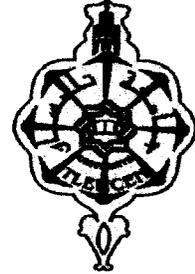


V. N/ 890 d... / 04

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID DE TLEMCCEN



FACULTE DES SCIENCES
Département de Physique



Mémoire D'ingéniorat

EN

PHYSIQUE DES MATERIAUX ET CARACTERISATION

Présentés par :

Mr SALAH Ahmed Mourad
Mr BOUHADJA Mohammed

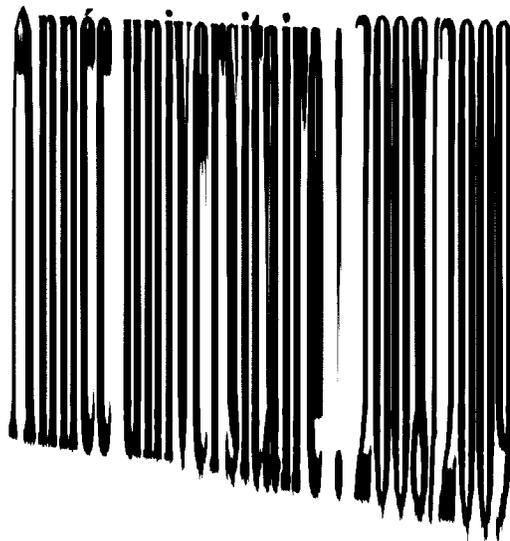


THEME:

**ÉTUDE DES REVETEMENTS DURS A BASE DE
CARBURES ET NITRURES DES METAUX DE
TRANSITIONS EN UTILISANT L'APPROCHE DU
"DATAMINING"**

Soutenu en juin 2009 devant le jury :

Mr G. MERAD	Président	Professeur	Université de Tlemcen
M ^{elle} R. MAHIAOUI	Examinatrice	Maitre assistante A	Université de Tlemcen
M ^{elle} H. FARAOUN	Encadreur	Maître de Conférences	Université de Tlemcen



SOMMAIRE

Introduction générale	01
<i>Chapitre 1: Synthèse bibliographique</i>	
I- Introduction	04
II- Définitions générale	04
II-1- Les carbures	04
II-2- Les nitrures	05
II-3- Les métaux de transition	05
III- Les revêtements durs à base de carbures et nitrures de métaux de transitions	06
III-1- Les revêtements durs et leurs différents types	06
III-1-1- Revêtements monocouches	06
III-1-2- Revêtement multicouches et super réseaux	07
III-1-3- Revêtements 'nano'	11
III-1-4- Revêtements auto-adaptatifs	11
III-1-5- Revêtements à gradient de composition	11
III-1-6- Revêtements composites	11
III-2- Méthodes de dépôts	12
III-2-1- Gamme de déposition d'un revêtement	12
III-2-2- Les étapes de création d'un dépôt	12
III-2-3- Comparaison des techniques PVD et CVD	13
IV- Les évolutions techniques des revêtements	15
V- Propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements	16
V-1- La dureté	16
V-2- Adhésion	19
V-3- Ténacité	20
V-4- Résistance à l'usure	21
V-4-1- L'usure adhésive	21
V-4-2- L'usure abrasive	22
V-4-3- L'usure corrosive	22
V-4-4- L'usure érosive	22
V-5- Résistance à l'oxydation	22
V-6- Epaisseur de la couche	22
VI- Références	23

Chapitre 2 : Analyse en Composantes Principales (ACP)

I- Introduction	27
II- Principe de l'analyse en composantes principales	28
III- Les différentes étapes de l'ACP	28
III-1- Tableau de donnée	28
III-2- Choix de l'origine	29
III-3- Le moment d'inertie	29
III-4- Matrices des covariances et des corrélations	30
III-5- Recherches des axes principaux	30

IV-Compression de données	31
V- Détermination de la structure du modèle ACP	32
V-1-Pourcentage cumulé de la variance totale (PCV)	33
V-2-Moyenne des valeurs propres	33
VI-Références	34

Chapitre 3 : Résultats et discussion

I- Introduction	35
II- Analyse des données relatives aux carbures des métaux de transition	35
III- Analyse des données relatives aux nitrures des métaux de transition	38
IV-Analyse des données relatives aux nitrures et aux carbures ternaires de métaux de transition	41
V- Références	44
Conclusion générale	45

Annexe

I- Introduction	46
II- Faire une Analyse en Composantes Principales (ACP) avec XLSTAT	46





Introduction générale



Les besoins actuels des industries de la mécanique, et des matériaux sont grandissants en termes de matériaux résistants dans des conditions sévères d'utilisation. Pour exemple, les problèmes d'usure entraînent des arrêts machine et des coûts de réparation et de remplacement de pièces non négligeables. Pour pallier ce type de problèmes, la solution trouvée est de revêtir la pièce servant de support par un matériau de faible épaisseur, de quelques microns [1].

Ces revêtements ont pour rôle d'augmenter la durée de vie des pièces servant de support et opérant dans des conditions sévères d'usure, d'oxydation et ou de corrosion, mais aussi d'augmenter les cadences de production. Les matériaux en couche minces sélectionnés doivent présenter des propriétés exacerbées par rapport à la pièce à recouvrir. Souvent, ces revêtements présentent des duretés bien supérieures à la pièce support et sont donc qualifiés de « revêtements durs ». Typiquement, les revêtements durs recouvrent des pièces outil, comme des outils de coupe, de mise en forme, de fraisage, d'emboutissage ou bien des moules pour la coulée d'objets en aluminium ou en plastique, des roulements, des engrenages, etc [1].

Certains facteurs importants doivent être considérés pour que la combinaison substrat-revêtement soit efficace, comme les performances mécaniques de l'ensemble (accrochage, cohésion, dureté élevée et bas coefficient de friction de la couche). La stabilité thermique des revêtements employés peut être requise, le contact de deux pièces pouvant générer localement des élévations de température importantes. Enfin, les revêtements pourront présenter une bonne tenue à la corrosion suivant les sollicitations physico-chimiques imposées par le milieu d'utilisation du substrat.

Ainsi, Dans un milieu isotrope il y a deux modules d'élasticité indépendants: le module de cisaillement (G) et le module de compressibilité (B). Ces quantités peuvent être reliées aux constantes élastiques du cristal simple en utilisant différentes techniques. Le module de cisaillement isotrope pour un grand nombre de matériaux est un indicateur de leur dureté mécanique H . Le module de compressibilité isotrope représente une mesure de la force des liaisons atomiques dans le cristal, et il est proportionnel à l'énergie cohésive, c'est le deuxième critère utilisé pour caractériser une dureté élevée.

Le rapport B/G est un paramètre de mesure de ductilité des solides. La ductilité est caractérisée par un rapport B/G élevé ($>1,75$), alors qu'un petit rapport B/G ($<1,75$) indique la fragilité des matériaux. Un autre critère physique, utilisé pour estimer la tendance de ductilité de certains matériaux cubiques est nommé la pression de Cauchy $C_{12} - C_{44}$, il est basé sur le degré du caractère angulaire de la liaison chimique. En effet, les matériaux ductiles ont des valeurs positives de pression de Cauchy, qui correspondent à une liaison métallique plus isotrope. D'autre part, les matériaux fragiles montrent des valeurs négatives de pression de Cauchy, qui résultent du caractère plus angulaire de la liaison [2].

L'appellation couche mince est réservée à des films d'épaisseur micronique ou submicronique. Les principales méthodes utilisées pour fabriquer des couches minces dures font appel aussi bien à la physique (PVD : Physical Vapor Deposition) qu'à la chimie (CVD : Chemical Vapor Deposition) et (PACVD : Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition : traitements et dépôts assistés par plasma) [3].

Les nitrures et les carbures des métaux de transition de type MX, où M indique le Ni, Ti, Ta, V, Ag, Pt, Hf, etc, et X indique le C ou N, sont particulièrement intéressants pour la fabrication des revêtements à cause de leurs bonnes propriétés de dureté, résistance à la corrosion, endurance et surtout leur performance à hautes températures. Ces propriétés qui sont typiques aux cristaux covalents et sont associées à la liaison covalente, sont trouvées dans un ensemble des composants MX qui se cristallisent dans une structure NaCl. En plus des caractéristiques propres aux céramiques, les nitrures et carbures des métaux de transition conservent un taux de malléabilité et d'aptitude à la déformation plastique qu'ils héritent de leurs sous-réseaux métalliques.

Les techniques de datamining, ou fouille de données, sont omniprésentes dans divers domaines scientifiques pour leur potentiel à guider l'analyse et l'orienter vers la découverte des informations cachées et difficiles à observer lorsque la quantité de données à examiner est conséquente. L'application de la méthode du datamining aux matériaux, c'est une nouvelle science appelée l'informatique des matériaux, où les techniques de fouille de données sont appliquées aux connaissances déjà établies dans le but de développer de nouveaux matériaux avec des propriétés optimisées.

Dans ce mémoire, nous allons utiliser la méthode d'analyse en composantes principales (ACP). Son principe général consiste à réduire la dimension afin de résumer un tableau ($n \times p$) de grande dimension et révéler ses caractéristiques, en déformant le moins possible la réalité. Il s'agit donc d'obtenir le résumé le plus pertinent possible des données initiales.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous donnons une synthèse bibliographique sur les nitrures, carbures, métaux de transitions, et les revêtements durs. Ainsi que les différents types de ces derniers, leurs méthodes de dépôt, leur révolution technique, et la présentation de leurs propriétés et performances.

Dans le second chapitre, nous présenterons la méthode statistique avec laquelle nous avons travaillé c'est-à-dire l'analyse en composantes principales (ACP). On exposera son principe général, ces différentes étapes, ainsi que quelques notions de base.

Enfin, dans le troisième chapitre nous présenterons les résultats obtenus à partir de notre base de données constituée des propriétés des nitrures et carbures des métaux de transitions, par la méthode ACP. Nous discuterons ces résultats pour tirer quelques conclusions, et nous ferons des comparaisons avec les connaissances théoriques établies.

Ce mémoire se terminera par une conclusion générale récapitulative sur les principaux résultats obtenus.

En annexe, sera présenté le logiciel utilisé dans nos calculs, qui est un logiciel statistique d'analyse des données pour Microsoft Excel, intitulé XLSTAT.

Références:

- [1] A. Douard, " Dépôt de carbures, nitrures et multicouches nanostructurées à base de chrome sous pression atmosphérique par DLI-MOCVD.", *thèse de doctorat à l'institut national polytechnique de Toulouse (2006)*.
- [2] F.Saidi, "Conception de revêtements ultra durs sous forme de Super-réseaux en utilisant l'approche du Datamining", *mémoire de magister à l'université de Tlemcen (2008)*.
- [3] J.M. Schneider, S.L. Rhode, W.D. Sproul, A. Matthews. *J Phys D: Appl Phys* 33: R173 (2000).



Chapitre 1:
Synthèse bibliographique



I-Introduction:

En matière de protection des matériaux, on demande de plus en plus souvent aux pièces de résister à des sollicitations impliquant simultanément plusieurs phénomènes, par exemple, érosion, corrosion, stabilité thermodynamique, étanchéité, frottement, etc. Ainsi, l'amélioration du comportement des matériaux est souvent assurée par une modification de la surface en utilisant des revêtements durs, et des couches minces. [1]

Les revêtements et les couches minces sont le plus souvent faits de matériaux inorganiques formés à base des couches conductrices, semi conductrices ou diélectriques. L'épaisseur des couches peut varier de plusieurs micromètres à une dizaine de nanomètres. Ils sont utilisés dans une large gamme d'applications tel que l'optique, la microélectronique, les nanotechnologies, la résistance à la corrosion et à l'usure, le domaine médicale et les systèmes magnétiques [2]

Les nitrures et carbures des métaux de transitions, sont largement utilisés dans les revêtements et les couches minces à cause notamment de leurs excellentes propriétés mécaniques (résistance à l'usure, dureté très élevée, une très bonne tenue à la corrosion et à l'oxydation à haute température... etc.).

Plusieurs procédés de dépôt sont employés pour déposer des revêtements et des couches minces afin d'améliorer les propriétés chimiques, mécaniques et structurales. On notera par exemple les deux procédés de dépôts les plus connus dans l'usinage des revêtements et couches minces, à savoir le PVD (*Physical Vapor Deposition*), et le CVD (*Chemical Vapor Deposition*).

Dans ce chapitre, nous exposons quelques notions générales sur les revêtements et les couches minces, en tenant compte de leurs utilisations, et leurs propriétés mécaniques, ainsi qu'à leurs méthodes de fabrications (PVD et CVD).

II-Définitions générales:

II-1-Les carbures

Un carbure est un composé chimique du carbone avec un deuxième élément chimique autre que l'oxygène. Ils présentent donc une formulation générale de type C_xX_y .

Les carbures sont utilisés principalement, bien que pas exclusivement, pour les applications dans lesquelles l'usure physique a une importance majeure. Ce sont les matériaux parmi les plus durs qui existent.

L'un des carbures les plus connus est le carbure de tungstène servant notamment à la fabrication d'outils coupants. La composition est variable en fonction des caractéristiques de ce matériau. Elle comprend de 80% à 95% de tungstène pour le complément de cobalt, ainsi que divers éléments d'addition comme le niobium. Le cobalt servant de liant dans la composition de ce carbure qui est réalisé grâce à la métallurgie des poudres par un procédé de frittage.

Le carbure de tungstène, très dur, permet d'obtenir une pièce avec d'excellentes caractéristiques mécaniques (module de Young, coefficient de Poisson, dureté), permettant notamment une grande résistance à l'usure. L'ajout de cobalt permet de limiter la fragilité du carbure de tungstène en augmentant la ductilité de l'ensemble.

III- Les revêtements durs à base de nitrures et carbures de métaux de transitions:

III-1-Les revêtements durs et leurs différents types:

Les nouveaux challenges et marchés s'ouvrant aux industries de la mécanique entraînent progressivement le remplacement de revêtements durs épais (comme le chrome dur électrolytique d'épaisseur $> 100 \mu\text{m}$) par des revêtements durs à structure complexe. Ainsi on peut trouver des revêtements monocouches, des revêtements multicouches, des revêtements 'superlattice', des revêtements à gradient de composition, des revêtements composites, des revêtements auto-adaptatifs, et des revêtements 'nano' (figure.1.).

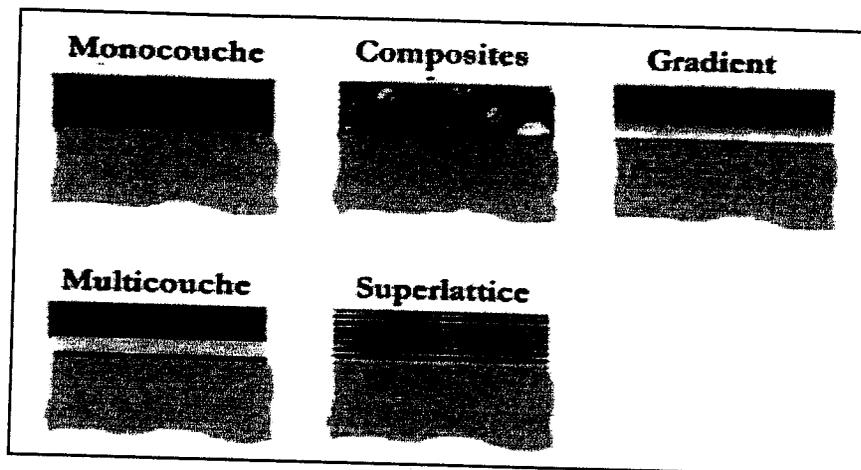


Figure.I.1. Les différentes structures de revêtements [3].

