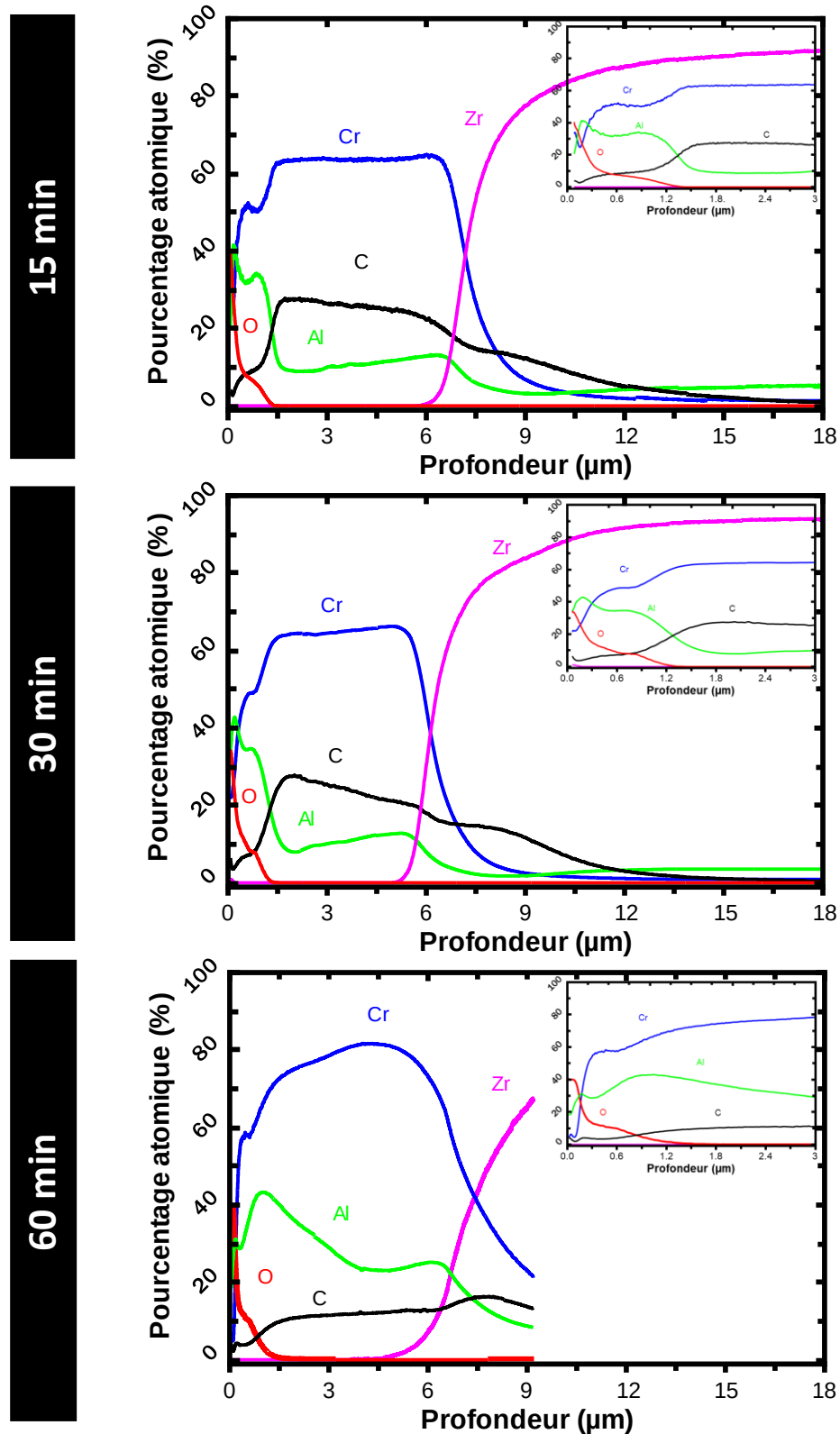


Figure IV-13 : Profils élémentaires mesurés par SDL après oxydation isotherme à 1100°C pendant 15, 30 et 60 min puis trempé pour les échantillons revêtus de 7 μm de Cr-Al-C (pour une meilleure lisibilité, les inserts sont un agrandissement des 3 premiers μm).

4.3. Nature de la couche d'oxyde

Les analyses DRX et μ Raman, présentées en Figure IV-14, donnent des résultats comparables aux précédents.

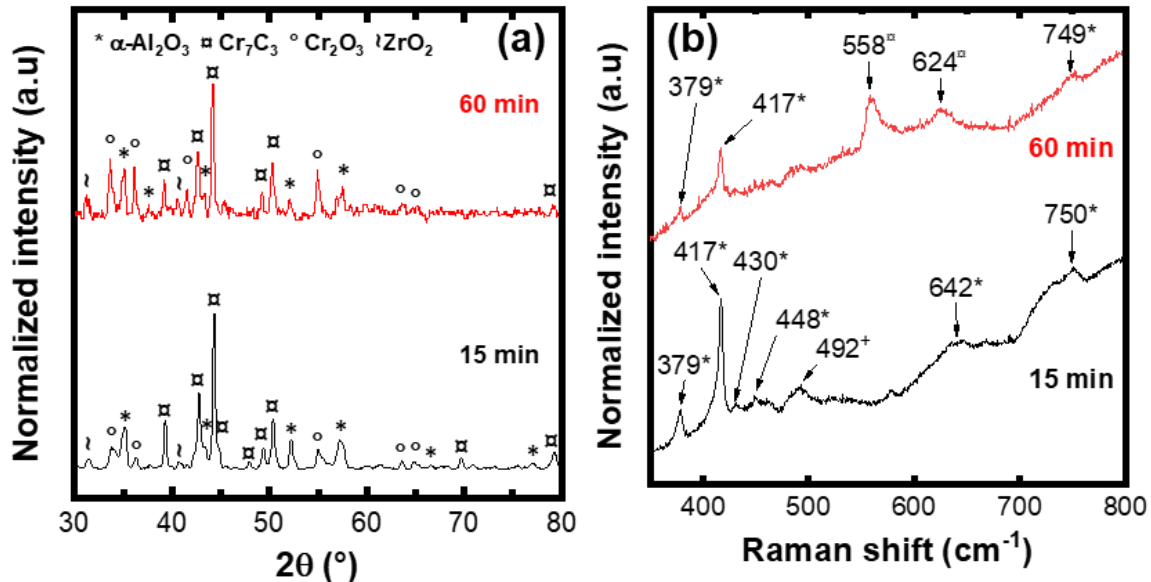


Figure IV-14 : Caractérisation d'un substrat Zr702 revêtu par 7 μm de Cr-Al-C après oxydation isotherme à 1100°C pendant 15 et 60 min puis trempe. (a) Diffractogrammes en incidence rasante (1°) ; (b) Spectres μ Raman, entre 350 et 800 cm^{-1} avec identification des phases Al_2O_3 (*), Cr_2O_3 (x) et AlOOH (+).

Les phases précédemment identifiées, c'est-à-dire α - Al_2O_3 , Cr_7C_3 et Cr_2O_3 sont détectées à 15 min tandis que la contribution de Cr_2O_3 augmente au fur et à mesure de l'oxydation. Il convient de noter que la zircone ZrO_2 est également détectée dès 15 min. Une faible contribution d'un oxyhydroxyde d'Al est également identifiée en μ Raman. L'évolution de l'intensité relative de la chromine suggère que Cr a diffusé vers la surface puis s'est oxydé. Les profils SDL mesurés précédemment après oxydation pendant 60 min confirment cette hypothèse en montrant que la couche Cr-C appauvrie en Al s'est partiellement oxydée sous la couche d'oxyde.

4.4. Oxydation du substrat et du revêtement

La Figure IV-15a montre la bonne adhérence du revêtement au niveau des bords et coins des éprouvettes à 15 min. Le revêtement recouvre parfaitement toutes les aspérités et assure la protection du substrat. En revanche, à proximité du trou de suspension, la pénétration de O se fait sur environ 50 μm de profondeur dans le substrat et entraîne progressivement la décohésion du revêtement comme illustré en Figure IV-15b et Figure IV-12.

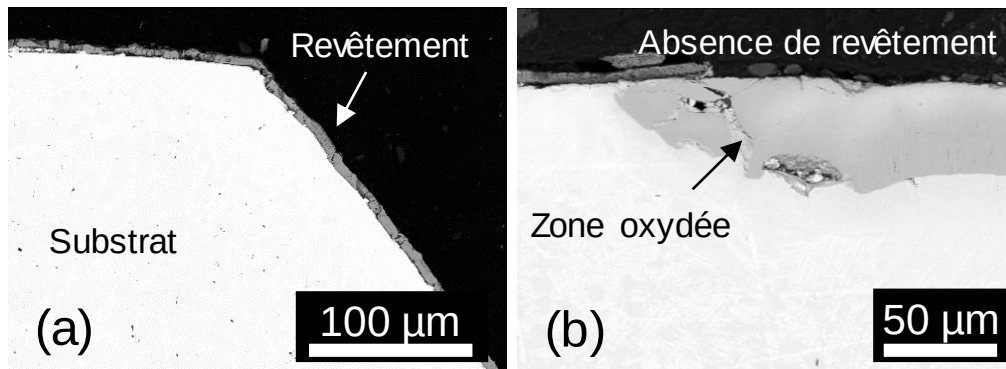


Figure IV-15 : Observations MEB en mode BSE de coupes d'éprouvettes Zr702 revêtus par 7 µm de Cr-Al-C.
a) Bonne conformité du revêtement en coin de l'éprouvette après oxydation pendant 15 min et b) décohésion du revêtement entraînant une oxydation partielle du substrat en Zr702 proche du trou de suspension après 60 min

Malgré sa défaillance prématurée et localisée, le revêtement protège le substrat Zr702 de l'oxydation. La Figure IV-16 présente l'évolution microstructurale du revêtement pour 15, 30 et 60 min d'oxydation. L'épaisseur de la couche d'oxyde superficielle a augmenté de 380 à 550 nm de 15 à 30 min (Figure IV-16a,b), mais est constante de 30 à 60 min (Figure IV-16c). L'architecture du revêtement Cr-Al-C oxydé est similaire à celle observée pour une épaisseur de 3 µm. Les différentes observations MEB montrent ainsi (i) une fine couche d'oxyde dense et adhérente (≈ 550 nm), (ii) une couche épaisse et poreuse de carbure de Cr ($\approx 5,5$ µm) et (iii) une couche d'interdiffusion dense ($\approx 1,1$ µm) près de la surface du substrat après 60 min. À partir des analyses DRX, Raman, SDL et EDX, la couche d'oxyde en surface est formée d'alumine- α légèrement enrichie en Cr. La couche poreuse de Cr-C correspondrait à la phase Cr_7C_3 d'après les profils SDL et les analyses DRX.

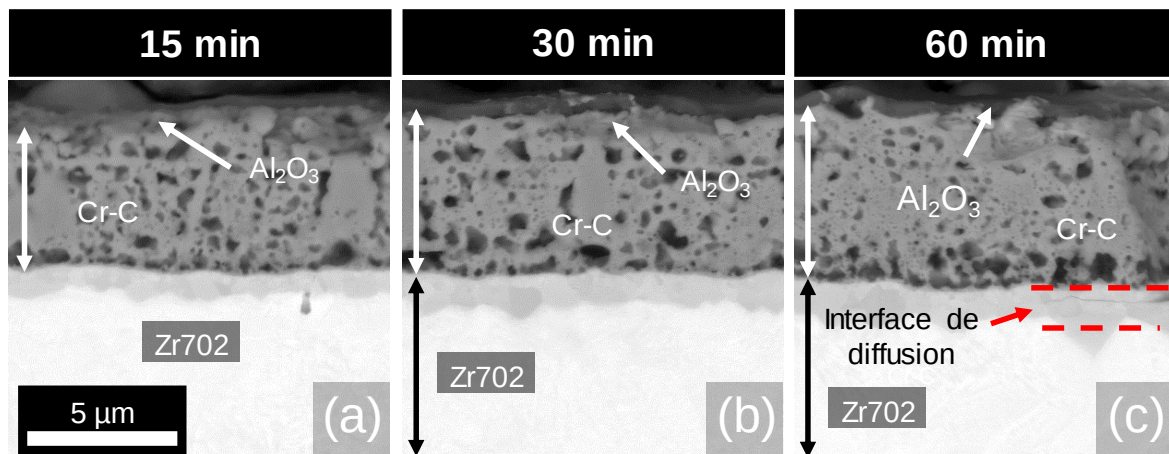


Figure IV-16 : Vues par MEB en mode BSE des coupes des substrats revêtus par Cr-Al-C amorphe, d'épaisseur 7 µm, après oxydation isotherme à 1100°C pendant a) 15 min, b) 30 min et c) 60 min puis trempe.

La cartographie EDX (Figure IV-17) indique que la surface du revêtement est recouverte par un oxyde riche en Al, probablement de l'alumine. L'O est présent en surface ainsi qu'à l'interface revêtement-substrat. Enfin, le revêtement reste adhérent et ralentit l'oxydation catastrophique du substrat.

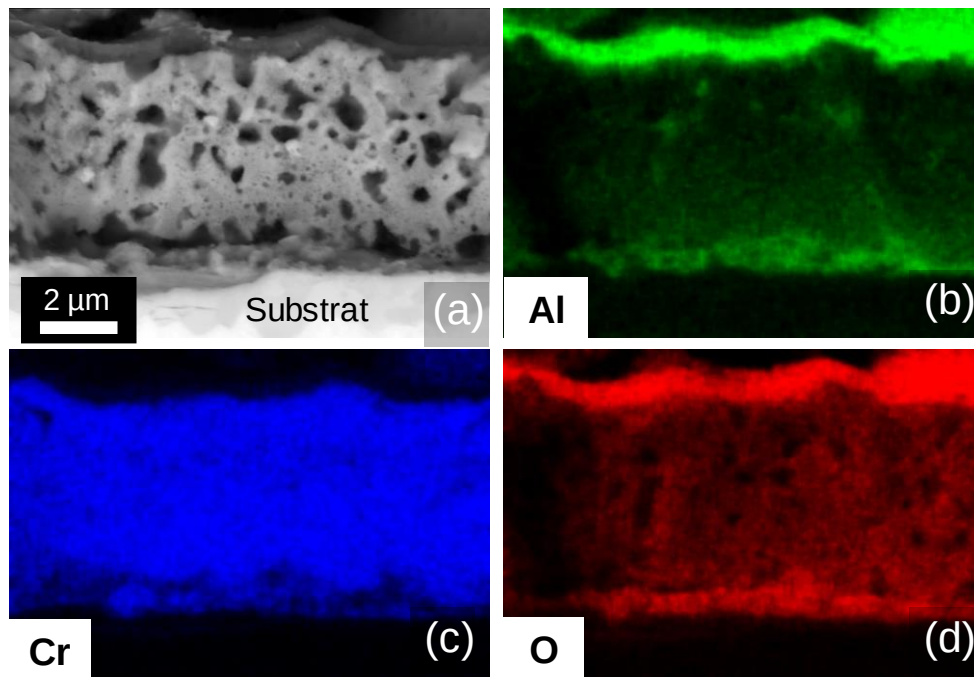


Figure IV-17 : Coupe transverse réalisée sur le revêtement Cr-Al-C d'épaisseur 7 μm après oxydation 60 min et cartographies EDX des éléments a) Al, c) Cr et d) O associées. Mise en évidence de la présence en surface d'un oxyde riche en Al.

En conclusion, la présence d'un revêtement de 3 ou 7 μm est bénéfique en termes de résistance à l'oxydation. D'une part, pour des surfaces planes, plus le revêtement est épais et plus la protection est efficace. D'autre part, et contrairement aux revêtements d'épaisseur 3 μm, le revêtement Cr-Al-C d'épaisseur 7 μm n'a pas été entièrement décomposé et résiste bien mieux. En effet, il se forme une couche protectrice d'alumine enrichie en Cr qui forme une barrière à la diffusion efficace pour O, contrairement à la couche d'oxyde mixte Al_2O_3 et Cr_2O_3 . Ces résultats laissent supposer qu'Al a également formé une couche d'alumine- α enrichie en Cr en surface des revêtements Cr-Al-C d'épaisseur 3 μm. Cependant, la couche plus fine représentant un moindre réservoir en Al, le Cr contenu dans le revêtement initial a diffusé à son tour vers la surface et formé Cr_2O_3 . L'étude du comportement du revêtement pendant des temps d'oxydations plus long permettrait de vérifier cette hypothèse.

5. Bilan du comportement des revêtements à 1100°C sous air

Des revêtements Cr-Al-C et Cr₂AlC ont été testés en oxydation isotherme sous air pendant 15, 30 et 60 min à 1100°C et comparés à un revêtement de chrome de 15 µm. Les principales observations sont les suivantes :

- (i) Le substrat Zr702 non revêtu est significativement oxydé (jusqu'à 110 µm en 15 min). En revanche, les substrats recouverts par les revêtements Cr-Al-C et Cr₂AlC sont restés intacts, sauf aux endroits imparfaitement protégés (extrémités des plaquettes, trous de suspension).
- (ii) Les revêtements base Cr-Al-C ont évolué au cours du processus d'oxydation. A épaisseur égale, il se forme dans les premiers stades de l'oxydation (≤ 30 min) un mélange d'oxyde composé d'alumine- α et de chromine à la surface du revêtement Cr-Al-C tandis qu'une couche continue et dense formée uniquement d'alumine- α est présente en surface du revêtement Cr₂AlC. Cette couche d'oxyde est moins fragile et plus adhérente pour des épaisseurs similaires à celle de la chromine formée sur un revêtement chrome.
- (iii) La formation d'alumine consomme l'Al du revêtement initial et entraîne la formation d'une couche épaisse et poreuse de carbure de Cr sous-jacente. Le revêtement de chrome est lui consommé au fur et à mesure de l'avancement de l'oxydation.
- (iv) Pour un temps d'oxydation plus long, de la chromine Cr₂O₃ se forme dans la couche intermédiaire de carbure de Cr des revêtements Cr-Al-C et Cr₂AlC, traduisant une diffusion de O à travers l'alumine.
- (v) Une couche d'interdiffusion se forme entre la couche poreuse de carbure de Cr et le substrat pendant l'oxydation. Un constat similaire est fait pour le revêtement Cr, qui interdiffuse avec le Zr du substrat.
- (vi) Plus le revêtement Cr-Al-C est épais, plus le réservoir en Al est important, ce qui retarde la formation d'une couche d'oxyde mixte formée par un mélange d'alumine- α et de chromine beaucoup moins efficace pour ralentir la diffusion de l'oxygène. Par conséquent, la protection en est d'autant plus durable.

B/ Etude de la résistance à l'oxydation des revêtements Cr-Al-C et Cr_2AlC en ATG

Pour des raisons de simplicités et de temps, des expériences sous air sec et sous air enrichi en vapeur d'eau (28 % vol.) ont été réalisées à l'aide du dispositif expérimental décrit précédemment (voir Chapitre II-C/3.2). Ce dispositif permet d'effectuer des tests d'oxydation à température et avec une atmosphère contrôlée. Le traitement thermique appliqué a consisté à une montée en température de 90°C à 1200°C (10°C/min) suivie d'un palier à 1200°C. Les fours sont préchauffés à 90°C pour éviter tout phénomène de condensation en raison de l'atmosphère enrichie en vapeur d'eau.

1. Cinétique d'oxydation des revêtements sur support inerte

Les effets de bords détaillés précédemment ne permettent pas de mesurer proprement la cinétique d'oxydation des revêtements, en raison de l'oxydation du zirconium aux endroits mal protégés. De ce fait, de l'alumine a été utilisée comme substrat. Le gain de masse par unité de surface est suivi en fonction du temps d'oxydation. La prise de masse pendant la montée en température n'est pas prise en compte. Les courbes obtenues ont été analysées en ajustant localement une loi parabolique générale [2] permettant d'évaluer la constante de vitesse parabolique k_p pour chaque système. Les courbes sont reportées sur la Figure IV-18.

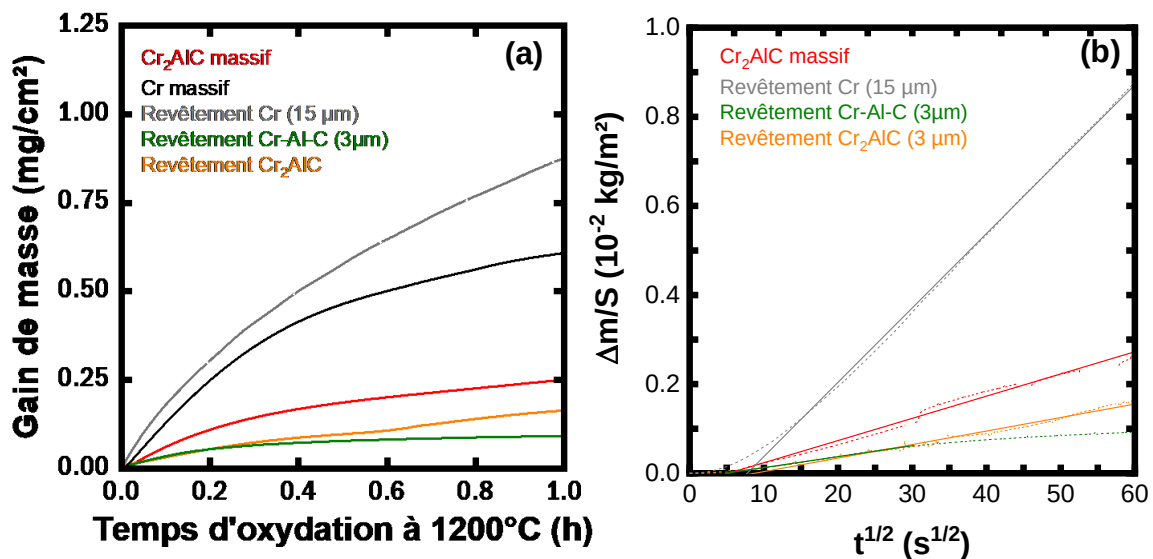


Figure IV-18 : a) Courbes d'avancement et b) transformées linéaires de l'oxydation sous air humide à 1200°C d'un échantillon massif de Cr_2AlC et des différents revêtements Cr-Al-C, Cr_2AlC et Cr déposés sur substrat Al_2O_3 .

La première partie des courbes, caractérisée par une prise de masse rapide, correspond à un régime transitoire (0 à 0,3 h sur la Figure IV-18a) tandis que la seconde partie, durant laquelle la prise de masse est plus lente correspond au régime stationnaire (0,3 à 1,0 h sur la Figure IV-18a). À 1200°C, pour les cinq systèmes, la vitesse de croissance de la couche d'oxyde suit une loi parabolique. On constate que la variation de masse du système Cr-Al-C est constante après 0,33 h d'oxydation, suggérant que la totalité du revêtement ait été oxydé. En considérant que la cinétique d'oxydation de l'échantillon revêtu de Cr-Al-C à 1100 C s'écarte

d'une dépendance linéaire en temps à partir de cette valeur, la valeur de k_p est déterminée sur les 900 premières secondes de réaction. Les valeurs des constantes de vitesse d'oxydation sont résumées dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Comparaison des constantes de vitesse paraboliques de Cr_2AlC massif et des revêtements Cr-Al-C, Cr_2AlC et Cr

	$k_p \text{ (kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$
Cr_2AlC massif	2×10^{-9}
Revêtement Cr_2AlC	9×10^{-10}
Revêtement Cr-Al-C	6×10^{-10}
Revêtement Cr	3×10^{-8}

La cinétique d'oxydation du revêtement de chrome sur substrat alumine est la plus rapide. La croissance de la couche d'oxyde en surface des revêtements Cr-Al-C constitue une barrière de diffusion plus efficace vis-à-vis de O puisque la valeur de k_p est plus faible. De manière générale, la résistance à l'oxydation des phases MAX varie considérablement en fonction de leur niveau de pureté [3]. La résistance à l'oxydation du revêtement Cr_2AlC a été étudiée sous air à 1100°C par Lin *et al.* sur un superalliage M38G [4] et à 1230 °C par Hajas *et al.* sur Al_2O_3 [5]. Ces études rapportent d'une constante de vitesse parabolique k_p de respectivement $1,3 \times 10^{-9}$ et $7,1 \times 10^{-10} \text{ kg}^2\cdot\text{m}^{-4}\cdot\text{s}^{-1}$. Les valeurs des constantes paraboliques déterminées à 1200°C sous air humide sont du même ordre de grandeur.

L'observation de la section transversale du revêtement Cr_2AlC après l'essai de 50 heures (Figure IV-19) montre que le revêtement est totalement oxydé avec présence en extrême surface d'une fine couche d'alumine. Cette couche semble quelque peu dégradée, conséquence du polissage mécanique (différence de dureté entre le substrat céramique et le revêtement oxydé). Le revêtement sous-jacent est lui totalement oxydé en Cr_2O_3 .

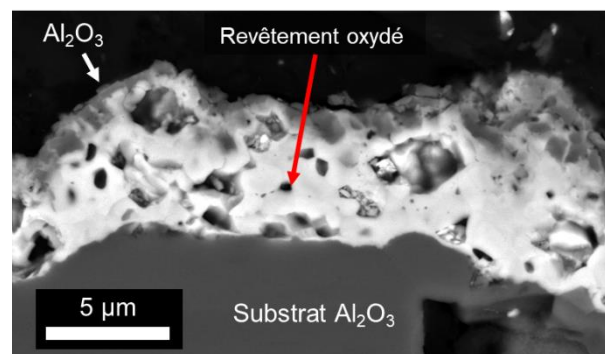


Figure IV-19 : Vue par MEB en mode SE de la coupe du revêtement Cr_2AlC cristallin, d'épaisseur 3 µm, déposé sur substrat Al_2O_3 après complète oxydation à 1200°C sous air humide pendant 50 h.

2. Oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau des substrats zirconium revêtus Cr-Al-C et Cr₂AlC

2.1. Analyses SDL

Les profils obtenus par SDL des revêtements Cr-Al-C et Cr₂AlC d'épaisseur 3 µm et chrome d'épaisseur 15 µm, déposés sur substrat Zr702, oxydés à 1200°C pendant 10 min sont présentés en Figure IV-20. Ces profils de compositions présentent des similitudes avec ceux observés à 1100°C.

Tout d'abord, la surface du revêtement Cr-Al-C est composée d'O, de Cr et d'Al, suggérant un mélange d'oxydes. La composition de cette couche évolue en profondeur (de 1 à 1,8 µm environ), avec notamment une augmentation de la teneur en Cr tandis qu'Al diminue. Plus en profondeur (de 1,8 à 2,6 µm environ), on observe une deuxième zone de transition où les concentrations en Cr et C augmentent tandis que celle de O décroît lentement. Puis dans la troisième zone (de 2,6 à 3,3 µm environ), Zr augmente rapidement et la teneur en Cr chute, tandis qu'on constate une accumulation de C et d'Al à l'interface substrat-revêtement. Enfin, la quatrième zone (de 3,3 à 6,7 µm environ) correspond à une zone d'interdiffusion caractérisée par une diminution des teneurs en Cr, C et Al dans Zr702. On remarque également que le C diffuse plus profondément dans le substrat. Contrairement à 1100°C, O est détecté dans toute l'épaisseur du revêtement. À partir de ces différentes observations, le revêtement Cr-Al-C oxydé peut être décrit de la façon suivante :

- première zone : oxyde mixte de Cr et Al en surface puis oxyde de Cr ($\approx 1,8$ µm) ;
- deuxième zone : zone de transition, revêtement partiellement oxydé ($\approx 0,8$ µm) ;
- troisième zone : accumulation de C et Al à l'interface ;
- quatrième zone : interdiffusion du Cr, Al et C dans le substrat (4 µm) ;
- cinquième zone : substrat Zr702.

Concernant le revêtement Cr₂AlC oxydé, l'oxyde de surface est également composé d'Al et Cr. On note également une importante teneur en C (environ 18 % at.). Ensuite la teneur en Cr augmente et Al diminue vers le centre de la couche (de 0,8 à 1,4 µm environ), et il apparaît une zone de transition (de 1,4 à 2,5 µm environ) avec une augmentation des concentrations en Cr et C tandis que le signal de O décroît lentement. En moyenne, cette couche présente des teneurs en Cr et C de respectivement de 57 et 22 % at., soit un rapport Cr/C de 2,6, ainsi qu'une quantité résiduelle d'Al de 3 % at. Près de l'interface, on constate une accumulation de C et Al (de 2,5 à 3,5 µm environ) puis une zone d'interdiffusion (de 3,5 à 7,5 µm environ) où C diffuse plus profondément dans le substrat Zr702 que Cr et Al. Enfin, dans la dernière zone, tous les éléments du revêtement (Cr, Al et C) ont complètement disparu et le signal de Zr est à son maximum. L'oxygène est détecté dans toute l'épaisseur du revêtement, comme pour le revêtement Cr-Al-C. Compte tenu des différentes observations, on peut décrire le revêtement Cr₂AlC oxydé de la façon suivante :

- première zone : oxyde d'Al et Cr puis oxyde de Cr ($\approx 1,4$ µm) ;
- deuxième zone : zone de transition, revêtement partiellement oxydé (≈ 1 µm) ;
- troisième zone : accumulation de C et Al à l'interface ;
- quatrième zone : interdiffusion de Cr, Al et C dans le substrat (4 µm) ;

- cinquième zone : substrat Zr702.

Malgré la pénétration de O à travers la couche d'oxyde de surface qui a entraîné l'oxydation partielle du revêtement en profondeur, ces profils mettent en évidence une absence d'oxydation du substrat après 10 min à 1200°C.

En considérant les profils SDL mesurés des deux systèmes Zr702 revêtus Cr-Al-C et Cr₂AlC, on constate que la composition élémentaire de l'oxyde formé en surface est similaire. Néanmoins, pour un même temps d'oxydation, le réservoir de Cr restant est plus important dans le revêtement Cr₂AlC. L'effet de la structure cristalline sur la résistance à l'oxydation, pour l'épaisseur étudiée apparaît donc bénéfique sur la durée.

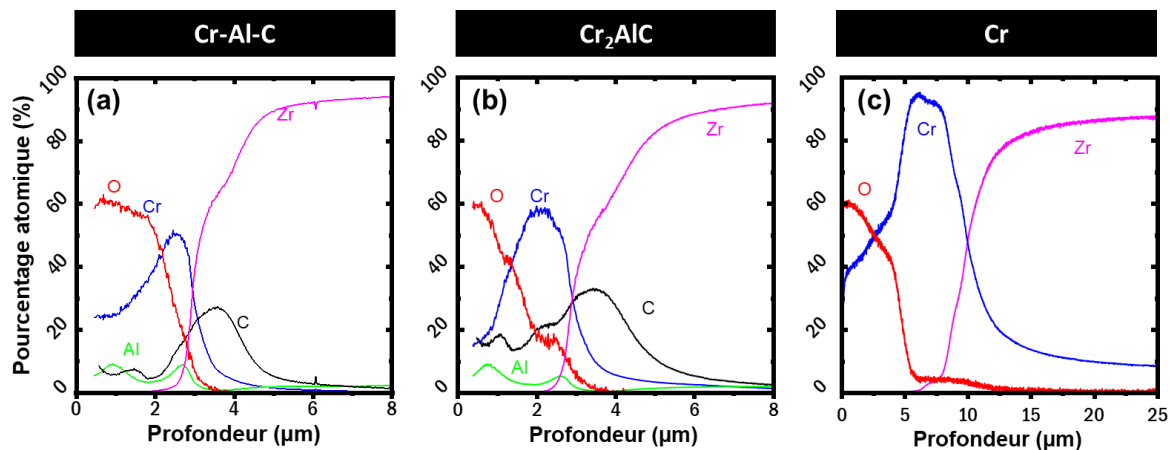


Figure IV-20 : Profils élémentaires mesurés par SDL après oxydation isotherme à 1200°C pendant 10 min pour les échantillons revêtus par a) 3 μm de Cr-Al-C, b) 3 μm de Cr₂AlC et c) 15 μm de Cr.

À l'inverse des revêtements base Cr-Al-C, l'oxyde formé en surface du revêtement chrome est plus épais ($\approx 5 \mu\text{m}$), et il reste environ $7 \mu\text{m}$ de chrome. Dans la troisième zone, on observe une diffusion de Cr dans le substrat Zy-4 à l'interface avec le revêtement. Les profils SDL montrent ainsi que le revêtement de chrome est à la fois consommé par l'oxydation mais également par la diffusion dans le substrat. Ainsi, une quantité non négligeable de Cr (environ 10 % at.) est mesurée à $25 \mu\text{m}$ dans la profondeur du système Cr/Zy-4 à 1200°C.