III-1-1-Revêtements monocouches

La plupart des revêtements commerciaux sont des céramiques de type monocouches à base de nitrure ou carbure de métaux de transition. Les revêtements à base de titane (TiC et TiN) ont connu un rapide essor industriel, compte tenu de leurs propriétés excellentes de dureté et de tenue à l'usure. Mais les revêtements à base de titane sont également connus pour leur fragilité à la corrosion et à l'oxydation, dû à la formation d'une couche d'oxyde de titane qui, ne présentant pas de propriétés mécaniques exceptionnelles, devient fragilisante pour la pièce revêtue. Rapidement, les revêtements à base de chrome (CrN, Cr7C3) ont pris une place non négligeable pour leurs propriétés de résistance à l'usure mais aussi à la corrosion et à l'oxydation.

Le nitrure de titane TiN est le plus ancien des revêtements PVD. Il a fait l'objet de nombreuses études depuis le début des années 80. Ses propriétés particulières ont conduit à son application comme couche anti-usure sur les outils, Il a été utilisé aussi dans la technologie des circuits intégrés comme barrière de diffusion. En raison de son efficacité dans différentes applications industrielles, le TiN reste à ce jour le revêtement le plus utilisé. Il représente 90 % du marché des revêtements.

Lors d'une étude comparative menée par Rodríguez *et al.* [4], il s'avère que le TiN déposé par méthode PVD [5] (évaporation par arc) possède la valeur de dureté la plus élevée comparée au CrN et ZrN déposés par la même méthode. De par sa haute dureté, TiN est un bon candidat à l'augmentation de la résistance à l'usure des outils de coupe, et des composants sollicités en usure [6].

Une étude menée par Sung *et al.* [7]. montre que l'application d'une couche de TiN d'une épaisseur de 4 μm sur la paroi d'un tube *zircaloy-4* utilisé comme barre de combustible dans les centrales nucléaires coréennes permet de diminuer l'usure de ce dernier d'un facteur allant de 1.2 à 3 fois comparé à un tube non revêtu.

Concernant les revêtements de carbure de chrome, la présence de carbone dans le réseau du métal augmente la dureté, et la tenue à l'usure par son effet lubrifiant. En combinant ces deux approches, les carbures de chrome sont intéressants pour des couches de protection pour des applications tribologiques.

Pour les revêtements type nitrures CrN et Cr₂N sont les phases cristallisées du système CrN. Dans les systèmes nitrurés, la phase Cr₂N a suscité beaucoup d'intérêt pour des applications tribologiques mais le CrN est le meilleur candidat compte tenu de sa grande dureté, sa tenue à l'usure, à la corrosion et à l'oxydation et fait l'objet de très nombreux travaux [8].

Les revêtements CrN présentent des propriétés remarquables en tribologie tel qu'une haute résistance à l'oxydation, un faible coefficient de frottement et une haute ténacité, comparées aux revêtements TiN et TiCN [9]. Les revêtements de CrN sont utilisés dans le moulage, la coupe d'alliages de nickel, de titane, d'aluminium, de cuivre et de leurs alliages, lors du moulage sous pression de l'aluminium et de ses alliages ou dans l'industrie plasturgique. Le CrN peut être utilisé pour les amorces nucléaires à la place des alliages de cobalt ou de nickel, ces derniers présentant de faibles propriétés mécaniques en comparaison. CrN sert également de revêtement protecteur pour des pièces d'usure dans les systèmes hydrauliques, pneumatiques, dans les moteurs et peut se substituer au chrome dur électrolytique. Cependant, selon les procédés d'élaboration, CrN peut présenter de très bonnes propriétés mécaniques et se comporter comme une céramique (comportement fragile) [8].

D'autres revêtements sont très utilisés, citons par exemple, les revêtements à bases de tungstène, plus exactement le WC, utilisé pour la fabrication des outils coupants à cause de sa grande dureté, en plus l'ajout de cobalt permet de limiter la fragilité de WC en augmentant la ductilité.

Un autre dépôt dur, ZrN est utilisé comme revêtement pour la coupe des matériaux non ferreux tels que les alliages d'aluminium et de nickel. Enfin, le nitrure de bore cubique c-BN, est un revêtement super dur. Une récente étude menée par Keuncke *et al.* [10] montre que la valeur de dureté de ce revêtement mesurée par nanoindentation est de 65 GPa et que la vitesse d'usure abrasive est clairement inférieure à la vitesse d'usure du TiN.

III-1-2-Revêtement multicouches et super réseaux

D'autres applications de pointe demandent des revêtements à propriétés encore plus performantes. D'où l'intérêt suscité par les revêtements duplex constitués de matériaux de natures différentes et donc combinant les propriétés de chacun pris séparément.

Du point de vue fonctionnel, il est intéressant de combiner des matériaux présentant des comportements différents en tenue à l'usure, corrosion et ayant des utilisations limitées sous forme de monocouches. Un certain nombre de revêtements multicouches peuvent être agencés pour des applications très diverses et peuvent posséder de nouvelles propriétés ou montrer un comportement amélioré par rapport aux revêtements monocouches. Leurs applications vont de l'optique, du magnétisme, de l'électronique à la corrosion, ou à la tribologie [8].

Koehler [11] figure parmi les premiers en 1970 à évoquer de tels agencements pour des revêtements durs multicouches. Il répertorie les conditions nécessaires à la réalisation d'un tel revêtement multicouche composé de deux matériaux A et B. Parmi ces conditions, A et B doivent être non miscibles, doivent posséder des modules d'élasticité différents et doivent être de préférence empilés de façon épitaxiale afin d'éviter des contraintes localisées aux interfaces (c'est-à-dire que la liaison entre A et B doit être de même ordre de longueur que les liaisons A-A ou B-B).

Les coefficients de dilatation thermique de A et de B doivent être proches pour éviter le désassemblage des interfaces au moindre changement de température. Enfin, les épaisseurs de A et de B doivent être fines, pour ne pas générer de mouvement de dislocations à l'intérieur de chaque couche. Il faut que la couche de A (ou B) soit égale au plus à 100 couches atomiques et la couche B doit avoir la même épaisseur que la couche A. La multiplication des interfaces va également fortement influencer les propriétés fonctionnelles du revêtement ainsi agencé [12].

Pour ce qui concerne les super réseaux, ils sont constitués de couches individuelles d'épaisseur comparable à la distance inter-réticulaire du réseau cristallin caractérisant chaque couche. En effet, si on confond les deux types d'atomes métalliques des couches A et B, on obtient une «super maille» de paramètre de période λ , c'est-à-dire l'épaisseur de la couche A plus celle de la couche B (généralement, elle est $<10\text{nm}$) [8].

Plusieurs études ont été menées sur cette nouvelle génération de multicouches : métal/métal (Cu/Fe, Al/Cu, Al/Ag, Cu/Ni) et céramiques (Ti/TiN, TiN/NbN, TiC/TiB₂, TiC/Mo) et montrent que leur dureté varie et peut atteindre 70 GPa. Il a été défini que les propriétés mécaniques de ces super réseaux dépendent fortement de la période de modulation λ [10]. En effet, en augmentant le nombre de couches, donc la période λ , on augmente la résistance à l'usure [13], (figure I-2). Pour une période de 7 nm, les tests de nanoindentation sur un super réseau WC-CrAlN montrent que la valeur de la dureté du film est de 40 GPa.

Le coefficient de frottement d'un super réseau TiN/CrN en contact avec du carbure de tungstène est de l'ordre de 0,75-0,95, donc plus faible que celui de TiN commercial (1,0-1,20) et présente une résistance à l'usure plus importante. Avec une dureté maximale de 35,4 GPa, il a été montré que l'usure diminue de 9 % par rapport au TiN.[2]

La dureté des revêtements TiN/VN et TiN/NbN dépasse 50 GPa lorsque la période des couches de super réseaux est de l'ordre de 5 nm. Le renforcement de la dureté du super réseau TiN/NbN [14] a été expliqué par le mouvement restreint des dislocations entre les couches. Leur modèle prédit un pic maximum de dureté lorsqu'il existe une grande différence de module de cisaillement (ΔG) entre les deux matériaux.

En plus de leur haute dureté, les super réseaux peuvent procurer une haute résistance à l'oxydation (TiN/CrN), une amélioration de la ténacité (TiN/NbN), un faible coefficient de frottement (TiAlN/VN [15]) et une haute stabilité thermique (TiN/NbN ou TiN/AlN). Ces revêtements sont également connus pour leur résistance à l'usure. En effet, les poinçons d'estampage revêtus d'un super réseau CrN/NbN [16] montrent une résistance à l'usure faible et des performances en terme de durée de vie augmentée.

Les revêtements multicouches et les super réseaux, sont des revêtements qui utilisent des structures sandwich avec des couches de l'ordre 1 μm d'épaisseur ou des centaines de couches de quelques nanomètres. Un exemple de revêtement bi-couche est le revêtement (Ti,Al)N+MoS₂ [17]. Un exemple de multicouches (~ 40) est le revêtement TiN/TiAlN.

Un autre revêtement très utilisé, c'est le TiAlN qui présente une dureté supérieure à celle du TiN et ceci améliore considérablement la résistance à l'usure abrasive [8]. Sa résistance à l'oxydation est aussi supérieure grâce au fait qu'à haute température, le TiN s'oxyde (formation de TiO_2 qui fragilise le revêtement) alors que dans la matrice de TiAlN se forme de l'alumine Al_2O_3 qui joue le rôle de barrière thermique et de diffusion [18]. Ce revêtement possède une température d'oxydation supérieure (200 °C de plus que TiN et CrN).

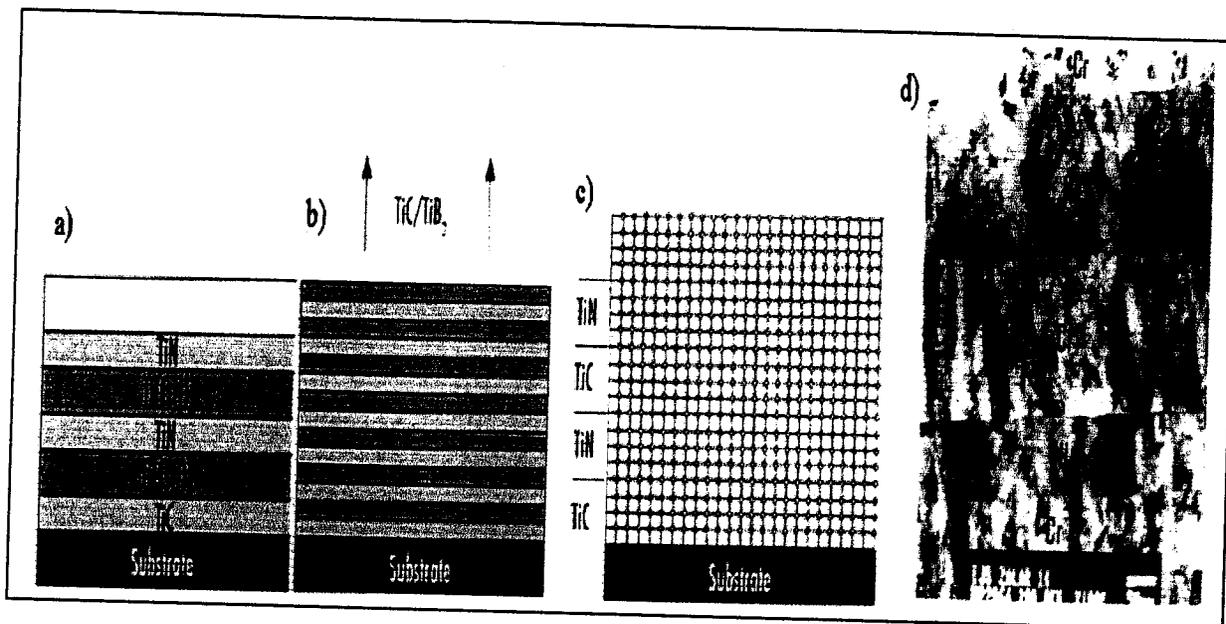


Figure.I.2: Différents types de revêtements multicouches: (a) petit nombre de couches simples, (b) nombre élevé de couches simples, (c, d) super réseaux [19].

Les matériaux peuvent être choisis pour leurs duretés ou pour leurs propriétés lubrifiantes ou pour leurs propriétés réfractaires. Il est également possible d'associer des multicouches et des super réseaux. Exemple: association d'une monocouche de CrN ou de (Ti,Al)N avec un super réseau de WC/C comme le HARDLUBETM de Balzers [3] (figure.I.3.) et (figure.I.4.)

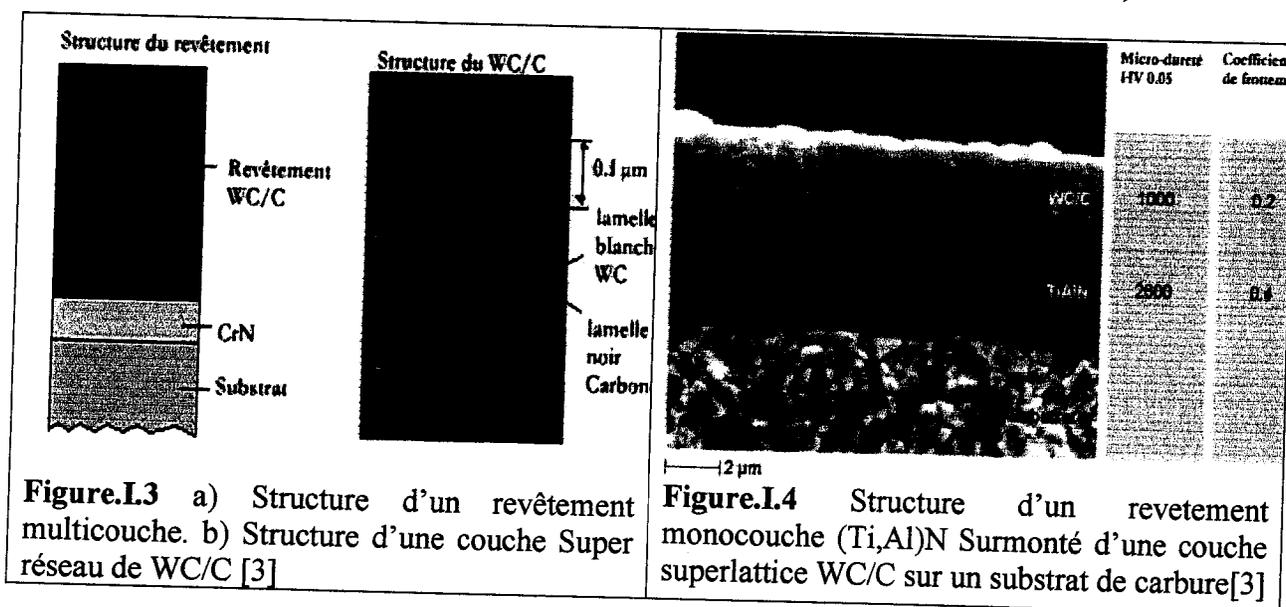


Figure.I.3 a) Structure d'un revêtement multicouche. b) Structure d'une couche Super réseau de WC/C [3]

Figure.I.4 Structure d'un revêtement monocouche (Ti,Al)N Surmonté d'une couche superlattice WC/C sur un substrat de carbure[3]

Les avantages de ces structures en couche sont multiples [20], [21] :

- Réduction très importante des contraintes résiduelles dans les couches.
- Possibilité d'associer des couches incompatibles lorsqu'on souhaite les déposer en 2 couches épaisses (Exemple : un super réseau de TiN/AlN est possible alors, qu'en dépôt bicouche, l'interface ne résiste pas du fait de l'incompatibilité du réseau cristallin. En effet, AlN en couche épaisse a un réseau hexagonal, alors qu'en couche mince, il présente un réseau cubique à face centrée compatible avec le TiN) [22].
- Amélioration de l'adhésion des revêtements aux substrats.
- Diminution du risque de fissuration [23]. Celles-ci sont stoppées à chaque interface et ne provoquent qu'un délaminage des couches supérieures (figure.I.5.).

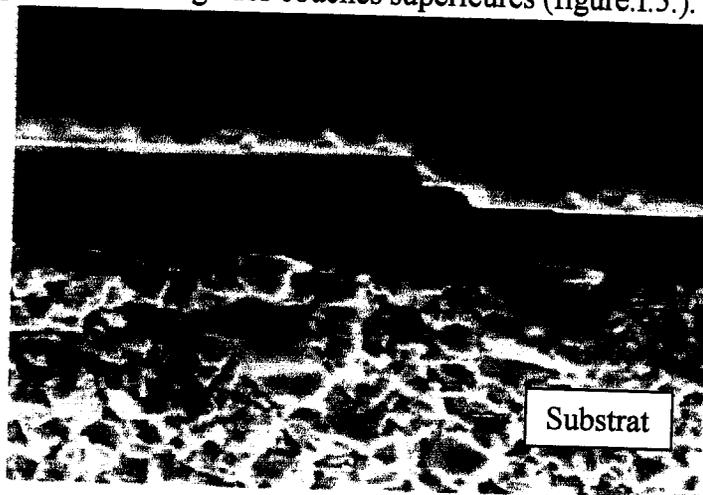


Figure.I.5 : Intérêt des revêtements multicouches dans la lutte contre la fissuration [24]

- Possibilité d'associer des couches ayant des propriétés complémentaires. Par exemple, on peut associer une couche très dure avec une couche lubrifiante (ex : WC/C). On rend ainsi les revêtements plus polyvalents. On peut aussi imaginer d'associer des couches ayant une fonction de barrière thermique ou de diffusion, etc.
- Un autre exemple consiste à utiliser des couches pour leurs qualités d'adhésion (ex : TiC sur les carbures en association de l'alumine Al_2O_3 moins adhérente mais plus résistante à l'usure).
- Augmenter la dureté de la couche. En effet, il a été constaté que les revêtements super réseaux ont une macrodureté supérieure à la dureté de chacun des éléments qui la composent. Ainsi, une couche super réseau de TiN/AlN a une dureté de l'ordre de 4000HV alors que le TiN ne dépasse pas les 2500HV et AlN 1000 HV [25].

À la fin, voici quelque propriétés intrinsèques de quelques multicouches au terme d'une étude menée par Ding et al. [26] résumées dans le tableau suivant. Tous ces revêtements possèdent une dureté supérieure à la dureté du TiN (21GPa).

Multicouches	Dureté (GPa)	Module de Young (GPa)
TiN/TiCN/TiC	26	355.4
Al ₂ O ₃ /TiC/TiCN/TiC	27.8	263.9
TiN/TiCN/TiC/TiCN/TiC	21.3	292.9
TiN/TiCN/TiC/TiCN/TiC/TiCN/TiC	25.4	354.2

III-1-3- Revêtements 'nano' :

Les revêtements 'nano' suscitent de plus en plus d'intérêt et sont capables de protéger des outils opérant dans des conditions extrêmes d'usure et des environnements agressifs [27]. Ajuster les paramètres de la microstructure des revêtements à l'échelle nanométrique permet d'obtenir d'excellentes propriétés fonctionnelles.

Les revêtements 'nano' sont en fait des revêtements dont la taille des grains est à l'échelle nanométrique. Ces revêtements présentent une meilleure dureté, ainsi qu'une meilleure ténacité [28], [29]. Les structures en super réseaux sont également des structures utilisatrices de ce concept plus général.

Ces revêtements sont obtenus par la formation d'une monocouche comprenant un matériau à base de nitrures ou carbures des métaux de transition sous forme de grains de taille nanométrique dispersés dans une matrice amorphe covalente. Ces revêtements sont qualifiés de nanocomposites. Verprek et al. [30] montrent que de tels revêtements type nc-TiN/a-Si₃N₄ présentent des duretés supérieures à 40 GPa (nc-pour nanocristallin, a- pour amorphe).

III-1-4- Revêtements auto-adaptatifs :

Ces revêtements ont la propriété de modifier leurs structures et/ou leurs compositions dans leurs environnements de travail. Ex : Savan et al. [31] et Munz et al. [32] et Hedenqvist et al. [33] ont montré que le (Ti,Al)N s'oxyde à haute température pour former une couche qui le protège lors des opérations de coupe à sec. Ces couches oxydées peuvent être stabilisées par le dopage du revêtement à l'aide de chrome et d'yttrium. Le (Ti,Al)N résiste ainsi mieux à l'usure à haute température.

III-1-5- Revêtements à gradient de composition :

Savan et al. [31] ont montré l'intérêt d'associer une couche (Ti,Al)N contenant du MoS₂ avec un gradient de composition donnant de plus en plus de MoS₂ en allant vers l'extérieur. Goller et al. [34] ont montrés qu'un gradient de composition de MoS_x dans du TiN donnait de très bons résultats en usinage. Par ailleurs, Bouzakis et al. [35] ont montré qu'un revêtement composé d'un gradient de composition entre du (Ti,Al)N et du Al₂O₃ permet d'avoir de hautes performances en fraisage à sec et à grande vitesse des aciers.

III-1-6- Revêtements composites :

L'idée de ces revêtements est d'introduire des hétérogénéités dans une couche massive afin d'améliorer sa dureté et/ou d'apporter au fur et à mesure de l'usure des éléments complémentaires (ex : effet lubrifiant). Une application de ce concept est l'association de WC/C dans une matrice carbone [3].

III-2- Méthodes de dépôts :

Les revêtements déposés industriellement peuvent se décomposer en 2 familles distinctes : les revêtements déposés par voie physique (Physical Vapor Deposition : PVD) et les revêtements déposés par voie chimique (Chemical Vapor Deposition : CVD). Chacune de ces familles possède une variété importante de sous-familles en constante évolution depuis quelques années.

Ainsi, les procédés PVD sont basés sur trois types de technologie : l'évaporation, la pulvérisation et le dépôt ionique (ou 'ion-plating'). Chacune de ces sous-familles connaît également des variantes basées sur des moyens différents d'aboutir à l'évaporation ou à la pulvérisation des sources de matière : faisceau d'ions, effet joule, diode, etc.

On peut aussi trouver, le MTCVD qui est une variante du CVD à plus faible température (Moderate Temperature = MT) qui utilise un plasma pour assister la réalisation du dépôt. Le terme PACVD (Plasma Assisted CVD) est également employé.

L'ensemble de ces procédés permet de déposer des couches de compositions et d'aspects très voisins. Cependant, les modalités de dépôts peuvent entraîner des différences très importantes en termes de texture, adhésion, dureté, etc. comme l'ont montré de nombreux auteurs [36].

III-2-1- Gamme de déposition d'un revêtement

Avant de passer dans un four de déposition, les substrats doivent subir un cycle de nettoyage qui comprend un nettoyage organique suivi d'un nettoyage chimique [3] :

Nettoyage organique : Il permet d'enlever les contaminants organiques tels que les résines, les graisses, les hydrocarbures.

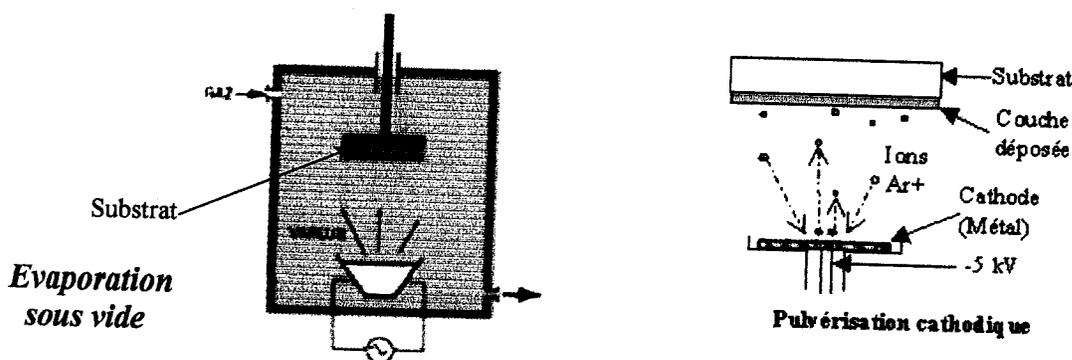
Nettoyage chimique : Il permet l'élimination des contaminants non organiques (métaux et oxydes) au moyen d'une première attaque oxydante et d'un bain réducteur enlevant la couche supérieure d'oxyde. La troisième étape reconstitue un film d'oxyde natif d'environ 2 monocouches d'épaisseur servant à protéger la surface contre toute recontamination intempestive.

Les échantillons en acier et en carbure ne subissent que le nettoyage organique et sont séchés sous un flux d'azote avant d'être mis sous vide dans la chambre de pulvérisation. L'absence de nettoyage chimique ne permet pas d'enlever les oxydes, ce qui présente un problème majeur de risque de non-qualité dans les dépôts sur les substrats en acier rapide. En effet, lorsque ceux-ci sont manipulés par des mains humides sans être recouverts de graisse, un risque important d'oxydation existe. Dans ces zones, le dépôt risque de ne pas se faire correctement si l'oxydation est trop importante.

III-2-2- Les étapes de création d'un dépôt

Il y a trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince à partir d'une phase vapeur [37], [38] :

1^{ère} étape : synthèse ou création des espèces à déposer : afin de mettre un matériau en phase vapeur, différentes techniques peuvent être employées comme l'évaporation, la pulvérisation ou l'association des espèces dans un plasma.



^{ème}
2 étape : transport de ces espèces de la source vers le substrat : il peut se dérouler sans collision entre atomes et molécules si le régime de flux moléculaire est atteint (libre parcours moyen important). En revanche, si la pression partielle du matériau et/ou des gaz environnants est assez élevée, il y aura de nombreuses collisions dans la phase vapeur pendant le transport vers le substrat.

^{ème}
3 étape : dépôt sur le substrat et croissance de la couche : cette étape prend en compte le dépôt de la couche avec les processus de nucléation et de croissance. Lorsque des atomes frappent une surface, ils perdent leur énergie au profit de cette dernière et se condensent pour former des îlots de nucléation stables. Pendant la condensation, les adatoms ont un degré de mobilité sur la surface qui dépend de leur énergie cinétique et de la force (ainsi que du type d'interaction) entre l'adatom et la surface. Les îlots vont se développer et se rejoindre pour former une couche continue (c'est la coalescence). Une fois la coalescence effectuée, une interface se forme. Le type de zone interfaciale dépend de la morphologie de la surface du substrat, de la contamination du substrat, des interactions chimiques atome/surface, de l'énergie des atomes déposés et du comportement de nucléation des atomes déposés. Cette interface peut être :

- **Mécanique** : accrochage mécanique du matériau sur une surface rugueuse, l'état de surface du substrat influence la croissance de la couche.
- **Abrupte** : passage abrupt du matériau de la couche au matériau du substrat en une distance de l'ordre de la distance interatomique.
- **Composée** : couche de composition constante, épaisse de plusieurs paramètres de maille et créée par une interaction chimique des matériaux de couche et de substrat.
- **Diffusée** : changement graduel de composition, de contrainte intrinsèque et de paramètres de maille au travers de l'interface.
- **Pseudo-diffusion** : interface diffusée entre deux matériaux normalement insolubles qui le deviennent sous l'effet d'un bombardement ou d'une implantation ionique.

Quand les îlots se sont rejoints et que la zone interfaciale prend corps, la couche commence à épaissir, c'est la croissance. La façon dont la couche se forme et croît détermine les propriétés de la couche mince finale.

Lorsqu'on doit choisir une technique de dépôts. Il faut notamment tenir compte des éléments suivants:

- ✓ Capacité à synthétiser le matériau envisagé
- ✓ Etat de surface du substrat (intégrité de surface)
- ✓ Vitesse de dépôt désirée
- ✓ Limites imposées par le substrat (température...)
- ✓ Adhérence du dépôt sur le substrat
- ✓ Géométrie des substrats
- ✓ Pureté du matériau choisi
- ✓ Préservation de l'environnement
- ✓ Facilité d'approvisionnement du matériau à déposer

III-2-3- Comparaison des techniques PVD et CVD

La technique CVD est historiquement la plus ancienne puisqu'elle existe depuis 1968, alors qu'il a fallu attendre 1981 pour que Gühring et Balzers déposent les premières couches de TiN sur des forets en acier rapide par PVD. Le marché des revêtements, et en particulier celui des revêtements pour outils-coupants, est en pleine évolution comme le montre la **figure.I.6**

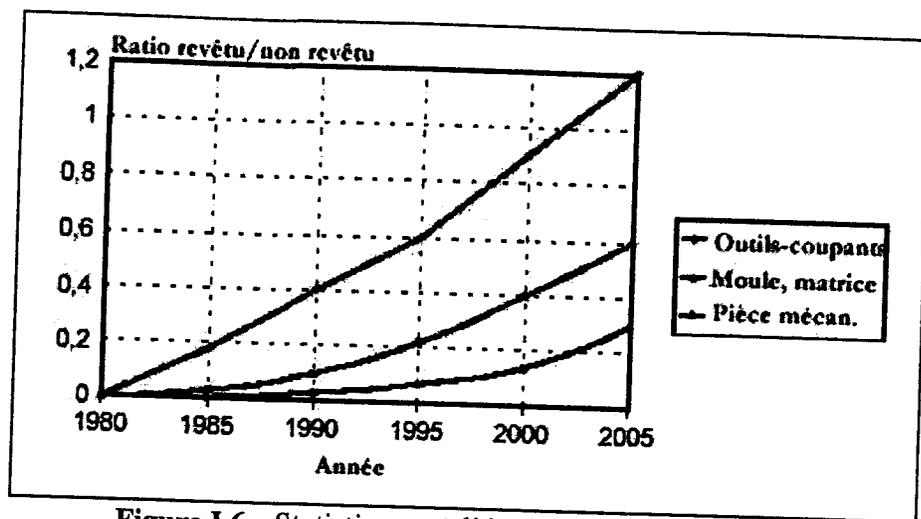


Figure.I.6. : Statistique sur l'évolution de la proportion d'outils revêtus et non revêtus [24].

Du fait de cette forte évolution, les statistiques relatives à l'étendue de l'utilisation des revêtements en usinage sont assez disparates. Ainsi, il apparaît que de 60 à 90 % des outils en carbures fabriqués sont revêtus, dont 90 à 98 % par CVD et 2 à 10 % par un des procédés PVD [39-40]. Dans le cas des outils en acier rapide, il semble que 10 à 30 % d'entre eux soient revêtus et dans tous les cas à l'aide de techniques PVD (température de déposition trop élevée en CVD ~ 1000°C). Les techniques PVD peuvent s'appliquer à tous les substrats pour outils-coupants. Les dépôts CVD sont réservés aux substrats carbures du fait des revenus très importants qui se produisent lors des cycles de dépôt [3].

Les dépôts CVD ont généralement des épaisseurs de 5 à 12 μm , alors que les dépôts PVD n'excèdent pas les 6 μm . Un des problèmes majeurs du CVD est le manque d'acuité d'arête du fait de l'importante épaisseur de la couche déposée. Cela explique que, dans certaines applications spécifiques, des revêtements PVD sont réalisés sur des outils en carbures. Un exemple d'application est le fraisage de matériaux thermoplastiques (ex : ABS pour tableau de bord de voiture) avec des fraises monoblocs en carbures ayant une très grande acuité d'arête. Des revêtements à très basse adhésion sont employés comme des WC/C, des DLC (diamond like carbon), etc.

Les films déposés par CVD possèdent fréquemment un état de contraintes résiduelles en tension, ce qui les rend sensibles à la fissuration. Cela explique que ces revêtements aient tout d'abord été employés dans des applications à coupe continue (tournage).