2.2. Nature de la couche d'oxyde formée en surface

L'analyse DRX des revêtements oxydés effectuée en incidence rasante (Figure IV-21a) révèle la présence d'alumine- α , de chromine et de Cr₇C₃. Cela signifie que la phase MAX Cr₂AlC s'est décomposée pendant l'oxydation, comme observé à 1100°C. Bien que la couche d'oxyde soit composée d'alumine- α et de chromine pour les deux revêtements, la contribution de ces deux phases dans les diffractogrammes est différente. La contribution de la chromine est la plus importante sur le diffractogramme du revêtement Cr-Al-C tandis que pour le revêtement Cr₂AlC, la contribution la plus importante est attribuée à Cr₇C₃. La baddeleyite (ZrO₂ monoclinique) est également détectée, suggérant que le substrat s'est partiellement oxydé. Cette oxydation a probablement eu lieu au niveau des bords et coins des éprouvettes testées.

La spectroscopie Raman confirme la présence des oxydes identifiés par DRX (Figure IV-21b). Cinq bandes caractéristiques de l'alumine- α et trois bandes associées à la chromine

sont observées pour le revêtement Cr_2AlC oxydé. En revanche, une seule bande de l'alumine- α et trois bandes caractéristiques de la chromine sont détectées pour le revêtement Cr-Al-C.

En conclusion, les produits de corrosion observés sous air humide à 1200°C sont similaires à ceux observés sous air sec à 1100°C.

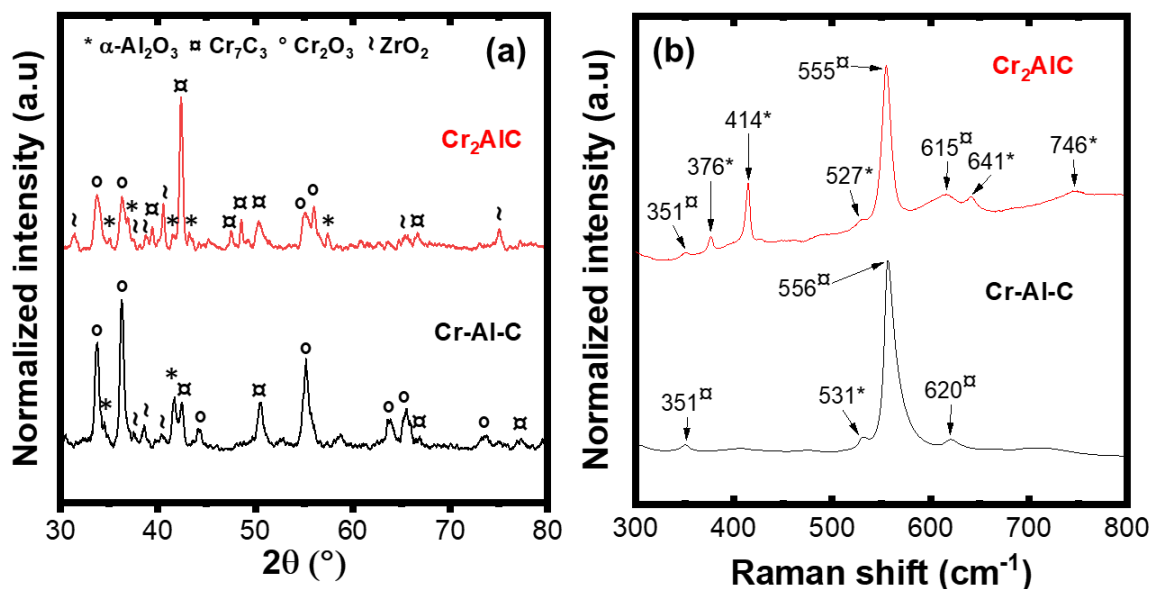


Figure IV-21 : Substrats Zr702 revêtus par 3 μm de Cr-Al-C et de Cr_2AlC après oxydation sous un mélange air-28 %vol. H_2O à 1200°C pendant 10 min. (a) Diffractogrammes en incidence rasante (5°) ; (b) Spectres μRaman , entre 300 et 800 cm^{-1} avec identification des phases Al_2O_3 (*), Cr_2O_3 (°).

2.3. Oxydation des revêtements et du substrat

L'observation de la section transversale d'un échantillon Zr702 nu oxydé montre la présence d'une couche de ZrO_2 d'environ 70 μm d'épaisseur et dont l'aspect morphologique suggère qu'elle n'est effectivement pas protectrice (Figure IV-22a).

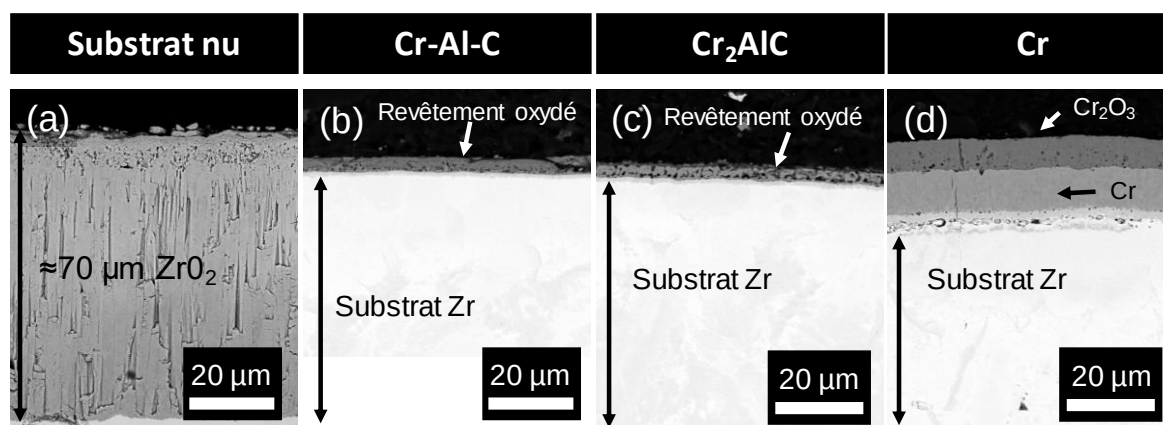


Figure IV-22 : Coupes MEB-BSE après oxydation isotherme à 1200°C pendant 10 min en ATG sous air humide pour (a) un substrat Zr702 nu, et revêtu par b) 3 μm de Cr-Al-C, c) 3 μm de Cr_2AlC et d) 15 μm de Cr.

En comparaison, les substrats revêtus ne sont pas oxydés (Figure IV-22b-d), les trois revêtements appliqués constituent une protection efficace dans une atmosphère oxydante

contenant de la vapeur d'eau. Le revêtement chrome présente une épaisse couche d'oxyde de Cr d'environ 6,4 μm en contact avec le revêtement de chrome résiduel d'épaisseur 8,5 μm soit 56 % de l'épaisseur initiale, et d'une couche d'interdiffusion (Figure IV-22d).

Les Figure IV-23a et Figure IV-23b permettent de suivre les effets de l'oxydation sur la microstructure des revêtements Cr-Al-C et Cr_2AlC et de confirmer les résultats précédents. On observe la présence pour Cr-Al-C d'une couche d'oxyde d'épaisseur environ 700 nm d'épaisseur recouvrant toute la surface mais qui ne forme pas une couche compacte, surmontant une sous-couche poreuse d'environ 2,5 μm . On observe ensuite une zone d'interdiffusion d'environ 900 nm entre le revêtement et le substrat Zr702. A 1200°C et en présence de vapeur d'eau, l'aspect de la couche d'oxyde est beaucoup plus accidenté et l'épaisseur affectée est plus importante qu'à 1100°C. Compte tenu des caractérisations précédentes, la couche d'oxyde formée en surface est composée d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de Cr_2O_3 .

L'architecture du revêtement Cr_2AlC se caractérise, elle, par une couche d'oxyde (≈ 500 nm) qui surmonte une couche poreuse de 2,6 μm puis une zone d'interdiffusion de 900 nm. Conformément aux observations DRX et Raman, la surface oxydée est composée d'alumine- α et de chromine tandis que la couche poreuse correspondrait au carbure de Cr. Des pores de taille plus importante que pour Cr-Al-C sont présents, majoritairement dans la couche de carbure de Cr.

Enfin, de nombreux pores sont visibles à l'interface du revêtement en Cr avec le substrat (Figure IV-23c), de taille bien plus importante que pour les revêtements base Cr-Al-C. Ceci est la conséquence de l'interdiffusion du Cr dans le substrat, favorisée par la température, et qui tend à diminuer la durée de vie du revêtement. Comme précédemment pour les essais sous air à 1100°C (Figure IV-11), deux couches semblent présentes dans la zone d'interdiffusion.

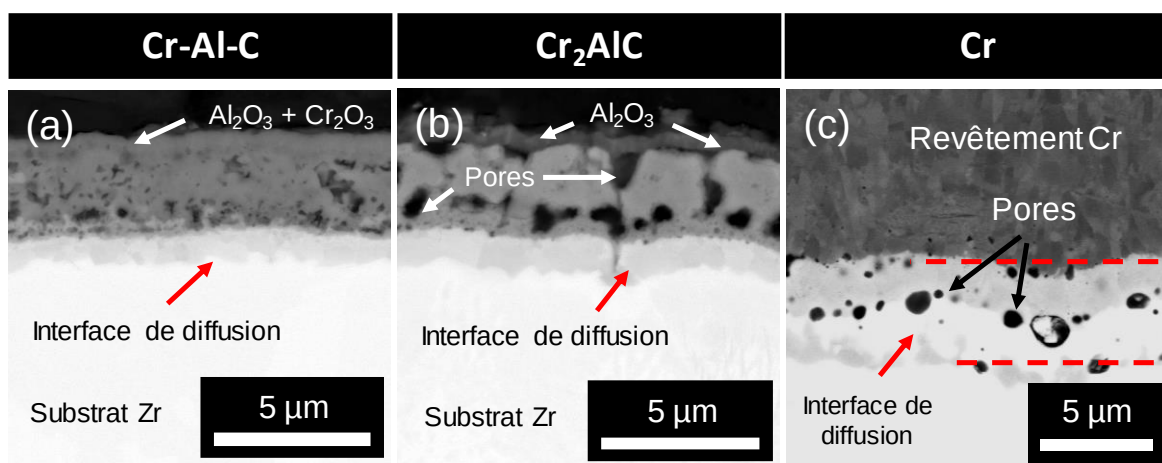


Figure IV-23 : Comparaison des revêtements après oxydation isotherme à 1200°C pendant 10 min en ATG sous air humide : vues par MEB en mode BSE des coupes des substrats Zr702 revêtus par a) Cr-Al-C d'épaisseur 3 μm , b) Cr_2AlC d'épaisseur 3 μm , et c) un revêtement de chrome d'épaisseur 15 μm .

En conclusion, l'organisation architecturale des trois revêtements après oxydation à 1200°C sous air humide est semblable à celle observée après le test réalisé sous air sec à 1100°C. En particulier, la couche d'alumine superficielle est de même épaisseur que celle formée à 1100°C.

Les images MEB en mode électrons secondaires (Figure IV-24) permettent de discerner les pores formés pendant l'oxydation dans le revêtement Cr_2AlC et montrent également que la couche d'oxyde en surface du revêtement est dense, adhérente et compacte (position (1)). Il faut noter que le mode d'acquisition en électrons secondaires est sensible au contraste topographique, ce qui permet de visualiser les pores (Figure IV-24, position (2)). Un pointé EDX réalisé en position (3) montre que la sous-couche en carbure de Cr est légèrement oxydée avec un rapport atomique O/Cr d'environ 0,12, ce qui est cohérent avec le profil SDL.

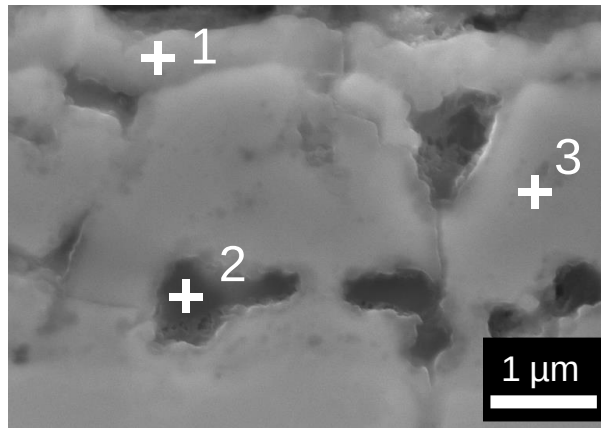


Figure IV-24 : Image MEB en mode SE du substrat Zr702 revêtu par Cr_2AlC puis oxydé par ATG.

Les cartographies EDX (Figure IV-25) montrent la répartition des éléments formant les couches de corrosion et les revêtements. Pour le revêtement Cr-Al-C, on voit qu'Al est localisé en surface mais également à l'interface avec le substrat ce qui confirme la diffusion d'Al dans le Zr702 observée sur les profils SDL. L'oxygène est présent dans toute la couche d'oxyde, formée d'alumine- α et de chromine, mais également dans le revêtement sous-jacent. Cela indique que le cœur du revêtement a été oxydé, malgré la présence de la couche d'oxyde de surface. En revanche pour le revêtement Cr_2AlC , Al se localise principalement en surface dans la couche d'alumine. La sous-couche de carbure de Cr est partiellement oxydée, comme en témoigne la distribution spatiale de O et Cr. Il convient cependant de signaler que malgré la pénétration de l'oxygène à travers la couche d'oxyde pour les deux revêtements, le substrat n'est pas oxydé.

Globalement, la dégradation subie par le revêtement à 1200°C pendant 10 min sous air humide est plus importante que sous air sec à 1100°C pendant 60 min. En effet, à 1100°C, le revêtement Cr-Al-C n'est que partiellement oxydé tandis qu'à 1200°C, O est présent dans tout le revêtement. La chromine est, quant à elle, formée plus rapidement à 1200°C dans le revêtement Cr_2AlC . En conséquence, on peut en conclure que le revêtement Cr-Al-C, à épaisseur égale, se révèle moins performant que Cr_2AlC dans ces conditions puisqu'il est dégradé plus rapidement.

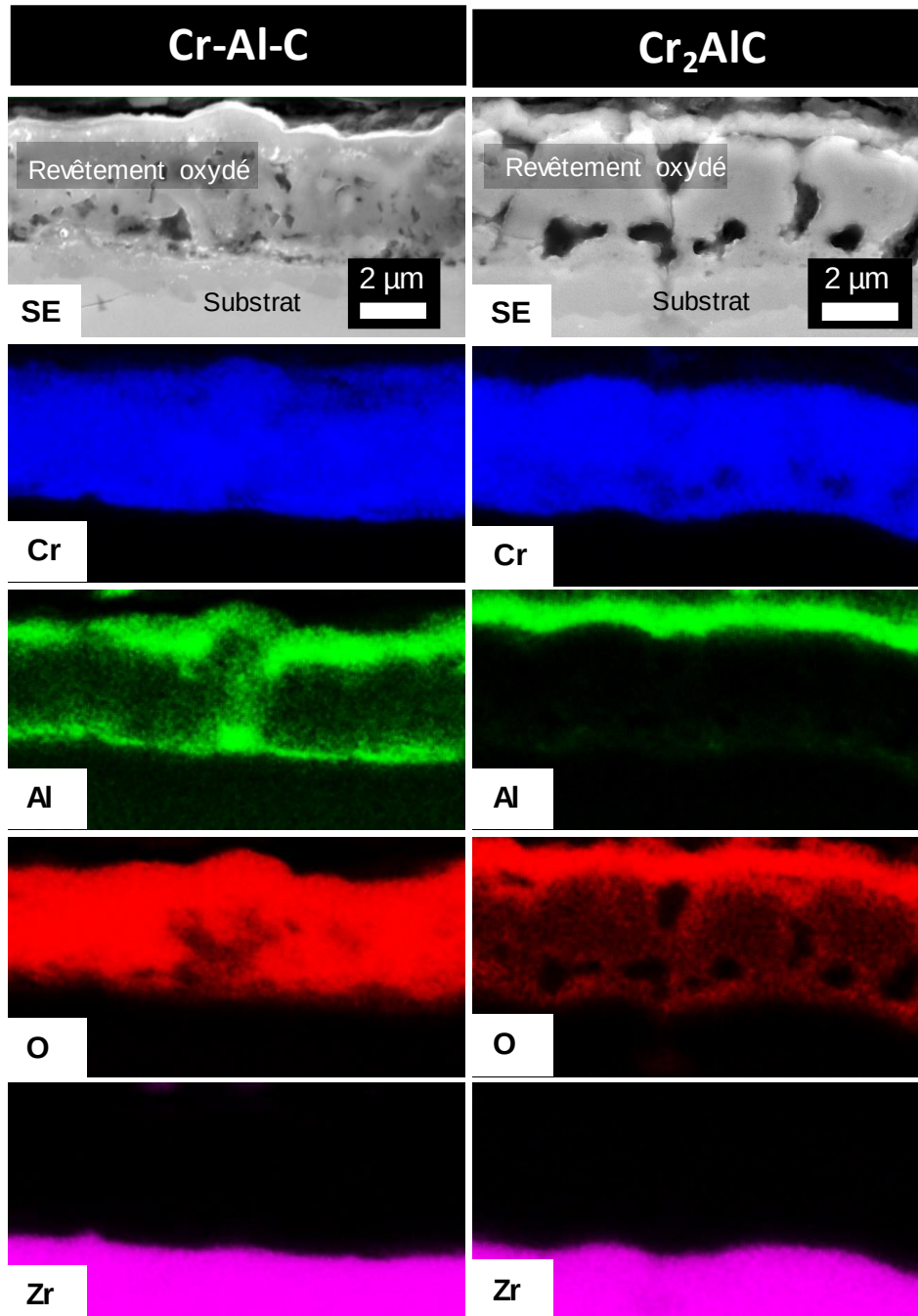


Figure IV-25 : Coupes MEB-SE et cartographies EDX associées après oxydation isotherme à 1200°C pendant 10 min en ATG sous air humide de revêtements de 3 μm en Cr-Al-C (gauche) et en Cr₂AlC (droite) déposés sur substrat Zr702.

3. Résultats pour Cr-Al-C amorphe sur substrat Zr702

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées en atmosphère sèche et humide (28 %vol. H₂O) sur des éprouvettes de Zr702 revêtues de Cr-Al-C (7 μ m) et comparées aux substrats nus et revêtu de chrome. La résistance à l'oxydation haute température d'un revêtement Cr₂AlC de même épaisseur par suivi thermogravimétrique n'a pas pu être mesurée, en raison de la présence de fissures.

3.1. Prise de masse

Les gains de masse des éprouvettes Zr702 non revêtues et revêtues, mesurés au cours de la montée en température puis pendant le palier à 1200°C sous air sec et humide sont présentés sur la Figure IV-26.

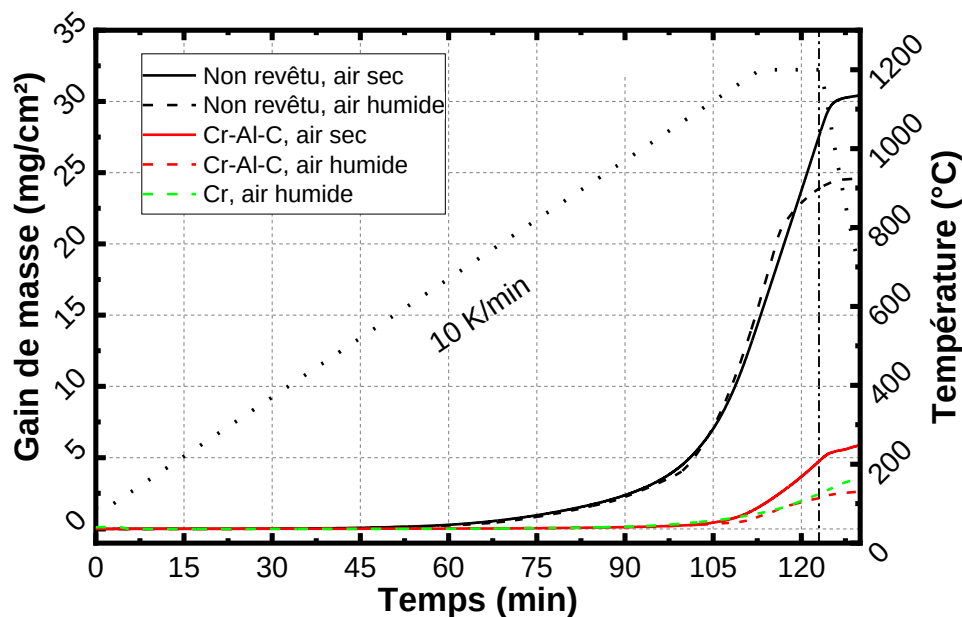


Figure IV-26 : Courbes de prise de masse de substrats Zr702 nus et revêtus par Cr-Al-C (7 μ m) et Cr (15 μ m) sous atmosphère sèche (courbes pleines) et humide (courbes en pointillés) pendant la montée en température et le palier à 1200°C pendant 10 min.

On constate que le début d'oxydation du substrat Zr702 nu se produit à 700°C alors que l'oxydation débute à 1100°C pour les substrats revêtus, correspondant à un délai supplémentaire de 50 min pendant la montée en température. Durant cette rampe de 90 à 1200°C, tous les échantillons revêtus ont un comportement identique. Les gains de masse finaux pour les substrats revêtus (2 à 5 mg/cm²) sont environ cinq fois inférieurs à ceux du substrat nu (23 à 28 mg/cm²) dans les deux atmosphères. Il convient cependant de noter, comme détaillé précédemment, que les gains de masse mesurés pour les échantillons revêtus sont principalement dus à l'oxydation du substrat dans et autour du trou de suspension. Par conséquent, le suivi de la variation de masse (la prise de masse étant due à la formation d'oxyde) n'est pas représentatif des performances des revêtements. Par ailleurs, on constate que les gains de masse mesurés sous air humide sont plus faibles, indiquant des vitesses d'oxydation plus faibles, en accord avec la littérature. En effet, l'oxydation en atmosphère

sèche cause une plus forte dégradation des alliages de zirconium qu'en présence d'une atmosphère 100% oxygène ou vapeur d'eau [6-9].

Ainsi, afin d'amener les éprouvettes au-delà de leurs limites, un test supplémentaire d'oxydation a été réalisé sur substrat Zr702 revêtu par Cr-Al-C (d'épaisseur initiale 7 μm), dans les mêmes conditions, avec un maintien de 2 h à 1200°C.

3.2. Caractérisation de Cr-Al-C sur Zr702 après oxydation sous air humide

3.2.1. Analyses SDL

Les profils SDL réalisés sur les deux éprouvettes en Zr702 revêtues Cr-Al-C, d'épaisseur 7 μm , oxydées à différents temps sont présentés en Figure IV-27. Ces profils peuvent être découpés en plusieurs zones, en fonction des éléments présents dans la profondeur analysée.

Concernant le revêtement Cr-Al-C, plusieurs zones sont observées après oxydation isotherme pendant 10 min (Figure IV-27a). Dans la première zone (jusqu'à environ 800 nm), O décroît lentement au fur et à mesure que la concentration en Al et Cr augmente, suggérant la formation d'une couche d'oxyde de composition Al-Cr-O. Puis, lorsque la concentration en Al atteint 30 % at., la concentration en Cr augmente tandis que la contribution de O continue de diminuer (de 0,8 à 1,8 μm environ). Plus en profondeur, on observe une zone de transition (de 1,8 à 4,2 μm environ) où les concentrations en Cr et C augmentent et sont maximales tandis que celle en Al diminue. Cette couche de Cr-C a des teneurs en C et Cr d'environ 27 et 62 % at., soit un rapport Cr/C de 2,3. Cette couche contient également une teneur résiduelle en Al d'environ 10 % at. Ensuite, la zone proche de l'interface avec le substrat (de 4,2 à 5,6 μm environ) se caractérise par une augmentation de Zr et une diminution en Cr et C, ainsi que par une accumulation en Al d'environ 20 % at. Puis, tandis que Zr augmente significativement, la teneur en C augmente à nouveau et ce pour une profondeur dans le substrat Zr702 plus importante que pour Cr et Al (de 5,6 à 15 μm environ). Enfin, dans la dernière zone (le substrat sain), Zr atteint sa valeur maximale. Les cinq zones peuvent être décrites de la manière suivante :

- première zone : oxyde d'Al en surface et oxyde de Cr ($\approx$ 800 nm) ;
- deuxième zone : zone de transition, revêtement partiellement oxydé ($\approx$ 1 μm) ;
- troisième zone : revêtement non oxydé de type Cr-C ($\approx$ 2,5 μm) ;
- quatrième zone : zone de diffusion du Cr, Al et du C dans le substrat ($\approx$ 11 μm) ;
- cinquième zone : substrat Zr702.

À 120 min, la couche d'oxyde est à présent plus épaisse (jusqu'à 1,6 μm environ) et plus riche en Cr à partir de 700 nm. La couche Cr-C (de 1,8 à 3,9 μm) est quant à elle appauvrie en C (5 à 7 % at.) et est principalement composée de Cr (50 à 60 % at.), Al (15 à 20 % at.) et O (10 à 15 % at.). L'interface de diffusion (de 3,9 à 6 μm) est également toujours visible. Contrairement à 10 min, O est détecté dans toute l'épaisseur du revêtement. Néanmoins, les quantités d'O mesurées dans le substrat Zr702 sont négligeables, sauf dans les zones oxydées près des bords et du trou.

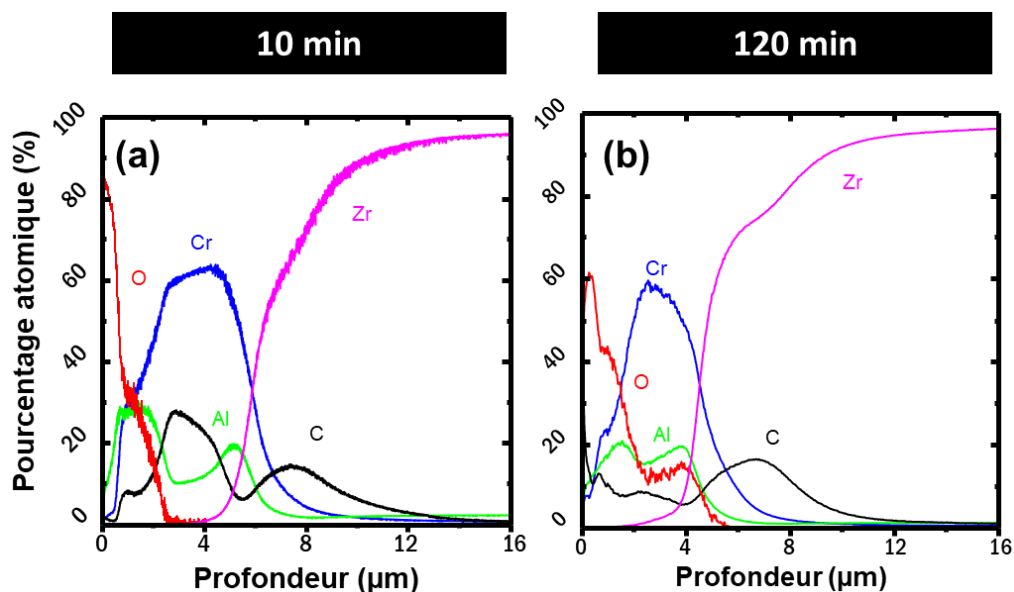


Figure IV-27 : Profils élémentaires en profondeur mesurés par SDL des échantillons Zr702 revêtus Cr-Al-C 7 µm après oxydation isotherme à 1200°C pendant a) 10 min et b) 120 min.

En conclusion, le revêtement est consommé à la fois par la formation de l'oxyde en surface mais également par la diffusion de ses éléments, notamment le C, dans le substrat. Le C est mesuré à une concentration de 14 % at. à 1 µm de profondeur dans le substrat.

3.2.2. Structure de la couche d'oxyde formée en surface

Les analyses DRX effectuées après oxydation sur les éprouvettes oxydées durant 10 et 120 min révèlent la présence des phases cristallines suivantes : Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Cr_7C_3 (Figure IV-28a).

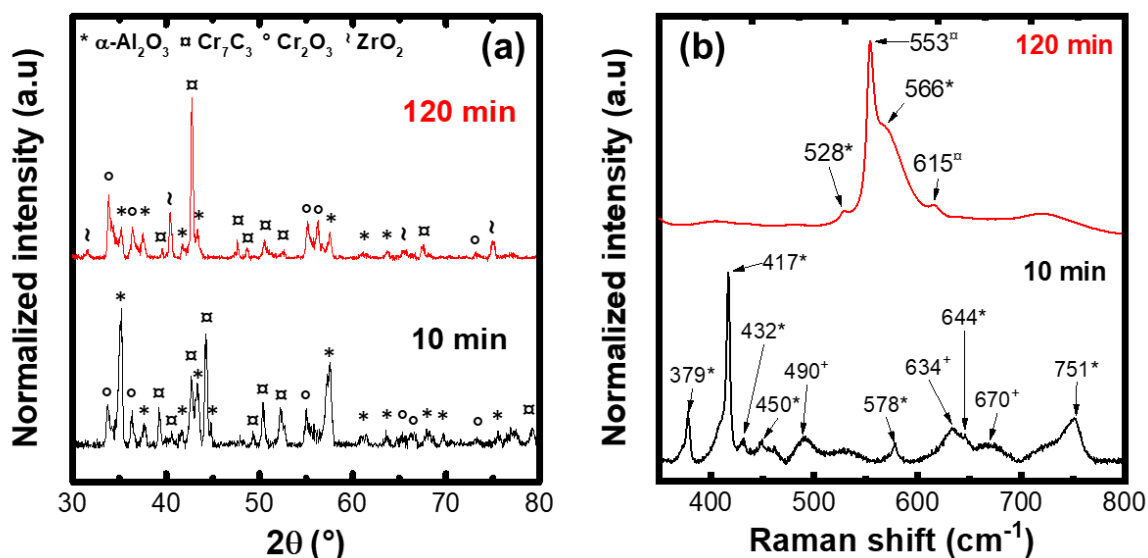


Figure IV-28 : Caractérisation de substrats en Zr702 revêtus par 7 µm de Cr-Al-C après oxydation isotherme à 1200°C en ATG sous air humide pendant 10 et 120 min. (a) Diffractogrammes en incidence rasante (1°). (b) Spectres μRaman , entre 350 et 800 cm^{-1} avec identification des phases Al_2O_3 (*), Cr_2O_3 (°) et AlOOH (+).

La baddeleyite est également détectée à 120 min, probablement à cause de l'oxydation localisée du substrat autour du trou de suspension. La contribution de l'alumine- α est majoritaire à 10 min mais peu intense à 120 min. Aucune trace de ZrC ou d'une phase

intermétallique à base de Zr n'a pu être observée. Il est probable qu'une telle phase soit présente localement au vu des profils de SDL et des observations MEB. Toutefois, leur profondeur, leur faible quantité et leur faible cristallinité les rendent difficile à détecter par DRX.

L'analyse μ Raman pour l'échantillon ayant réagi pendant 10 min montre la présence de sept bandes caractéristiques de l'alumine- α et de trois bandes typiques d'un oxyhydroxyde d'Al (Figure IV-28b). A 120 min, une forte contribution de chromine à 553 cm^{-1} est observée.

3.2.3. Oxydation des revêtements et du substrat

Les micrographies MEB montrent la bonne conformité du revêtement sur les bords minces des éprouvettes (Figure IV-29a) mais également l'oxydation du substrat occasionné par le défaut de revêtement près du trou de suspension (Figure IV-29b). Le ZrO_2 n'étant pas protecteur, la pénétration de O dans le substrat se fait alors progressivement en dessous du revêtement comme en atteste la différence d'épaisseur de ZrO_2 observée. En revanche, en cas de défaillance du revêtement au cours du cycle thermique (Figure IV-29c), l'oxydation du substrat est localisée à la zone accessible à l'atmosphère et se fait sur $16\text{ }\mu\text{m}$ comparativement aux $70\text{ }\mu\text{m}$ relevés sans revêtement.

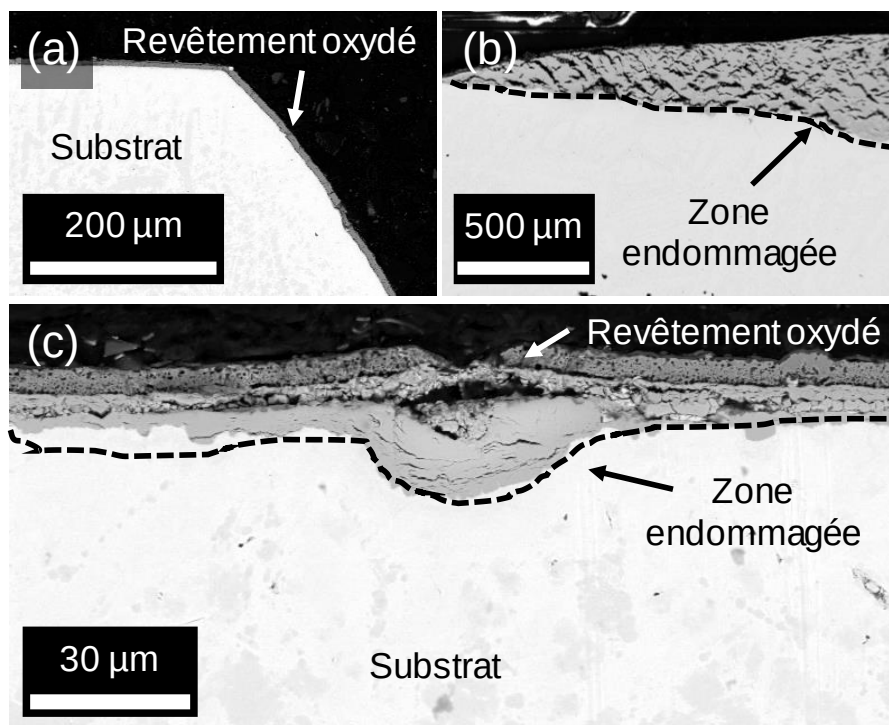


Figure IV-29 : Coupes MEB-BSE d'éprouvettes en Zr702 revêtus par Cr-Al-C (7 μm) après oxydation isotherme à 1200°C sous air humide. (a) Bonne conformité du revêtement sur les coins des éprouvettes. (b) Propagation de l'oxydation à partir du trou de suspension. (c) Substrat oxydé par la présence d'un défaut au sein du revêtement.

Les observations des coupes transverses des échantillons oxydés 10 et 120 min sont présentées Figure IV-30a-d. Après 10 min (Figure IV-30a-b), le revêtement présente une architecture composée de trois couches : (i) une couche d'oxyde externe de 550 nm , dense et adhérente, qui surmonte (ii) une couche épaisse et poreuse de Cr-C ($\approx 5,2\text{ }\mu\text{m}$) et (iii) une

couche interne de diffusion à l'interface revêtement-substrat d'environ 1 μm . À partir des analyses DRX, Raman et SDL, on peut en déduire que la couche d'oxyde est un mélange d'alumine- α et de chromine tandis que Cr_7C_3 forme la couche intermédiaire de Cr-C.

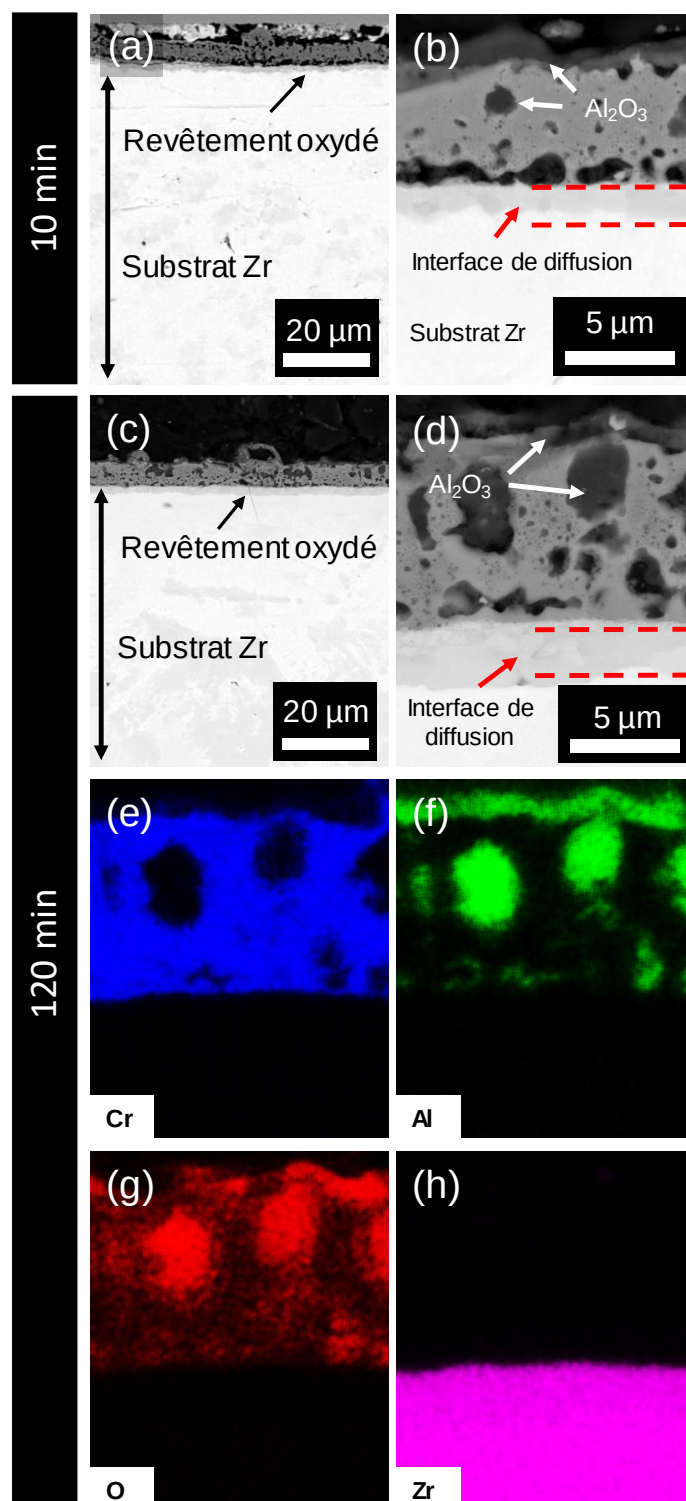


Figure IV-30 : Observations MEB-BSE et cartographies EDX des éléments pour la coupe des substrats Zr702 revêtus par Cr-Al-C amorphe, d'épaisseur 7 μm , après oxydation isotherme à 1200°C en ATG sous air humide pendant (a, b) 10 min et (c, d) 120 min.

À 120 min (Figure IV-30c-d), l'architecture du revêtement oxydé est similaire, la couche d'alumine ne montre pas de variation significative d'épaisseur (550 nm). Cependant, il convient de noter que la plupart des pores de la couche Cr-C ont disparu après l'oxydation prolongée. En effet, les cartographies EDX montrent que ces pores sont remplis d'oxydes riches en Al (Figure IV-30e-g). D'après l'analyse DRX, il s'agit probablement d'alumine- α . Ensuite, bien que l'analyse SDL ait montré que la couche de Cr-C soit appauvrie en C et contenait de l'O, le substrat n'est pas oxydé comme en atteste la Figure IV-30c. Enfin, la couche d'interdiffusion mesure approximativement 1,8 μm d'épaisseur. En conséquence et compte tenu des observations précédentes, on peut en déduire que la croissance de la couche d'alumine n'est plus assurée après 10 min d'oxydation et le revêtement sous-jacent s'oxyde progressivement entre 10 et 120 min.

Par rapport à l'expérience à 1100°C, l'alumine forme également la couche d'oxyde en extrême surface à 1200°C sous air humide. Globalement, le seuil critique en Al, seuil en dessous duquel la croissance en alumine n'est plus possible, est atteint plus rapidement (au bout de 10 min) à 1200°C sous air humide qu'à 1100°C sous air sec (30 min). Il est intéressant de signaler que l'épaisseur maximale de la couche d'alumine formée est identique quelles que soient les conditions d'oxydation, soit environ 550 nm, indiquant qu'il n'y a pas de volatilisation de l'Al sur les durées étudiées.

4. Synthèse

L'oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau à 1200°C des revêtements Cr-Al-C, Cr₂AlC et Cr a permis la mise en évidence des points suivants :

- (i) Le substrat Zr702 non revêtu est fortement dégradé. En revanche, les substrats revêtus par les revêtements Cr-Al-C et Cr₂AlC ne présentent qu'une oxydation localisée au niveau des bords et coins des éprouvettes.
- (ii) Il se forme une couche d'oxyde composée de Cr₂O₃ et d' α -Al₂O₃ de même épaisseur qu'à 1100°C et en extrême surface pour le revêtement Cr₂AlC.
- (iii) Les revêtements présentent comme sous air sec à 1100°C une épaisse couche poreuse de carbure de Cr située sous la couche d'oxyde superficielle. Comparativement, la couche de chromine formée en surface du revêtement de chrome est également plus épaisse.
- (iv) Malgré la pénétration de O à travers la couche d'oxyde pour les deux revêtements Cr-Al-C et Cr₂AlC, le substrat n'est pas oxydé. Cependant, à épaisseur égale, le revêtement Cr-Al-C est presque entièrement oxydé.
- (v) Une zone d'interdiffusion entre les différents revêtements et le substrat se forme pendant l'oxydation. En contraste, la diffusion du Cr dans le Zr702 s'accompagne par la formation de porosité, plus importante qu'à 1100°C.
- (vi) La dégradation subie à 1200°C est plus importante qu'à 1100°C.
- (vii) Une augmentation de l'épaisseur à 7 μm du revêtement Cr-Al-C permet de prolonger la protection jusqu'à 2 h sans que le substrat soit oxydé.

C/ Propriétés d'autocicatrisation

Pour beaucoup de pièces revêtues, la question de la durabilité du revêtement apparaît comme une donnée essentielle pour assurer le fonctionnement de celles-ci en service. La présence de défauts est un facteur important influant sur la durabilité du système revêtement-substrat. En effet, les revêtements peuvent être le siège de diverses dégradations, telles que :

- défauts d'aspect, écaillage, cloquage, décollement ;
- usure ou grippage ;
- dégradation, corrosion prématurée ;
- mauvaise tenue dans le temps.

L'autocicatrisation des défauts est un phénomène physico-chimique pouvant avoir des répercussions positives sur ces problèmes de durabilité. Nous allons voir dans cette partie comment les revêtements base Cr-Al-C réagissent à la présence de différents types de défauts.

1. Défauts d'aspect

A la suite de l'élaboration, il est possible que le revêtement présente des défauts de surface. Une surface n'étant jamais parfaite, ces défauts d'aspect, admissibles dans une certaine limite définie par le cahier des charges, peuvent correspondre à des malformations (défauts macro-géométriques, ondulations) ou de petits défauts (défauts micro-géométriques) désignés plus communément sous le nom de rugosité. Des exemples de défauts d'aspect sont présentés en Figure IV-31a et e.

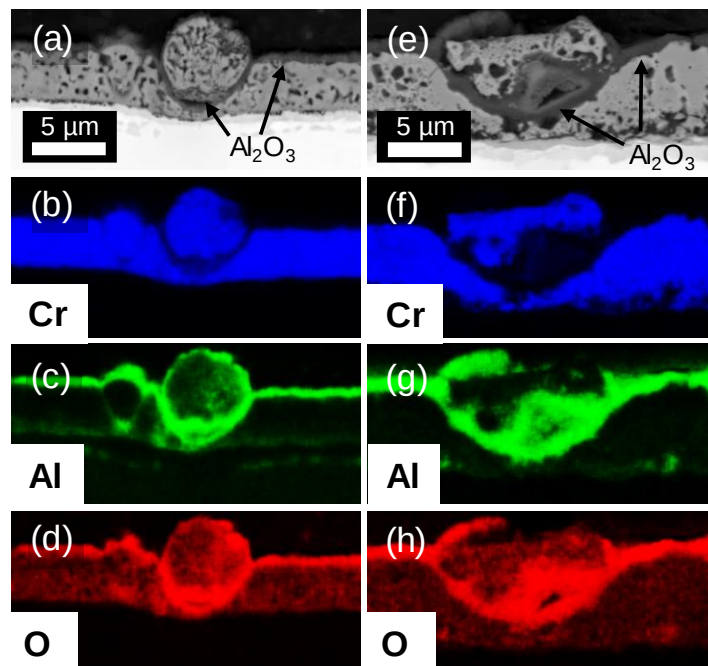


Figure IV-31 : Images MEB et cartographies EDX associées pour des coupes transversales de revêtements (a, b, c et d) Cr₂AlC et (e, f, g et h) Cr-Al-C oxydés présentant des défauts d'aspect
Conditions d'oxydation : 15 min à 1100°C dans l'air suivi d'une trempe.

Les micrographies en coupe transverse pour Cr-Al-C et Cr_2AlC montrent qu'après oxydation, les deux défauts ont cicatrisé et sont obstrués par des produits de corrosion (Figure IV-31a,e). Les cartographies EDX associées à ces deux coupes transversales montrent la répartition des éléments formant cet oxyde. On observe qu'Al et O (Figure IV-31c,g) sont localisés à la fois en surface du revêtement mais également dans la zone de défaut. Le Cr (Figure IV-31b,f) n'apparaît pas localement dans cette zone, ce qui indique qu'il n'est pas présent parmi les produits de corrosion. La couche d'oxyde qui obstrue le défaut est donc constituée d'alumine (Figure IV-31d,h).

2. Présence de fissures traversant le revêtement jusqu'au substrat

En service, des fissures peuvent se former au sein du revêtement et atteindre le substrat. L'apparition de ces microfissures peut être la conséquence de la libération des contraintes internes introduites lors de la croissance des films par le procédé HiPIMS (contraintes intrinsèques et thermiques), de chocs (érosion) mais aussi de contraintes thermiques (variation de température). Les contraintes thermiques proviennent de la différence dans les coefficients de dilatation thermique entre le substrat et le revêtement dans la plage de température de fonctionnement.

Si une fissure existait avant ou s'est ouverte pendant nos tests d'oxydation, de l'oxygène a pu pénétrer le revêtement, atteindre le substrat Zr702 et l'oxyder. Dans ce cas, l'oxydation du substrat est localisée à la zone accessible par l'oxydant, et cette oxydation ne peut progresser que grâce à l'apport d'oxygène à travers cette fissure. Une fissure traversant le revêtement jusqu'au substrat a pu être observée et caractérisée (Figure IV-32a,b). D'après les distributions spatiales de O, Cr et Al (Figure IV-32c-e), l'intérieur de la fissure est recouvert du même oxyde que celui présent en surface du revêtement, ce qui signifie que la fissure était présente avant ou s'est formée pendant d'oxydation. Le contraste chimique entre le substrat et l'interface en contact avec la fissure (observé en mode électrons rétrodiffusés) suggère qu'une zone restreinte du substrat s'étendant en profondeur sur environ 10 μm est endommagée (Figure IV-32a). La cartographie EDX (Figure IV-32e,f) et le pointé EDX (Figure IV-32b) révèlent que le substrat n'est pas oxydé mais localement enrichi en N, avec un rapport des pics EDX N/Zr de 0,66. En conséquence, l'apparition de la nitruration signifie que l'azote présent dans l'atmosphère d'essai a diffusé à travers les imperfections du revêtement jusqu'à l'interface métal/revêtement, pour réagir avec Zr et former des nitrures, probablement ZrN . Il convient de noter que la présence d'azote dans l'atmosphère oxydante entraîne une dégradation du Zr702 nettement plus importante qu'en présence d'une atmosphère 100 % oxygène ou vapeur d'eau [6-8].

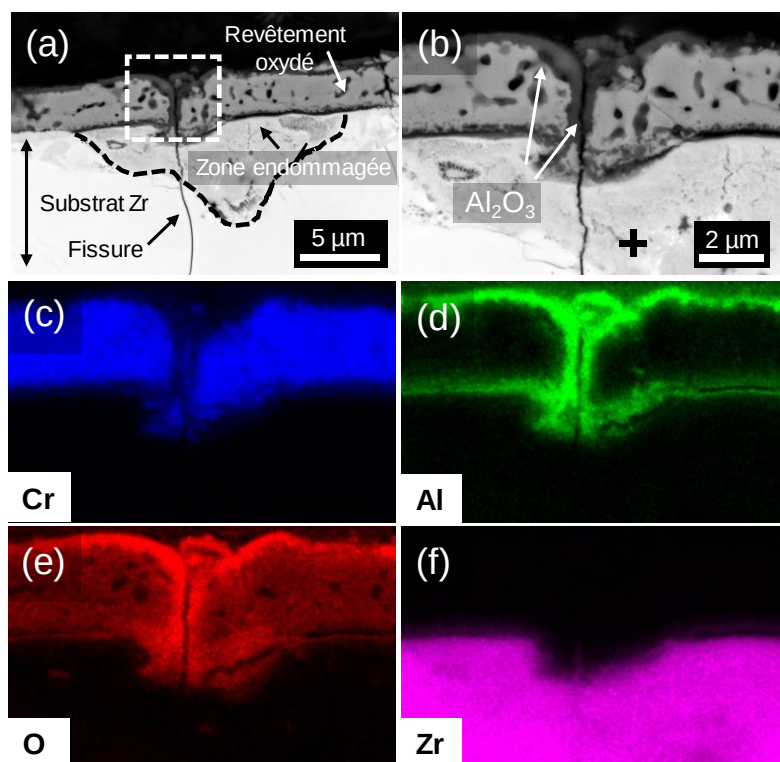


Figure IV-32 : Coupes transversales à divers grossissements d'un substrat Zr702 revêtu de 3 μm de Cr-Al-C oxydé au niveau d'une microfissure (a, b) et cartographie EDX associée du c) Cr, d) Al, e) O et f) Zr. Conditions d'oxydation : 15 min à 1100°C dans l'air suivi d'une trempe.

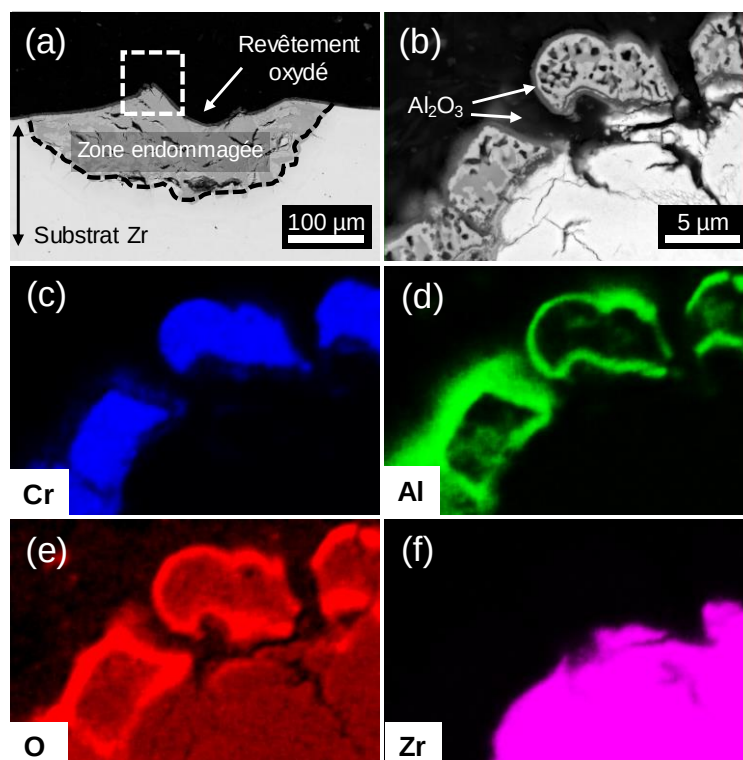


Figure IV-33 : Coupes transversales à divers grossissements d'un substrat Zr702 revêtu de 3 μm de Cr-Al-C oxydé au niveau d'un large défaut (a, b) et cartographie EDX associée du c) Cr, d) Al, e) O et f) Zr. Conditions d'oxydation : 15 min à 1100°C dans l'air suivi d'une trempe.

En revanche, lorsque les dommages au revêtement sont plus importants comme par exemple ce qui montré en Figure IV-33a, le substrat est endommagé sur une plus grande profondeur, ici jusqu'à 150 μm . Comme observé en Figure IV-33b, la formation de la couche d'alumine (Figure IV-33c-e) entre les deux parties séparées du revêtement n'a pas permis d'empêcher l'oxygène de pénétrer dans le substrat et de l'oxyder (Figure IV-33e,f).

Cette différence de comportement suggère que le remplissage d'un défaut présent dans les revêtements Cr-Al-C et Cr_2AlC par un oxyde dense et homogène n'est efficace que jusqu'à une certaine taille de défaut. La formation de produits de corrosion obturant dépend également de l'atmosphère agressive utilisée, qui assure le renouvellement en oxygène. Un petit défaut ($<1 \mu\text{m}$ dans notre exemple), peut être obstrué par la formation d'alumine, c'est-à-dire autocicatrisé, ce qui permet d'empêcher une dégradation supplémentaire.

D/ Discussion

1. Mécanismes d'oxydation et de dégradation des revêtements

Les couches obtenues par oxydation prolongée à haute température des revêtements Cr-Al-C et Cr₂AlC présentent des structures interfaciales similaires, que ce soit en atmosphère sèche ou humide. Cette similarité peut être expliquée par le fait que les températures imposées pendant l'oxydation peuvent promouvoir la cristallisation du revêtement Cr-Al-C en Cr₂AlC. Cette transformation peut intervenir bien plus rapidement à plus haute température [10-12] que lors des recuits thermiques effectués après l'élaboration des revêtements Cr-Al-C, à 550°C pendant 4 h. Ainsi, il est probable que les revêtements puissent cristalliser en partie pendant le début des essais d'oxydation. Néanmoins, à temps court et pour une même épaisseur, le comportement à l'oxydation de ces deux revêtements présente des différences significatives.

Mécanisme et cinétique d'oxydation

Au cours du premier stade d'oxydation à 1100°C, jusqu'à 30 min, un mélange d'oxydes d'Al et de Cr se forme en surface du revêtement Cr-Al-C tandis qu'une couche dense et continue formée seulement d'alumine- α apparaît en surface du revêtement Cr₂AlC. De la chromine est ensuite observée pour des temps plus longs à la surface du film de Cr₂AlC. Cette différence de comportement à l'oxydation entre les éléments M et A de la phase MAX a été observée pour Ti₂AlC [13]. Dans cette étude précédente, des couches minces de Ti-Al-C et de Ti₂AlC, ont été oxydées à 800°C à l'air. Après 5 heures d'oxydation, les auteurs ont observé la croissance de TiO₂ et d'alumine en surface des revêtements Ti-Al-C et seulement d'alumine pour les films de Ti₂AlC. L'oxyde de titane TiO₂ n'apparaît qu'après 20 heures d'oxydation. Les auteurs expliquent cette différence de comportement à l'oxydation entre les deux revêtements par la différence d'activité d'Al dans le revêtement amorphe et dans le revêtement cristallisé. Comparativement aux résultats obtenus pour le système Ti-Al-C, il est probable que la microstructure et la texture des revêtements Cr₂AlC influence le comportement à l'oxydation.

La croissance préférentielle d'alumine en surface par rapport à la chromine a été très largement étudiée sur des échantillons massifs de Cr₂AlC pour des températures supérieures à 700°C [5, 11, 14-19]. En se basant sur les données thermodynamiques, cette croissance préférentielle s'explique par des énergies de liaisons Al-Cr plus faibles que celles des liaisons Cr-C dans la structure cristalline de Cr₂AlC, ainsi que par une enthalpie libre de formation d'alumine plus favorable que celle de la chromine [20]. En effet, pour Cr₂AlC, la structure cristalline est constituée de feuillets d'octaèdres Cr₆C espacés d'un plan hexagonal d'Al [21]. Dans la structure de Cr₂AlC, les liaisons métalliques Cr-Al sont plus faibles que les liaisons covalentes Cr-C [22, 23], ce qui implique que les atomes d'Al diffusent plus facilement dans la structure cristalline que les atomes de Cr. Comme dans le Cr₂AlC massif, l'aluminium a pu migrer pour former une couche passivante d'alumine- α en surface du revêtement Cr₂AlC. Cette couche d'oxyde surmonte une couche épaisse, poreuse et riche en Cr et C, qui d'après les différentes caractérisations réalisées est formée de la phase Cr₇C₃. Bien que seul Cr₇C₃ ait été identifié, il est possible que dans un premier temps d'autres carbures de Cr tels que Cr₃C₂

aient pu cristalliser lors de l'oxydation, comme l'ont rapporté plusieurs auteurs [5, 18]. La phase Cr_3C_2 n'est pas observée dans nos conditions d'essais parce qu'elle a pu s'oxyder rapidement pour former des produits comme $\text{Cr}_7\text{C}_3(\text{s})$, $\text{CO}(\text{g})$, $\text{CO}_2(\text{g})$ et $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ comme cela est décrit dans [107-109]. Plusieurs études montrent que le dégagement de $\text{CO}(\text{g})$ ou $\text{CO}_2(\text{g})$ lors de l'oxydation de carbures tels que SiC et Cr_3C_2 sont responsables de la formation de cavités, ou pores, comme ceux observés pour nos revêtements [24-26]. Il convient cependant de signaler qu'aucune porosité n'est observée dans la couche de carbure de Cr dans le cas d'échantillons massifs en Cr_2AlC oxydés dans des conditions similaires [5, 14-16, 27]. La formation d'alumine en surface de la phase MAX pendant l'oxydation induit un appauvrissement en Al en surface, dont le renouvellement est assuré par diffusion depuis le cœur du matériau. C'est ce renouvellement qui assure la croissance de la couche d'alumine protectrice. En dessous d'une certaine quantité d'Al, il apparaît que cette couche n'est plus aussi efficace pour ralentir la diffusion de l'oxygène. Il est donc raisonnable de supposer que les échantillons massifs de Cr_2AlC ont un plus grand réservoir en Al disponible pour la diffusion en proche surface que les revêtements, à durée d'oxydation égale, leur permettant ainsi d'éviter un épuisement et *in fine* la perte du caractère protecteur assurée par l'alumine. À cela s'ajoute le fait que les revêtements oxydés dans nos travaux de thèse sont de plus faibles épaisseurs (3 μm) que ceux utilisés dans l'étude de Hajas *et al.* (35 μm) [5].

Ainsi, le schéma réactionnel suivant résume les observations faites à 1100°C (Figure IV-34). En premier lieu, la diffusion d'Al vers l'extérieur permet la croissance rapide d'une couche protectrice d'alumine à la surface du revêtement (Figure IV-34a). Cet appauvrissement en Al de Cr_2AlC déforme le réseau cristallin de la phase MAX, jusqu'à une décomposition en phase Cr-C, cette dernière contenant toujours une teneur résiduelle en Al non négligeable. Ensuite, la croissance de la couche d'alumine est assurée par la diffusion d'Al du revêtement vers la surface, ce qui contribue à dégrader d'avantage le revêtement Cr_2AlC en Cr-C (Figure IV-31b). Lorsque la teneur en Al devient trop faible, la formation d'alumine n'est plus assurée et O peut diffuser à travers pour atteindre la couche Cr-C (Figure IV-34c). Il est alors probable que la diffusion d'Al vers la surface associée à la réaction de O avec Cr-C aboutisse à la formation de composés gazeux tels que CO ou CO_2 et des phases Cr_7C_3 et Cr_2O_3 [5]. Ainsi, la formation de CO_2 en parallèle de la diffusion du Cr vers la surface pour former Cr_2O_3 contribue à la formation d'une couche Cr-C poreuse qui s'appauvrit progressivement en C au cours de l'oxydation (Figure IV-34d et e). Ces pores seront progressivement remplis par de l'alumine tant que la teneur en Al résiduel le permet. Enfin, le réservoir de Cr s'oxyde progressivement jusqu'à complète oxydation (Figure IV-34f).

De plus, pendant tout ce processus, les éléments du revêtement interdiffusent avec ceux du substrat, ce qui mène à la formation d'une nouvelle couche à l'interface entre le revêtement initial et le substrat Zr702. Cette perte des éléments du revêtement dans le substrat accélère les autres phénomènes d'appauvrissements provoqués par l'oxydation d'Al en Al_2O_3 et de Cr-C en CO, CO_2 , Cr_7C_3 et Cr_2O_3 .

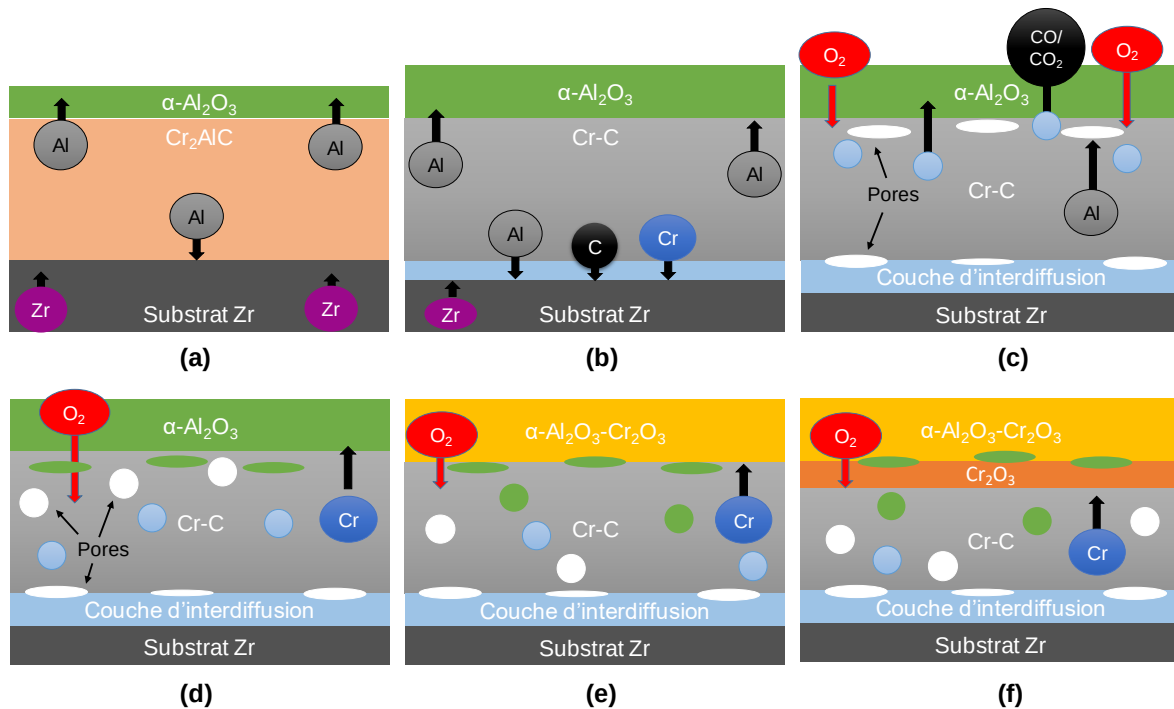


Figure IV-34 : Schéma réactionnel proposé de l'oxydation du revêtement Cr_2AlC .

La couche d'oxyde formée en surface pour une oxydation à 1200°C est similaire à celle formée à 1100°C après 60 min. Cette couche est composée d'un mélange d'alumine- α et de chromine. De la même manière, les revêtements se réorganisent pendant l'oxydation et l'on trouve sous l'oxyde une couche riche en Cr, C et appauvrie en Al, correspondant à Cr_7C_3 , puis une couche d'interdiffusion, et enfin le substrat. Cependant, la sous-couche Cr-C est également affectée par l'oxydation. Cette zone étant plus fine, le réservoir de Cr représenté par cette phase est donc partiellement épuisé. Globalement, la dégradation induite à 1200°C est plus importante. Le seuil critique en Al, seuil en dessous duquel la croissance en alumine n'est plus possible, est atteint plus rapidement dans le temps, réduisant de ce fait la résistance à l'oxydation du revêtement.

Autocicatrisation

Il est également intéressant de noter que certains défauts et microfissures présents avant oxydation ont été bouchés par des oxydes après oxydation à haute température. Ce phénomène d'autocicatrisation des revêtements Cr-Al-C et Cr_2AlC est rendu possible en raison de la grande diffusivité d'Al qui permet la formation d'une couche d'alumine dense, stable et adhérente qui obstrue les défauts [28]. Néanmoins, cette autocicatrisation n'est efficace que pour des défauts submicroniques. En cas de défauts de plus grandes tailles, le faible réservoir en Al que constitue le revêtement ne permet pas leur cicatrisation complète et efficace ; l'oxygène peut atteindre le substrat et l'oxyder. Cette capacité d'autocicatrisation des phases MAX est connue et a déjà fait l'objet de nombreuses études [29, 30], en particulier Cr_2AlC [19, 31]. La présente étude a permis d'en observer les limites pour les couches minces.

2. Performance des revêtements contre l'oxydation haute température

Le principal objectif des revêtements à base Cr-Al-C est de protéger les alliages de Zr contre l'oxydation à haute température et donc d'empêcher leur dégradation. La formation d'une couche d'oxyde protectrice dense, imperméable, stable et adhérente en surface du revêtement est essentielle pour empêcher la pénétration de l'oxygène à travers le revêtement jusqu'au substrat. Les revêtements Cr-Al-C et Cr_2AlC augmentent la résistance à l'oxydation des substrats Zr702 sous atmosphère sèche et humide en apportant un délai supplémentaire avant le début de leur oxydation catastrophique. La dégradation du substrat est supposée débuter lorsque la couche d'oxyde formée en surface des revêtements n'est plus aussi efficace pour limiter la diffusion de l'oxygène. Pour un revêtement de 7 μm d'épaisseur, le substrat n'a pas été oxydé après 60 min sous air à 1100°C ni après 120 min sous air humide à 1200°C, hormis au niveau des zones de faiblesse connues que sont les tranches des éprouvettes.