Les dépôts réalisés industriellement par PVD et CVD sont issus de familles très voisines, par contre leurs propriétés résultantes font que certains revêtements sont systématiquement réalisés par une des techniques. Ainsi, si on prend par exemple le domaine des outils-coupants, les procédés CVD produisent couramment les revêtements suivants :

- ❖ Revêtements à base de titane : TiC, Ti(C,N), TiN.
- ❖ Revêtements céramiques : Si_3N_4

Les procédés PVD réalisent plutôt des revêtements du type :

- ❖ Revêtements à base de titane : TiC, Ti(C, N), TiN, (Ti, Al) N
- ❖ Revêtements 'ultra dur' : le nitrure de bore cubique (c-BN)
- ❖ Revêtements lubrifiants : WC/C, CrC/C

Les avantages et les inconvénients des deux techniques peuvent être regroupés dans le tableau suivant:

	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
PVD	<ul style="list-style-type: none"> -Faible température de dépôt. -Bonne adhérence de dépôt. -Couches en contraintes compressives. -Nombreuses possibilités de dépôt. -Bonne acuité d'arête des outils. -Possibilité de dépôts à microstructures Complexes. -Pas ou peu de modification de rugosité des substrats. -Epaisseur des couches : de quelques dixièmes à une dizaine de microns. 	<ul style="list-style-type: none"> -Nécessité de réaliser les dépôts sur des pièces de formes voisines. -Vitesse de dépôt faible. -Dépôts non uniformes. -Difficultés pour revêtir des outils à géométrie complexe. -Le substrat doit être compatible avec le vide.
CVD	<ul style="list-style-type: none"> -Grande pureté des dépôts. -Grande variété de composition. -Possibilité de dépôt sur des pièces complexes. -Bonne adhérence sur substrat carbures. -Grande vitesse de dépôt (par rapport au PVD). - Technique facile à mettre en œuvre. 	<ul style="list-style-type: none"> -Température de déposition élevée. -Résidus toxiques de déposition. -Temps de cycle long. -Mauvaise acuité d'arête des outils. -Couches en contraintes de traction. -Risques d'attaque des substrats par les gaz corrosifs.

Par ailleurs, pour des revêtements durs à base de carbures et nitrures des métaux de transition qui se caractérisent par leurs ténacités, résistance à l'oxydation et ayant des contraintes de compression, la méthode de dépôt la plus privilégiée c'est la PVD.

IV- Les évolutions techniques des revêtements :

La littérature scientifique relative au domaine des revêtements est une des plus prolifiques. Ces techniques quasiment inexistantes 25 ans auparavant sont aujourd'hui incontournables pour un bon nombre d'applications, et notamment en usinage à grande vitesse et à sec [41].

Les tendances d'évolution de ceux-ci vont vers le développement de nouvelles compositions et de nouvelles structures de revêtements.

On peut noter la multiplication d'articles relatifs à la création d'outils revêtus diamant ou c-BN. Les outils diamants ont été conçus en vue de l'usinage d'alliages légers (aluminium à fort taux de silicium ou magnésium chargés), ainsi que de l'usinage du bois. Ces dépôts ne sont pas encore très adhérents et les études d'adhésion se multiplient [42]. Les outils c-BN ont été conçus pour l'usinage d'aciers traités, de fontes ou de superalliages (Titane, Inconel, etc.).

On constate le développement d'applications de revêtements peu connus des usineurs mais bien connus des concepteurs de revêtements: ZrN, HfN, B₄C, CrN, CrC.. etc. Tous ces revêtements trouvent leurs voies dans des niches technologiques spécifiques.

Une des tendances est de développer des revêtements à forte capacité lubrifiante, et cela afin de compenser l'absence de lubrifiant dans les usinages à sec. Ces couches ne sont généralement pas utilisées seules, mais en association avec une précouche ayant une grande résistance à l'usure. Ci-après quelques couches considérées comme lubrifiantes : WC/C, CrC/C, etc.

Les dépôts multicomposants sont également de plus en plus nombreux. Il est possible de trouver des revêtements (Ti,Al)N, TiAlCN [43] ou TiAlCrYN [22] etc, qui comprennent tous du titane, qui permet d'améliorer la résistance à l'oxydation tout en conservant ses remarquables propriétés de frottement.

De manière générale, les variations de composition orientent ces nouveaux revêtements vers des applications toujours plus spécifiques, avec des performances optimales dans des domaines de fonctionnement très restreints. On observe ainsi des développements importants vers le marché de l'usinage d'alliages aluminium silicium hypereutectique, ainsi que vers le marché des alliages de magnésium pour l'industrie automobile. Dans un autre domaine qu'est celui de l'aéronautique, on assiste à des développements importants pour l'usinage de superalliages d'Inconel, d'alliages de titane ou d'aciers austénitiques.

V-Propriétés mécaniques et tribologiques des revêtements:

La qualité d'un bon revêtement, se traduit par l'obtention des bonnes propriétés mécaniques, qui doivent répondre au cahier de charge suivant :

- Une dureté élevée.
- Une parfaite adhésion sur le substrat.
- Une ténacité élevée.
- Une grande résistance à l'usure.
- Une haute résistance à l'oxydation.
- Une épaisseur adéquate.

Ces propriétés doivent être conservées à la plus haute température possible, en lien avec les sollicitations thermiques de l'opération d'usinage visée. Parmi toutes ses propriétés, la dureté est considérée comme étant la plus importante dans les revêtements industriels et particulièrement pour des applications tribologiques [19].

V-1-La dureté:

La dureté est définie comme étant la résistance à la pénétration locale du matériau considéré. Elle dépend non seulement des caractéristiques de ce matériau, mais aussi de la nature et de la forme du pénétrateur et du mode de pénétration.

D'une façon synthétique, la dureté H d'un matériau est définie comme sa résistance à la déformation plastique créée par un indenteur et elle s'exprime par la formule suivante [44]:

$$H = \frac{P_{\max}}{A}$$

Où :

- P_{\max} : force maximale appliquée par l'indenteur.
- A : surface calculée à partir de la mesure de la déformation résiduelle après pénétration.

Usuellement et selon la forme de l'indenteur, on répertorie trois différents types d'essais : essai Rockwell 'R', Brinell 'B' et Vickers 'HV'. Chaque géométrie des indenteurs induit une différente déformation plastique du matériau et de ce fait, les résultats de ces diverses méthodes peuvent difficilement être comparés [45].

Une autre catégorie de mesures de dureté est la plus appropriée et la plus utilisée pour l'étude des couches minces est la nano-indentation. Au vu de la faible épaisseur des films, si l'effort de pénétration est trop important, l'influence du substrat sur la mesure sera non négligeable. Ainsi, la profondeur d'indentation ne doit pas dépasser 10% de l'épaisseur de la couche. Les charges de pénétration s'échelonnent généralement entre 10^{-6} et 10^{-3} N, cette technique permet de déterminer non seulement la dureté H d'un dépôt de faible épaisseur, mais également le module de Young E du revêtement [44].

Il est donc important de noter que la dureté n'est pas une propriété intrinsèque du matériau mais sa résistance à un test mécanique normalisé. Une augmentation de la dureté est associée à une réduction de ductilité pour pratiquement tous les types de matériaux. Ainsi, la dureté et la ductilité doivent à la fois être considérées lors de l'examen des propriétés d'usure [2].

Pour obtenir une dureté élevée, il faut des forces internes atomiques importantes entre les atomes constitutifs de la couche [46]. Une liaison atomique de type covalente est donc souhaitable ; les couches électroniques externes des atomes qui participent à la liaison, doivent se chevaucher l'une l'autre pour former la configuration stable à huit électrons (contrairement aux liaisons ioniques et métalliques).

Les différents mécanismes pour atteindre une grande dureté sont:

❖ **Utilisez des matériaux durs :**

- Nitrures binaires, carbures (<25 GPa).
- BN cubique (48 GPa).

Ces matériaux qui présentent une haute dureté intrinsèque peuvent, en générale, être classés comme des matériaux ayant une énergie cohésive élevée ainsi qu'un haut degré de liaison covalente. La haute dureté des nitrures et carbures de métaux de transitions est liée au fait que la liaison est généralement covalente, et le c-BN est le deuxième matériau le plus dur, a également une petite contribution ionique [45].

❖ **Alliage avec d'autres éléments d'adition:**

Exemple: nitrures ternaires, carbonitrures (<35 GPa).

Dans le TiCN les atomes N sont remplacés par les atomes de C, dans le TiAlN ces atomes sont partiellement remplacés par des atomes Al. Dans les deux cas, la structure cristalline fcc sera conservée, mais les différentes tailles des nouveaux atomes dans le cristal provoquent une tension dans le cristal, ce qui conduit à une augmentation de la dureté, dans ce cas on a introduit des défauts dans le réseau (TiAlN [15]) qui bloque le mouvement de dislocation se qui augmente la dureté.

❖ **Revêtements en super réseaux :**

L'origine de mécanisme de durcissement dans les nanostructures multicouches et super réseaux est l'existence des interfaces entre les phases, qui gênent la propagation de dislocations. D'ailleurs, ces phases doivent présenter une grande différence dans le module de cisaillement qui joue le rôle de barrières pour les dislocations. Les propriétés mécaniques de ces super réseaux dépendent fortement de la période de modulation λ comme est montré dans la figure I.7. En effet, en augmentant le nombre de couches, donc la période λ , on augmente la dureté [47].

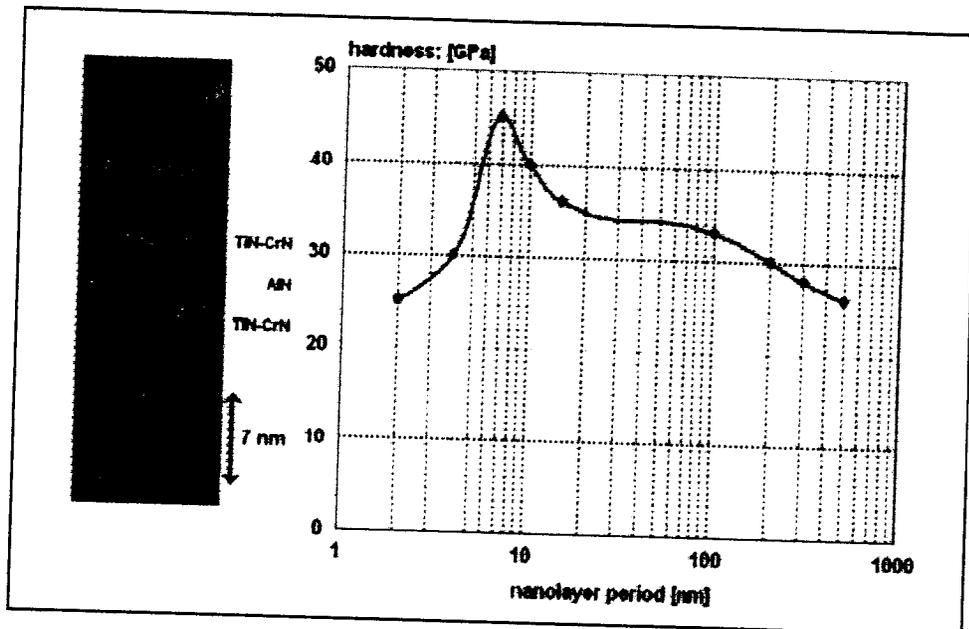


Figure.I.7: Variation de la dureté en fonction de la période du super réseau [47]

❖ **Diminuer la taille des grains:**

- $d > 20 \text{ nm}$: Durcissement- relation de Hall-Petch (I-2).
- $d \approx 10 \text{ nm}$: -Pas de propagation de dislocations.
- Déformation par joints de grains.
- Importante augmentation de dureté.
- $d < 10 \text{ nm}$: Ramollissement (grande fraction du matériau aux joints de grains).
- $d \rightarrow 0$: Amorphe

Avec une diminution de la taille des grains, la mobilité des dislocations est gênée, et la dureté des matériaux augmente suivant la relation de Hall-Petch [47]:

$$H(d) = H_0 + Kd^{-1}$$

Où:

- H_0 est la dureté intrinsèque de monocristal.
- d est la taille moyenne des grains du cristal.
- K est constante intrinsèque de la matière.

Cet effet est important pour la taille des grains avec une dizaine de nanomètres (figure I.8).

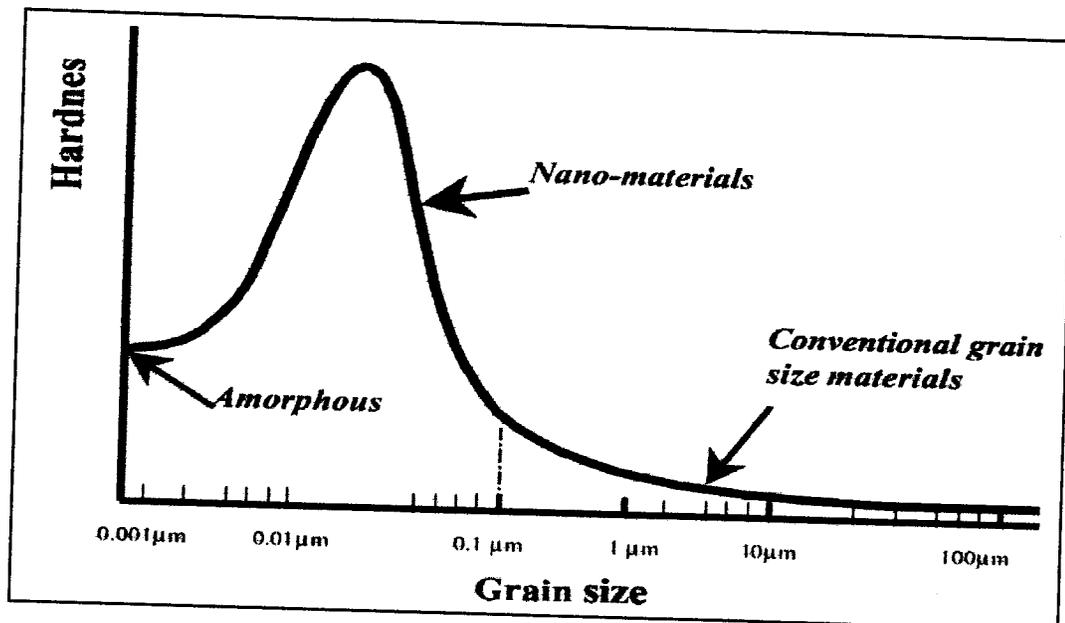


Figure.I.8: Dureté des matériaux en fonction de la taille des grains [48]

Cependant, le mouvement des dislocations, qui détermine la dureté et la force des matériaux, a peu d'effet quand la taille des grains est moins de 10 nm. En dessous de 10 nm les dislocations n'existent pas assez longtemps, étant alors remplacés par le glissement de joints de grains.

Un ramollissement causé par le glissement de joints de grains, est principalement attribué au grand nombre de défauts dans les limites des grains, et qui permet la diffusion rapide des atomes et des sites vacants sous l'effet des contraintes [19] [48].

V-2-Adhésion

L'adhésion est la caractéristique essentielle du système constitué de la couche superficielle et du substrat. En effet, une couche peut disposer des meilleures propriétés, si elle n'adhère pas au substrat elle est sans valeur. Elle peut être définie comme étant l'état dans lequel deux surfaces sont reliées ensemble par des forces interfaciales comprenant principalement des liaisons de valence, des forces d'ancrage ou bien l'ensemble des deux [49].

Il se crée en général, lors des procédés de déposition sous vide, une petite couche intermédiaire entre la couche superficielle et le substrat. En CVD, cela se produit grâce à la diffusion des atomes de la couche superficielle dans le substrat ; diffusion activée thermiquement. En PVD, c'est plutôt une couche de pseudo-diffusion qui se forme grâce aux particules énergétiques accélérées qui pulvérisent aussi les atomes du substrat. Ceux-ci, suite aux collisions avec d'autres particules accélérées, sont déposés à nouveau partiellement. C'est ce phénomène qui explique la formation d'une zone mixte d'atomes de substrat et de la couche superficielle.