La perte du caractère protecteur du revêtement fait suite à l'appauvrissement en Al du revêtement. Lorsque la teneur en Al n'est plus suffisante pour assurer la formation d'alumine, l'oxygène peut oxyder le revêtement sous-jacent de carbure de Cr. Cette oxydation conduit à la formation à la fois d'oxyde de Cr, moins protecteur que l'alumine vis-à-vis de la diffusion de O dans nos conditions d'oxydation, et de pores qui accélèrent la dégradation du revêtement en facilitant la diffusion d'oxygène [5]. L'appauvrissement en Al est dû à sa diffusion à la fois vers la surface (pour former de l'alumine) et vers le substrat. Une solution pour atténuer ce phénomène de diffusion d'Al vers le substrat serait l'insertion d'une couche intercalaire faisant office de barrière de diffusion. Outre ce point, le matériau utilisé pour cette barrière devra également éviter de former des phases fragilisantes qui viendrait détériorer l'interface pendant l'oxydation et réduire *in fine* la durée de vie du système.

La différence de comportement la plus marquante entre les deux revêtements à base Cr-Al-C se situe dans leur capacité à former dans les premiers instants de l'oxydation une couche d'alumine compacte, étanche et protectrice. La couche d'oxyde mixte Al-Cr-O, qui se forme en surface des revêtements Cr-Al-C dans les premiers instants de l'oxydation, ne supprime pas aussi efficacement la diffusion du Cr vers la surface puis son oxydation progressivement en Cr_2O_3 , oxyde moins protecteur que l'alumine, comme c'est le cas pour Cr_2AlC [15, 20, 32]. Néanmoins, au regard de la résistance à l'oxydation des revêtements chrome métallique étudiés sous air, le revêtement Cr-Al-C semble plus performant.

Il convient de signaler que dans des conditions d'APRP, l'atmosphère est différente de celles que nous avons utilisées puisqu'elle est constituée de vapeur d'eau avec une chimie bien particulière. Ainsi, les mécanismes de dégradation dans ces conditions d'oxydation peuvent être très différents de ceux identifiés dans l'air sec et enrichi en vapeur d'eau. Par exemple, après 1 h d'oxydation sous vapeur d'eau à 1000°C, une couche d'oxyde uniquement formée d'alumine- α recouvre le revêtement Cr_2AlC , d'épaisseur 5-6 μm , déposé sur substrat Zy-4 [19]. Il convient donc de vérifier la pertinence de nos résultats et des mécanismes mis en évidence pour de telles atmosphères. Finalement, il faudra vérifier la résistance à la corrosion de tels revêtements en conditions nominales de fonctionnement (milieu REP). Les premiers

résultats de la littérature mentionnent un comportement en conditions nominales suivant la phase MAX protectrice utilisée fortement dépendant du procédé de dépôt [33].

E/ Conclusions

La protection offerte par les revêtements Cr-Al-C et Cr₂AlC contre l'oxydation dans l'air sec ou humide des substrats Zr702 est efficace, jusqu'à au moins 120 min sous air enrichi en vapeur d'eau pour un revêtement de 7 µm d'épaisseur. Il se forme à la surface des revêtements une couche d'oxyde, dense et adhérente, qui agit comme une barrière à la diffusion de l'oxygène. Cette couche est tout d'abord constituée d'un mélange d'alumine-α et de chromine pour le revêtement de Cr-Al-C tandis que seule l'alumine-α est présente pour le revêtement Cr₂AlC. Cette couche d'oxyde évolue dans le temps et, lorsque le réservoir en Al que constitue le revêtement est épuisé, elle s'enrichit progressivement en Cr. La diffusion d'Al puis de Cr vers la couche d'oxyde associée à l'interdiffusion des éléments Cr, Al et C dans le substrat d'alliage Zr génère une couche poreuse intermédiaire de carbures de Cr de type Cr₇C₃. Pour des temps d'oxydation prolongés, cette couche sert de réservoir de Cr jusqu'à complète oxydation de ce dernier.

Dans le but de prolonger la durée de vie du revêtement, des dépôts plus épais et une barrière de diffusion appropriée entre le revêtement et le substrat d'alliage Zr peuvent être envisagés. Cependant, il convient toutefois de rappeler que l'épaisseur totale des revêtements déposés à la surface des gaines de combustibles doit rester limitée puisqu'elle impacte directement les performances des réacteurs REP, par exemple en modifiant la transparence aux neutrons ou la conductivité thermique de la gaine.

Enfin, bien que les revêtements base Cr-Al-C permettent de retarder l'oxydation catastrophique du zirconium, les conditions étudiées ne sont pertinentes qu'en cas d'APRP. Dès lors, la question de la stabilité de ces revêtements en condition de fonctionnement nominal du réacteur, c'est-à-dire à 360°C, 155 bar et sous irradiation neutronique le tout dans un milieu primaire, se pose. En effet, il est possible que l'Al du revêtement réagisse avec l'eau du circuit primaire pour former des espèces solubles, ce qui fragiliserait le revêtement [34, 35] mais surtout polluerait le circuit primaire dont la chimie répond à des critères très stricts. Il faut noter cependant que Cr₂AlC sous forme massive semble être stable dans ces conditions grâce à la formation d'une couche d'oxyde de Cr protecteur [36]. Il faudra aussi vérifier que la résistance du revêtement Cr-Al-C soit aussi bonne que le revêtement Cr₂AlC. La stabilité du revêtement dans les conditions REP peut cependant être améliorée en procédant au dépôt d'un second revêtement surmontant le premier, constitué d'un matériau ne formant pas d'oxyde instable en milieu primaire, tel que le chrome.

Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] A.D. Smigelskas, Zinc diffusion in alpha brass, Trans. AIME 171 (1947) 130-142.
- [2] D. Monceau, B. Pieraggi, Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain Curves.
- [3] J.L. Smialek, Oxygen diffusivity in alumina scales grown on Al-MAX phases, Corrosion Science 91 (2015) 281-286.
- [4] J.J. Li, M.S. Li, H.M. Xiang, X.P. Lu, Y.C. Zhou, Short-term oxidation resistance and degradation of Cr₂AlC coating on M38G superalloy at 900–1100°C, Corrosion Science 53(11) (2011) 3813-3820.
- [5] D.E. Hajas, M. to Baben, B. Hallstedt, R. Iskandar, J. Mayer, J.M. Schneider, Oxidation of Cr₂AlC coatings in the temperature range of 1230 to 1410°C, Surface and Coatings Technology 206(4) (2011) 591-598.
- [6] C. Duriez, T. Dupont, B. Schmet, F. Enoch, Zircaloy-4 and M5® high temperature oxidation and nitriding in air, Journal of Nuclear Materials 380(1) (2008) 30-45.
- [7] M. Steinbrück, N. Vér, High-temperature oxidation of Zircaloy-4 in mixed steam-air and steam-nitrogen atmospheres, International Congress on Advances in Nuclear Power Plants 2010, ICAPP 2010, 2010, pp. 1051-1061.
- [8] M. Steinbrueck, F.O. da Silva, M. Grosse, Oxidation of Zircaloy-4 in steam-nitrogen mixtures at 600–1200 °C, Journal of Nuclear Materials 490 (2017) 226-237.
- [9] M. Negyesi, M. Amaya, Oxidation kinetics of Zry-4 fuel cladding in mixed steam–air atmospheres at temperatures of 1273–1473 K, Journal of Nuclear Science and Technology 54(10) (2017) 1143-1155.
- [10] A. Abdulkadhim, M.t. Baben, T. Takahashi, V. Schnabel, M. Hans, C. Polzer, P. Polcik, J.M. Schneider, Crystallization kinetics of amorphous Cr₂AlC thin films, Surface and Coatings Technology 206(4) (2011) 599-603.
- [11] O. Berger, Part I - Mechanism of oxidation of Cr₂AlC films in temperature range 700-1200°C, Surface Engineering 31(5) (2015) 373-385.
- [12] Y. Li, G. Zhao, Y. Qian, J. Xu, M. Li, Deposition of Phase-pure Cr₂AlC Coating by DC Magnetron Sputtering and Post Annealing Using Cr-Al-C Targets with Controlled Elemental Composition but Different Phase Compositions, Journal of Materials Science & Technology 34(3) (2018) 466-471.
- [13] J. Fu, T.F. Zhang, Q. Xia, S.-H. Lim, Z. Wan, T.-W. Lee, K.H. Kim, Oxidation and Corrosion Behavior of Nanolaminated MAX-Phase Ti₂AlC Film Synthesized by High-Power Impulse Magnetron Sputtering and Annealing, Journal of Nanomaterials 2015 (2015) 1-12.

- [14] Z.J. Lin, M.S. Li, J.Y. Wang, Y.C. Zhou, High-temperature oxidation and hot corrosion of Cr_2AlC , *Acta Materialia* 55(18) (2007) 6182-6191.
- [15] D.B. Lee, S.W. Park, Oxidation of Cr_2AlC Between 900 and 1200°C in Air, *Oxidation of Metals* 68(5-6) (2007) 211-222.
- [16] W. Tian, P. Wang, Y. Kan, G. Zhang, Oxidation behavior of Cr_2AlC ceramics at 1,100 and 1,250 °C, *Journal of Materials Science* 43(8) (2008) 2785-2791.
- [17] D.B. Lee, T.D. Nguyen, J.H. Han, S.W. Park, Oxidation of Cr_2AlC at 1300°C in air, *Corrosion Science* 49(10) (2007) 3926-3934.
- [18] Q.M. Wang, R. Mykhalonka, A. Flores Renteria, J.L. Zhang, C. Leyens, K.H. Kim, Improving the high-temperature oxidation resistance of a β - γ TiAl alloy by a Cr_2AlC coating, *Corrosion Science* 52(11) (2010) 3793-3802.
- [19] C. Tang, M. Steinbrück, M. Große, S. Ulrich, M. Stueber, H. Juergen Seifert, Improvement of the High-Temperature Oxidation Resistance of Zr Alloy Cladding by Surface Modification with Aluminum-Containing Ternary Carbide Coatings, *The 2018 International Congress on Advances in Nuclear Power Plants*, Charlotte, North Carolina, 2018.
- [20] D.B. Lee, T.D. Nguyen, Cyclic oxidation of Cr_2AlC between 1000 and 1300°C in air, *Journal of Alloys and Compounds* 464(1-2) (2008) 434-439.
- [21] Z.J. Lin, Y.C. Zhou, M.S. Li, Synthesis, microstructure, and property of Cr_2AlC , *Journal of Materials Science & Technology* 23(6) (2007) 721-746.
- [22] Z. Lin, M. Zhuo, Y. Zhou, M. Li, J. Wang, Atomic scale characterization of layered ternary Cr_2AlC ceramic, *Journal of Applied Physics* 99(7) (2006) 076109.
- [23] M. Bugnet, M. Jaouen, V. Mauchamp, T. Cabioc'h, G. Hug, Experimental and first-principles investigation of the electronic structure anisotropy of Cr_2AlC , *Physical Review B* 90(19) (2014) 195116.
- [24] M. Backhaus-Ricoult, Oxidation Behavior of SiC-Whisker-Reinforced Alumina-Zirconia Composites, *Journal of the American Ceramic Society* 74(8) (1991) 1793-1802.
- [25] K.L. Luthra, H.D. Park, Oxidation of Silicon Carbide-Reinforced Oxide-Matrix Composites at 1375° to 1575°C, *Journal of the American Ceramic Society* 73(4) (1990) 1014-1023.
- [26] C.T. Fu, J.M. Wu, Oxidation behavior of electroconductive Al_2O_3 - Cr_3C_2 composites, *Br. Ceram. Trans.* 94(3) (1995) 112-117.
- [27] J. Gonzalez-Julian, T. Go, D.E. Mack, R. Vaßen, Environmental resistance of Cr_2AlC MAX phase under thermal gradient loading using a burner rig, *Journal of the American Ceramic Society* 101(5) (2018) 1841-1846.
- [28] A.-S. Farle, C. Kwakernaak, S. van der Zwaag, W.G. Sloof, A conceptual study into the potential of $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phase ceramics for self-healing of crack damage, *Journal of the European Ceramic Society* 35(1) (2015) 37-45.

- [29] R. Pei, S.A. McDonald, L. Shen, S. van der Zwaag, W.G. Sloof, P.J. Withers, P.M. Mummery, Crack healing behaviour of Cr_2AlC MAX phase studied by X-ray tomography, *Journal of the European Ceramic Society* 37(2) (2017) 441-450.
- [30] W.G. Sloof, R. Pei, S.A. McDonald, J.L. Fife, L. Shen, L. Boatemaa, A.S. Farle, K. Yan, X. Zhang, S. van der Zwaag, P.D. Lee, P.J. Withers, Repeated crack healing in MAX-phase ceramics revealed by 4D in situ synchrotron X-ray tomographic microscopy, *Sci Rep* 6 (2016) 23040.
- [31] O. Berger, R. Boucher, Crack healing in Y-doped Cr_2AlC -MAX phase coatings, *Surface Engineering* 33(3) (2017) 192-203.
- [32] D.B. Lee, T.D. Nguyen, S.W. Park, Long-Time Oxidation of Cr_2AlC Between 700 and 1,000 °C in Air, *Oxidation of Metals* 77(5-6) (2012) 275-287.
- [33] D.A. Roberts, Magnetron Sputtering and Corrosion of Ti-Al-C and Cr-Al-C coating for Zr alloy Nuclear Fuel Cladding, *Materials Science and Engineering*, University of Tennessee - Knoxville, 2016.
- [34] E. Alat, A.T. Motta, R.J. Comstock, J.M. Partezana, D.E. Wolfe, Multilayer (TiN, TiAlN) ceramic coatings for nuclear fuel cladding, *Journal of Nuclear Materials* 478 (2016) 236-244.
- [35] E. Alat, A.T. Motta, R.J. Comstock, J.M. Partezana, D.E. Wolfe, Ceramic coating for corrosion (c3) resistance of nuclear fuel cladding, *Surface and Coatings Technology* 281 (2015) 133-143.
- [36] J. Ward, D. Bowden, E. Prestat, S. Holdsworth, D. Stewart, M.W. Barsoum, M. Preuss, P. Frankel, Corrosion performance of Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC and Cr_2AlC MAX phases in simulated primary water conditions, *Corrosion Science* 139 (2018) 444-453.

Chapitre V. Optimisation des performances du revêtement

Le chapitre IV a montré la capacité des revêtements de base Cr-Al-C à améliorer la résistance à l'oxydation haute température dans l'air sec ou humide des alliages de Zr jusqu'à 120 min. L'objectif du présent chapitre est d'évaluer la possibilité de prolonger la durée de vie des revêtements via une architecture multicouche. On rappellera dans une première partie l'intérêt de développer un système multicouche. Notamment, l'étude du comportement à l'oxydation des revêtements de base Cr-Al-C avait démontré de la nécessité d'une barrière de diffusion pour éviter la perte d'Al par diffusion dans le substrat. L'ajout d'une couche dense de Mo par HiPIMS au-dessous de la couche Cr-Al-C aura pour but de limiter cette diffusion. Par ailleurs, dans l'optique d'intégrer la phase MAX à un revêtement de chrome, il est nécessaire au préalable d'étudier la stabilité chimique du système Cr-Al-C/Cr.

La réalisation des différents revêtements bicouches sera discutée. L'étape de recuit thermique permettra notamment de modifier la structure cristalline de la couche Cr-Al-C telle que déposée et de relâcher des contraintes créées pendant le dépôt, afin d'améliorer le comportement à l'oxydation. Ensuite, la réactivité des systèmes multicouches sera évaluée via la réalisation de tests d'oxydation, en employant les mêmes conditions utilisées dans le chapitre IV. Plus particulièrement, nous nous intéresserons à l'évolution de la concentration chimique en Al à travers le système complet. L'effet de la microstructure initiale, liée au traitement thermique, sera également discuté. Enfin, on mettra en évidence l'impact du molybdène et du chrome sur la stabilité microstructurale des systèmes Cr-Al-C.

A/ Intérêt d'une architecture multicouche

Quel que soit le matériau envisagé pour revêtir la surface des gaines, un des défis majeurs est de limiter l'interaction des revêtements monocouches avec le substrat à haute température. Ces interactions peuvent notamment conduire à une interdiffusion rapide d'un ou plusieurs éléments du revêtement avec le substrat. Par exemple pour un revêtement de chrome, à 1200°C, la quantité perdue de Cr par diffusion dans la gaine en alliage de Zr est équivalente à la quantité de Cr consommée par l'oxydation. A plus haute température (> 1300°C), un eutectique Zr/Cr se forme et fragilise le gainage après trempe [1, 2]. Concernant les revêtements aluminifères comme Ti_2AlC ou Cr_2AlC , leur résistance à l'oxydation dépend fortement de l'épaisseur initiale mais aussi du substrat [3-8]. En effet, la diffusion d'Al dans ce dernier peut avoir des conséquences néfastes sur la teneur en Al du revêtement. Dans le cas des alliages de Zr, la diffusion d'Al dans l'alliage est particulièrement problématique puisqu'elle appauvrit le revêtement en Al et donc amoindrit sa capacité à former une couche couvrante et protectrice en alumine. Comme l'indique le diagramme de phase de Zr-Al [9], une dizaine de composés intermétalliques peuvent être formés, par exemple $ZrAl_3$, $ZrAl_2$, Zr_2Al_3 ou Zr_3Al . Finalement, quel que soit le matériau du revêtement, la principale et néfaste conséquence de l'interdiffusion est une diminution de la durée de vie du revêtement protecteur, au moins par la consommation d'un élément nécessaire à la croissance de sa couche d'oxyde protecteur, voire par la formation d'une ou plusieurs phases fragiles.

La limitation de ces phénomènes de diffusion et par conséquent l'augmentation des performances des revêtements protecteurs pourrait passer par la mise en place d'une couche

intercalaire de barrière de diffusion [10-12]. Par exemple, pour une phase MAX alumineuse, une couche placée entre un alliage de Zr et le revêtement protecteur permettrait de limiter la perte en Al par diffusion vers le substrat. Ainsi, la composition en Al du revêtement resterait assez importante pour former une couche protectrice d'alumine. Néanmoins, les systèmes multicouches sont plus complexes à mettre en œuvre car ils soulèvent de nouvelles interrogations. En effet, outre leur première fonction de barrière de diffusion, les systèmes multicouches doivent également être capables de s'accommoder aux contraintes mécaniques dues au ballonnement de la gaine en conditions accidentelles (APRP) afin d'éviter l'apparition de fissures et d'écaillage qui permettraient à la vapeur d'eau d'accéder à la gaine. On peut aussi s'interroger sur la stabilité du revêtement en milieu primaire REP, en particulier dans le cas de la présence d'un défaut ou fissure qui permettrait à l'eau d'accéder à la couche intercalaire. Toujours en conditions nominales, l'ajout d'un matériau supplémentaire pourrait impacter notamment la transparence neutronique de la gaine (pénalité sur la longueur du cycle) mais également sa toxicité (activité). Au final, trois principaux critères de sélection pour le matériau barrière doivent au moins être respectés :

- une absence d'eutectique basse température à la fois avec Zr mais aussi avec le(s) élément(s) du revêtement monocouche ;
- une plus faible diffusivité dans l'alliage de Zr que le(s) élément(s) du revêtement monocouche ;
- une ductilité satisfaisante en conditions nominales et à haute température.

Le molybdène peut être considéré comme un candidat potentiel en raison de son point de fusion élevé (2632°C), d'un plus haut point eutectique avec Zr (1550°C dans le système Zr-Mo [13], contre 1332°C pour Zr-Cr [14]) et d'une bonne résistance au fluage à haute température [15]. Vis-à-vis de Al et C, il présente des points eutectiques à respectivement 1535°C et 2170°C tandis qu'il n'y a pas de réaction eutectique avec Cr [16]. Colgan *et al.*, lors de leur étude sur les interactions entre deux films minces d'Al et Mo, ont mis en évidence la formation d'un unique composé stable MoAl_{12} [17]. Il convient également de préciser que Mo ne forme pas de phase MAX avec Al telle que Mo_3AlC_2 [18, 19]. De plus, l'énergie d'activation de la diffusion du Cr dans Mo est environ trois fois supérieure à celle de la diffusion du Cr dans la phase β -Zr à haute température [20]. L'interdiffusion entre Mo et Zr semble également limitée. A 1000°C pendant 113 h, une couche d'interdiffusion d'environ 5 μm entre du molybdène pur et un alliage de Zr a été rapportée [21]. Yeom *et al.* ont récemment montré qu'une couche intercalaire de Mo ($\approx 10 \mu\text{m}$) entre un revêtement FeCrAl et le substrat en alliage de Zr empêchait la diffusion de Fe dans le substrat, mais qu'il se formait des intermétalliques à l'interface FeCrAl-Mo, et du ZrMo_2 à l'interface Mo-Zr, après 20 min à 1200°C [12]. Toutefois, la diffusion de Zr dans un alliage de Mo a provoqué, par effet Kirkendall, la formation importante de pores dans le revêtement Zircaloy-2 (Zy-2), déposé par projection thermique, à la suite d'un vieillissement prolongé de 1000 h à 800°C [22]. Une autre préoccupation est la fragilisation potentielle du Mo par les radiations en dessous de 700°C, qui pourrait entraîner une diminution de la ductilité en traction et de la résistance à la rupture [23]. Pour terminer, le molybdène s'oxydant de façon volatile rapidement dans l'air au-dessus de 450°C pour former MoO_3 [24], il convient de s'assurer que la couche supérieure soit parfaitement imperméable pour le protéger de l'oxydation. Ceci pourrait être préjudiciable à

la durée de vie du système multicouche en cas d'APRP. De plus, il convient de noter que l'efficacité de ces barrières de diffusion est fortement dépendante du procédé et des paramètres expérimentaux utilisés lors de leur élaboration.

Une solution alternative multicouche métal/céramique/métal peut également être considérée (Figure V-1).

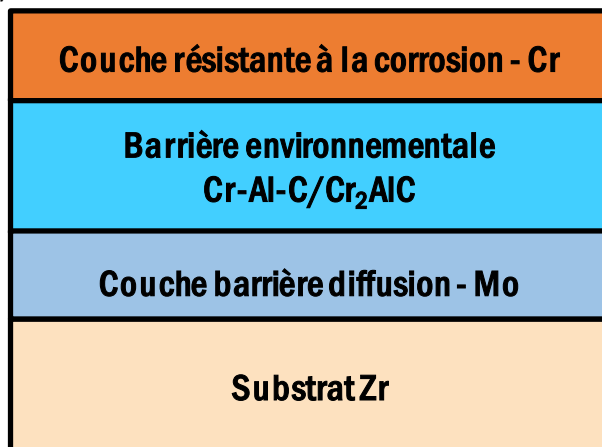


Figure V-1 : Solution alternative multicouche métal/céramique/métal.

Cette approche permettrait dans le cas d'un revêtement externe de chrome de limiter la diffusion de Cr dans le substrat et d'assurer la stabilité en milieu primaire (conditions REP). La couche Cr-Al-C aurait ainsi pour but de prolonger dans la durée la protection en conditions accidentelles, et au-delà de 1200°C, grâce à la formation d'une couche dense et protectrice d' α -Al₂O₃ sous Cr₂O₃. L'intercalaire métallique, lui, jouerait à la fois le rôle de couche barrière et tampon en absorbant les déformations plastiques liées au ballonnement de la gaine afin d'éviter de potentiels effets d'entaille, c'est-à-dire l'amorçage/propagation de fissures dans l'intégralité du revêtement jusqu'au substrat base Zr. Toutefois, cette solution technologique ne présente un réel intérêt que si les différentes étapes successives à sa réalisation sont effectuées avec un seul et unique procédé, tel que la PVD HiPIMS.

Dans le but d'évaluer l'intérêt d'une couche intercalaire en Mo et le comportement céramique/métal, deux revêtements bicouches sont comparés. Il s'agit de substrats Zy-4 ou M5® revêtus par une couche base Cr-Al-C avec un intercalaire en Mo ainsi que des substrats recouverts par du Cr et un intercalaire base Cr-Al-C. Ces éprouvettes seront caractérisées avant et après oxydation afin d'étudier à la fois la diffusion des espèces et la stabilité des deux multicouches.

B/ Mise au point des architectures bicouches

Cette première partie de l'étude s'intéresse à l'élaboration de revêtements bicouches, déposés dans le réacteur PVD TRIPROS qui permet de revêtir toutes les faces d'éprouvettes planes en un seul dépôt. Afin de comparer le comportement du revêtement multicouche avec le revêtement monocouche (voir Chapitre IV), nous avons fait le choix de déposer une épaisseur totale comprise entre 3 et 4 μm . L'architecture du revêtement pourra être optimisée par la suite en fonction des résultats.

Afin de déposer les bicouches Mo/Cr-Al-C et Cr-Al-C/Cr sur les substrats base Zr, la mise au point du procédé a nécessité au préalable d'identifier une configuration expérimentale en HiPIMS menant à des dépôts monocouches de Mo, Cr et Cr-Al-C satisfaisants, c'est-à-dire déposés de façon homogène et couvrante, à la bonne épaisseur, et ne montrant pas de faiblesses d'adhérence avec le substrat mais aussi avec la couche adjacente. Les cathodes du réacteur TRIPROS étant couplées par paire (mode bipolaire), deux cibles de chaque matériau ont été utilisées simultanément à chaque étape du procédé (dépôt et décapage). Une étape de décapage avec les cathodes en Mo est réalisée avant le dépôt de Mo puis avant le dépôt de Cr-Al-C pour améliorer l'adhérence entre ces deux couches. De même, le décapage est réalisé avec les cathodes en Cr lors de l'élaboration de la bicouche Cr-Al-C/Cr. Il faut noter que les dépôts ont été réalisés sans chauffage au préalable de l'enceinte de dépôt, celui-ci n'étant pas homogène dans la configuration actuelle du réacteur.

Enfin, certains échantillons ont été recuits pour évaluer à la fois le rôle de l'intercalaire en Mo en tant que barrière de diffusion et l'influence de la structure cristalline de la couche Cr-Al-C sur le comportement global des deux revêtements bicouches pendant l'oxydation. Les échantillons ont été caractérisés par MEB, DRX et SDL avant et après traitements thermiques.

1. Revêtements Cr-Al-C avec intercalaire Mo

1.1.1. *Profils de composition*

Les profils de composition élémentaire mesurés par SDL avant et après recuit sont présentés en Figure V-2. Sur ces profils, on distingue deux interfaces. La première, correspondant à l'interface entre le revêtement Cr-Al-C et l'intercalaire en molybdène, est fixée à l'abscisse pour laquelle les teneurs en Cr, Al, C et en Mo se croisent. La seconde, correspondant à la surface du substrat, est définie à l'abscisse pour laquelle les teneurs en Mo et Zr se croisent.

Pour le revêtement en Cr-Al-C avec intercalaire de molybdène (Figure V-2a), la transition entre le revêtement et l'intercalaire se fait sur environ 150 nm et celle entre l'intercalaire et le substrat sur 300 nm. On constate également que la teneur en C du revêtement Cr-Al-C est d'environ 20 % at. Comme précisé en début de chapitre, les revêtements ayant été synthétisés dans un nouveau réacteur ayant un fonctionnement légèrement différent par rapport au réacteur HYBRIDE, le point de fonctionnement optimal n'a pas encore été défini. Par ailleurs, il convient de rappeler que les profils SDL sont fortement dépendants de la nature des différentes couches traversées et de la rugosité initiale des éprouvettes. Ainsi, après recuit à

550°C (Figure V-2b), on remarque premièrement que Cr a diffusé à travers l'intercalaire en molybdène et pénétré dans le substrat jusqu'à 2,2 µm de profondeur. Deuxièmement, la largeur de la transition entre l'intercalaire de molybdène et le substrat a augmenté jusqu'à environ 750 nm. En revanche, la diffusion d'Al dans le molybdène est plus limitée et n'atteint pas le substrat. Enfin, il semble que la diffusion de C ait été stoppée par la couche intercalaire.

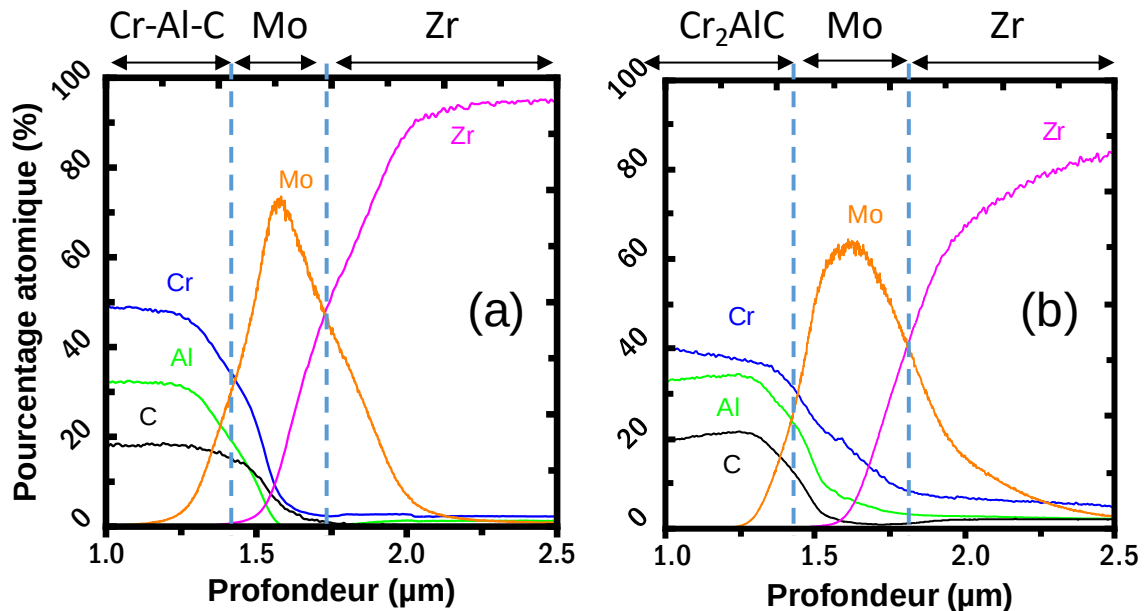


Figure V-2 : Profils élémentaires en profondeur mesurés par SDL d'un bicouche Mo/CrAlC déposé sur substrat Zy-4, a) avant et b) après recuit à 550°C pendant 4 h sous argon.

1.1.2. Analyses morphologiques et structurales

Sur fractographie et en vue de coupe avant recuit (Figure V-3a et b), les deux couches présentent une microstructure colonnaire. On n'observe pas d'espacement inter-colonnaires dans la couche Cr-Al-C, le revêtement est donc dense. Le revêtement bicouche fait environ 4 µm d'épaisseur dont 3 µm pour Cr-Al-C et 1 µm pour le molybdène. Après recuit (Figure V-3c), les deux revêtements sont toujours adhérents entre eux et avec le substrat. L'homogénéité de l'intercalaire en molybdène paraît également différente après recuit. Cela peut être lié à un enrichissement en élément plus léger tel que Cr ou Al et est cohérent avec les résultats SDL. L'échantillon de Zy-4 revêtu bicouche et recuit (Figure V-3d) présente une surface recouverte uniformément par le revêtement, et dont les grains sont visibles. Par ailleurs, aucun signe de délaminage ni écaillage n'a été observé.

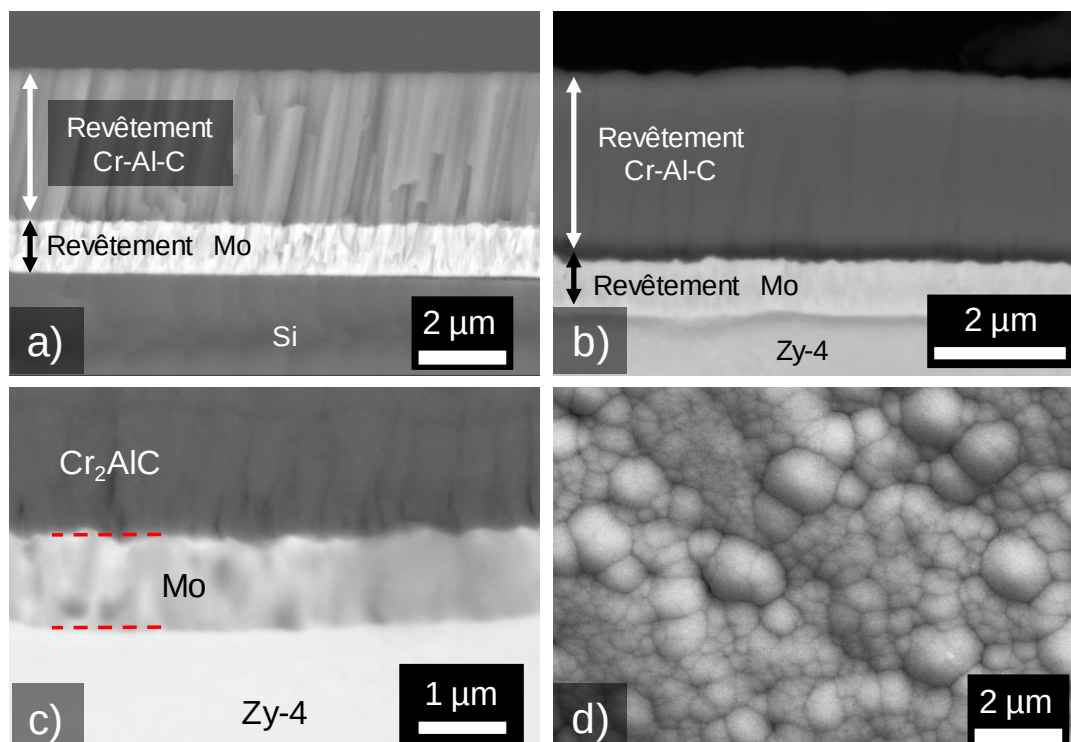


Figure V-3 : Observations MEB d'un revêtement bicouche Mo/Cr-Al-C (a, b) avant recuit sur substrat Si et Zy-4 et (c, d) après recuit sur substrat Zy-4.