L'adhésion de la couche superficielle dépend généralement de la compatibilité entre le substrat et la couche, de la dureté du substrat, et des contraintes résiduelles existant dans la couche [46].

Il est évident que la zone intermédiaire entre la couche superficielle et le substrat doit être suffisamment tenace pour résister aux sollicitations. Cela signifie qu'il faut une forte liaison entre les atomes du substrat et ceux de la couche intermédiaire. En principe, l'affinité chimique entre les atomes est liée à l'énergie de formation. Plus cette énergie est négative plus stable sera la liaison formée. Ainsi, si on prend l'exemple de la déposition d'une couche de TiN sur un substrat en acier rapide, la grande affinité de l'oxygène, issu de l'oxydation de l'acier, avec le titane constituera l'apparition d'une couche mince adhésive de TiO_2 sur laquelle se fixera correctement le film de TiN [50].

D'autre part, il est souhaitable d'obtenir une bonne compatibilité cristallographique entre la couche superficielle et le substrat. En effet, une trop grande différence des paramètres du réseau peut conduire à des contraintes résiduelles tellement élevées dans la zone intermédiaire que celle-ci lâchera rapidement sous les sollicitations externes. Cela explique l'effet favorable de la présence de certains carbures métalliques dans les aciers rapides sur l'adhésion de la couche TiN: les deux réseaux cristallins sont tout à fait comparables. De même, la transformation de Fe_2O_3 et Fe_3O_4 au delà de 400 °C en FeO - structure qui correspond mieux cristallographiquement au TiN - explique qu'il est préférable de réaliser le revêtement au dessus de 400 °C [51].

Pour pouvoir se prononcer sur la compatibilité cristallographique d'une couche superficielle vis-à-vis du matériau, il faut connaître en tout premier lieu ce qui se trouve à la surface du substrat. Cette surface peut être oxydée ou contaminée, elle peut être aussi amorphe ou avoir des contraintes résiduelles élevées causées par l'usinage de surface.

Ces caractéristiques peuvent modifier fortement les paramètres du réseau cristallin. La technologie de déposition et les réglages associés jouent également un rôle important. Il faut indiquer que les oxydes de surface sont moins présents en CVD, puisque la zone de diffusion est plus importante que celle obtenue par PVD [3]. Ceci a un effet favorable sur la ténacité. De plus, grâce aux températures élevées inhérentes au procédé CVD, ces oxydes peuvent se restructurer en globules et même se dissoudre dans la couche intermédiaire. De façon générale, la surface du substrat doit être la plus propre possible pour permettre la formation de toutes les liaisons avec les atomes de la couche superficielle.

V-3-Ténacité

Il est évident qu'il faut d'autant plus d'énergie pour déformer les couches superficielles que celles-ci sont tenaces. Par voie de conséquence, une ténacité élevée est synonyme d'un plus faible danger de rupture. Les matériaux tenaces sont caractérisés par une ductilité, une résistance et un module d'Young élevé.

Dans plusieurs applications tribologiques à haute pression de contact, tels que les chocs mécaniques et les chauffages rapides, la résistance à la rupture peut être plus importante que la dureté du revêtement [2].

Dans le cas d'un revêtement monocouche la fissure se produit simultanément à la surface du revêtement et à l'interface revêtement/substrat. Ainsi, la fracture de revêtement se développe à travers toute la section transversale suite à la propagation de la microfissure.

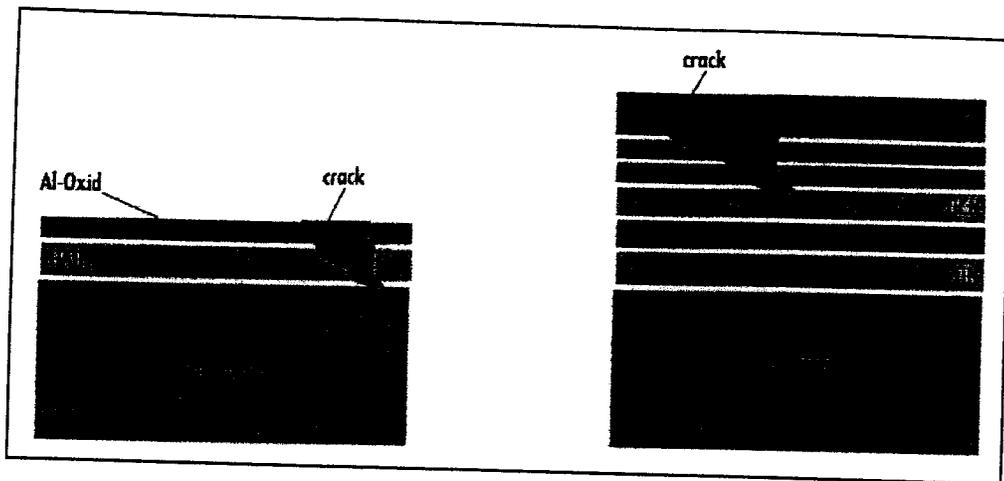


Figure.I.9.: Propagation de fissure pour les revêtements monocouche et multicouches [2]

D'autre part, pour les revêtements multicouches, les microfissures se développent principalement au voisinage de la surface supérieure, et les interfaces entre les couches peuvent modifier l'orientation de la fissure initiale [48]. En conséquence, les multicouches et les structures multiples peuvent améliorer la résistance des revêtements contre la propagation des fissures.

Pour juger la ténacité d'un matériau, il faut réaliser un diagramme tension-déformation. Puisque ce diagramme est souvent indéterminé pour les couches superficielles, la profession adopte souvent comme règle approximative que les couches ductiles soient aussi des couches tenaces. Les matériaux déposés ont souvent une faible ductilité et pourtant ces couches déposées sur des substrats ductiles résistent correctement aux sollicitations mécaniques [3].

V-4-Résistance à l'usure:

La résistance à l'usure permet d'apporter une information complémentaire sur les propriétés mécaniques des couches. Dans de nombreux domaines, c'est la résistance élevée à l'usure des revêtements durs à basse ou à haute température qui est le plus souvent recherchée. L'usure est une conséquence du frottement. D'une manière générale, le frottement apparaît lorsqu'on déplace deux corps en contact l'un par rapport à l'autre comme c'est le cas en usinage. Alors, l'usure est définie comme la perte progressive de matière de la surface d'un corps par suite du mouvement relatif d'un autre corps en contact [52].

L'usure n'est donc pas une propriété des matériaux mais une conséquence du frottement. Elle caractérise tout phénomène de frottement : perte de cote, de forme et de poids par émission de débris.

Au cours du phénomène d'usure, il y a passage du contact à deux corps au contact à trois corps. En effet, les débris provenant de l'usure se trouvent piégés dans l'espace confiné formant ainsi une couche pulvérulente appelée « troisième corps ».

L'usure est un phénomène complexe, généré par de nombreux processus physiques, chimiques et mécaniques. En général, on distingue quatre modes fondamentaux : l'usure adhésive, l'usure abrasive, l'usure corrosive et l'usure érosive [52].

V-4-1- L'usure adhésive

Elle se traduit par le transfert de matière d'une pièce frottant sur la surface du solide antagoniste. La matière transférée peut conserver ou bien changer sa forme originelle en se fixant sur le second corps. L'adhérence peut être due à la nature chimique des substances ou à un accrochage mécanique.

V-4-2- L'usure abrasive

Quand à elle est produite par l'action de corps étrangers, durs et pulvérulents, présents entre deux surfaces en mouvement relatif ou encastrés dans l'une des deux surfaces. En abrasion, communément, il s'agit de frottement de deux corps, l'abrasif étant un corps relativement pointu ou une surface rugueuse [52]. C'est donc un processus par lequel une surface avec des aspérités dures (la surface abrasive) frotte contre une substance opposée moins dure (la surface abrasée).

V-4-3- L'usure corrosive

Il s'agit d'un processus d'usure dominé par une réaction chimique ou électrochimique avec le milieu environnant. Cette réaction est créée par l'énergie dégagée durant le frottement et conduit à la formation d'une couche superficielle qui pourrait plus ou moins nuire au fonctionnement du joint en modifiant le comportement en frottement des deux surfaces.

V-4-4- L'usure érosive

Par définition, c'est la perte de matériau d'une surface solide due au contact avec un fluide en mouvement contenant des particules solides. Un exemple est le cas d'un composant de moteur où les hautes vitesses des flux de gaz entraînent un impact hautement énergétique des particules solides entraînées [49]. Ces particules sont souvent des grains de poussière plus ou moins gros, ingérés de l'environnement extérieur.

V-5- Résistance à l'oxydation

A haute température, les matériaux des couches superficielles peuvent s'oxyder (par exemple $\text{TiN} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{TiO}_2 + \frac{1}{2} \text{N}_2$). La résistance à l'oxydation dépend entre autre de la valeur de l'énergie de formation de l'oxyde par rapport à celle de la liaison de départ. Dans cet exemple, TiO_2 est plus stable que TiN . Des matériaux moins faciles à oxyder sont par exemple : CrN , $(\text{Ti,Al})\text{N}$, etc. [53].

Certains chercheurs pensent qu'il est plus important de s'attacher à limiter la diffusion de l'oxygène dans les couches superficielles, car cet élément influence fortement la cinétique de l'oxydation [51].

V-6- Epaisseur de la couche

Des couches épaisses sont favorables au niveau de la dureté du système, de la résistance à la diffusion, de la résistance à la corrosion et à l'oxydation. Par contre, au niveau de l'adhésion de la couche elle-même, il est plutôt conseillé de réaliser des couches minces. De plus, les dangers de concentration de contraintes augmentent si l'épaisseur de la couche est plus importante (risque de fissuration [3]).

VI-Références:

- [1] J.M.De Oca, Y.LePetitcorp, J.P.Manaud, "Conception et réalisation des revêtements des matériaux réfractaires", *Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux, ICMCB- CNRS, Université Bordeaux I (2002).*
- [2] F.Saidi, "Conception de revêtements ultra durs sous forme de Super-réseaux en utilisant l'approche du Datamining", *mémoire de magister à l'université de Tlemcen (2008).*
- [3] J.RECH, " Contribution à la compréhension des modes d'actions tribologiques et thermiques des revêtements en usinage.", *thèse de doctorat à l'école national supérieure d'Arts et Métiers. Centre de Cluny (2002).*
- [4] R. J.Rodriguez, J.A.Garcia, A.Medrano, M.Rico, R.Sanchez, R.Martinez, C.Labrugère, M. Lahaye, A.Guette, *Vaccum 67 (2002) 559.*
- [5] A. Schulz, H-R. Stock, P.Mayer, J. Staeves, J. Staeves, D.Schmoeckel, *Surface and coatings Technology 94-95 (1997) 446.*
- [6] H.Heidsieck , " Status of vacuum and plasma technology ", *Surface and Coatings Technology 112 (1999) 324-328.*
- [7] J. H. Sung, S.S. Kim, *Journal of the Korean Physical Society 224 (1999) 211.*
- [8] A. Douard, " Dépôt de carbures, nitrures et multicouches nanostructurées à base de chrome sous pression atmosphérique par DLI-MOCVD.", *thèse de doctorat à l'institut national polytechnique de Toulouse (2006).*
- [9] Y.L. Su, S.H. Yao, Z.L. Leu, C.S. Wei, and C.T. Wu, "Comparison of tribological behavior of three films TiN, TiCN and CrN grown by physical vapor deposition", *Wear213 (1-2) (1997) 165-174.*
- [10] M. Keuncke, K. Yamamoto, K. Bewilogua, *Thin Solid Films 398- 399 (2001) 142.*
- [11] J.S. Koehler, "Attempt to design a strong solid", *Physical Review B 2(2) (1970) 547-551.*
- [12] H. Holleck and H. Schulz, "Advanced layer material constitution", *Thin Solid Films 153 (1987) 11-17.*
- [13] S. G. Hariss, A. C. Vlasveld, E. D. Doyle, P. J. Dolder, *Surface and Coatings Technology 133-134 (2000) 383.*
- [14] T. Vasco Boutos, R. Sanjinés, A. Karimi, *Surface and Coatings Technology 188-189 (2004) 409- 414.*
- [15] E. H. Hovsepian, B.D. Lewis, D.W. Munz, *Surface and Coatings Technology 133-134 (2000) 166.*
- [16] Y. Lee, G. Jeon, H.Baeg, H.Yang, *Thin Solid Films 420-421 (2002) 414.*

- [17] M. Dubach, "Revêtements : une nouvelle approche des dépôts pour la mécanique", *Machine et Production*, 30 janvier 1998, pp. 31-33.
- [18] C. Rebholz, J.M. Schneider, A. Leyland, and A. Matthews, "Wear behaviour of carbon-containing tungsten coatings prepared by reactive magnetron sputtering", *Surface and Coatings Technology* 112(1-3) (1999) 85-90.
- [19] P. Panjan, M. Čekada, "Properties of PVD hard coatings" *Ljubljana*, 79-111(2005).
- [20] B. Bhushan, "Modern Tribology Handbook – Tome 2", *Editions CRC Press, ISBN 08493-8403-690000, 2001*.
- [21] M.I. Lembke, D.B. Lewis, W.D. Munz, "Localised oxidation defects in TiAlN/CrN superlattice structured hard coatings grown by cathodic arc/unbalanced magnetron deposition on various substrate materials", *Surface and Coatings Technology*, 125, 2000, pp. 263-268.
- [22] Metal Powder, 2001, pp. 25-29.
- [23] M. Nordin, M. Larsson, S. Hogmark, "Wear resistance of multilayered PVD TiN/TaN on HSS", *Surface and Coatings Technology*, n° 120-121, 1999, pp. 528-534.
- [24] Platit, Documentation commerciale, 2001.
- [25] Platit, Documentation commerciale, 1999.
- [26] Q. Yang, R.L. Zhao, *Surface and Coatings Technology* 173 (2003) 58.
- [27] S.C. Tjong and H. Chen, "Nanocrystalline materials and coatings", *Materials Science and Engineering R45* (2004) 1-88.
- [28] S. Veprek, "The search for novel superhard materials", *J. Vacuum. Sci. Technol.* A17(5), pp. 2401-2420.
- [29] J. Musil, H. Hruby, "Superhard nanocomposites $Ti_{1-\alpha}Al_{\alpha}N$ films prepared by magnetron sputtering", *Proc. 14th Int. Symp. Plasma Chemistry, Prague, Czech Republic, 2-6 August, 1999*.
- [30] S. Veprek, M. Haussmann, S. Reiprich, L. Shizhi, and J. Dian, "Novel thermodynamically stable and oxidation resistant superhard coating materials", *Surface and Coatings Technology* 86-87(Part 1) (1996) 394-401.
- [31] A. Savan, E. Pfluger, R. Goller, W. Gissler, "Use of nanoscaled multilayer and compound films to realise a soft, lubrication phase within a hard, wear-resistant matrix", *Surface and Coatings Technology*, n° 126, pp. 159-165.
- [32] W.D. Munz, I.J. Smith, L.A. Donohue, A.P. Deeming, R. Goodwin, "TiAlN based PVD coatings tailored for dry cutting operations", *Proc 40th Annu. Technical Conf. Soc. Vacuum Coaters, SVC, 1997, pp. 89-93*.