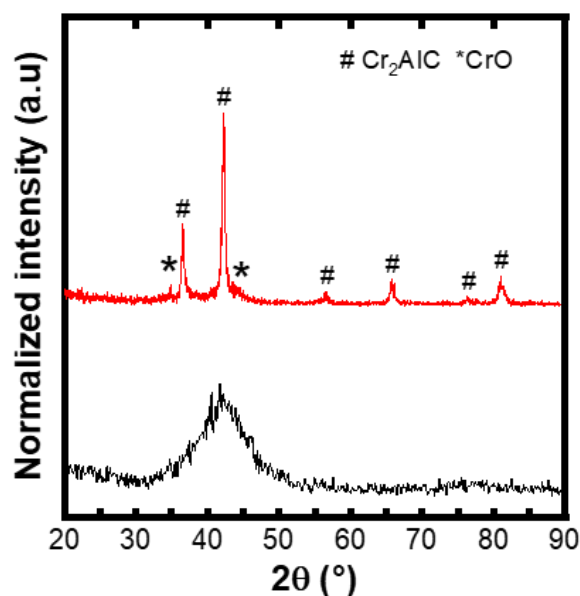


Figure V-4 : Diffractogrammes en incidence rasante (1°) d'échantillons Zy-4 revêtus Mo/Cr-Al-C tel que déposé (en noir) et après recuit (en rouge) à 550°C sous argon pendant 4 h.

L'analyse DRX (Figure V-4) du revêtement bicouche avant traitement thermique permet d'identifier la contribution du revêtement Cr-Al-C nanocristallin autour de 42°(2θ). Après recuit, le diffractogramme confirme la présence de Cr₂AlC dans le revêtement ainsi que d'oxyde de Cr de type CrO en surface, oxyde cristallisant dans une maille cubique suivant la référence JCPDS PDF-00-008-0254. Ni l'intercalaire en molybdène ni les composés

intermétalliques éventuellement formés pendant le recuit ne sont détectables à cause de la profondeur limitée de pénétration des rayons X en incidence rasante.

2. Revêtement Cr avec intercalaire Cr-Al-C

L'observation MEB de la fractographie du revêtement bicouche Cr-Al-C/Cr (Figure V-5a) montre une couche intercalaire Cr-Al-C très dense, d'environ 2,5 μm , et une couche Cr ($\approx 2 \mu\text{m}$) de microstructure colonnaire. Toutes deux sont adhérentes entre elles. Sur la section transverse de l'échantillon recuit (Figure V-5b), quelques espaces inter-colonnaires provenant d'un type de colonnes coniques sont visibles. La surface (Figure V-5c) est très rugueuse et est constituée de gros grains ($\approx 100 \text{ nm}$) qui correspondent au haut des colonnes du revêtement de chrome. Bien que les grains soient resserrés entre eux, plusieurs espacements intergranulaires sont visibles. Il convient de signaler que le revêtement de chrome n'est pas encore optimisé à ce stade et pourra faire l'objet d'amélioration en vue d'augmenter sa densité. Enfin, il n'y a pas de délaminage ou de phénomène d'écaillage à la suite du traitement thermique.

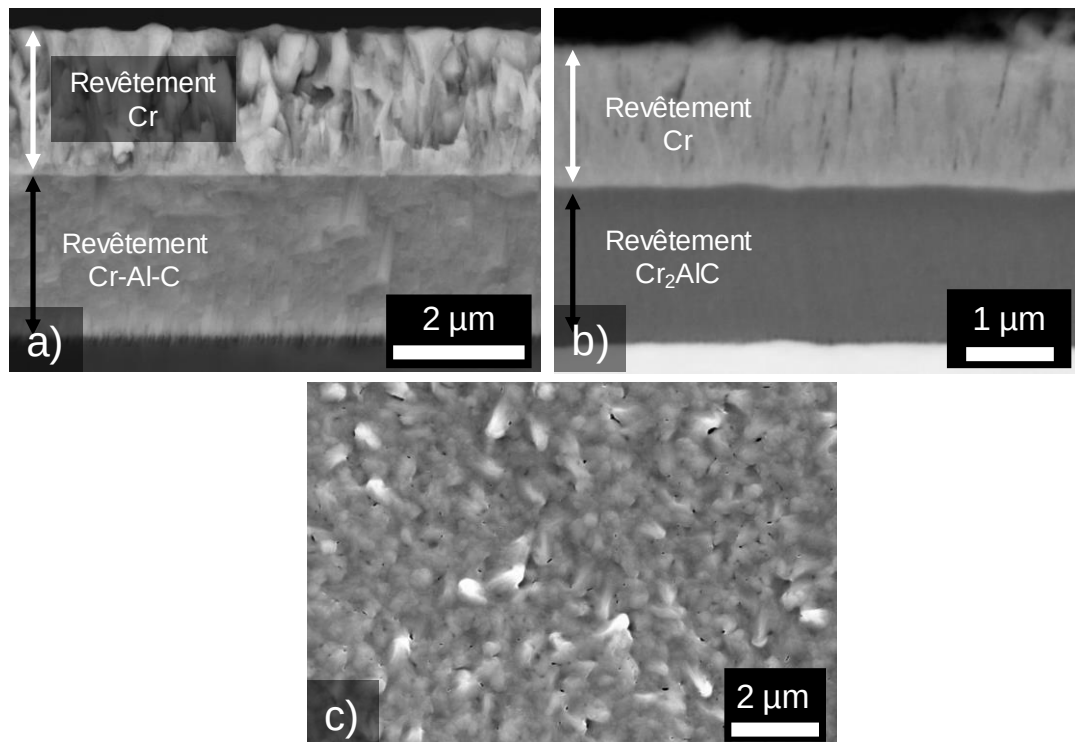


Figure V-5 : a) image en mode électron secondaire de fractographie du revêtement Cr-Al-C/Cr sur silicium. b) Observations MEB en mode électron rétrodiffusé de la coupe transverse et c) en électrons secondaires de la surface du revêtement Cr₂AlC/Cr déposés sur Zy-4.

L'analyse DRX (Figure V-6) du revêtement bicouche avant traitement thermique permet d'identifier la phase cristalline du revêtement de chrome. La contribution de l'intercalaire en Cr-Al-C n'est pas détectée sous un angle d'incidence de 1°. La couche de chrome, monophasée, cristallise dans un système cubique centré (JCPDS fichier PDF-00-06-0694) et montre une texture suivant la direction (110). Après recuit, le diffractogramme confirme la présence de la phase MAX Cr₂AlC en plus du chrome. Toutefois, le signal de cette phase est quelque peu masqué par celui du revêtement chrome et seule la bande autour de 42°(2 θ) est

visible. Le substrat est également détecté en raison du grand angle d'incidence (10°) utilisé pour sonder la couche intercalaire.

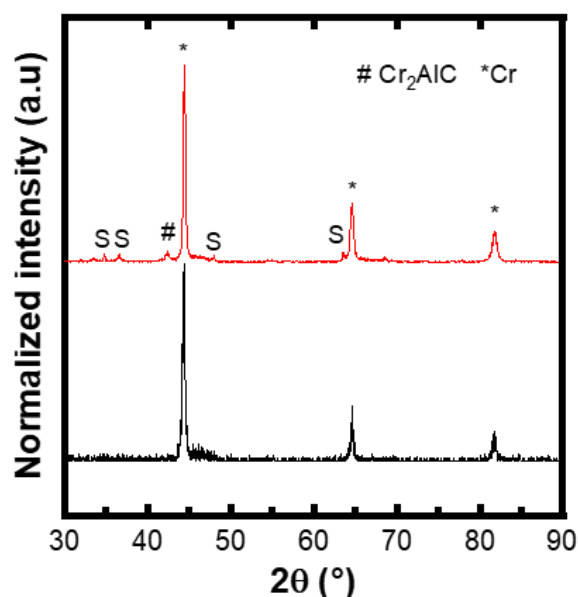


Figure V-6 : Diffractogrammes en incidence rasante (1° et 10°) d'échantillons Zy-4 revêtus Cr-Al-C/Cr tel que déposé (en noir) et après recuit à 550°C sous argon pendant 4 h (en rouge).

3. Bilan sur le développement de revêtements architecturés

L'emploi d'un équipement semi-industriel permettant la réalisation de revêtements bicouches démontre de la grande souplesse du procédé de dépôt par PVD.

Les trois types de couches développées, adhérentes entre elles et sur substrat base Zr, se différencient à la fois par leur composition chimique et par leur microstructure. Si les revêtements de chrome et molybdène présentent tous deux une microstructure colonnaire, la microstructure du dépôt de Cr-Al-C est plus affinée. Par ailleurs, cette étude a montré qu'il est possible de traiter thermiquement les revêtements architecturés, pour favoriser la cristallisation de Cr_2AlC sans remettre en cause l'intégrité mécanique des couches entre elles.

L'étude a également permis d'identifier des points d'amélioration concernant :

- La présence d'espaces inter-colonnaires pour le revêtement de chrome, qu'il conviendra de réduire via l'emploi d'une configuration de dépôt adaptée ;
- La variation d'épaisseur des revêtements sur les bords et angles qu'il sera nécessaire aussi de réduire ;
- La vitesse de dépôt relativement lente en triple-rotation ($\approx 200 \text{ nm/h}$) qu'il conviendra d'améliorer ;
- L'inhomogénéité de la température qui ne permet pas de réaliser intégralement toutes les étapes du procédé dans un seul et unique équipement ;

De tels revêtements multicouches présentent un intérêt manifeste pour améliorer la robustesse du gainage en conditions accidentelles. Nous nous proposons maintenant d'évaluer leur capacité en termes de résistance à l'oxydation.

C/ Evaluation des performances des systèmes architecturés

L'efficacité de la protection conférée par les deux revêtements bicouches contre l'oxydation du Zy-4 (ou du M5®) a été évaluée dans des conditions d'oxydation identiques à celles du chapitre IV, à savoir une oxydation isotherme sous air à 1100°C et une oxydation sous air enrichie en vapeur d'eau à 1200°C.

1. Comportement sous oxydation isotherme prolongée et résistance à la trempe

La tenue et l'efficacité des différents revêtements ont été caractérisées en oxydation isotherme à 1100°C sous air ambiant jusqu'à 60 min suivie d'une trempe à l'eau. Les échantillons revêtus ont été caractérisés par MEB, DRX et SDL. L'analyse en profondeur des différentes distributions élémentaires a permis de mieux cerner le comportement de chaque couche lors de l'oxydation, à la fois en surface mais aussi à l'interface revêtement/substrat. Nous présentons les résultats obtenus dans la suite.

1.1.1. *Evolutions chimiques et microstructurales des systèmes Cr-Al-C avec barrière de diffusion en oxydation à 1100°C*

1.1.1.1. Analyses SDL

Les profils élémentaires des échantillons Mo/Cr-Al-C et Mo/Cr₂AlC mesurés après une oxydation de 15 min sont présentés en Figure V-7a et b. La variation des signaux de Cr, Al, C et O permet de localiser l'interface oxyde/revêtement tandis que la variation du signal du Zr permet de localiser l'interface revêtement/substrat.

Concernant les bicouches Mo/Cr-Al-C et Mo/Cr₂AlC d'épaisseur initiale 4 µm, cinq zones peuvent être observées après oxydation isotherme pendant 15 min (Figure V-7a et b). La première zone (jusqu'à 0,5 µm environ) correspond à un oxyde de surface pour les deux revêtements, de composition différant cependant d'un revêtement à l'autre. En effet, comme détaillé précédemment dans le chapitre IV, Cr et Al sont mesurés avec O pour le revêtement Cr-Al-C. En revanche, l'oxyde formé en surface des revêtements Cr₂AlC contient principalement Al avec une quantité mineure de Cr. Ensuite, en partant de cette première zone et en allant plus en profondeur, on observe une deuxième zone de transition (de 0,5 à 1,2 µm environ) où les concentrations en O et Al décroissent tandis que celles de Cr et C augmentent. La troisième zone (de 1,2 à 2,6 µm environ), correspondant à une zone d'interdiffusion entre le revêtement base Cr-Al-C et l'intercalaire en molybdène. Cette zone se caractérise par une diminution des teneurs en Cr et C associée à une augmentation des teneurs en Al et Mo. On remarque également que le Cr s'accumule dans l'intercalaire en Mo. Puis, la quatrième zone (de 2,6 à 8 µm) est associée à l'interdiffusion entre le revêtement bicouche (Cr, Al, C et Mo) et le substrat en Zr. Le C, qui s'est accumulé à l'interface avec le substrat jusqu'à une teneur de 25 % at., diffuse plus profondément que Cr, Al et Mo dans le substrat Zy-4. Enfin, la quatrième et dernière zone (à partir de 8 µm) est l'endroit où tous les éléments des bicouches (Cr, Al, C et Mo), ont complètement disparu et où le signal du Zr atteint son maximum.

Ces profils permettent de faire les constatations suivantes :

- il se forme un oxyde de surface (≈ 500 nm) qui protège le substrat de l'oxydation;
- une partie du revêtement est non oxydé ($\approx 2,5$ μm) ;
- la couche intercalaire en molybdène d'épaisseur 1 μm est totalement consommée par la diffusion ;
- la barrière de molybdène joue un rôle « semi-transparent » : le Cr, l'Al et le C des échantillons revêtus Cr-Al-C ou Cr_2AlC diffusent jusqu'à 4,5 μm dans le revêtement. Toutefois, la diffusion d'Al dans Zr semble bloquée comparativement aux revêtements sans intercalaires (Figure IV-7). A noter que la diffusion de ces éléments semble être plus limitée dans le cas d'un revêtement recuit ($\approx 3,5$ μm).

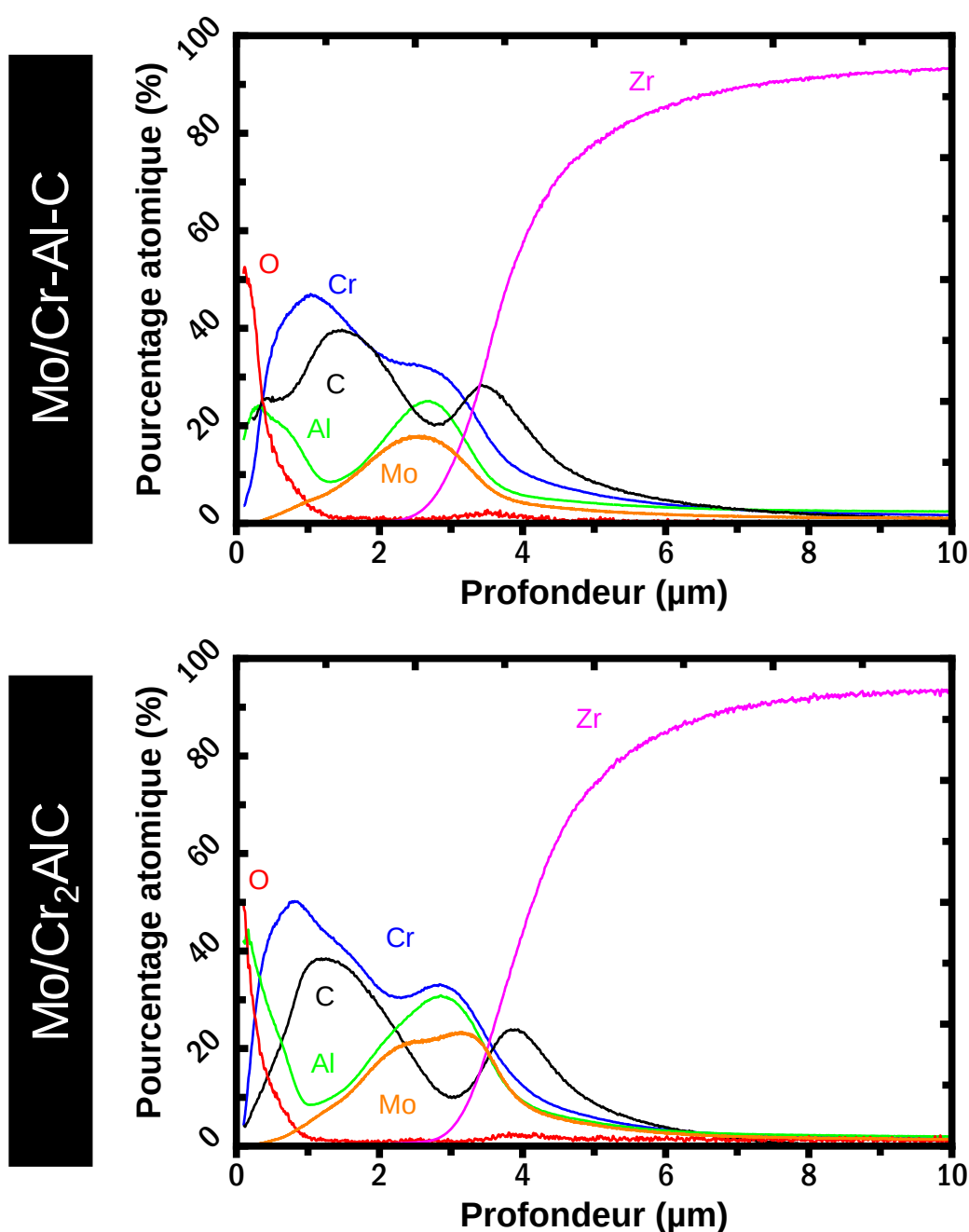


Figure V-7 : Profils élémentaires en profondeur mesurés par SDL après oxydation isotherme à 1100°C pendant 15 min puis trempe pour les échantillons revêtus de 3 μm de Cr-Al-C et Cr_2AlC et 1 μm de Mo.

Le profil SDL mesuré pour la bicouche Mo/Cr₂AlC après 30 min est montré en Figure V-8. Le revêtement non recuit oxydé dans les mêmes conditions n'a pu être analysé car il s'est desquamé en partie. Le profil élémentaire est similaire à celui mesuré à 15 min, c'est-à-dire que l'on observe (i) un oxyde en surface riche en Al, (ii) une couche intermédiaire non oxydée, (iii) une zone d'interdiffusion entre le revêtement Cr₂AlC et l'intercalaire molybdène et (iv) une interface de diffusion avec le substrat. Enfin, pour les essais à 60 min, les échantillons sont oxydés avec desquamation du revêtement.

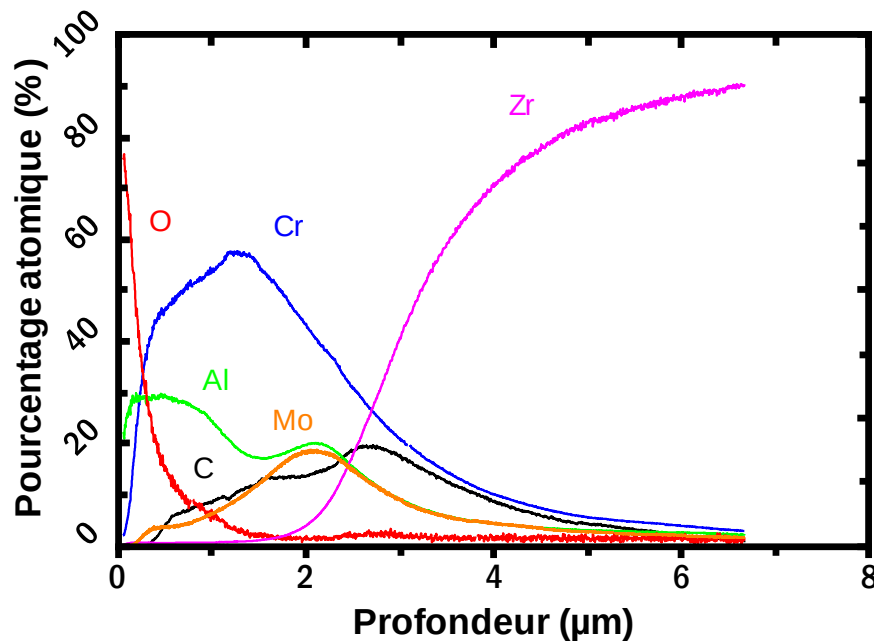


Figure V-8 : Profils élémentaires en profondeur mesurés par SDL après oxydation isotherme à 1100°C pendant 30 min puis trempe pour les échantillons revêtus de 3 µm de Cr₂AlC cristallin et 1 µm de Mo.

Finalement, il ressort des différents profils SDL que l'intercalaire en Mo a réagi avec les revêtements base Cr-Al-C et le substrat. L'ajout d'un intercalaire en Mo ne change pas de façon significative les distances de diffusion des différents éléments de la couche Cr-Al-C avec le substrat base Zr en empêchant principalement la diffusion d'Al dans le substrat Zy-4. En revanche, la couche barrière n'empêche pas Cr et C de diffuser jusqu'au substrat. L'épaisseur de la zone d'interdiffusion semble toutefois plus faible dans le cas d'un revêtement recuit.

En considérant les profils SDL mesurés pour les deux systèmes Mo/Cr-Al-C, l'ajout d'un intercalaire en molybdène d'une épaisseur de 1 µm peut n'est pas intéressant pour jouer le rôle de barrière de diffusion. Il faudrait déposer des épaisseurs plus importantes pour présenter un réel intérêt.

1.1.1.2. Evolution structurale et morphologique du revêtement

Afin d'identifier les phases qui ont pu se former avec l'intercalaire en molybdène, nous avons effectué des analyses DRX avec un angle d'incidence de 5°. De cette façon, le volume sondé en profondeur est plus important tout en minimisant la réponse du substrat.

L'analyse DRX du revêtement Mo/Cr-Al-C oxydé pendant 10 min révèle la présence d'alumine-α, de chromine et de Cr₇C₃ (Figure V-9). Il faut noter que la contribution de Cr₂O₃

est faible en raison d'une profondeur de pénétration des rayons X dans le revêtement Cr-Al-C oxydé plus importante qui exalte la réponse des carbures. L'intercalaire en molybdène déposé sous la couche Cr-Al-C est aussi observé, et les DRX montrent qu'il cristallise dans une maille cubique centrée (fichier JCPDS PDF-03-065-7442). On remarque aussi la présence d'un pic à 37° qui n'est caractéristique d'aucune des phases déjà identifiées. Ce pic pourrait appartenir à une phase intermétallique de type Mo-Al, comme MoAl_{12} (fichier JCPDS PDF-00-29-0052), ou à un composé résultant de l'interdiffusion du substrat avec le revêtement Zr-C. Par ailleurs, la zircone ZrO_2 est détectée, probablement en raison de l'oxydation des coins et bords des éprouvettes.

L'analyse de l'échantillon recuit montre également la présence de l'alumine- α , de Cr_7C_3 et de Mo. La phase MoAl_{12} pourrait également être présente. Toutefois, la zircone n'est pas détectée dans les mêmes conditions d'oxydation.

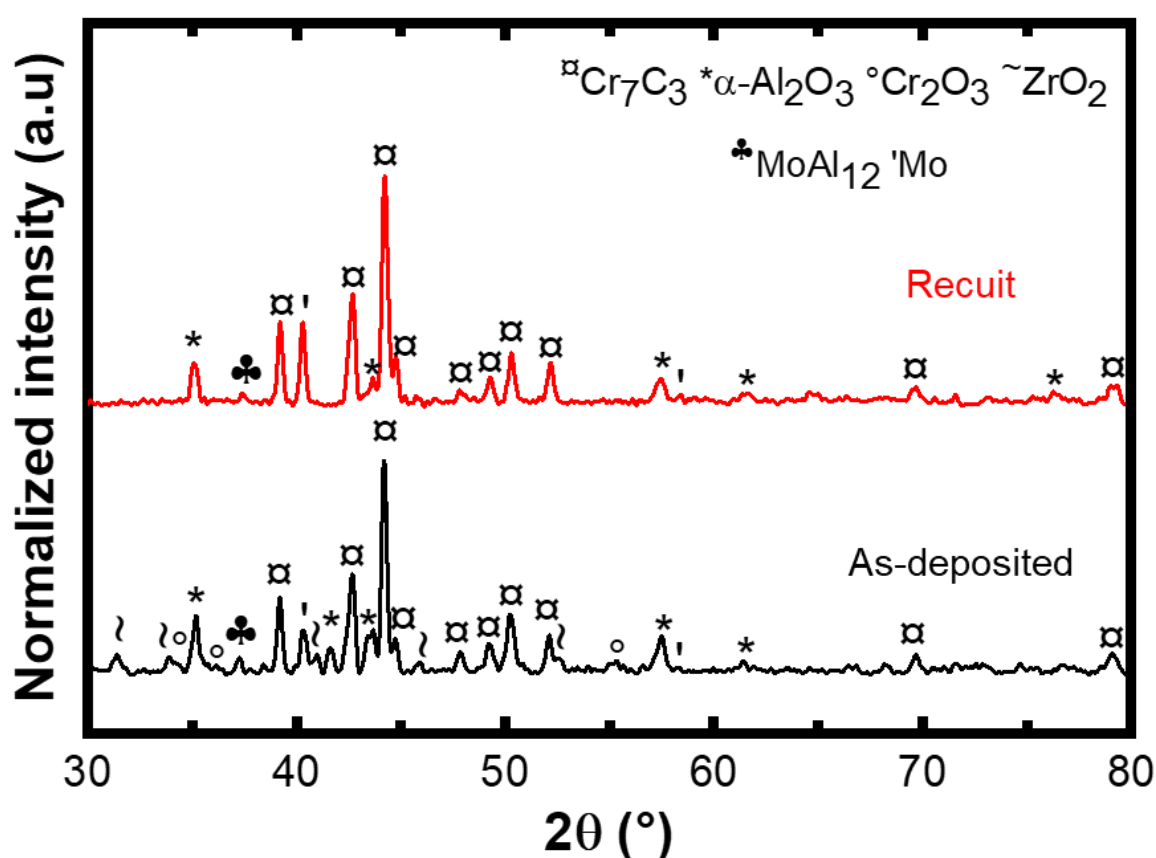


Figure V-9 : Diffractogrammes en incidence rasante (5°) des revêtements bicouches Mo/Cr-Al-C non recuit (en noir) et Mo/CrAlC recuit (en rouge) sur substrat Zy-4 après oxydation isotherme à 1100°C pendant 15 min puis trempe.

La micrographie MEB (Figure V-10a) en coupe transverse montre la bonne protection du revêtement bicouche contre l'oxydation pour une durée de 15 min. En revanche, pour une oxydation prolongée (60 min), il y a délaminage complet du revêtement et le substrat est oxydé sur toute la longueur, en témoigne la Figure V-10b. Néanmoins, le revêtement a permis d'ajouter un « délai de grâce » avant la dégradation du Zy-4.

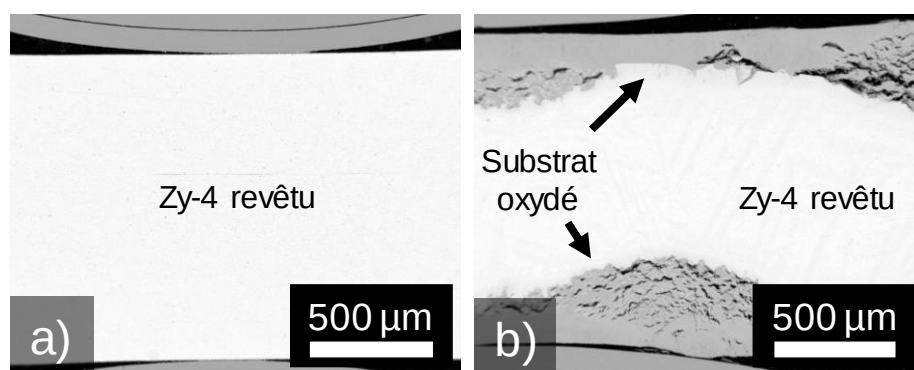


Figure V-10 : Coupes MEB-BSE de substrats Zy-4 revêtus par 3 μm de Cr-Al-C et 1 μm de Mo non recuit après oxydation isotherme à 1100°C pendant a) 15 min et b) 60 min puis trempe.

La Figure V-11 permet d'une part de suivre les effets de l'oxydation des revêtements Mo/Cr-Al-C et Mo/Cr₂AlC à 15 et 30 minutes et d'autre part de confirmer également les précédentes observations faites dans le chapitre IV sur le comportement des revêtements base Cr-Al-C.

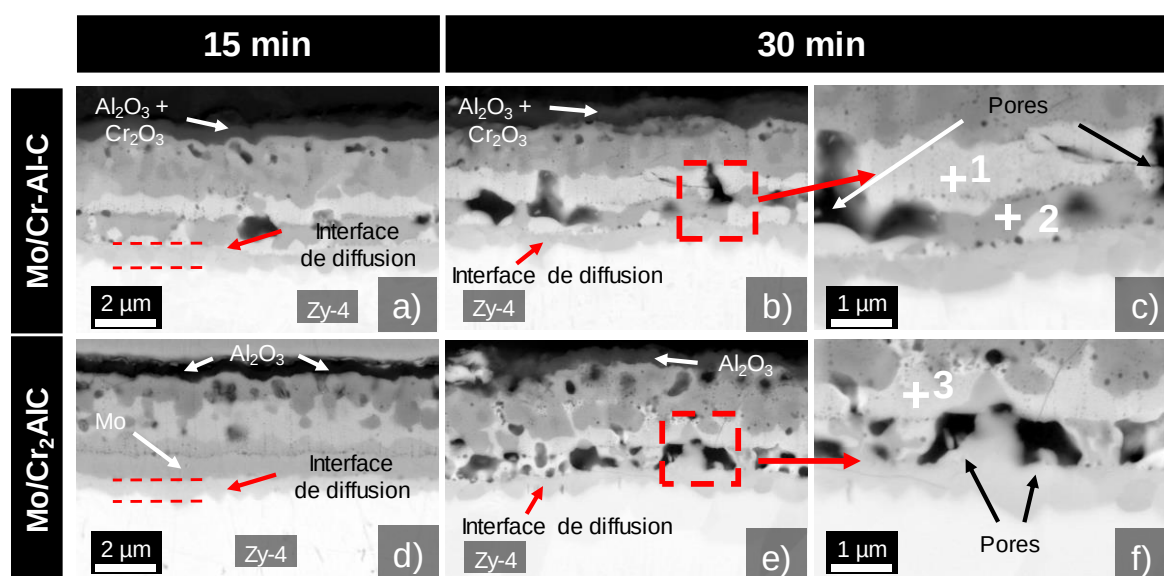


Figure V-11 : Coupes MEB des substrats Zy-4 revêtus par Mo/Cr-Al-C non recuit après oxydation isotherme à 1100°C pendant a) 15 min et (b-c) 30 min puis trempe comparé à un revêtement Mo/Cr₂AlC recuit après oxydation isotherme à 1100°C pendant d) 15 min et (e-f) 30 min puis trempe.

On observe pour le revêtement Cr-Al-C oxydé pendant 15 min (Figure V-11a) la présence d'une couche d'oxyde dense et d'épaisseur environ 500 nm, recouvrant toute la surface externe du revêtement. Ensuite, une couche intermédiaire non oxydée riche en Cr et C ($\approx 2 \mu\text{m}$) puis une interface de diffusion ($\approx 500 \text{ nm}$) entre le revêtement Cr-Al-C et la couche intercalaire de molybdène. Au niveau de la position initiale de la couche intercalaire, des variations importantes de composition chimique sont distinguables, comme en témoigne les changements de contraste (mode BSE), suggérant la formation de plusieurs phases différentes au sein de la sous-couche en molybdène. D'après les résultats DRX, il pourrait s'agir de la phase MoAl₁₂. A noter qu'il n'y a plus une épaisseur continue de molybdène une grande partie du revêtement étant consommé par la diffusion, ce que confirme les résultats SDL. Enfin, une

interface de diffusion (≈ 600 nm) est observée à l'interface entre le revêtement et le substrat. Témoins des phénomènes de diffusion, des pores sont visibles en proche surface, probablement liées à la diffusion et oxydation d'Al, et également à l'interface Cr-Al-C/Mo. Les analyses DRX et SDL indiquent que la couche d'oxyde est constituée d'un mélange d'alumine- α et de chromine.