- [33] P.Hedenqvist, S.Jacobson, S.Hogmark, "Tribological laboratory evaluation of thin hard coatings", *Surface and Coatings Technology*, 97, 1997, pp. 656-660.
- [34] R.Goller, P.Torri, M.A.Baker, "The deposition of low friction TiN-MoS₂ hard coatings by a combined cathodic arc evaporation and magnetron sputter process", *Surface and Coatings Technology (en cours de publication)*, 1999.
- [35] K.D.Bouzakis, N.Vidakis, K.David, A.Siganos, T.Leyendecker, G.Erkens, R.Wenk, "Determination of the mechanical properties fatigue resistance of multilayer PVD coatings on various substrates", *Actes de de la conférence internationale 'THE Coatings', Thessaloniki (Grèce), 14-15 octobre 1999*.
- [36] R.F.Bunshah, "Handbook of deposition technologies for films and coatings", *Noyes Publications, ISBN 0-8155-1337-2, 1994*.
- [37] A.Richardt, A.M.Durand, "Le vide – les couches minces – les couches dures", *Editions In Fine, ISBN 2-84046-030-0, 1994*.
- [38] C.Nouveau, Thèse de doctorat, ENSAM Cluny, 2001.
- [39] Cetim, "Les revêtements CVD et PVD appliqués aux outils de coupe", *document de formation, 1994*.
- [40] H.K.Tonshoff, A.Mohlfeld, C.Spengler, C.Podolsky, "PVD coated tools for metal cutting applications", *Actes de la conférence internationale 'THE Coatings', 14-15 octobre 1999, Thessaloniki (Grèce), pp. 1-20*.
- [41] F.Klocke, G.Eisenblatter, "Dry Cutting", *Annals of the CIRP, Vol. 46/2, 1997, pp. 519-526*
- [42] M.Nesladek, K.Vandierendonck, C.Quaechaegens, M.Kerhofs, L.M.Stals, *Thin Solid Films*, n°270, 1995, pp. 184-188.
- [43] A.Igartua, J.Laucirica, A.Aranzabe, T.Leyendecker, O.Lemmer, G.Erkens, M.Weck, G.Hanrath, *Surface and Coatings technology*, n° 86-86, 1996, pp. 460-466.
- [44] M. Setoyama, M. Irie, H. Ohara, M. Tsujioka, Y. Takeda, *Thin Solid Films* 341 (1999) 126.
- [45] Martí . Franquès , "Thin Film Structures of Diamond-Like-Carbon Prepared by Pulsed Plasma Techniques", *Université de Barcelone (2005)*.
- [46] J.E.Sundgren, H.T.G.Hentzell, "A review of the present state of art in hard coatings grown from the vapor phase", *J. Vac. Sci. Technol.*, A4(5), sept 1986, p. 2259.
- [47] S. Zhang, D. Sun, Fu .Yongqing, Du .Hejun. , *Surface and Coatings Technology* 167 (2003) 113-119.
- [48] S.C . Trong, H. Chen, *Materials Science and engineering* 45 (2004) 1-88.

- [49] H .I. Faraoun, "Modélisation des propriétés thermomécaniques des matériaux abrasables
thèse de doctorat de l'université de Belfort-Montbéliard (2005).
- [50] M.Van Stappen, et al., "Influence of a Ti intermediate layer on the properties of TiN
coatings deposited on various substrates", *Surface engineering, vol. 5 (4), 1989, p. 305.*
- [51] M.Van Stappen, B.Malliet, M.Kerkhofs, "Revêtements de surface résistant à l'usure,
déposés sur des outils par des techniques de déposition sous vide", *Centre de recherches
scientifiques et techniques de l'industrie des fabrications métalliques, Bruxelles (Belgique),
Rapport OP02, novembre 1992.*
- [52] Etcheverry. Bernard, " Adhérence, mécanique et tribologie des revêtements composites
NiP", *thèse de doctorat de l'institut nationale Polytechnique de Toulouse (2006).*
- [53] E.Moll, "Hard wear resistant coatings", Actes de la conférence IPAT 89, Genève (Suisse),
1989.



Chapitre 2:
Analyse en Composantes
Principales (ACP)



I-Introduction

Pour les phénomènes physiques, biologiques ou autres, qui sont trop complexes ou encore trop bruités pour permettre une description analytique débouchant sur une modélisation déterministe, un ensemble d'approches ont été élaborées afin de les décrire au mieux à partir d'une série d'observations. Citons la reconnaissance de la parole ou du caractères manuscrits, l'imagerie médicale ou satellitaire, la prévision d'une grandeur climatique ou économique, du comportement d'un client ... la plupart des disciplines scientifiques sont concernées. Historiquement, la Statistique s'est beaucoup développée autour de ce type de problèmes et a proposé des modèles incorporant d'une part des variables explicatives et, d'autre part, une composante aléatoire ou bruit. Il s'agit alors d'estimer les paramètres du modèle à partir des observations [1].

L'analyse en composantes principales ("*Principal Component Analysis*"), en abrégé ACP, fait partie de ces méthodes statistiques. C'est une technique descriptive permettant d'étudier les relations qui existent entre les variables, sans tenir compte, a priori, d'une quelconque structure [2-3], son utilisation pour l'exploitation des données remonte au début du siècle dernier. Elle est principalement issue des travaux de psychologues américains [Pearson 1901], [Spearman 1904] [4-5].

L'ACP propose, à partir d'un tableau rectangulaire de données comportant les valeurs de p variables quantitatives pour n unités (appelées aussi individus), des représentations géométriques de ces unités et de ces variables. Ces données peuvent être issues d'une procédure d'échantillonnage ou bien de l'observation d'une population toute entière. Les représentations des individus permettent de voir s'il existe une structure, non connue a priori, sur cet ensemble d'individus [6].

De façon analogue, les représentations des variables permettent d'étudier les structures de liaisons linéaires sur l'ensemble des variables considérées. Ainsi, on cherchera si l'on peut distinguer des groupes dans l'ensemble des unités en regardant quelles sont les unités qui se ressemblent, celles qui se distinguent des autres, etc. Pour les variables, on cherchera quelles sont celles qui sont très corrélées entre elles, celles qui, au contraire ne sont pas corrélées aux autres, etc.

Le but de l'ACP est d'identifier la structure de dépendance entre des observations multivariées, afin d'obtenir une description ou une représentation compacte de ces dernières. L'idée de base de l'ACP est de réduire la dimension de la matrice des données, en retenant le plus possible les variations présentes dans le jeu des données de départ. Cette réduction ne sera possible que si les variables initiales ne sont pas indépendantes et ont des coefficients de corrélation entre elles non nuls. Ces variables initiales sont transformées en de nouvelles variables, appelés composantes principales. Elles sont obtenues par combinaisons linéaires des précédentes et sont ordonnées et non corrélées entre elles [5].

II-Principe de l'analyse en composantes principales :

Lorsqu'on étudie simultanément un nombre important de variables quantitatives (ne serait-ce que 4 !), comment en faire un graphique global ? La difficulté vient de ce que les individus étudiés ne sont plus représentés dans un plan, espace de dimension 2, mais dans un espace de dimension plus importante (par exemple 4). L'objectif de l'Analyse en Composantes Principales (ACP) est de revenir à un espace de dimension réduite (en l'occurrence 2) en déformant le moins possible la réalité. Il s'agit donc d'obtenir le résumé le plus pertinent possible des données initiales.

C'est la matrice des variances-covariances (ou celle des corrélations) qui va permettre de réaliser ce résumé pertinent, parce qu'on analyse essentiellement la dispersion des données considérées. De cette matrice, on va extraire, par un procédé mathématique adéquat, les facteurs que l'on recherche, en petit nombre. Ils vont permettre de réaliser les graphiques désirés dans cet espace de petite dimension (le nombre de facteurs retenus), en déformant le moins possible la configuration globale des individus selon l'ensemble des variables initiales (ainsi remplacées par les facteurs). C'est l'interprétation de ces graphiques qui permettra de comprendre la structure des données analysées [7].

Du point de vue géométrique l'ACP consiste à effectuer une certaine rotation du repère des variables autour de leurs valeurs moyennes. Cette rotation transforme les n variables corrélés en l variable non corrélé, notons que ce sont justement ces variables transformées que l'on a nommées les composantes principales [7].

Lorsqu'il existe des corrélations entre les m variables descriptives d'une distribution de données, la dimension m de l'espace des données excède le nombre l de variables caractéristiques réellement nécessaires pour décrire ces données. En statistique, m est appelée dimension superficielle des données tandis que l désigne leur dimension intrinsèque. Plus fortes sont les corrélations entre variables descriptives des données, plus petit est le nombre de variables caractéristiques utiles à leur représentation. Suivant ces observations, les m variables descriptives apparaissent comme des fonctions des l variables caractéristiques, encore appelées variables latentes ou facteurs.

III-Les différentes étapes de l'ACP:

III-1-Tableau de donnée:

Les données sont les mesures effectuées sur n unités $\{u_1, u_2, \dots, u_i, \dots, u_n\}$. Les p variables quantitatives qui représentent ces mesures sont $\{v_1, v_2, \dots, v_j, \dots, v_p\}$. Le tableau des données brutes à partir duquel on va faire l'analyse est noté X et a la forme suivante :

$$X = \begin{array}{l} \\ U_1 \\ U_2 \\ \\ U_i \\ \\ U_n \end{array} \begin{array}{c} V_1 \quad V_2 \dots V_j \dots V_p \\ \left[\begin{array}{cccc} X_{11} & X_{12} \dots & X_{1j} \dots & X_{1p} \\ X_{21} & X_{22} \dots & X_{2j} \dots & X_{2p} \\ \\ X_{i1} & X_{i2} \dots & X_{ij} \dots & X_{ip} \\ \\ X_{n1} & X_{n2} \dots & X_{nj} \dots & X_{np} \end{array} \right. \end{array} \quad (\text{II-1})$$

Pour avoir une image de l'ensemble des unités, on se place dans un espace affine en choisissant comme origine un vecteur particulier de R^p , par exemple le vecteur dont toutes les coordonnées sont nulles. Alors, chaque unité sera représentée par un point dans cet espace. L'ensemble des points qui représentent les unités est appelé traditionnellement "nuage des individus". En faisant de même dans R^n , chaque variable pourra être représentée par un point de l'espace affine correspondant. L'ensemble des points qui représentent les variables est appelé "nuage des variables".

III-2- Choix de l'origine:

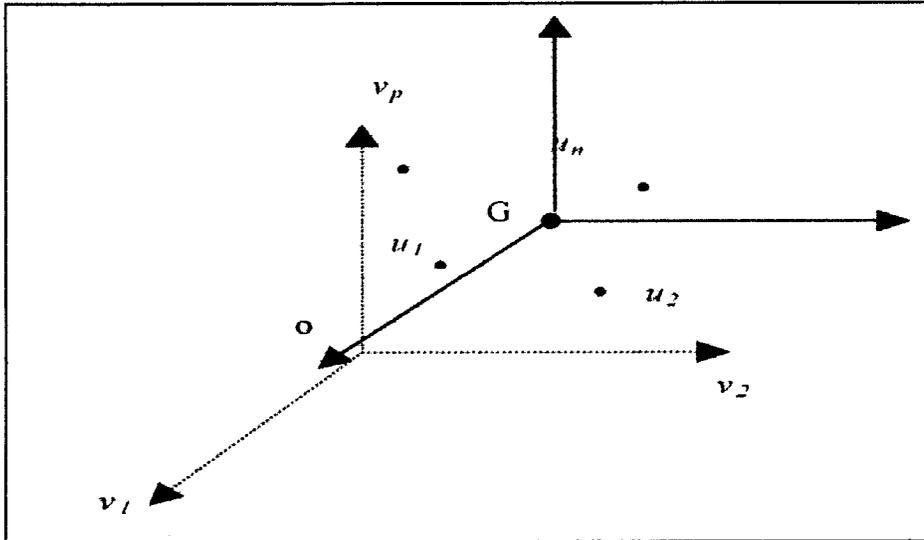


Figure [II-1]: choix d'origine

Le point o correspondant au vecteur de coordonnées toutes nulles, n'est pas forcément une origine satisfaisante, car si les coordonnées des points du nuage des individus sont grandes, le nuage est éloigné de cette origine. Il apparaît plus judicieux de choisir une origine liée au nuage lui-même : le centre de gravité G (Fig II-1) [6-8].

Pour l'ACP on choisit de donner le même poids à tous les individus. Le centre de gravité G du nuage des individus est alors le point dont les coordonnées sont les valeurs moyennes des variables [6].

III-3- Le moment d'inertie:

On note I_G le moment d'inertie totale du nuage des individus par rapport au centre de gravité G :

$$I_G = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d^2(G, u_i) \tag{II-2}$$

Ce moment d'inertie totale est intéressant car c'est une mesure de la dispersion du nuage des individus par rapport à son centre de gravité. Si ce moment d'inertie est grand, cela signifie que le nuage est très dispersé, tandis que s'il est petit, alors le nuage est très concentré sur son centre de gravité [7].

III-4-Matrices des covariances et des corrélations:

Lorsqu'on a observé simultanément plusieurs variables quantitatives (p variables, $p > 3$) sur le même échantillon, il est possible de calculer d'une part les variances de toutes ces variables, d'autre part les $\frac{p(p-1)}{2}$ covariances des variables prises deux à deux [7].

L'ensemble de ces quantités peut alors être disposé dans une matrice carrée ($p \times p$) et symétrique, comportant les variances sur la diagonale et les covariances à l'extérieur de la diagonale ; cette matrice, appelée matrice des variances-covariances (ou encore matrice des covariances Σ) nous permettra de connaître la dispersion totale des individus considérés en dimension initiale, en additionnant les valeurs de diagonale de cette matrice. Et elle nous donne aussi les valeurs propres de la matrice associée.

$$\Sigma = \frac{1}{m-1} x \cdot x^T \in \mathfrak{R}^{m \times m} \quad (\text{II-3})$$

$$\text{Var} \{t_i\} = p_i^T \Sigma p_i = \lambda_i, i = 1, \dots, m \quad (\text{II-4})$$

Ainsi, l'équation (II.4) révèle que les valeurs propres de la matrice de covariance Σ représentent les variances des projections t_i des données sur les directions représentées par les vecteurs propres p_i ($i = 1, \dots, m$) et peuvent être utilisées pour indiquer le pourcentage de la variabilité des caractéristiques représentées par chacune des composantes principales.

De la même manière, on peut construire la matrice symétrique ($p \times p$), comportant des 1 sur toute la diagonale et, en dehors de la diagonale, les coefficients de corrélation linéaire entre les variables, ou les individus prises deux à deux. Cette matrice appelé matrice de corrélation, nous permet de tirer des informations, et les relations qui existent entre les individus n , et aussi entre les variables p .

III-5-Recherches des axes principaux :

Tout d'abord on recherche le premier axe principal qu'on va nommé PC1. Cet axe passera par le centre de gravité G , et sera d'inertie I_{PC1} minimum car c'est l'axe le plus proche de l'ensemble des points du nuage des individus, et donc, si l'on doit projeter ce nuage sur cet axe, c'est lui qui donnera l'image la moins déformée du nuage [6]. L'axe PC1 pour lequel le nuage des individus a l'inertie minimum a comme vecteur directeur unitaire le premier vecteur propre associé à la plus grande valeur propre de la matrice de covariance Σ .

On recherche ensuite un deuxième axe PC2 orthogonal au premier et d'inertie minimum. Son vecteur unitaire sera le deuxième vecteur propre associé à la deuxième plus grande valeur propre de la matrice de covariance.

On peut rechercher de nouveaux axes en suivant la même procédure. Les nouveaux axes sont tous vecteurs propres de Σ correspondant aux valeurs propres ordonnées. La matrice de covariance Σ étant une matrice symétrique réelle, elle possède p vecteurs propres réels, formant une base orthogonale de R^p . On passera de la base orthogonale initiale des variables centrées à la nouvelle base orthogonale des vecteurs propres de Σ . On appelle les nouveaux axes, axes principaux [6].

IV-Compression de données:

L'intérêt pratique de l'analyse en composantes principales réside dans la réduction de dimension de représentation de données ou plus simplement la compression de données. En effet, cette technique permet de caractériser les directions orthogonales d'un espace de données porteuses du maximum d'information au sens de la maximisation des variances de projections. L'amplitude des valeurs propres de la matrice de covariance Σ des données quantifie pour chacune de ces directions la quantité d'information encodée [5].

Dénotons par $\lambda_1, \dots, \lambda_m$, les m valeurs propres non négatives de la matrice de covariance Σ vérifiant $\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_m$. La direction de l'espace des données matérialisée par le vecteur propre p_1 associé à la plus grande valeur propre λ_1 est la plus riche d'information. Inversement, la direction de vecteur propre directeur p_m associé à la plus petite valeur propre λ_m est celle qui présente le minimum d'information [8].

Rappelons que tout vecteur de données \mathbf{X} peut être représenté par la combinaison linéaire des m vecteurs propres p_i ($i = 1, \dots, m$) de la matrice de covariance Σ , pondérés par les composantes principales $t_i = p_i^T x$. L'estimation d'un vecteur de données \mathbf{X} à partir de son vecteur de composantes principales associés \mathbf{t} est triviale. Il suffit pour cela de multiplier à droite chacun des membres de l'équation (II.5) par \mathbf{P} , il en découle l'équation (II.6) :

$$\mathbf{t} = \mathbf{P}^T \mathbf{x} \quad (\text{II-5})$$

Où \mathbf{P}^T représente la matrice de projection optimale des données au sens de l'analyse en composantes principales [9].

$$\mathbf{X} = \mathbf{P}\mathbf{t} = \sum_{i=1}^m t_i p_i \quad (\text{II-6})$$

Il est donc possible de réduire la dimension de la représentation des données en ne retenant de l'expansion (II.9) que les termes $t_j p_j$ ($j=1, \dots, \ell$) associés aux ℓ ($\ell < m$) plus grandes valeurs propres λ_j . L'estimation \hat{x} d'un vecteur de données \mathbf{x} est alors décrite par l'expression réduite [10] :

$$\hat{x} = \sum_{j=1}^{\ell} t_j p_j = \sum_{j=1}^{\ell} (p_j^T x) p_j \quad (\text{II-7})$$

Les données sont ainsi encodées par l'intermédiaire des ℓ composantes principales t_1, \dots, t_ℓ présentant les plus fortes variances, en comparaison des m valeurs descriptives x_1, \dots, x_m initialement requises.

- ✓ **Remarque :** les valeurs propres n'interviennent pas directement dans la représentation réduite des données. Leur utilité se limite à la sélection des ℓ composantes principales pertinentes dont elles reflètent les variances respectives [9].

La perte d'information induite par la réduction de dimension de représentation de chaque vecteur de données x est mesurée par la différence e entre ses représentations exactes (II-6) et approchée (II-7) :

$$e = x - \hat{x} = \sum_{i=\ell+1}^m t_i p_i \quad (\text{II-8})$$

Les $(m - \ell)$ composantes principales t_i ($i = \ell + 1, \dots, m$) à partir desquelles l'erreur de reconstruction e d'un vecteur de données est évaluée, sont associées aux plus faibles valeurs propres. Il est par conséquent bien évident que la compression des données préserve d'autant mieux l'information qu'elles véhiculent que ces valeurs propres sont de faibles valeurs. La somme des $(m - \ell)$ valeurs propres minimales quantifie par ailleurs la perte d'information quadratique évaluée en moyenne sur l'ensemble des données.

$$\varepsilon[e^T e] = \sum_{i=\ell+1}^m \text{Var} \{t_i\} \quad (\text{II-9})$$

Les ℓ vecteurs propres p_1, \dots, p_ℓ intervenant dans la réduction de dimension de représentation des données sont dénommés vecteurs principaux. Ils caractérisent le sous-espace de projection optimale des données qualifiées de sous-espace principal [8].

V- Détermination de la structure du modèle ACP :

L'analyse en composantes principales recherche une approximation de la matrice initiale des données X par une matrice de rang inférieur issue d'une décomposition en valeurs singulières. La question qui se pose alors, et qui a été largement débattue dans la littérature, concerne le choix du nombre de composantes principales qui doit être retenu. De nombreuses règles sont proposées pour déterminer le nombre de composantes à retenir, [11-12-13], La plupart de ces méthodes sont heuristiques et donnent un nombre de composants subjectif.

Toutefois, dans le cadre de l'application de l'ACP à la réduction des échantillons, le nombre de composantes a un impact significatif sur la phase finale de classification. Si peu de composantes sont utilisées, on risque de perdre des informations contenues dans les données de départ en projetant certaines échantillons dans le sous-espace des résidus et donc avoir des erreurs de modélisation, ce qui provoque une mauvaise caractérisation. Si par contre beaucoup de composantes sont utilisées, il y a risque d'avoir des composantes retenues (les composantes correspondantes aux valeurs propres les plus faibles parmi celles retenues dans le modèle) qui sont porteuses de redondance, ce qui est indésirable.

Dans leurs travaux de recherche, Qin et al [14] ont proposé une technique basée sur la variance de l'erreur de reconstruction des mesures, ce critère permet de prendre en compte la notion de redondance entre les variables.

On retrouve dans la littérature plusieurs critères utilisant différentes techniques pour la détermination du nombre de composantes principales, nous allons présenter deux critères heuristiques utilisés pour la réduction de dimension.

V-1-Pourcentage cumulé de la variance totale (PCV):

L'idée de base de cette approche est que chaque composante principale est représentative d'une portion de la variance des mesures de l'information étudiée. Les valeurs propres de la matrice de corrélation sont des mesures de cette variance et peuvent donc être utilisées dans la sélection du nombre de composantes principales [11]. Pour le choix de ℓ , il faut choisir le pourcentage de la variance totale qu'on veut conserver. Le nombre de composantes est alors le plus petit nombre pris de telle sorte que ce pourcentage soit atteint ou dépassé, les composantes sont choisies successivement dans l'ordre des variances décroissantes. Le pourcentage de variance expliquée par les ℓ premières composantes est donné par :

$$PVC(\ell) = 100 \left(\frac{\sum_{j=1}^{\ell} \lambda_j}{\sum_{j=1}^m \lambda_j} \right) \% \quad (\text{II-10})$$

La variance du bruit étant inconnue a priori, la décision est basée seulement sur le pourcentage de la variance expliquée est un peu arbitraire. Sa capacité à fournir le nombre correct de composantes principales dépendra fortement du rapport signal sur bruit.

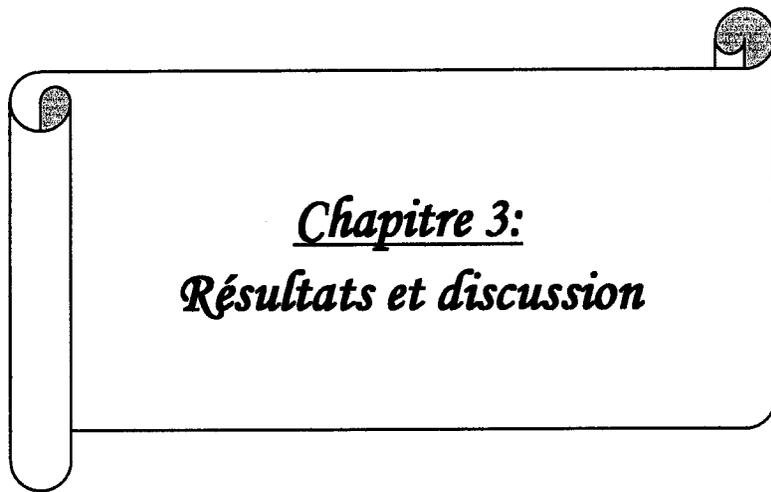
V-2-Moyenne des valeurs propres:

Cette règle consiste à ne prendre en considération que les composantes pour lesquelles la valeur propre est supérieure à la moyenne arithmétique de toutes les valeurs propres [12]. En particulier, si on travaille sur les données centrées réduites, cela revient à négliger les composantes dont la variance est inférieure à l'unité $\left(\frac{1}{m} \text{trace}(\Sigma) = 1 \right)$.

Dans le cas du modèle ACP calculé à partir de la matrice de covariance Σ , la moyenne arithmétique des valeurs propres est donnée par $\frac{1}{m} \text{trace}(\Sigma)$

VI-Références:

- [1] P.Besse, "*DataMining- Modélisation statistique et apprentissage*", université de Toulouse III, (2005)
- [2] I.T. Jolliffe "*Principal component analysis*", Springer-Verlag, New York, 1986.
- [3] K.I. Diamantaras, S.Y . Kung, "*Principal component neural networks. Theory and applications*", John Wiley and Sons, 1996.
- [4] H. Hotelling "*Analysis of a complex of statistical variables into principal components*", Journal of Educational Psychology, 24 (1933) 417- 441
- [5] L. Ferre, "*Selection of components in principal component analysis : A comparaison of methods*", Computational Statistics and Data Analysis (1995) 669-682.
- [6] C. Duby, S. Robin, "*Analyse en Composantes Principales*",Institut National Agronomique Paris- Grignon- Département O.M.I.P (2006).
- [7] P.Besse, A.Baccini, "*DataMining – Exploration statistique*", université de Toulouse III, (2004).
- [8] Lindsey Smith, "*A tutorial on Principal Component Analysis*», (2002).
- [9] F.Saidi, "*Conception de revêtements ultra durs sous forme de Super-réseaux en utilisant l'approche du Datamining*", mémoire de magister à l'université de Tlemcen (2008).
- [10] J.V. Kresta, J. F MacGregor, T.E. Marlin, "*Multivariate statistical monitoring of process operating performance*", Chemometrics Engineering, 69 (1991) 35-47.
- [11] P. Besse, L. Ferre, "*Sur l'usage de la validation croisée en analyse en composantes principales*", Revue de Statistique Appliquée, 1 (1993) 71-76.
- [12] S. Valle and al., "*Selection of the number of principal components : The variance of The reconstruction error criterion with a comparison to other methods*", Industrial and Engineering Chemistry Research 38 (1999) 4389- 4401.
- [13] M. Tenenhaus, "*Analyse en composantes principales d'un ensemble de variables nominales ou numériques*", Revue de statistique appliqué 2 (1977) 39-56.
- [14] S. J. Qin , R. Dunia , "*Determining the number of principal components for best Reconstruction* ", Symposium on Dynamics and Control of process Systems, (1998) 359-364.



Chapitre 3:
Résultats et discussion



I. Introduction :

Dans ce travail, nous nous intéressons aux propriétés mécaniques des carbures et des nitrures des métaux de transition, ces derniers présentent d'excellentes propriétés physiques, chimiques et mécaniques. Le but étant de montrer les différentes corrélations existantes entre ces propriétés en se basant sur une analyse des bases de données expérimentales et théoriques disponibles sur ces matériaux.

Notre recherche est motivée par le fait que ces matériaux largement utilisés sont également largement étudiés et une vue d'ensemble sur leurs propriétés et l'interdépendance entre eux permettrait de mieux orienter le développement de nouvelles compositions.

Les calculs ont été faits avec la technique ACP (Analyse en composantes principales), en utilisant le logiciel XLSTAT décrit dans l'annexe.

II. Analyse des données relatives aux carbures des métaux de transition :

Le tableau III-1 présente les propriétés mécaniques d'une dizaine de carbures de métaux de transition qui ont été utilisées dans notre analyse.

L'analyse en composantes principales (ACP) nous permet de tracer les deux graphes : observations (scores) et variables (loadings). les « scores » nous donne des informations sur les échantillons et traite la façon dont ils se comportent, et les « loadings » nous informe sur les relations qui existent entre les différentes propriétés.

	a	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	B	G	B/G	E	Es ⁴ (ev)	C ₁₂ -C ₄₄
TaC ¹	4,416	740	165	176	345	217	1,59	538,17	0,90	-11
NbC ¹	4,44	667	163	161	212	197,4	1,074	452	0,87	2
ZrC ¹	4,698	522	110	160	187	151	1,238	357	0,86	-50
VC ¹	4,182	513	366	110	195	192	1,016	433,66	0,77	256
HfC ¹	4,65	574	107	180	262,66	201,4	1,304	481,2	0,88	-73
TiC ²	4,348	513	106	178	255	188	1,356	452,74	0,83	-72
RuC ³	4,299	504,5	233,8	8,8	324	59,4	5,214	167,94	0,69	225
PtC ³	4,425	373,6	284	47	313,9	46,1	6,809	131,84	0,49	237
PdC ³	4,43	297,9	176,2	43,8	216,8	50,6	9,290	140,84	0,32	132,4
AgC ³	4,543	246	147,7	17,6	180,4	30,2	5,973	85,81	0,29	130,1

¹Référence [1]. ²Référence [2]. ³Référence [3]. ⁴Référence [4]

Tableau III-1 Propriétés mécaniques des carbures de métaux de transition

❖ **Remarque:** Nous avons calculé le module de Young E, à partir de la formule suivante:

$$E=9B*G/(3*B+G)$$

La figure III.1 présente le graphe des observations. On y trouve la disposition des différentes propriétés introduites dans la base de données dans le plan formé par les deux composantes principales PC1 et PC2. On remarque que PC1 et PC2 regroupent plus de 83% de la variabilité de la base de données (60,68 pour PC1, et 22,55 pour PC2). Ce sont les deux composantes aux quelles les variables sont les plus fortement liée.

On peut confirmer ça par le tableau III-2 des cosinus carrés ; en effet, plus le cosinus est élevé (en valeur absolue), plus la variable est liée à l'axe, et plus le cosinus est proche de zéro, moins la variable est liée à l'axe.

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8	PC9
a	0,041	0,760	0,015	0,167	0,016	0,000	0,001	0,000	0,000
C11	0,770	0,113	0,045	0,010	0,006	0,054	0,000	0,002	0,000
C12	0,170	0,690	0,064	0,046	0,029	0,000	0,001	0,000	0,000
C44	0,931	0,010	0,005	0,006	0,035	0,003	0,006	0,004	0,000
B	0,185	0,793	0,007	0,000	0,003	0,010	0,001	0,000	0,000
G	0,913	0,039	0,025	0,006	0,013	0,000	0,002	0,002	0,000
B/G	0,829	0,023	0,064	0,022	0,028	0,023	0,009	0,001	0,000
E	0,926	0,038	0,007	0,008	0,014	0,000	0,003	0,003	0,000
Es	0,870	0,057	0,003	0,026	0,022	0,001	0,018	0,002	0,000
C12-C44	0,612	0,340	0,015	0,032	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000

Tableau III-2: Cosinus carrés des variables (Carbures).

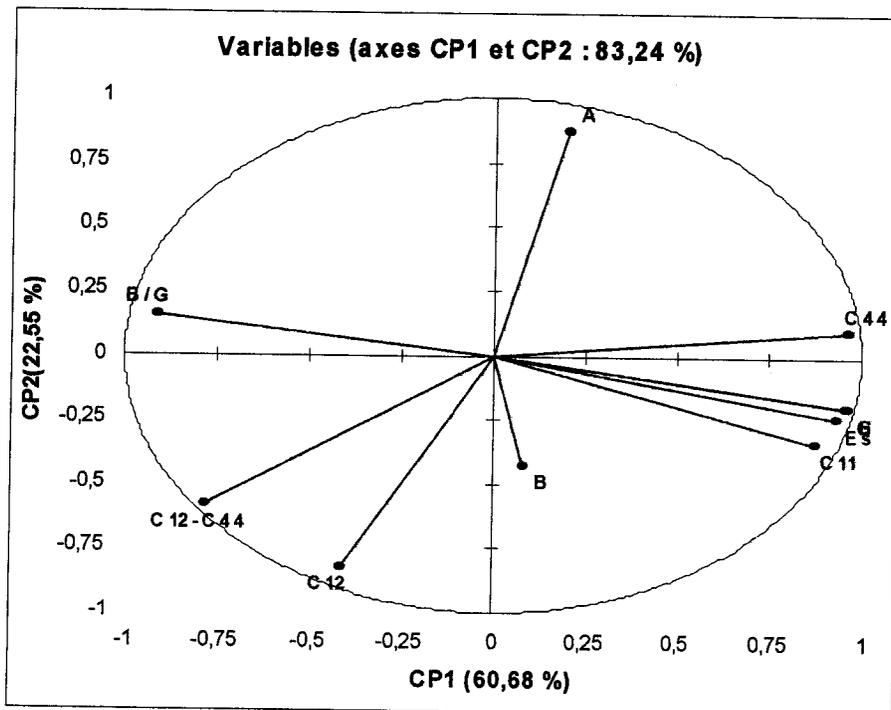


Figure III.1 Graphe des variables pour les carbures des métaux de transition (Loadings plot)

A partir de ce graphe nous pouvons constater :

- Le paramètre de mail "a" est le module de compression "B" sont inversement corrélé si l'on considère leur disposition par rapport à l'axe PC2. Ça veut dire que le paramètre de maille est inversement proportionnel au module de compression. L'origine de ce comportement est expliquée par le fait que B représente la rigidité et la compressibilité de la structure. Autant sa valeur est élevée autant il est difficile de comprimer le matériau. Lorsque le paramètre de maille est plus petit, le volume par atome est également plus petit, ainsi il devient plus difficile de comprimer la structure. D'où l'augmentation de module de compression B.