A 30 min, on constate une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde (≈ 700 nm) et de l'interface de diffusion (≈ 900 nm) entre Cr-Al-C/Mo, qui s'accompagne par la formation de nouveaux pores (Figure V-11b et c). Les pointés EDX réalisés en position (1) et (2) sur la Figure V-11c, à la position initiale de l'intercalaire en molybdène, indiquent que les phases claires riches en Mo sont alliées avec Cr et Al tandis que les phases plus sombres sont composées de Cr et Mo (Tableau V-1). Enfin, on n'observe pas d'oxydation du substrat sur la partie analysée.

Concernant la bicouche Mo/Cr₂AlC à 15 min (Figure V-11d), on observe également une fine couche d'oxyde en surface (≈ 500 nm) qui est en contact avec une couche intermédiaire de composition mixte ($\approx 2,1$ μ m). Ensuite, une interface de diffusion est observée entre le revêtement Cr₂AlC et le molybdène (≈ 500 nm). La couche intercalaire de molybdène (≈ 900 nm) est bien discernable. Enfin, on constate la formation d'une zone d'interdiffusion à l'interface revêtement/substrat sur environ 600 nm. Compte tenu des analyses DRX et SDL, on en déduit que la couche d'oxyde est composée d'alumine- α . En revanche à 30 min, bien que la couche d'oxyde en surface soit de même épaisseur, on constate plusieurs évolutions significatives dans la morphologie du revêtement bicouche. De nombreux pores se développent à la position initiale de l'intercalaire en molybdène et plusieurs phases apparaissent dans la couche intermédiaire non oxydée. Les analyses EDX des zones grises, (position 3) indiquent la formation de phases riche en Mo alliées à Cr et Al (Tableau V-1). Enfin, le substrat Zy-4 n'est pas oxydé.

Tableau V-1 : Rapports atomiques mesurés par EDX des pointés 1 à 4 après oxydation à 1100°C sous air

Pointé	Rapport atomique	
	Cr/Mo	Al/Mo
1	0.3	0.2
2	1.1	0.3
3	0.4	0.2

Des cartographies EDX ont été effectuées afin de mieux visualiser la répartition spatiale des éléments dans le revêtement bicouche Mo/Cr-Al-C et dans la couche de corrosion (Figure V-12). On voit que Al a diffusé dans l'intercalaire de molybdène et a probablement formé des composés Mo/Al pendant l'oxydation, qui pourrait correspondre à la phase intermétallique MoAl₁₂. Al est également localisé en surface du revêtement avec Cr et O, ce qui confirme que la couche d'oxyde est composée d'un mélange d'alumine- α et de chromine. Concernant la bicouche Mo/Cr₂AlC, on peut voir sur la cartographie EDX (Figure V-13) que Mo a diffusé dans la couche Cr₂AlC. Inversement, Al et Cr ont diffusé à travers l'intercalaire. Toutefois, la localisation de Al qui coïncide avec la position initiale du molybdène suggère la formation d'intermétallique, probablement MoAl₁₂ d'après les résultats DRX. En revanche, il apparaît

clairement que les flux de diffusion entre l'intercalaire et le revêtement Cr_2AlC oxydé sont inégaux, puisque la diffusion prolongée (de 15 à 30 min) s'accompagne par la formation de pores, par coalescence des lacunes (effet Kirkendall) dans l'intercalaire en molybdène. De plus, Al est présent avec O en surface du revêtement Cr_2AlC , confirmant la formation d' Al_2O_3 . Finalement, on retrouve les résultats présentés dans le Chapitre IV, à savoir la formation préférentielle de l'alumine- α en surface des revêtements Cr_2AlC cristallins.

En conclusion, compte tenu de ces différentes observations et des analyses SDL, Cr, Al et C diffusent à travers l'intercalaire jusqu'au substrat, formant une zone d'interdiffusion. Lorsque la durée d'oxydation augmente, la largeur de la couche d'interdiffusion augmentant, cela s'accompagne par la formation de nombreux pores dans l'intercalaire en molybdène, probablement par effet Kirkendall. Cela pourrait être à l'origine de la desquamation du revêtement pour une plus longue durée d'oxydation

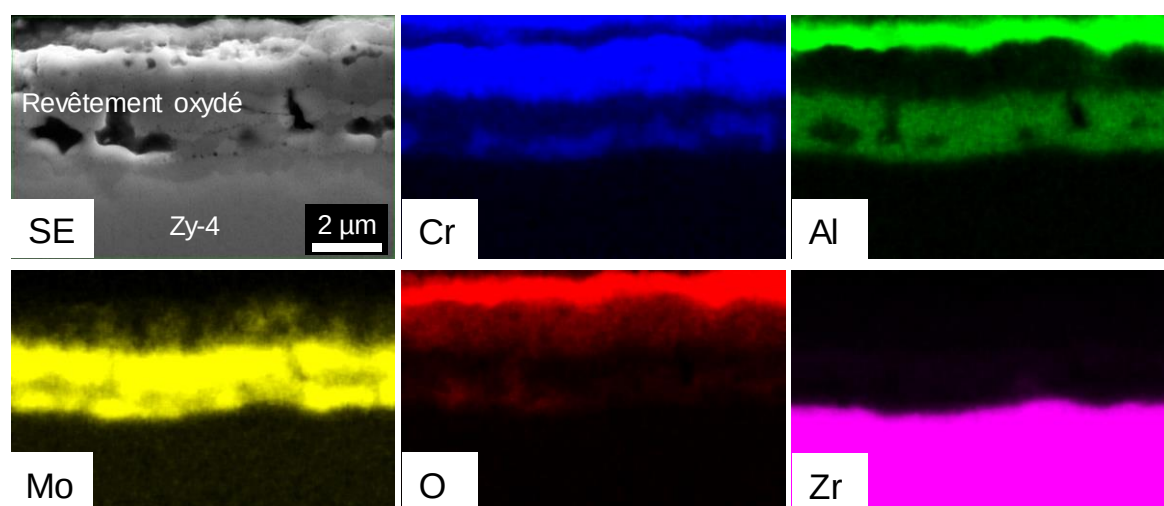


Figure V-12 : Coupes MEB-BSE et cartographies EDX associées d'un revêtement bicouche Mo/Cr-Al-C déposé sur un substrat Zy-4 après oxydation isotherme à 1100°C pendant 30 min sous air puis trempe.

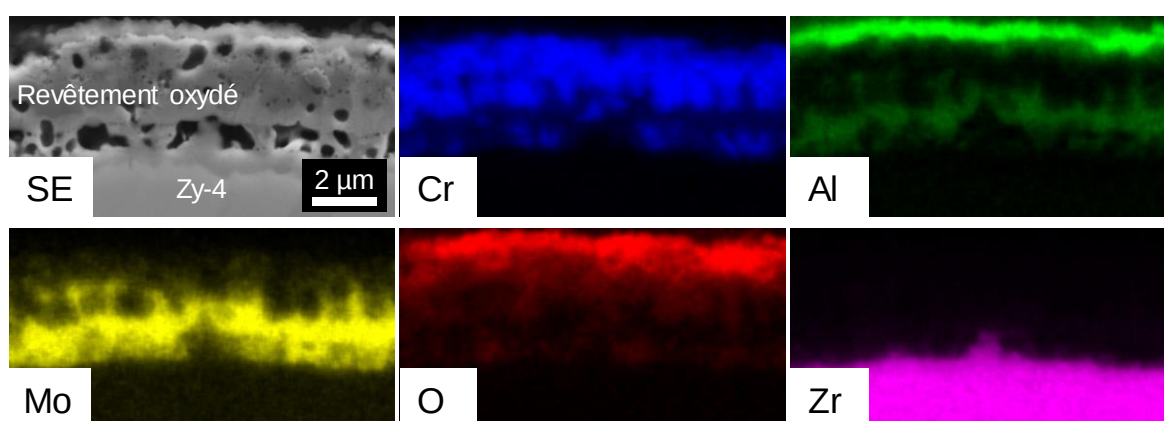


Figure V-13 : Coupes MEB-BSE et cartographies EDX associées d'un revêtement bicouche Mo/Cr₂AlC déposé sur un substrat Zy-4 après oxydation isotherme à 1100°C pendant 30 min sous air puis trempe.

1.1.2. Comportement en oxydation des systèmes Cr-Al-C revêtus Cr

1.1.2.1. Analyses SDL

Les profils obtenus par SDL des revêtements bicouches Cr-Al-C/Cr et Cr₂AlC/Cr, d'épaisseur initiale 4 µm (dont 2 µm de Cr-Al-C et 2 µm de chrome), déposés sur substrats M5®, oxydés à 1100°C pendant 15, 30 et 60 min puis trempés sont présentés en Figure V-14.

Cinq zones peuvent être observées après oxydation isotherme pendant 15 min pour les deux systèmes, le revêtement amorphe ou celui recuit (Figure V-14a et c). La première zone (jusqu'à 0,5 µm environ) correspond à un oxyde de surface riche en Cr pour les deux revêtements. Ensuite, en partant de cette première zone et en allant plus en profondeur, on observe une deuxième zone de transition (de 0,5 à 1,2 µm environ) où la concentration en O décroît tandis que celle de Cr augmente. Il apparaît que cette couche de Cr résiduelle est partiellement oxydée. La troisième zone (de 1,2 à 1,9 µm environ), correspondant à la transition entre le revêtement Cr et les revêtements base Cr-Al-C, est caractérisée par une diminution de la teneur en Cr et où Al et C commencent à apparaître. On remarque également une rupture de pente dans la composition en O qui diminue plus lentement. Ensuite, dans la quatrième zone (de 1,9 µm à 2,9 µm environ), la teneur en Al diminue tandis que celles en Cr et C augmentent de nouveau. Enfin, la cinquième zone (de 2,9 µm à 8 µm) correspond à une zone d'interdiffusion caractérisée par une diminution des teneurs en Cr, Al et C et où Zr apparaît. Une concentration résiduelle de 5 % at. en Cr est mesurée à 4 µm de profondeur dans le substrat. Il faut noter que pour une profondeur analysée de 8 µm, le substrat n'a pas retrouvée sa composition initiale.

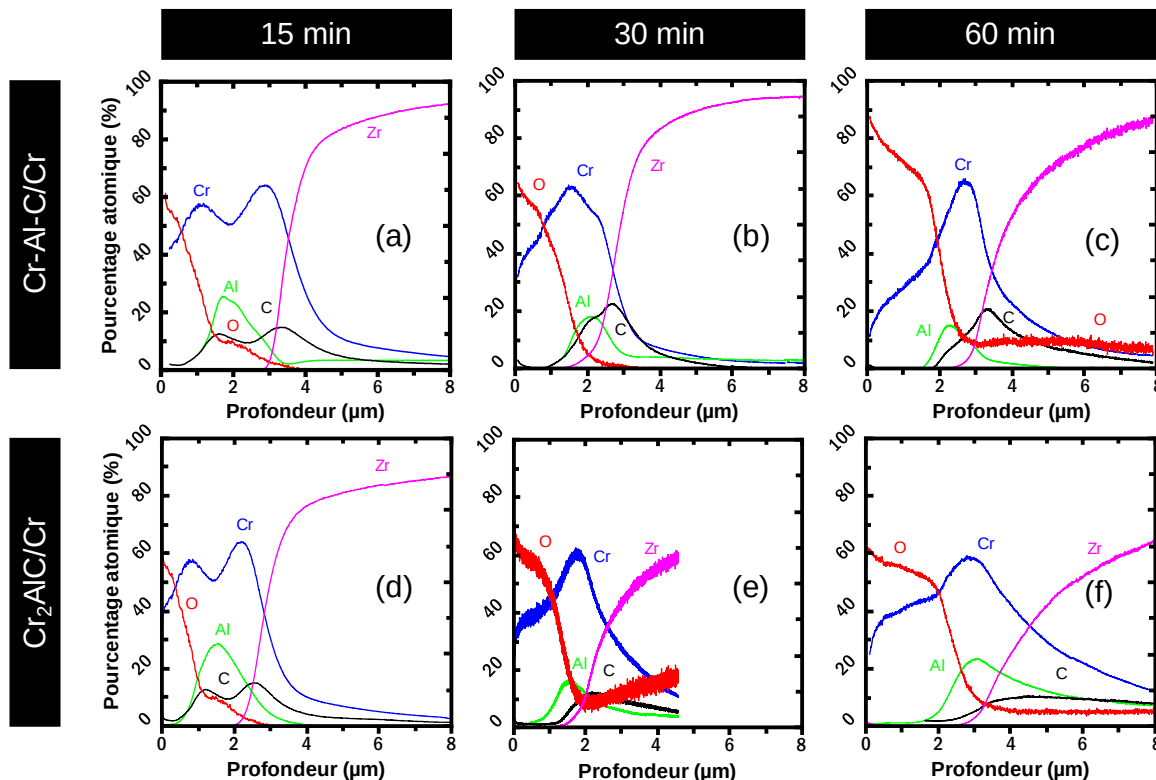


Figure V-14 : Profils élémentaires en profondeur mesurés par SDL après oxydation isotherme à 1100°C pendant 15, 30 et 60 min suivie d'une trempée pour les échantillons revêtus de Cr-Al-C/Cr (a, b, c) et de Cr₂AlC/Cr (d, e, f).

Ces profils mettent également en évidence l'absence de pénétration de O dans le substrat M5®. Ainsi, bien que l'oxygène ait traversé le revêtement de chrome, il s'est accumulé à l'interface entre les deux couches. Par ailleurs, compte tenu des profils de composition du Cr, Al et C, cela laisse à penser que la phase Cr₂AlC n'est pas présente après 15 min dans le système bicouche tel que déposé tandis qu'elle s'est probablement décomposée pour le système recuit. À partir de ces différentes observations, les deux systèmes peuvent être décrits de la façon suivante :

- première zone : oxyde de Cr (≈ 500 nm) ;
- deuxième zone : revêtement de chrome partiellement oxydé (≈ 700 nm) ;
- troisième zone : zone de transition entre le revêtement de chrome et le revêtement base Cr-Al-C (≈ 700 nm) ;
- quatrième zone : revêtement non oxydé de type Cr-C ($1\ \mu\text{m}$) ;
- cinquième zone : zone d'interdiffusion entre Cr, C, Al et Zr ($5\ \mu\text{m}$, mais probablement plus).

À 30 min (Figure V-14b et e), l'oxydation du revêtement de chrome se poursuit. Cependant, bien que tout le chrome ne soit pas totalement oxydé, les profils élémentaires ont évolué par rapport à ceux mesurés à 15 min pour les deux systèmes bicouches. La zone de transition entre le revêtement de chrome et les revêtements base Cr-Al-C est matérialisée maintenant par un oxyde riche en Al et il n'y a plus de rupture de pente dans la concentration en O. Ainsi, on observe (i) un oxyde de Cr, (ii) une couche de chrome en grande partie oxydée, (iii) un oxyde riche en Al à l'interface entre les deux couches, (iv) une couche de carbure de Cr et (v) une interface de diffusion avec le substrat. Il convient également de préciser que le signal croissant d'oxygène mesuré dans le substrat pour le bicouche Cr₂AlC/Cr (Figure V-14e) est probablement lié à une perte d'étanchéité pendant la mesure entre l'échantillon et l'anode de la SDL, liée à l'érosion progressive de la surface.

Enfin, après 60 minutes d'oxydation (Figure V-14c et f), plusieurs évolutions notables sont observées pour les deux revêtements. Tout d'abord, Cr est totalement oxydé et l'oxyde formé en surface des revêtements base Cr-Al-C croît et contient principalement Al. Il apparaît aussi que l'épaisseur de couche de Cr-C a également diminuée, suggérant la diffusion de Cr et C dans le substrat. Il convient de signaler que le réservoir en Al restant semble être plus important dans le cas du revêtement Cr₂AlC. On peut noter qu'un signal croissant d'O est observé dans le substrat. Ce signal serait un artéfact de mesure dû à une perte d'étanchéité qu'il conviendra de vérifier lors des observations MEB.

Finalement, il ressort des différents profils SDL que le substrat M5® en contact avec les revêtements est enrichi en Al, Cr et C, comme observé dans le chapitre IV. L'épaisseur de la zone de diffusion varie en fonction de la durée d'oxydation, contrairement aux revêtements monocouches Cr-Al-C et Cr₂AlC. En effet, compte tenu de la protection supplémentaire offerte par le revêtement de chrome, les éléments des revêtements base Cr-Al-C semblent diffuser davantage dans le substrat puisqu'ils ne sont pas consommés par l'oxydation.

1.1.2.2. Evolution structurale du revêtement

Les diffractogrammes des échantillons de M5® revêtus Cr-Al-C/Cr et Cr₂AlC/Cr oxydés pendant 15, 30 ou 60 min à 1100°C puis trempés à l'eau sont présentés respectivement dans la Figure V-15a et b.

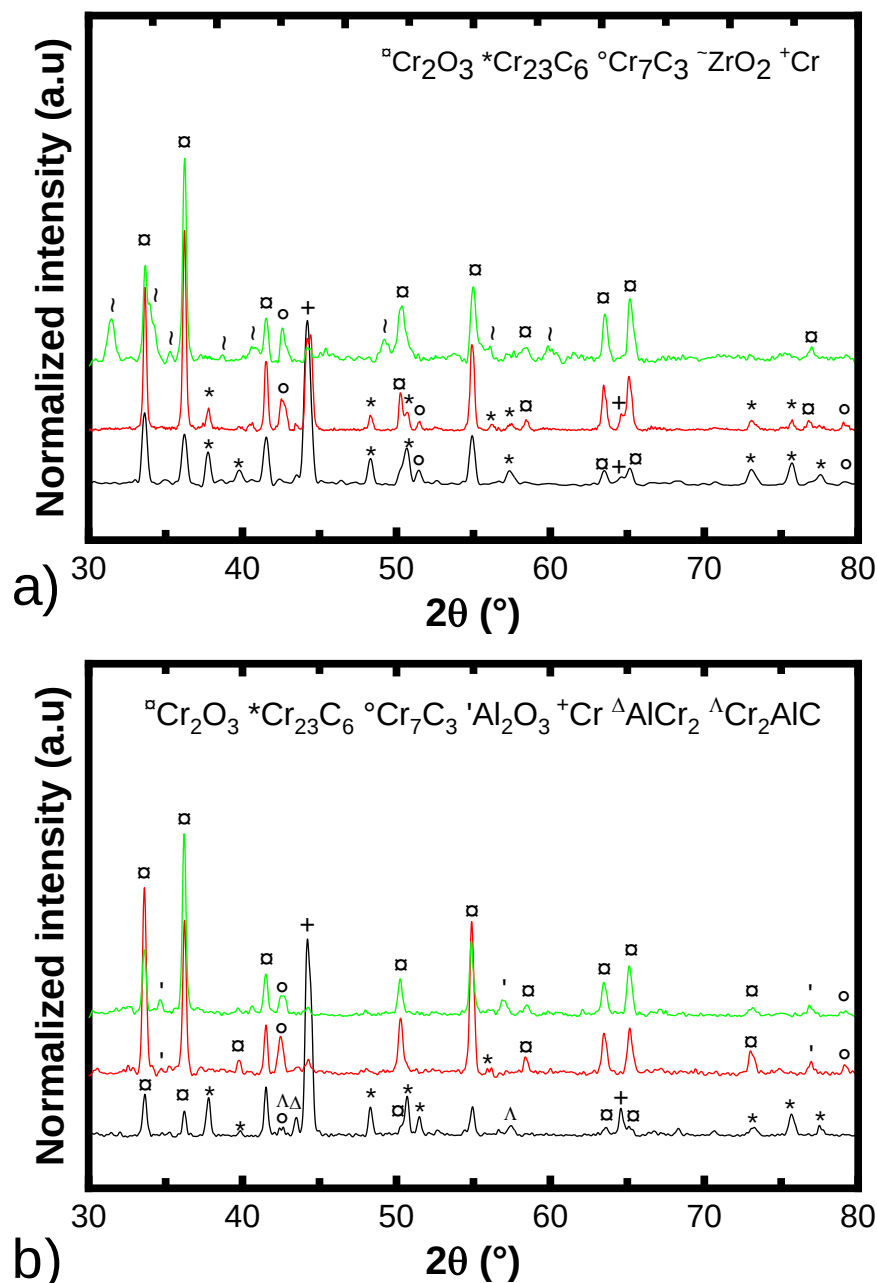


Figure V-15 : Diffractogrammes en incidence rasante (5°) des revêtements bicouches a) Cr-Al-C/Cr et b) Cr₂AlC/Cr sur substrat M5® après oxydation isotherme à 1100°C pendant 15 min (en noir), 30 min (en rouge) et 60 min (en vert) puis trempe.

Dans le système Cr-Al-C/Cr (Figure V-15a), après oxydation à 15 min, le diffractogramme confirme la présence, en plus du chrome, d'oxyde de Cr en surface de type Cr₂O₃. Dans l'épaisseur du revêtement, les phases Cr₂₃C₆ et Cr₇C₃ sont également détectées. Par ailleurs, la phase Cr₂AlC n'est pas détectée. Ensuite à 30 min, la contribution de Cr₂O₃ augmente tandis que celle de Cr diminue en raison de l'oxydation progressive du revêtement de chrome. Des

tendances similaires sont également observées pour le composé Cr_7C_3 dont la contribution augmente au dépend de la phase Cr_{23}C_6 de 15 à 30 min. Enfin à 60 min, on constate que les carbures de type Cr_{23}C_6 et Cr ne sont plus détectés tandis que la zircone ZrO_2 fait son apparition, indiquant que le substrat s'est partiellement oxydé. Toutefois, il faut rappeler qu'une oxydation localisée a lieu aux coins des éprouvettes, où l'épaisseur de dépôt est plus faible.

Concernant le revêtement recuit $\text{Cr}_2\text{AlC}/\text{Cr}$ (Figure V-15b), les mêmes observations peuvent être faites, à savoir une oxydation progressive du revêtement de chrome en Cr_2O_3 jusqu'à complète oxydation à 60 min et en parallèle une formation de carbures de Cr de type Cr_{23}C_6 et Cr_7C_3 . Néanmoins à 15 min, les phases Cr_2AlC et AlCr_2 sont également détectées tandis qu'à 30 min, de l'alumine- α est découverte. En revanche, bien que la zircone ne soit pas présente sur le diffractogramme à 60 min contrairement au système $\text{Cr-Al-C}/\text{Cr}$, il convient de préciser que le substrat est bien oxydé sur les bords du trou de suspension.

Compte tenu des résultats de DRX et SDL, on peut tout d'abord en déduire que la phase MAX s'est en grande partie décomposée après oxydation à 1100°C pendant 15 min en Cr_2Al et en Cr_{23}C_6 . Ensuite, il s'est probablement formé un oxyde d'Al en surface, c'est-à-dire à l'interface entre les deux couches du revêtement, suite à la pénétration de l'oxygène à travers la couche de chromine. A l'inverse, l'alumine- α n'est pas détectée pour le système $\text{Cr-Al-C}/\text{Cr}$. Cela est contre intuitif puisque les profils élémentaires de Al et O suggèrent la formation d'un oxyde riche en Al et pourrait probablement être liée à la présence de la zircone dont le signal « masque » sa réponse.

Pour cela, nous nous sommes attachés à décrire l'évolution de la microstructure des deux revêtements bicouches suite à l'oxydation. Cela nous permettra également d'évaluer les inconvénients et avantages de chaque système.

1.1.2.3. Evolution microstructurales des revêtements

Les coupes transversales décrivant l'évolution microstructurale à 15, 30 et 60 minutes des revêtements bicouches $\text{Cr-Al-C}/\text{Cr}$ et $\text{Cr}_2\text{AlC}/\text{Cr}$ sont présentées dans la Figure V-16.

Revêtement $\text{Cr-Al-C}/\text{Cr}$

On constate que la structure initiale des deux couches a subi des évolutions significatives pendant l'oxydation, en particulier avec la formation d'une couche externe de chromine en surface en parallèle de la formation de pores au sein du revêtement de Cr-Al-C . Ainsi, le système bicouche peut être représenté sous la forme d'une superposition de quatre zones d'intérêt à 15 min (Figure V-16a). Premièrement, une couche externe d'oxyde de Cr ($\approx 1,7 \mu\text{m}$) recouvre la surface du revêtement de chrome. Puis, une couche intermédiaire ($\approx 1 \mu\text{m}$) enrichie en Al, correspondant à la fois au chrome résiduel et à l'interface de diffusion entre le revêtement de chrome et le revêtement Cr-Al-C , est observée. Ensuite, une couche épaisse et poreuse ($\approx 2,3 \mu\text{m}$), non oxydée et composée principalement de Cr , Al et C, coïncide avec la position initiale du revêtement Cr-Al-C . Enfin, une couche d'interdiffusion (250 nm) est observée à l'interface revêtement-substrat. A 30 min, l'architecture du revêtement $\text{Cr-Al-C}/\text{Cr}$ oxydé est similaire (Figure V-16b).

En revanche, à 60 min (Figure V-16c), il s'est formé une nouvelle couche sous la chromine, qui ne semble pas très adhérente, tandis que la porosité dans la couche Cr-Al-C a augmenté. Les cartographies EDX (Figure V-16d) montrent cette nouvelle couche formée sous la chromine est riche en Al et en O, suggérant la formation d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Il convient de noter que la chromine ne semble pas très adhérente à cette couche d'oxyde d'aluminium et que la porosité dans la couche intermédiaire Cr-C est plus importante. Compte tenu des analyses DRX, cette dernière couche est composée de Cr_7C_3 . Enfin, on n'observe pas d'oxydation du substrat, ce qui confirme d'une part que la teneur en O mesurée dans le substrat est probablement liée à une fuite dans l'enceinte de mesure SDL, d'autre part que la zircone détectée en DRX est probablement la conséquence des effets de bords. Ainsi, à 60 min, le revêtement oxydé se compose (i) d'une couche de chromine d'environ 1,5 μm , (ii) d'une couche d'oxyde d'aluminium ($\approx 250\text{ nm}$), (iii) d'une couche plus épaisse et poreuse de composition mixte Cr et C ($\approx 3,5\text{ }\mu\text{m}$) et (iv) d'une couche d'interdiffusion dense d'environ 800 nm entre le revêtement et le substrat.

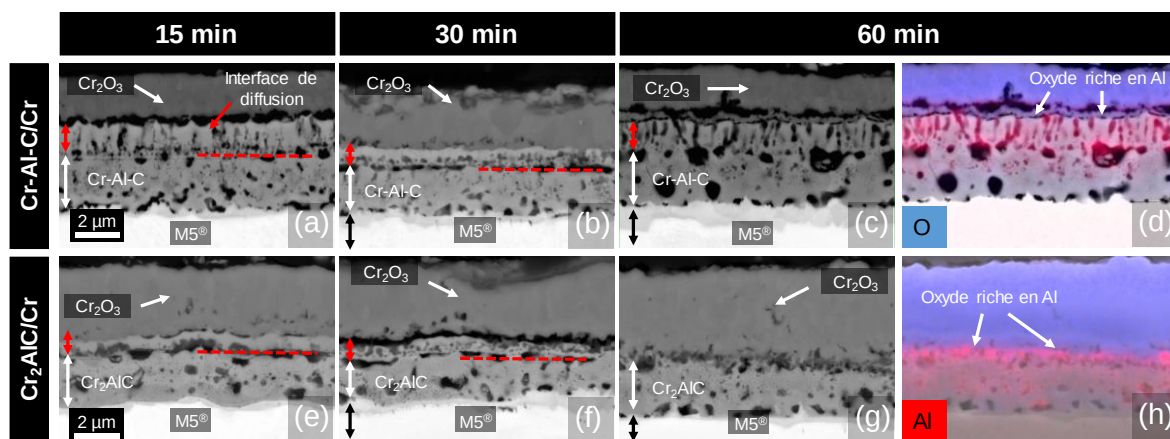


Figure V-16 : Coupes MEB des substrats M5® revêtus par Cr-Al-C/Cr après oxydation isotherme à 1100°C pendant a) 15 min, b) 30 min et (c, d) 60 min suivi d'une trempe. Coupes MEB des substrats M5® revêtus par $\text{Cr}_2\text{AlC/Cr}$ après oxydation isotherme à 1100°C pendant e) 15 min, f) 30 min et (g, h) 60 min, suivi d'une trempe.

Revêtement $\text{Cr}_2\text{AlC/Cr}$

On observe également une succession de trois couches après 15 min (Figure V-16e) pour le revêtement bicouche recuit. Ainsi, l'architecture du revêtement peut être décrite par (i) une couche externe d'oxyde de Cr ($\approx 3\text{ }\mu\text{m}$), (ii) le revêtement résiduel de chrome et l'interface de diffusion entre Cr/ Cr_2AlC ($\approx 500\text{ nm}$), (iii) une couche épaisse et poreuse qui coïncide avec le revêtement Cr_2AlC ($\approx 2\text{ }\mu\text{m}$) et (iv) une zone d'interdiffusion d'environ 250 nm près de la surface du substrat. On n'observe pas d'augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde de Cr après 30 minutes de réaction et l'architecture du revêtement est similaire (Figure V-16f).

En revanche, à 60 min (Figure V-16g), on constate une augmentation de l'épaisseur ($\approx 3,7\text{ }\mu\text{m}$) de la couche d'oxyde supérieure qui est maintenant séparée du revêtement non oxydé ($\approx 2\text{ }\mu\text{m}$) par une seconde couche d'oxyde ($\approx 250\text{ nm}$). D'après les analyses DRX et l'image composite MEB/EDX en Figure V-16h, cette couche d'oxyde, riche en Al, est composée d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A noter que la porosité dans la couche intermédiaire non oxydée est également

plus importante. D'après les résultats DRX, cette couche poreuse de Cr-C correspondrait à la phase Cr_7C_3 . Enfin, la zone d'interdiffusion avec le substrat est maintenant d'environ 300 nm. Finalement, l'absence d'O dans le substrat M5® confirme que le signal observé en SDL est bien lié à une perte d'étanchéité durant la mesure.

En conclusion, la pénétration de l'O dans le revêtement étant ralentie par la couche de Cr, les revêtements base Cr-Al-C sont amenés à évoluer en raison du traitement thermique qui active la diffusion de Cr, Al, C et Zr. Ainsi dans les premiers stades de l'oxydation, Al diffuse à la fois dans le revêtement de chrome mais aussi dans le substrat pour le revêtement Cr-Al-C tandis que la diffusion est plus limitée pour le revêtement Cr_2AlC , qui se décompose néanmoins. Ces phénomènes de diffusions sont probablement à l'origine des porosités observées dans les couches Cr-Al-C. Compte tenu de la présence d'un revêtement de chrome résiduel, il conviendra de vérifier si cette consommation du revêtement Cr_2AlC vient de l'oxydation ou de sa réaction avec le substrat. Pour de plus long temps d'oxydation, il se forme une couche d'alumine entre les deux couches pour les deux systèmes, tels que déposé ou recuit.

1.1.3. Bilan du comportement des revêtements bicouches à 1100°C sous air

Des revêtements bicouches Mo/Cr-Al-C et Cr-Al-C/Cr, tels que déposés ou recuits, ont été testés en oxydation isotherme sous air jusqu'à 60 min suivie d'une trempe à température ambiante. Les principales observations sont les suivantes :

- (i) Il n'existe plus de couche de molybdène « pur » dès 15 min et les différentes phases observées sont des zones de compositions complexes, sièges d'une interdiffusion entre Cr, Al, C, Mo et Zr.
- (ii) L'intercalaire en molybdène d'épaisseur 1 μm permet de ralentir la diffusion d'Al des revêtements base Cr-Al-C avec le substrat mais n'est pas efficace pour Cr et C.
- (iii) Pour un temps d'oxydation prolongée, les revêtements bicouches Mo/Cr-Al-C se desquament.
- (iv) Les revêtements bicouches Cr-Al-C/Cr et $\text{Cr}_2\text{AlC}/\text{Cr}$ sont parfaitement adhérents au substrat et l'ajout d'un revêtement de chrome permet d'améliorer la protection haute température en retardant la dégradation des revêtements base Cr-Al-C. Néanmoins, les phénomènes d'interdiffusion sont accentués et une zone d'interdiffusion se forme notamment dans le revêtement de chrome pendant l'oxydation du revêtement Cr-Al-C ; cette formation s'accompagne de l'apparition de porosité. En contraste, la diffusion des éléments du revêtement Cr_2AlC est limitée.
- (v) La cristallisation du revêtement Cr-Al-C pendant l'oxydation n'a pu être vérifiée tandis que le revêtement Cr_2AlC se décompose.

2. Tenue des systèmes multicouches en oxydation dynamique sous air enrichi en vapeur d'eau

Des expériences sous air enrichi en vapeur d'eau (28 % vol.) ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour le Chapitre IV, à savoir une montée en température de 90°C à 1200°C (10°C/min) suivie d'un maintien de 10 min à 1200°C.

2.1.1. Stabilité des systèmes Cr-Al-C avec barrière de diffusion en oxydation à 1200°C

Le revêtement Mo/Cr-Al-C tel que déposé se révèle moins performant que le revêtement monocouche Cr-Al-C testé dans les mêmes conditions. En effet, il n'a pas réussi à protéger le substrat en Zy-4 (Figure V-17a) qui est totalement oxydé dans l'épaisseur. Sur certaines parties (Figure V-17b), le revêtement Mo/Cr-Al-C est toujours présent et on peut observer que malgré sa complète oxydation, une couche d'oxyde en surface est présente. Cela laisse à penser que le revêtement s'est écaillé pendant la montée en température.

Le revêtement Mo/Cr₂AlC n'a pas non plus permis de protéger le substrat de l'oxydation (Figure V-17c) ; il s'est desquamé sur une grande partie de l'éprouvette. Bien que le substrat ne soit pas totalement oxydé, les performances du multicouche sont en deçà du revêtement monocouche. Comme présenté sur la Figure V-17d, il s'est bien formé une couche d'oxyde en surface du revêtement. Cependant, il ne semble plus y avoir de trace de l'intercalaire de molybdène.

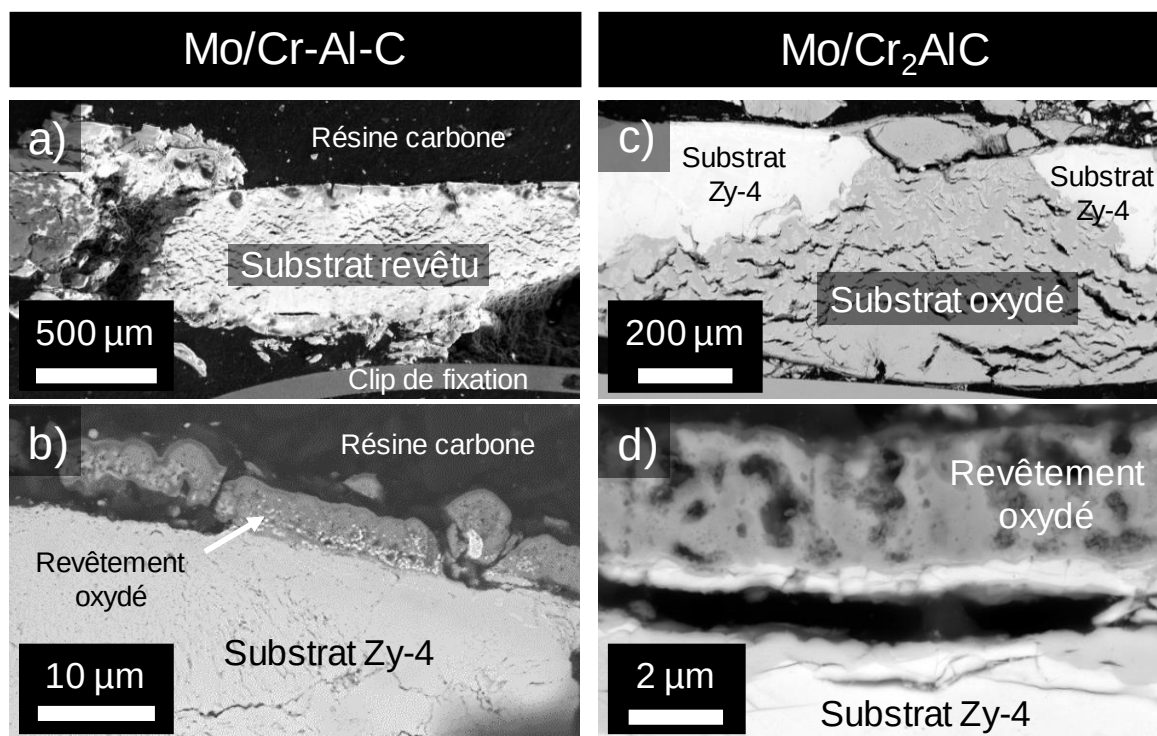


Figure V-17 : Vues par MEB en mode BSE des coupes des éprouvettes après oxydation isotherme à 1200°C pendant 10 min sous air humide en Zy-4 revêtus par (a, b) Mo/Cr-Al-C et (c, d) Mo/Cr₂AlC.

Cette oxydation catastrophique du substrat en présence du revêtement bicouche peut avoir différentes origines. Les observations réalisées dans le cas d'une oxydation à 1100°C durant 15 et 30 min informaient déjà de la formation de pores au niveau de l'interface Mo/Zy-4, sans doute par effet Kirkendall. Ainsi, il est possible qu'à plus haute température, la diffusion étant thermiquement activée, ces porosités conduisent à une perte de l'intégrité mécanique entre le revêtement et le substrat. Les effets de bord peuvent également expliquer le délaminage. En effet, compte tenu de la montée progressive en température, la couche en molybdène a pu être contact avec l'oxygène et s'oxyder. Il convient de signaler que les revêtements ayant été réalisés dans le réacteur TRIPROS, les effets de bords n'ont pas été minimisés à ce stade et que par conséquent, des améliorations sont possibles. Il s'agira par la suite de comprendre si cette anomalie de comportement vient de l'hétérogénéité du dépôt à la surface des plaquettes ou de la nature même du revêtement bicouche.

2.1.2. Apport du revêtement de chrome sur le comportement oxydation des systèmes Cr-Al-C

Dans le but de mieux évaluer l'effet du revêtement de chrome pendant l'oxydation sur les deux systèmes multicouches, tel que déposé et recuit, deux études ont été réalisées. La première étude a consisté à « stopper » le cycle thermique pendant la montée en température des échantillons. De cette façon, seul l'impact de la température sur les revêtements de base Cr-Al-C est considéré. Puis, dans un second temps, le revêtement bicouche Cr₂AlC/Cr a été étudié dans les mêmes conditions d'oxydation.

2.1.2.1. Evolution chimique et microstructurale des systèmes Cr-Al-C avec revêtement de chrome pendant la montée en température

La rampe de montée en température a été arrêté à 1040°C pour l'échantillon Cr-Al-C/Cr et à 1120°C pour Cr₂AlC/Cr. Ainsi, cette étude va nous permettre d'évaluer la formation de la phase MAX Cr₂AlC pendant le cycle thermique du revêtement multicouche tel que déposé et la stabilité de cette phase à haute température pour le revêtement recuit.

2.1.2.1.1 Analyse SDL

La mesure de l'évolution des compositions élémentaires avec la profondeur permettra de mieux cerner le comportement du revêtement Cr-Al-C tel que déposé et recuit à la fois à l'interface avec le revêtement de chrome mais aussi à l'interface revêtement/substrat. Les profils obtenus par SDL pour les revêtements Cr-Al-C/Cr et Cr₂AlC/Cr, d'épaisseur 4 µm déposés sur substrat Zy-4, oxydés respectivement jusqu'à 1040°C et 1120°C sont présentés en Figure V-18.

Concernant le revêtement Cr-Al-C/Cr, cinq zones sont observables après oxydation jusqu'à 1040°C. La première zone (jusqu'à 1 µm environ) correspond à l'oxyde de Cr formé en surface du revêtement de chrome. Ensuite, on observe une zone de transition (de 1 à 1,5 µm environ) où la concentration en O décroît rapidement, celle de Cr augmente et Al et C commencent à apparaître. Cette couche partiellement oxydée correspond au revêtement de chrome résiduel et à l'interface de diffusion entre les deux revêtements. La troisième zone (de 1,5 à 2 µm environ) se caractérise par une diminution des teneurs en Cr et C tandis que celle

d'Al continue d'augmenter. Il apparaît également que cette zone contient une teneur en O d'environ 13 % at. Puis en continuant dans la profondeur (de 2 à 2,5 μm), la teneur en Cr augmente à nouveau tandis que celles de Al et O décroissent. Cette couche riche en Cr a une teneur moyenne de 12 % at. de C. Enfin, la dernière zone (de 2,5 à 8 μm) correspond à une zone d'interdiffusion caractérisée par une diminution avec la profondeur des teneurs en Cr, C et Al, et où Zr commence à croître. On peut noter que le C s'est accumulé à l'interface avec le substrat (environ 20 % at.). On remarque également que Al est présent à hauteur de 2 % at. à 4 μm de profondeur dans le substrat.

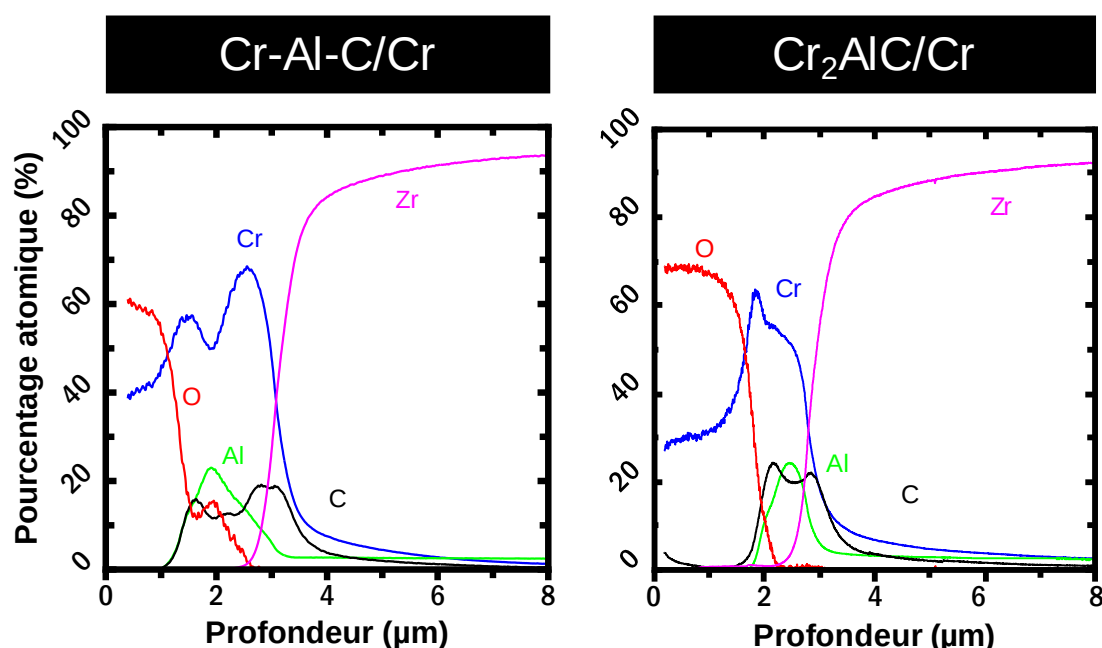


Figure V-18 : Profils élémentaires en profondeur mesurés par SDL après oxydation dynamique jusqu'à 1040°C pour l'échantillon revêtu Cr-Al-C/Cr et jusqu'à 1120°C pour l'échantillon revêtu Cr₂AlC/Cr.

Pour le revêtement Cr₂AlC/Cr, on observe également, en surface du revêtement de chrome, la présence d'un oxyde de Cr qui a une épaisseur plus importante ($\approx 1,6 \mu\text{m}$) que pour le revêtement Cr-Al-C/Cr, sans doute en raison du cycle thermique plus long (température finale de 1120°C contre 1040°C soit 8 min d'oxydation supplémentaire). En revanche, le profil de composition de la bicouche recuite ne suit pas les mêmes tendances. Après la couche d'oxyde de Cr, une zone de transition (de 1,6 à 1,9 μm environ) est caractérisée par une augmentation de la concentration en Cr et une apparition de Al et C. Dans la troisième zone (de 1,9 à 2,1 μm), correspondant à la transition entre les deux revêtements, la concentration en Cr diminue tandis que celles de Al et C continuent de croître. Puis, plus en profondeur (de 2,1 à 2,5 μm), les teneurs en Cr et C diminuent légèrement, de 55 à 50 % at. et 24 à 20 % at. respectivement, et la teneur en Al augmente jusqu'à atteindre environ 25 % at. Enfin, les concentrations en Cr, Al et C diminuent et Zr commence à apparaître, ce qui correspond à la zone d'interdiffusion (de 2,5 à 8 μm environ) avec le substrat. On remarque d'une part que l'interface avec le substrat est enrichie en C (≈ 22 % at.) et qu'Al et Cr sont présents à hauteur d'environ 2 % at. à 4 μm de profondeur dans le substrat. Par ailleurs, le substrat n'est pas oxydé quel que soit le système étudié, comme on pouvait s'y attendre pour cette durée d'oxydation.

Finalement, et en considérant uniquement le comportement des revêtements base Cr-Al-C, ces profils SDL soulignent les différents phénomènes d'interdiffusion qui interviennent à haute température avec la couche de chrome et avec le substrat. On constate ainsi que la composition élémentaire du revêtement Cr-Al-C tel que déposé évolue différemment de celle du revêtement recuit, en particulier Al qui est en grande partie consommé par la diffusion dans le substrat. A l'inverse, Al présent dans Cr_2AlC est moins sujet à la diffusion. Néanmoins, on observe également la formation d'une zone réactionnelle à chaque interface, à savoir entre le revêtement de chrome et le revêtement phase MAX et ce dernier et le substrat. L'effet de la structure cristalline sur l'activité de Al vis-à-vis du substrat apparaît donc bénéfique pour conserver le réservoir d'Al à des fins de protection contre l'oxydation. Par ailleurs, C et Cr diffusent également dans le substrat.

2.1.2.1.2 Evolution microstructurale du système multicouche

Les observations sur des sections transversales des deux systèmes, respectivement tel que déposé et recuit, oxydés à 1040°C et 1120°C, sont présentées en Figure V-19.

Pour le multicouche Cr-Al-C/Cr tel que déposé, le revêtement présente une architecture composée de quatre unités depuis la surface externe : (i) un oxyde de Cr d'environ 1,2 μm qui surmonte (ii) le revêtement de chrome résiduel qui semble avoir réagi avec le revêtement Cr-Al-C ($\approx 1,7 \mu\text{m}$), (iii) une couche épaisse et poreuse riche en Cr et C ($\approx 2 \mu\text{m}$) et (iv) une couche interne de diffusion à l'interface substrat-revêtement d'environ 400 nm. La cartographie EDX associée montre la répartition spatiale d'Al dans la bicouche Cr-Al-C/Cr après oxydation. On voit très clairement que le revêtement de chrome résiduel est maintenant enrichi en Al. Cela indique qu'Al a diffusé de la couche Cr-Al-C vers le revêtement de chrome pendant l'oxydation. Enfin, le substrat n'est pas oxydé comme l'a montré l'analyse SDL. Compte tenu de ces observations et des analyses SDL, on peut en déduire que les porosités observées aux deux interfaces dans la couche Cr-Al-C sont la conséquence d'un effet Kirkendall lié à la diffusion d'Al dans le substrat et dans le revêtement de chrome.

L'architecture de la bicouche $\text{Cr}_2\text{AlC/Cr}$ se caractérise, elle, par une couche externe d'oxyde de Cr ($\approx 2 \mu\text{m}$) qui surmonte une couche poreuse ($\approx 2,5 \mu\text{m}$), qui coïncide avec la position initiale de la couche Cr_2AlC puis une zone d'interdiffusion avec le substrat d'environ 400 nm. La cartographie EDX associée montre qu'Al se localise principalement dans la couche Cr_2AlC , avec toutefois des zones qui apparaissent localement plus enrichies que d'autres. Il semble donc que la phase Cr_2AlC a commencé à se décomposer à haute température. Il convient également de signaler que le substrat n'est pas oxydé.

Finalement, l'organisation des différentes couches des deux revêtements bicouches après oxydation dynamique sous air humide est assez similaire à celle observée après le test réalisé sous air sec à 1100°C pendant 15 min.

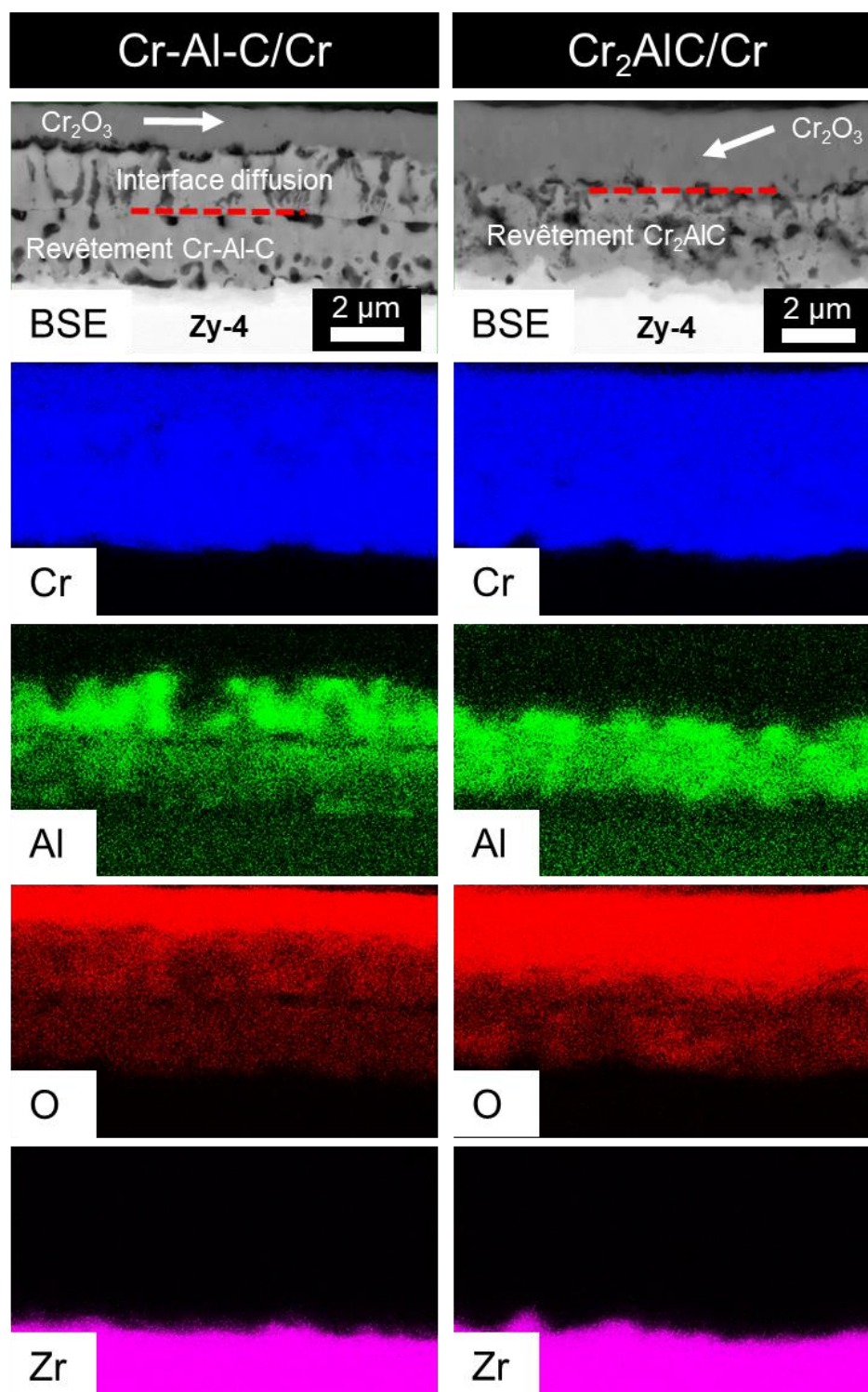


Figure V-19 : Coupes MEB-BSE et cartographies EDX associées après oxydation dynamique en ATG sous air humide jusqu'à 1040°C d'un revêtement Cr-Al-C/Cr de 4 μm déposé sur un substrat Zy-4 (gauche), et jusqu'à 1120°C d'un revêtement $\text{Cr}_2\text{AlC/Cr}$ de 4 μm déposé sur substrat Zy-4 (droite).

2.1.2.2. Observations du système multicouche après oxydation isotherme à 1200°C pendant 10 min

L'échantillon revêtu $\text{Cr}_2\text{AlC}/\text{Cr}$ a globalement bien été protégé de l'oxydation pendant le traitement thermique de 10 min à 1200°C, exceptée une zone d'oxydation très localisée en raison d'un défaut (Figure V-20a). En revanche, une oxydation importante du substrat s'est produite dans les coins de l'éprouvette (Figure V-20b), à cause des effets de bords.

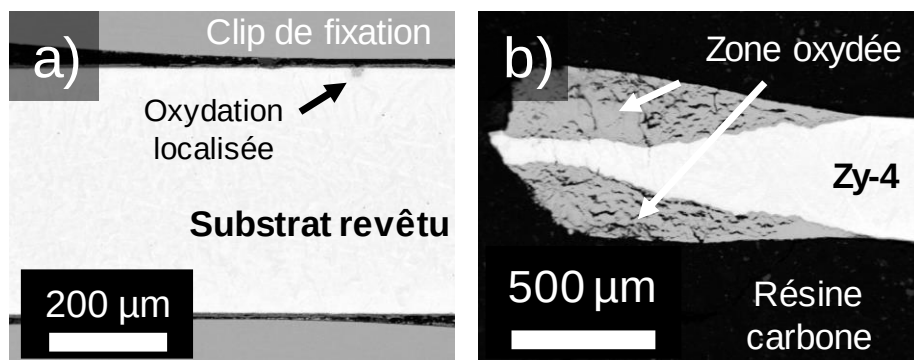


Figure V-20 : Coupes MEB-BSE des substrats revêtus par $\text{Cr}_2\text{AlC}/\text{Cr}$, d'épaisseur 4 µm, après oxydation isotherme à 1200°C pendant 10 min en ATG sous air humide révélant a) la conformité du revêtement le long de l'éprouvette et b) l'oxydation du substrat dans les coins.

Sur la coupe transverse du revêtement bicouche $\text{Cr}_2\text{AlC}/\text{Cr}$ (Figure V-21a), on remarque que le revêtement de chrome est intégralement oxydé. Il recouvre une couche épaisse et poreuse, correspondant à la position initiale de la couche Cr_2AlC qui a subi plusieurs modifications structurales comme observé précédemment. Enfin, on a une zone d'interdiffusion avec le substrat d'environ 1 µm. Ces deux couches sont séparées l'une de l'autre par une couche d'oxyde. D'après les distributions spatiales de l'O, de Cr et Al (Figure V-21b-d), il s'agit d'une couche d'alumine d'environ 400 nm. De plus, il convient de noter que les pores proches de l'interface $\text{Cr}_2\text{AlC}/\text{Cr}$ sont comblés par des oxydes riches en Al, au contraire de ceux proches de l'interface avec le substrat. Enfin, le substrat n'est pas oxydé.

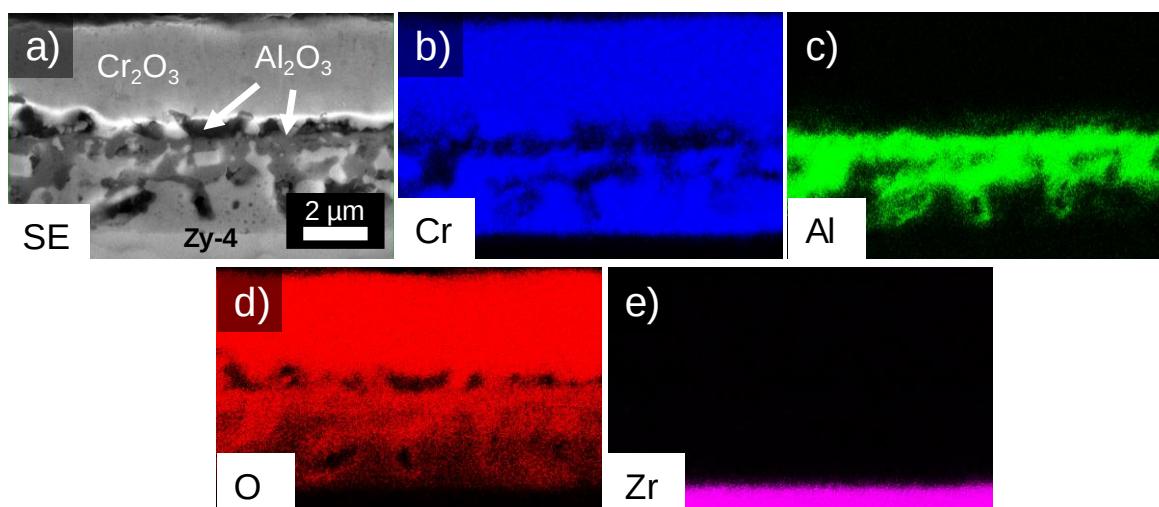


Figure V-21 : Coupe MEB-BSE du revêtement $\text{Cr}_2\text{AlC}/\text{Cr}$ après oxydation isotherme à 1200°C pendant 10 min en ATG sous air humide et cartographies EDX associées.

Finalement et compte tenu des observations précédentes, on peut en déduire que l'Al en proche surface de la couche Cr_2AlC a d'abord diffusé jusqu'à l'interface $\text{Cr}_2\text{AlC}/\text{Cr}$ pour former une couche d'alumine suite à la pénétration de l'oxygène à travers la chromine. Cela a probablement abouti à la génération de porosité par effet Kirkendall. Ensuite, l'Al restant a diffusé vers la surface et a formé de l'alumine dans les pores, bouchant ainsi ces chemins d'accès à l'oxygène.

2.1.3. Synthèse de la tenue à 1200°C sous air enrichie en vapeur d'eau

L'oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau à 1200°C des revêtements bicouches Mo/Cr-Al-C et Cr-Al-C/Cr tels que déposés et recuits a permis la mise en évidence des points suivants :

- (i) Les substrats Zy-4 revêtus par les revêtements Mo/Cr-Al-C sont fortement dégradés au contraire de ceux protégés par Cr-Al-C/Cr.
- (ii) Les revêtements Cr-Al-C/Cr présentent, comme sous air sec à 1100°C, une interface de diffusion, enrichie en Al, avec le revêtement de chrome. La diffusion d'Al dans Cr s'accompagne par la formation de porosité. Comparativement, le revêtement Cr_2AlC ne réagit pas avec le revêtement de chrome.
- (iii) Une partie du réservoir en Al du revêtement Cr-Al-C est appauvrie par la diffusion à haute température d'Al dans le substrat avant même que l'Al ne soit oxydé. En revanche, le réservoir en Al est mieux préservé dans le cas d'une couche cristalline Cr_2AlC . Toutefois, il se forme également une zone d'interdiffusion entre le revêtement et le substrat.
- (iv) Il se forme une couche d'oxyde d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en extrême surface du revêtement Cr_2AlC après pénétration de l'oxygène à travers la couche de chromine.

D/ Discussion

1. Efficacité de la barrière de diffusion en molybdène

L'idée d'une solution bicouche a été envisagée pour limiter l'interdiffusion entre le substrat et le revêtement base Cr-Al-C, à la fois pendant le traitement thermique de recuit et l'oxydation. La couche intercalaire, rappelons-le, doit assurer la fonction de barrière de diffusion mais aussi la tenue mécanique du revêtement avec le substrat. Le dépôt d'une couche intercalaire en molybdène a donc été effectuée dans cette optique.

La barrière de diffusion intercalaire mise en place dans cette étude est continue et dense, et devait limiter l'interdiffusion entre le substrat et le revêtement. Toutefois, nous avons vu que l'interdiffusion n'est que faiblement limitée, pour Al, voire non impactée pour une épaisseur de molybdène d'un micron. Une meilleure limitation permettrait de prolonger la durée de vie des revêtements Cr-Al-C et Cr_2AlC en réduisant la perte d'Al du revêtement par diffusion dans l'alliage de Zr. Cependant, en parallèle, la diffusion du molybdène dans le revêtement peut avoir des conséquences négatives à la fois sur l'adhérence du revêtement et de la couche d'oxyde formée en surface.

Une couche d'oxyde d'alumine- α s'est formée rapidement en surface du revêtement dans les premiers instants de l'oxydation, limitant fortement la diffusion de l'oxygène dans le revêtement et assurant ainsi sa bonne résistance à l'oxydation. Simultanément à ce processus, l'Al diffuse dans le molybdène en formant des intermétalliques tel que MoAl_{12} par exemple. D'autres composés intermétalliques ou des carbures devraient aussi être formés par cette même occasion mais aucune signature précise de leur présence n'a pu être observée mis à part les résultats des analyses SDL. Cette diffusion entraîne un épuisement plus rapide du réservoir d'Al. Toutefois, les résultats ont montré que l'ajout de la barrière de diffusion intercalaire ne limite pas la diffusion des éléments du revêtement vers le substrat. Les effets d'appauvrissement en Al semblent être comparables entre les échantillons, avec ou sans traitement thermique supplémentaire.

L'augmentation de la durée de l'oxydation a pour effet de diminuer progressivement la teneur en Al du revêtement en formant à la fois de l'alumine en surface et des phases intermétalliques avec Mo. Ainsi, lorsque la teneur en Al n'est plus suffisamment importante, la formation de la couche d'alumine n'est plus assurée et l'oxygène peut pénétrer le revêtement. En parallèle, Mo diffuse dans le revêtement et on observe la formation de cavités interfaciales. La formation de ce type de cavités est attribuée à un effet Kirkendall. En effet, Mo diffuse vers l'extérieur sans être compensé par la diffusion d'Al qui a déjà été consommé soit par diffusion soit par oxydation. Pour de longues durées d'oxydation, cette diffusion est particulièrement critique, car les cavités réduisent la surface de contact entre revêtement et substrat et donc l'adhérence du revêtement. Toutefois, la complexité des mécanismes mis en jeu nécessite des études complémentaires afin de mieux comprendre, à travers une modélisation par exemple, si l'effet Kirkendall est bien seul responsable de ces phénomènes. Par exemple, on peut supposer que l'adhérence est également affectée par l'évolution structurale du revêtement pendant l'oxydation, la formation de nouvelles phases et les

contraintes interfaciales générées qui en résultent. De plus, Mo peut également réagir avec O, soit lors de sa migration vers la surface ou soit en raison de la présence de fissures/défauts, et former des espèces volatiles de type MoO_3 par exemple. La principale conséquence est la dégradation du comportement en oxydation du système complet, comme observé pour plusieurs systèmes à base Mo [25, 26]. A 1200°C , nous avons observé que la dégradation du revêtement monocouche par l'oxydation était plus importante, l'oxygène ayant traversé la couche d'oxyde, sans toutefois oxyder le substrat. Ainsi, il aurait pu être envisagé que la barrière de diffusion en molybdène prolonge la durée de vie du système en oxydation en empêchant Al de diffuser dans le substrat. L'effet inverse est observé car l'ajout de la barrière de diffusion dégrade le comportement en oxydation du système complet. Cette dégradation masque l'effet bénéfique attendu à long terme des barrières de diffusion.

Pour résumer, il est encore difficile de se prononcer définitivement sur l'efficacité du molybdène comme barrière de diffusion pour les revêtements base Cr-Al-C en raison des quelques défauts de dépôt observés qui conduisent à une dégradation accélérée du revêtement et par conséquent du manque de données concernant le comportement en oxydation prolongée. Le procédé de dépôt peut être amélioré pour densifier davantage la couche intercalaire et augmenter les épaisseurs déposées pour pouvoir aller plus loin dans la discussion. Toutefois, de nouvelles barrières de diffusion pourraient être explorées avec par exemple des oxydes d'aluminium, comme l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ou de composés Al/Cr-O-N [27-30]. Des réserves peuvent néanmoins être émises quant à la résistance d'un système avec une barrière de diffusion à base d'alumine en conditions nominales, en cas d'accès de l'eau du milieu primaire à la couche intercalaire, et en oxydation. Les différences de coefficients d'expansion thermique entre l'alumine, les alliages de Zr et le revêtement pourraient aussi causer des contraintes d'origine thermique extrêmement fortes. Les nitrures de Cr peuvent aussi être intéressants, leur efficacité comme barrière de diffusion à l'Al ayant été démontrée sur acier [31, 32]. Enfin, l'épaisseur de la barrière de diffusion sera aussi à ajuster en fonction du retard désiré à l'interdiffusion.

2. Influence du revêtement de chrome sur les revêtements Cr-Al-C

L'ajout d'un revêtement externe de chrome présente un intérêt manifeste en raison de sa capacité à former une couche de chromine qui permet à la fois la protection de l'alliage de Zr et du revêtement aluminoforme en conditions nominales et accidentelles. Toutefois, bien que les revêtements bicouches développés se montrent protecteurs contre l'oxydation à haute température, que ce soit en atmosphère sèche et humide, le comportement à l'oxydation est très différent en fonction de l'état initial du revêtement, tel que déposé ou traité thermiquement. Le délai supplémentaire apporté par le revêtement de chrome contre la dégradation du revêtement Cr-Al-C par l'oxygène pourrait permettre à ce revêtement de cristalliser pendant le traitement thermique d'oxydation. Cependant, les résultats obtenus ont montré une diffusion d'Al aux deux interfaces. La principale conséquence de ces deux processus compétitif est une perte en Al et la formation d'un nouveau domaine de composition éloigné de celui de Cr_2AlC .

Tout d'abord, une zone d'interdiffusion se forme entre le revêtement de chrome et le revêtement Cr-Al-C. L'évolution microstructurale de cette zone est profondément marquée par l'initiation discontinue de la diffusion d'Al qui forme des amas dans le revêtement de chrome. La diffusion de C et Cr induit également en retour la formation de lacunes, qui génèrent des cavités par coalescence, mécanisme correspondant à l'effet Kirkendall [33], et dont la quantité augmente au cours de l'oxydation prolongée.

Ensuite, un second processus mène à la diffusion d'Al dans le substrat. Ce problème, bien connu, intervient dès la synthèse de phase MAX à base d'Al par recuit thermique au-dessus de 700°C [3, 10, 34]. Cette diffusion, particulièrement marquée dans les substrats en alliage de Zr, s'explique tout d'abord par la faible énergie d'activation de la diffusion d'Al dans la phase α -Zr (environ 1,8 eV [9, 35]), puis par la solubilité élevée d'Al dans la phase β -Zr (15-18 % at.) dans la gamme de température 1100-1200°C [36]. Cette forte réactivité entre les alliages de Zr et Al est également à l'origine de la consommation du revêtement Cr₂AlC observée à l'interface avec le substrat. Néanmoins, les fortes liaisons covalentes Cr-C augmentent l'énergie d'activation de la diffusion d'Al et réduisent sa vitesse de diffusion vers le substrat par rapport à un revêtement amorphe. Ce comportement avec les alliages de Zr est d'ailleurs une des causes de dégradation des performances des revêtements phase MAX à haute température comparées à celles des mêmes composés sous forme massive [3, 4, 6, 11].

Après oxydation de la couche de chromine, bien qu'une partie du revêtement ait été consommée par le substrat, le réservoir d'Al encore disponible dans la couche Cr₂AlC permet de former une couche externe dense, adhérente et protectrice d'alumine- α . Les cavités formées en proche surface suite à la diffusion et l'oxydation d'Al sont progressivement comblées par de l'alumine, dont la formation est assurée par la diffusion de l'Al du revêtement vers la surface. Une couche d'oxyde similaire est également observée à la suite de l'oxydation de l'aluminium ayant diffusé hors du revêtement Cr-Al-C vers le revêtement de chrome. Ainsi, le substrat n'a pas été oxydé après 60 min sous air à 1100°C ni après 10 min à 1200°C, soit des performances au moins équivalentes au revêtement monocouche dans les mêmes conditions. Néanmoins, des doutes subsistent pour le revêtement bicouche utilisé tel que déposé. Une attention particulière doit être portée sur la différenciation des quantités d'Al du revêtement consommé par oxydation et perdues par diffusion vers le substrat, qui est favorisée en raison de l'absence de structure cristalline. De plus, au regard des porosités dans la couche Cr-Al-C, la stabilité mécanique et même la résistance à l'oxydation à long terme sont des questions qui restent en suspens. Ainsi, des investigations de temps d'oxydations plus long devront être envisagées afin de pouvoir se prononcer sur le procédé d'élaboration à adopter, avec ou sans étape de traitement thermique.

Finalement, le développement d'une barrière de diffusion efficace s'avère primordial pour stopper ou limiter les flux de diffusion entre l'alliage de Zr et le revêtement et prolonger la durée de vie du système en oxydation, en préservant le réservoir d'Al pour former une couche d' α -Al₂O₃ en surface. Ainsi, il pourrait être envisagé d'utiliser les revêtements Cr-Al-C sans avoir à passer par une étape intermédiaire de recuit thermique puisque la cristallisation interviendrait en conditions APRP.

E/ Conclusion

Afin d'améliorer les performances des systèmes Cr-Al-C en conditions d'oxydation haute température, deux axes ont été explorés et ont abouti à la synthèse de deux systèmes bicouches.

Premièrement, il a été décidé d'ajouter une couche intercalaire en molybdène. Cette étape supplémentaire d'élaboration effectuée avant le dépôt de la couche Cr-Al-C a pour objectif de faire obstacle à la diffusion d'Al dans le substrat. La caractérisation des systèmes tel que déposé et recuit a permis de montrer que cette couche intercalaire limitait la diffusion d'Al dans le substrat lors de l'étape de recuit thermique. En oxydation isotherme à 1100°C, des phases intermétalliques issues de la diffusion d'Al dans le molybdène sont observées tandis que la dégradation des systèmes est plus rapide que pour les systèmes sans barrière de diffusion. A 1200°C, les systèmes avec barrière de diffusion présentent un gain de masse beaucoup plus important et plus précoce que les systèmes qui en sont dépourvus. Cette baisse des performances est le résultat d'un écaillage important du revêtement. Ce comportement peut avoir trois causes :

- (i) La diffusion de Mo dans les revêtements Cr-Al-C durant l'oxydation. Cette diffusion de Mo peut dégrader le comportement du système en oxydation.
- (ii) La formation de cavités à l'interface revêtement/substrat suite aux différents phénomènes de diffusion. Ces cavités peuvent dégrader l'adhérence du revêtement.
- (iii) Et surtout, la présence de défauts d'élaboration qui permettent à l'oxygène d'accéder à la couche intercalaire.

De plus, malgré le ralentissement des phénomènes d'interdiffusion, Al, Cr et C diffusent dans l'alliage de Zr. Au final, le bilan de cette première évaluation d'une couche intercalaire est assez mitigé. En guise d'amélioration, une optimisation de la configuration de dépôt pour diminuer les effets de bords et la synthèse d'une couche d'épaisseur plus élevée permettraient peut-être d'augmenter la durée de vie du système complet. Un matériau alternatif devra toutefois être envisagé si d'autres essais en conditions APRP plus représentatives confirment que la mise à nu locale du molybdène entraîne sa dégradation très rapide.

Deuxièmement, une solution a été développée pour améliorer l'efficacité du revêtement de chrome en conditions accidentelles par l'ajout d'une couche intercalaire base Cr-Al-C. Pour rappel, le revêtement de la gaine de combustible par du chrome constitue actuellement la solution la plus mature pour protéger l'alliage de Zr en conditions accidentelles. Après élaboration, les systèmes base Cr-Al-C revêtu de chrome présentent deux couches distinctes. Durant l'oxydation, il a clairement été observé pour le système non traité thermiquement que la diffusion d'Al vers le revêtement de chrome et vers le substrat est importante. En revanche, le traitement thermique montre que la structure cristalline de la couche Cr₂AlC contribuait à limiter l'interdiffusion. Ainsi, la concentration en Al du revêtement reste élevée à l'interface entre les deux couches. De même, la diffusion d'Al vers le substrat est limitée dans les premiers instants de l'oxydation en raison de la forte réactivité entre la

phase MAX et l'alliage de Zr. Cette limitation de l'interdiffusion a une conséquence bénéfique sur l'évolution microstructurale du revêtement en limitant l'apparition de porosité par coalescence de lacune.

Finalement, l'ajout d'une couche interne base Cr-Al-C apporte un délai supplémentaire avant la dégradation du zirconium par l'oxygène grâce à la formation d'une couche d'alumine. Néanmoins, en raison de la différence de comportement en oxydation des deux systèmes, cet effet pourrait se révéler négatif sur la tenue en oxydation par rapport à ceux des systèmes Cr₂AlC/Cr et Cr₂AlC simple. Cette dégradation des performances pourrait être provoqué par (i) la formation d' α -Al₂O₃ dans le revêtement de chrome oxydé qui entrainerait l'écaillage de la couche de chromine et (ii) le développement de la porosité, liée à la diffusion d'Al, qui facilite l'accès à l'oxygène jusqu'au substrat. Ces doutes devront être éclaircis en poursuivant le travail réalisé sur les revêtements bicouche avec investigation de temps d'oxydation plus longs (à la fois à 1100°C et 1200°C).

Références bibliographiques du chapitre V

- [1] J. Bischoff, C. Delafoy, C. Vauglin, P. Barberis, C. Roubeyrie, D. Perche, D. Duthoo, F. Schuster, J.-C. Brachet, E.W. Schweitzer, K. Nimishakavi, AREVA NP's enhanced accident-tolerant fuel developments: Focus on Cr-coated M5 cladding, *Nuclear Engineering and Technology* 50(2) (2018) 223-228.
- [2] J. Krejci, M. Sevecek, J. Kabátová, F. Manoch, J. Kočí, P. Bublíková, P. Halodova, H. Namburi, Experimental behavior of chromium-based coatings, *TopFuel 2018*, Prague, Czech Republic, 2018.
- [3] C. Tang, M. Steinbrueck, M. Stueber, M. Grosse, X. Yu, S. Ulrich, H.J. Seifert, Deposition, characterization and high-temperature steam oxidation behavior of single-phase Ti₂AlC-coated Zircaloy-4, *Corrosion Science* 135 (2018) 87-98.
- [4] J. Zhang, Z. Tian, H. Zhang, L. Zhang, J. Wang, On the chemical compatibility between Zr-4 substrate and well-bonded Cr₂AlC coating, *Journal of Materials Science & Technology* 35(1) (2019) 1-5.
- [5] B.R. Maier, B.L. Garcia-Diaz, B. Hauch, L.C. Olson, R.L. Sindelar, K. Sridharan, Cold spray deposition of Ti₂AlC coatings for improved nuclear fuel cladding, *Journal of Nuclear Materials* 466 (2015) 712-717.
- [6] Z. Feng, P. Ke, Q. Huang, A. Wang, The scaling behavior and mechanism of Ti₂AlC MAX phase coatings in air and pure water vapor, *Surface and Coatings Technology* 272 (2015) 380-386.
- [7] J.J. Li, M.S. Li, H.M. Xiang, X.P. Lu, Y.C. Zhou, Short-term oxidation resistance and degradation of Cr₂AlC coating on M38G superalloy at 900–1100°C, *Corrosion Science* 53(11) (2011) 3813-3820.
- [8] Q.M. Wang, R. Mykhaylonka, A. Flores Renteria, J.L. Zhang, C. Leyens, K.H. Kim, Improving the high-temperature oxidation resistance of a β - γ TiAl alloy by a Cr₂AlC coating, *Corrosion Science* 52(11) (2010) 3793-3802.
- [9] A. Laik, K. Bhanumurthy, G.B. Kale, Intermetallics in the Zr–Al diffusion zone, *Intermetallics* 12(1) (2004) 69-74.
- [10] J. Liang, Q. Wei, F. Ge, D. Ren, J. Wang, Y. Dong, P. Eklund, F. Huang, S. Du, Q. Huang, Synthesis of Zr₂Al₃C₄ coatings on zirconium-alloy substrates with AlC/Si interlayers as diffusion barriers, *Vacuum* 160 (2019) 128-132.
- [11] W. Li, Z. Wang, J. Shuai, B. Xu, A. Wang, P. Ke, A high oxidation resistance Ti₂AlC coating on Zirlo substrates for loss-of-coolant accident conditions, *Ceramics International* 45(11) (2019) 13912-13922.

- [12] H. Yeom, B. Maier, G. Johnson, T. Dabney, J. Walters, K. Sridharan, Development of cold spray process for oxidation-resistant FeCrAl and Mo diffusion barrier coatings on optimized ZIRLO™, *Journal of Nuclear Materials* 507 (2018) 306-315.
- [13] M. Zinkevich, N. Mattern, Thermodynamic assessment of the Mo-Zr system, *Journal of Phase Equilibria* 23(2) (2002) 156.
- [14] D. Arias, J.P. Abriata, The Cr–Zr (Chromium-Zirconium) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 7(3) (1986) 237-244.
- [15] B. Cheng, Y.-J. Kim, P. Chou, Improving Accident Tolerance of Nuclear Fuel with Coated Mo-alloy Cladding, *Nuclear Engineering and Technology* 48(1) (2016) 16-25.
- [16] E.B. C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer and M-A. Van Ende, *FactSage Thermochemical Software and Databases* CRCT-ThermFact Inc, 2010 - 2016.
- [17] E.G. Colgan, J.W. Mayer, Thin-film reactions of Al with Co, Cr, Mo, Ta, Ti, and W, *Journal of Materials Research* 4(4) (2011) 815-820.
- [18] B. Anasori, J. Halim, J. Lu, C.A. Voigt, L. Hultman, M.W. Barsoum, Mo₂TiAlC₂: A new ordered layered ternary carbide, *Scripta Materialia* 101 (2015) 5-7.
- [19] H. He, S. Jin, G. Fan, L. Wang, Q. Hu, A. Zhou, Synthesis mechanisms and thermal stability of ternary carbide Mo₂Ga₂C, *Ceramics International* 44(18) (2018) 22289-22296.
- [20] G. Neumann, C. Tuijn, *Self-diffusion and impurity diffusion in pure metals: handbook of experimental data*, Elsevier 2011.
- [21] W.E. Sweeney, A.P. Batt, Electron probe and X-ray diffraction measurements of intermediate phases in Zr diffused with Cr, Fe, Ni, Cu and Mo, *Journal of Nuclear Materials* 13(1) (1964) 87-91.
- [22] H.C. Koh, P. Hosemann, A.M. Glaeser, C. Cionea, Compatibility studies on Mo–coating systems for nuclear fuel cladding applications, *Journal of Nuclear Materials* 496 (2017) 367-378.
- [23] M. Li, T.S. Byun, N. Hashimoto, L.L. Snead, S.J. Zinkle, The temperature dependence of the yield stress for neutron-irradiated molybdenum, *Journal of Nuclear Materials* 371(1) (2007) 53-60.
- [24] O. Kubaschewski, B.E. Hopkins, Oxidation mechanisms of niobium, tantalum, molybdenum and tungsten, *Journal of the Less Common Metals* 2(2) (1960) 172-180.
- [25] L. Qin, Y. Pei, S. Li, X. Zhao, S. Gong, H. Xu, Role of volatilization of molybdenum oxides during the cyclic oxidation of high-Mo containing Ni-based single crystal superalloys, *Corrosion Science* 129 (2017) 192-204.

- [26] Y.-k. Cao, Y. Liu, B. Liu, W.-d. Zhang, J.-w. Wang, M. Du, Effects of Al and Mo on high temperature oxidation behavior of refractory high entropy alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 29(7) (2019) 1476-1483.
- [27] O. Knotek, F. Löffler, W. Beele, Diffusion barrier design against rapid interdiffusion of MCrAlY and Ni-base material, *Surface and Coatings Technology* 61(1) (1993) 6-13.
- [28] R. Cremer, M. Witthaut, K. Reichert, M. Schierling, D. Neuschütz, Thermal stability of Al–O–N PVD diffusion barriers, *Surface and Coatings Technology* 108-109 (1998) 48-58.
- [29] Q.M. Wang, Y.N. Wu, M.H. Guo, P.L. Ke, J. Gong, C. Sun, L.S. Wen, Ion-plated Al–O–N and Cr–O–N films on Ni-base superalloys as diffusion barriers, *Surface and Coatings Technology* 197(1) (2005) 68-76.
- [30] Y. Wang, T.L. Alford, Formation of aluminum oxynitride diffusion barriers for Ag metallization, *Applied Physics Letters* 74(1) (1999) 52-54.
- [31] V.I. Kuz'min, V.I. Lysak, E.V. Kuz'min, S.A. Legkodimov, Features of creation and properties of steel-aluminum composite with diffusion barrier, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 327 (2018) 032031.
- [32] V.I. Kuz'min, V.I. Lysak, S.V. Kuz'min, V.O. Kharlamov, Effect of heat treatment on the structure and properties of steel–aluminum composite with a diffusion barrier, *The Physics of Metals and Metallography* 116(11) (2015) 1096-1102.
- [33] B. Pieraggi, 2 - Diffusion and solid state reactions, in: W. Gao, Z. Li (Eds.), *Developments in High Temperature Corrosion and Protection of Materials*, Woodhead Publishing 2008, pp. 9-35.
- [34] Z. Wang, X. Li, J. Zhou, P. Liu, Q. Huang, P. Ke, A. Wang, Microstructure evolution of V–Al–C coatings synthesized from a V₂AlC compound target after vacuum annealing treatment, *Journal of Alloys and Compounds* 661 (2016) 476-482.
- [35] J. Carr, G. Vasudevamurthy, L. Snead, B. Hinderliter, C. Massey, Investigations of Aluminum-Doped Self-Healing Zircaloy Surfaces in Context of Accident-Tolerant Fuel Cladding Research, *Journal of Materials Engineering and Performance* 25(6) (2016) 2347-2355.
- [36] H. Okamoto, Al-Zr (Aluminum-Zirconium), *Journal of Phase Equilibria* 23(5) (2002) 455.

Conclusion des travaux de thèse et perspectives

Conclusion des travaux de thèse et perspectives

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans le cadre de l'amélioration des performances des gaines de combustibles nucléaires en conditions d'APRP. Dans ce scénario accidentel, une augmentation rapide de la température provoque l'oxydation de l'alliage Zr en présence de vapeur d'eau, entraînant une dégradation de la gaine et un dégagement de dihydrogène. Dans notre étude, des revêtements base Cr-Al-C ont été élaborés pour ralentir l'oxydation des gaines. L'amélioration des propriétés des revêtements déposés par l'utilisation de la pulvérisation cathodique magnétron en régime d'impulsion de haute puissance (HiPIMS) a motivé ce travail. L'objectif premier était de développer un revêtement robuste en fonctionnement accidentel d'un réacteur nucléaire compatible avec les alliages de Zr de dernière génération, c'est-à-dire à une faible température de fabrication afin de ne pas altérer leurs propriétés métallurgiques. En second lieu, la résistance à l'oxydation haute température en atmosphère oxydante a été évaluée.

L'étude s'est portée sur la flexibilité offerte par le procédé HiPIMS pour synthétiser des revêtements phase MAX Cr_2AlC . En effet, la littérature fait état de la possibilité de réduire la température de cristallisation de ces composés, voire de cristalliser directement ces phases métastables en générant des plasmas fortement ionisés avec des espèces hautement énergétiques. De plus, la revue bibliographie a montré que le comportement de tels revêtements était fortement dépendant de la technique d'élaboration utilisée. En effet, les films déposés en HiPIMS ayant généralement des propriétés supérieures comparés à leurs homologues obtenus par dcMS en dépit d'une plus faible vitesse de dépôt, cette technique permet d'envisager une amélioration des performances anticorrosion à haute température. La formation de microstructures plus denses combinée à une adhésion améliorée avec le substrat semble toute indiquée pour une application de protection contre l'oxydation.

Un premier travail a consisté à mettre au point le procédé d'élaboration de ce revêtement de protection. Tout d'abord, nous avons étudié le procédé HiPIMS pour le dépôt de films Cr-Al-C à partir d'une cible composite afin de comprendre l'effet de différents paramètres de dépôt (fréquence, durée d'impulsion, pression de travail) sur la décharge et les propriétés des films obtenues. En couplant des techniques de diagnostic électriques et optiques, nous avons pu mettre en évidence le fort taux d'ionisation des atomes de Cr et Al pulvérisés mais aussi de l'argon comparativement à un procédé de pulvérisation cathodique magnétron conventionnel, quelles que soient les conditions de décharge. Les ions métalliques créés sont majoritairement thermalisés et d'énergies similaires au potentiel appliqué au porte-échantillon. Le rapport entre les espèces métalliques neutres et ionisés de la vapeur pulvérisée peut être contrôlé par un certain nombre de paramètre de fonctionnement tel que la durée d'impulsion, la fréquence, la puissance. Ce bombardement énergétique intense permet d'obtenir des dépôts de films très denses, lisses avec des caractéristiques adaptables en fonction des paramètres de dépôt, notamment la pression de travail et la tension de polarisation. L'étude conclut qu'à pression de travail et à tension de polarisation faible, des couches denses et de composition similaire à la cible pulvérisée se développent. En effet, dans le cas contraire, la couche aura d'une part tendance à adopter une structure colonnaire et d'autre part à présenter des défauts d'aspects et un appauvrissement en Al par rapport à la stœchiométrie de Cr_2AlC . Néanmoins, ce bombardement ionique plus intense ne permet pas d'obtenir un revêtement cristallin. Cela peut s'expliquer par un apport d'énergie insuffisant

en raison d'une ionisation limitée de la vapeur métallique, le C étant peu ionisé dans les décharges HiPIMS en argon, et par la perte d'une partie des ions créés qui restent confinés au niveau de la cathode. Ainsi, un apport supplémentaire d'énergie, par exemple d'énergie thermique, semble nécessaire pour obtenir cette cristallisation. En parallèle, et afin de bénéficier de la possibilité d'un chauffage *in situ*, nous avons transféré les résultats obtenus en laboratoire sur un équipement semi-industriel. Les dépôts élaborés ne présentant pas d'amélioration au niveau de la cristallinité à cause d'un chauffage inhomogène et insuffisant dans toute la chambre, une autre approche a été développée pour permettre la cristallisation de Cr_2AlC , à savoir une étape de dépôt suivie d'un recuit thermique. L'influence de sa température et sa durée sur la cristallisation de la phase MAX ont été étudiées. Ainsi, plusieurs systèmes Cr-Al-C ont été élaborés en faisant varier la température et la durée de traitement thermique permettant une cristallisation partielle des revêtements en Cr_2AlC . L'étude microstructurale a permis de déterminer une gamme de température de recuit comprise entre 500 et 650°C. Les systèmes ayant subi un traitement thermique prolongé à 500 et 550°C présentent une bonne comptabilité mécanique et chimique avec le substrat Zr702. Ces deux températures permettent de cristalliser partiellement le revêtement et sont notamment compatibles avec la métallurgie des derniers alliages de Zr. Ainsi, ce travail relatif à la maîtrise du procédé d'élaboration en deux étapes montre de la possibilité de mettre en place, sur des gaines de combustibles nucléaire, des revêtements Cr_2AlC adaptés en fonction des besoins d'utilisation.

Le deuxième enjeu de cette étude a été d'évaluer le comportement des deux systèmes élaborés, tel que déposé ou après recuit, en oxydation haute température. La question de l'influence de la structure cristalline sur le comportement vis-à-vis de l'oxydation a notamment été étudiée. Ainsi, il a été montré que les revêtements de Cr-Al-C, tels que déposés ou recuits, ont un effet protecteur contre l'oxydation rapide sous air sec et humide à haute température grâce à la formation d'une couche d'oxyde continue, qui agit comme une barrière contre la diffusion de l'oxygène dans le substrat. Pendant le premier stade de l'oxydation, le revêtement Cr-Al-C tel que déposé (Cr-Al-C amorphe) forme une couche d'oxyde mixte constituée d'un mélange d'alumine- α et de chromine. En comparaison, la couche d'oxyde formée en surface du revêtement Cr_2AlC est seulement composée d'alumine- α . Pour une exposition prolongée, les revêtements commencent à se dégrader. En effet, la diffusion rapide d'Al vers la surface extérieure ainsi que dans le substrat entraîne la formation d'une couche intermédiaire résiduelle de carbure Cr-C sous la couche d'oxyde. Lorsque Al est totalement consommé, la couche de carbures de Cr s'oxyde provoquant à la fois la formation d'un mélange d'alumine- α et de chromine et le développement important de porosité. Pour prolonger la durée de vie du système, des revêtements plus épais peuvent être envisagés. Toutefois, l'épaisseur des revêtements est limitée (environ une dizaine de μm) de manière à ne pas modifier significativement le transport des neutrons thermiques des REP. Par ailleurs, ces résultats ont également montré la nécessité d'intégrer une couche barrière de diffusion. En effet, l'interdiffusion entre les alliages Zr et leurs revêtements protecteurs accélère le vieillissement du système complet et dégrade la résistance à l'oxydation, par l'appauvrissement en Al du revêtement. La versatilité offerte par le procédé de pulvérisation cathodique permet d'entrevoir la capacité de réaliser des dépôts multicouches.

Conclusion des travaux de thèse et perspectives

Un travail supplémentaire a consisté à mettre au point une architecture multicouche dans le but de prolonger la durée de vie du revêtement en oxydation. Le procédé d'élaboration a été adapté pour élaborer des revêtements de molybdène et de chrome. Des revêtements bicouches molybdène/Cr-Al-C et Cr-Al-C/chrome ont été réalisés et certains ont été traités thermiquement pour permettre la cristallisation de Cr_2AlC . Si les performances d'une monocouche de Cr-Al-C ne font aucun doute, le système multicouche, lui, n'offre pas toutes les performances attendues. En effet, tout d'abord l'ajout d'une couche intercalaire en Mo ne permet pas de stopper la diffusion d'Al dans le substrat, elle ne fait que là ralentir. Ensuite, la dégradation en oxydation du revêtement est plus précoce et plus rapide. Ce comportement dégradé avec la barrière de diffusion peut être dû à plusieurs facteurs :

- l'enrichissement en Mo des revêtements base Cr-Al-C qui peut dégrader le comportement du système en oxydation en formant des oxydes volatiles ;
- le développement de cavités interfaciales suite aux différents phénomènes de diffusion qui contraignent le revêtement et dégrade son adhérence ;
- et surtout, la présence de défauts d'élaboration qui permettent à l'oxygène d'accéder à la couche intercalaire.

A l'avenir, si l'élaboration du revêtement est mieux maîtrisée et l'épaisseur de la couche de molybdène optimisée, cette méthode peut permettre de créer une barrière de diffusion stable à long terme. En revanche, les systèmes Cr-Al-C et Cr_2AlC revêtus chrome présentent un comportement amélioré par rapport aux revêtements monocouches. Il a été également montré que l'activité d'Al est plus élevée dans le système non traité thermiquement, Cr-Al-C/chrome, comparativement au système Cr_2AlC /chrome. Cette plus faible réactivité a une conséquence bénéfique sur l'évolution microstructurale du revêtement en limitant l'apparition de porosité par coalescence de lacunes et en freinant l'appauvrissement en Al du revêtement. Ensuite, pour une durée d'oxydation prolongée, il se forme une couche d'alumine- α qui permet de bloquer l'infiltration de l'oxydation à travers le revêtement de chrome oxydé. Ainsi, on peut supposer que la formation de chromine puis d'alumine améliore la résistance à l'oxydation du système complet.

Les revêtements base Cr-Al-C développés dans cette étude sont prometteurs, leurs performances étant comparables au revêtement de chrome. Ils permettent de réduire de façon certaine l'oxydation de l'alliage Zr à 1100°C et 1200°C. Ces résultats ouvrent la voie à de nombreuses perspectives de travail qu'il serait intéressant d'explorer. En premier lieu, une optimisation du procédé devra être réalisée pour réussir la synthèse directe d'un revêtement Cr_2AlC cristallisé par PVD HiPIMS. Ceci pourra être envisagé par exemple en optimisant le bombardement ionique combiné à un système de chauffage efficace. On sait en effet qu'une partie des ions reste confinée au niveau de la cathode et ne participe pas au bombardement ionique du film en croissance. Des améliorations doivent être possibles sur ce plan. Nous pourrions travailler sur d'autres conditions expérimentales telles que le champ magnétique, le mode de pulvérisation HiPIMS et la densité du pic de courant. De plus, un contrôle sur la durée de polarisation du porte-substrat pourra aussi être utile lors du pulse HiPIMS. Cela permettra de sélectionner les espèces chargées dignes d'intérêt, en l'occurrence la vapeur métallique ionisée plutôt que les ions du gaz plasmagène comme Ar^+ . Toutefois, ce travail ne sera possible que par le développement et l'intégration d'outils de diagnostic *in situ* du

Conclusion des travaux de thèse et perspectives

plasma. Ainsi, à notre sens, la voie la plus simple et prometteuse consiste tout d'abord à utiliser un système de chauffage adapté.

Ensuite, la réalisation de revêtements multicouches est une voie prometteuse et doit être développée davantage. D'autres matériaux peuvent être envisagés comme barrière de diffusion et il reste encore à trouver les fonctionnalités adéquates qui permettront d'obtenir les meilleures performances. Cependant, le procédé d'élaboration doit tout d'abord être optimisé. En particulier, les effets de bords liés au procédé d'élaboration HiPIMS sur un substrat en triple rotation devront être limités. L'utilisation de gaines, c'est-à-dire de substrats de géométrie tubulaire permettrait probablement de réduire voire de supprimer ces effets.

Enfin, des tests beaucoup plus poussés et plus représentatives des conditions APRP seront aussi nécessaire en raison de la volatilisation de Cr_2O_3 à haute température en présence de vapeur d'eau, comme de nouvelles expériences d'oxydation à température plus élevée et en présence d'une atmosphère 100% vapeur. De plus, la question de la stabilité de ces revêtements en condition de fonctionnement nominal du réacteur, c'est-à-dire à 360°C, 155 bar et sous irradiation neutronique le tout dans en milieu primaire, se pose. La problématique de l'adhérence et de la tenue mécanique d'une couche non entièrement métallique comme les systèmes Cr-Al-C sur un substrat métallique se pose aussi, la gaine étant soumise en conditions accidentelles à de fortes contraintes et déformations. Des caractérisations morphologiques et structurales plus poussées, par exemple par MET, seront à entreprendre afin de détailler encore plus les mécanismes d'oxydation, de diffusion et de dégradation des revêtements. Toutes ces approches permettront d'exploiter au mieux la potentialité offerte par les revêtements Cr-Al-C pour améliorer les performances de différents composants en conditions extrêmes, comme démontrée par cette thèse.

Titre : Etude de l'élaboration de revêtements autocicatrisants pour le développement de matériaux robustes en condition nucléaire

Mots clés : Phase MAX - Cr_2AlC - Revêtement PVD - HiPIMS - Oxydation haute température - Autocicatrisation

Résumé : Dans le cadre des recherches menées sur l'amélioration de la résistance à l'oxydation des gaines de combustible en conditions accidentelles, des revêtements Cr-Al-C et Cr_2AlC ont été développés dans ce travail. Dans la première partie, nous avons étudié le procédé HiPIMS afin de comprendre l'effet de différents paramètres de dépôt sur le plasma et les propriétés des films obtenus. Il en ressort que malgré un bombardement ionique plus intense, un apport supplémentaire d'énergie est requis pour obtenir un revêtement cristallin. Des recuits à partir de 500°C sous argon de systèmes Cr-Al-C tels que déposés permettent ainsi une cristallisation partielle des revêtements en Cr_2AlC à une température suffisamment basse pour être compatible avec la métallurgie des alliages de zirconium. Dans un second temps, l'évaluation du comportement à haute température de ces deux types de revêtements, recuits ou non, a révélé un effet protecteur contre l'oxydation rapide du zirconium jusqu'à 1200°C en atmosphère

oxydante grâce à la formation d'une couche d'oxyde continue. Cette couche est constituée d'un mélange d'alumine α et de chromine pour le revêtement de Cr-Al-C tandis que seule l'alumine α est présente pour le revêtement Cr_2AlC dans les premiers instants de l'oxydation. Ensuite, en raison de l'appauvrissement en Al, les revêtements se dégradent en formant une couche intermédiaire résiduelle de carbure Cr_7C_3 servant de réservoir de Cr jusqu'à complète oxydation. Ces résultats ont également montré la perte d'une partie du réservoir d'Al par diffusion dans les alliages Zr. Une architecture multicouche a été développée pour limiter cette diffusion et ainsi prolonger la durée de vie du revêtement. L'ajout d'un intercalaire en Mo pour bloquer la diffusion d'Al dans le substrat s'est avéré peu concluant, le molybdène s'évaporant à haute température. Les systèmes base Cr-Al-C revêtus chrome, présentent quant à eux, un comportement amélioré par rapport aux revêtements monocouches.

Title : Elaboration of self-healing coatings for the development of robust materials in nuclear conditions

Keywords : MAX phase - Cr_2AlC - PVD coating - HiPIMS - High-temperature oxidation - Self-healing

Abstract: This study aims to improve oxidation resistance of nuclear fuel claddings in accident conditions. In this context, Cr-Al-C and Cr_2AlC coatings deposition and their behavior were studied. Firstly, we investigated the influence of HiPIMS process parameters on the properties of the plasma and the deposited films. Despite more intense ionic fluxes due to the HiPIMS process, coatings do not crystallize without an additional energy supply. Partially crystallized Cr_2AlC thin films were obtained by a 500°C annealing of as-deposited Cr-Al-C coatings. This two-step process is a viable solution to protect nuclear claddings with Cr_2AlC coating while maintaining the metallurgical properties of the zirconium-based substrates. Secondly, the assessment of the oxidation resistance of as-deposited and annealed coatings revealed significant protective effect against rapid oxidation under dry and wet air at

high temperatures (up to 1200°C) owing to the formation of a continuous oxide layer. During the first stages of oxidation, this layer is made of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Cr_2O_3 for as-deposited coating while only $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is present for the annealed one. Because of Al depletion, coatings later deteriorate and form a residual and porous intermediate chromium carbide (Cr_7C_3) layer which further fully oxidizes. It was shown that the inward diffusion of Al with Zr also accelerates the coating deterioration. To improve the oxidation resistance of these coatings, multilayered architectures were developed. Adding a molybdenum interlayer as diffusion barrier globally decreased the oxidation resistance of the coating. In contrast, topping Cr-Al-C and Cr_2AlC with a Cr layer improved oxidation behavior over single-layer coatings.