- Le module de cisaillement G et la constante élastique C_{44} sont corrélés en se trouvant à peu près à la même distance suivant l'axe PC1. Ceci est clairement dû au fait que C_{44} est la constante élastique qui représente la réponse à une contrainte de cisaillement et G c'est le module de cisaillement macroscopique. Ainsi ils sont proportionnels.
- L'énergie de surface E_s est proportionnelle au module de cisaillement G . Le cisaillement intervient dans la structure par le processus de glissement des plans réticulaires les uns par rapport aux autres.
L'énergie de surface est par définition l'énergie nécessaire pour créer une surface en séparant les deux parties du volume. La surface réelle ne correspond pas à un plan réticulaire en particulier mais peut contenir plusieurs plans différents. Ainsi, l'énergie de surface est, globalement, une moyenne sur les énergies des plans réticulaires pondérés par leurs fréquences d'apparition. De ce fait, autant cette énergie est élevée, on peut dire que les plans réticulaires sont plus difficiles à disjoindre. Ceci explique que cette énergie soit proportionnelle au module de cisaillement qui lui représente aussi la difficulté avec laquelle les plans peuvent être déplacés les uns par rapport aux autres.
- La constante C_{11} est corrélées à l'énergie de surface E_s . La constante élastique C_{11} représente la réponse microscopique du matériau à une contrainte unidirectionnelle. Ainsi, elle est directement liée à la force de liaison entre les atomes voisins, du moment que la structure va plus ou moins de déformer suivant cette force de rappelle qui existe entre les atomes. Aussi, autant la liaison interatomique est plus forte, autant la constante C_{11} est plus grande. En même temps, autant la liaison est plus grande, autant il est plus difficile de rompre des liaisons interatomiques pour former des surfaces, et de ce fait, autant l'énergie de surface est plus grande. Ainsi, on peut expliquer la corrélation entre C_{11} et E_s .
- Le rapport B/G est inversement corrélé au module de cisaillement G et en même temps à la constante élastique C_{11} . Ces deux dernières propriétés sont, comme on vient d'en discuté plus haut, directement liées à la force de la liaison interatomique. Donc le rapport B/G est inversement proportionnel à cette force. En réalité, les observations empiriques dévoilent que le rapport B/G est un indicateur de la ductilité du matériau. Lorsque ce rapport est supérieur à 1.75, le matériau en question est manifestement malléable, alors que pour de toutes petites valeurs de B/G , le matériau a un comportement fortement fragile même s'il présente une dureté non négligeable.
- La pression de Cauchy (C_{12} - C_{44}) est corrélée au rapport B/G . Ceci indique que cette grandeur est également un indicateur de la ductilité du matériau.
- La constante élastique C_{12} est inversement proportionnelle au paramètre de maille a . Ceci indique que la constante C_{12} représente une mesure de la compressibilité du matériau puisqu'elle augmente avec la diminution du paramètre du réseau et inversement.

La figure III.2 présente le diagramme des observations (Score plot). Elle montre la répartition dans le plan formé par PC1 et PC2 des variables, ou des différents matériaux inclus dans notre base de données. La première constatation que nous pouvons faire est que les carbures se séparent en deux parties bien distinctes : une avec des valeurs de PC1 positives et l'autre avec des valeurs de PC1 négatives.

Si l'on revient à la figure précédente, le graphe des variables, on peut voir que l'axe PC1 représente le module de cisaillement et la constante C_{11} dans son côté positif et le rapport B/G dans son côté négatif. Ainsi, les matériaux qui sont situés sur le côté droit de la figure III.2 sont ceux avec des rigidités importantes, alors que ceux qui sont du côté gauche sont ceux avec des rapports B/G plus importants que leur rigidité. Ainsi, on peut déduire que les matériaux : AgC, PdC, PtC et RuC sont de nature ductile, et ce bien qu'ils ont des rigidités importantes.

Par exemple, nous pouvons voir que le PdC a un module de compression de 216GPa supérieur à celui du ZrC qui est de 187GPa, et pourtant il est plus ductile, ou encore le RuC qui a un module de compression de 324GPa, le deuxième matériaux le plus rigide dans notre base de donnée après le TaC, et portant il est ductile aussi. De ce point de vue, ces deux matériaux peuvent présenter un avantage par rapport au TiC, et le TaC qui ont un module de compression respectivement de 255GPa, et 345GPa mais un comportement fragile.

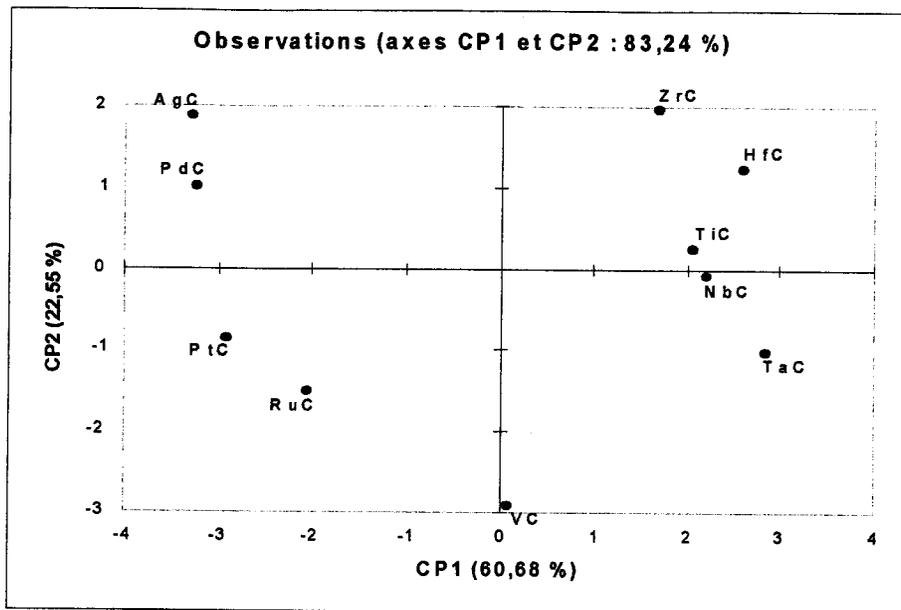


Figure III.2 Graphe des observations (Score plot)

III. Analyse des données relatives aux nitrures des métaux de transition :

Le tableau III-3 présente les propriétés mécaniques d'une dizaine de nitrures de métaux de transition qui ont été utilisées dans notre analyse.

Comme on a fait précédemment pour les carbures des métaux de transition, nous allons utiliser l'analyse en composantes principales (ACP) pour tracer les deux graphes : observations (scores) et variables (loadings).

	a	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	B	G	B/G	E	C ₁₂ -C ₄₄
NbN ⁵	4,392	718	125	97	323	177	1,8249	449	28
HfN ⁵	4,392	694	112	134	306	197	1,5533	486,58	-22
TaN ⁵	4,32	783	167	20	372,33	135,2	2,7539	361,8	147
ZrN ⁵	4,577	594	97	126	263	175	1,5029	429,7	-29
VN ⁶	4,136	652	163	137	326	173	1,8844	441	26
TiN ⁶	4,249	671	106	166	295	213	1,385	515	-60
CrN ⁶	4,149	373	140	76	218	92	2,3696	242	64
PtN ⁷	4,736	210	241	98	219	52,6	4,1635	146,1	143
LaN ⁸	5,307	213	84	71	116,947	64,464	1,8141	163,37	13
AuN ⁸	4,678	204	162	25	176	23	7,6521	66,12	137

⁵ Référence [5]. ⁶ Référence [6]. ⁷ Référence [7]. ⁸ Référence [8]

Tableau III-3 Propriétés mécaniques des nitrures de métaux de transition

❖ **Remarque:** même chose que les carbures, le module de Young E, a été calculer à partir de la formule suivante: $E=9B*G/(3*B+G)$

La figure III.3 présente le graphe des variables. On y trouve la disposition des différentes propriétés introduites dans la base de données dans le plan formé par les deux composantes principales PC1 et PC2. On remarque que PC1 et PC2 regroupent dans ce cas plus de 85% de la variabilité de la base de données (62,39% pour PC1, et 23,01% pour PC2). Ce sont les deux composantes aux quelles les variables sont les plus fortement liés

Le tableau des cosinus carrés pour les nitrures des métaux de transition donne les résultats listés dans le tableau III-4.

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
a	0,409	0,348	0,028	0,138	0,077	0,000
C11	0,776	0,133	0,080	0,002	0,008	0,000
C12	0,231	0,500	0,206	0,063	0,001	0,000
C44	0,533	0,097	0,362	0,000	0,009	0,000
B	0,526	0,438	0,015	0,011	0,010	0,000
G	0,988	0,001	0,000	0,000	0,011	0,000
B/G	0,656	0,093	0,002	0,145	0,103	0,000
E	0,985	0,006	0,001	0,000	0,007	0,000
C12-C44	0,572	0,394	0,011	0,021	0,002	0,000

Tableau III-4: Cosinus carrés des variables (Nitrures).

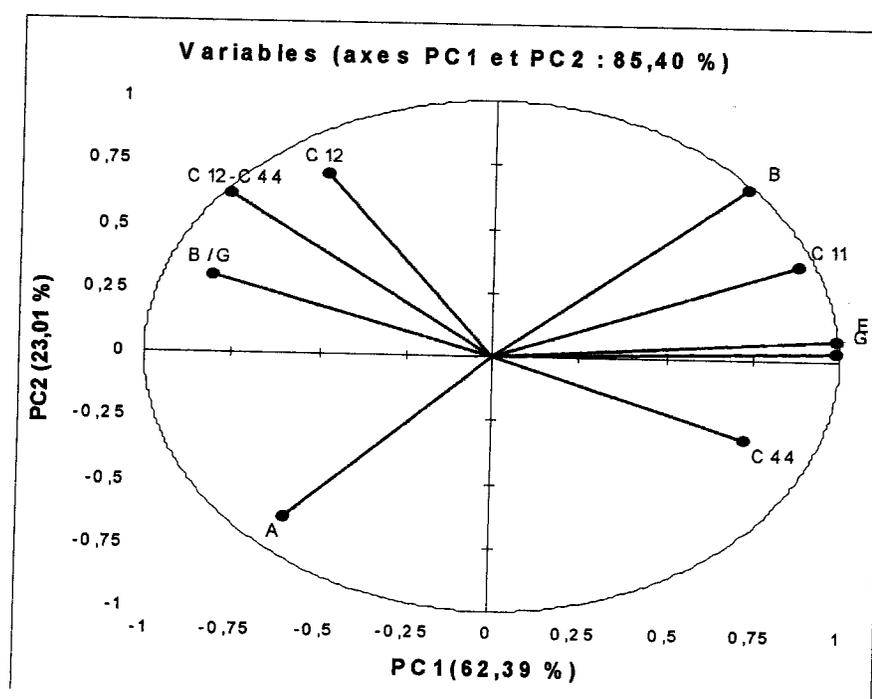


Figure III.3 Graphe des variables pour les nitrures des métaux de transition (Loadings plot).

Nous pouvons tirer les conclusions suivantes à partir du graphe ci-dessus :

- Le paramètre de mail "a" est le module de compression "B" sont inversement corrélés, exactement comme pour les carbures des métaux de transition, mais avec une allure un peu différente par rapport au premier. Cette anti corrélation confirme bien que les matériaux avec un petit paramètre de réseau sont incompressibles.
- La constante C_{11} est corrélée avec le module de compression B suivant l'axe PC1. Ceci signifie que la constante C_{11} et le module de compression sont proportionnels. On peut expliquer ce comportement par le fait que B représente la rigidité et la compressibilité de la structure, et C_{11} représente la réponse microscopique du matériau à une contrainte unidirectionnelle, donc C_{11} est directement liée aux liaisons interatomiques, de ce fait, autant la liaison est plus forte, C_{11} augmentera.
- De même que pour les carbures des métaux de transition, on trouve le module de cisaillement G corrélé avec la constante élastique C_{44} suivant l'axe PC1. Ainsi ils sont proportionnels.
- La constante C_{11} , et le paramètre de maille "a" sont inversement corrélés suivant l'axe PC1, ainsi ils sont inversement proportionnels. Cela vient du fait que C_{11} est liée aux liaisons interatomiques, donc quand le paramètre de maille augmente, la liaison devient moins rigide, et donc C_{11} va diminuer.
- Le rapport B/G est inversement corrélé au module de cisaillement G. Ce dernier est directement lié à la force de la liaison interatomique. Donc le rapport B/G est inversement proportionnel à cette force. Ainsi ils sont inversement proportionnels.
- La pression de Cauchy (C_{12} - C_{44}) qui est une mesure de la ductilité, est inversement proportionnelle à la constante élastique C_{44} . Comme on l'a discuté plus haut, la constante élastique C_{44} est corrélée avec le module de cisaillement G, et ce dernier est lié aux forces de liaisons atomiques. De ce fait quand C_{44} a une petite valeur, les liaisons interatomiques ne sont pas très rigides, le matériau est malléable, et la valeur de B/G sera élevée.
- Le module de Young E et le module de compressibilité B sont corrélés suivant l'axe PC1, et comme B représente la rigidité d'un matériau, on peut ainsi définir le module de Young E comme étant une mesure de rigidité aussi.
- Le module de Young E est corrélé avec le module de cisaillement G suivant l'axe PC1 positif. G représente la réponse à une contrainte de cisaillement, et E représente la rigidité d'un matériau. Ainsi quand le matériau est plus rigide, la contrainte de cisaillement devient plus grande également.

La figure III.4 présente le diagramme des observations (Score plot). Elle montre la répartition dans le plan formé par PC1 et PC2 des variables, ou des différents matériaux inclus dans notre base de données. La première constatation que nous pouvons faire est que les nitrures se séparent en deux parties plus ou moins distinctes : une avec des valeurs de PC1 positives et l'autre avec des valeurs de PC1 négatives.

Si l'on revient à la figure précédente, le graphe des variables, on peut voir que l'axe PC1 représente le module de cisaillement G, la constante C_{11} et le module de Young E dans son côté positif et le rapport B/G, ainsi que la pression de Cauchy (C_{12} - C_{44}) dans son côté négatif. Ainsi, les matériaux qui se situent sur le côté droit de la figure III.4 c'est-à-dire VN, NbN, HfN, ZrN, TiN sont ceux avec des rigidités importantes, alors que le CrN, AuN, PtN et LaN sont ductiles. Nous pouvons toutefois noter le comportement du TaN qui a pratiquement une valeur de PC1 égale à zéro. Ceci signifie qu'il représente à priori un compromis entre rigidité et ductilité. Il peut ainsi présenter un intérêt technologique grâce à son avantage par rapport aux autres revêtements.

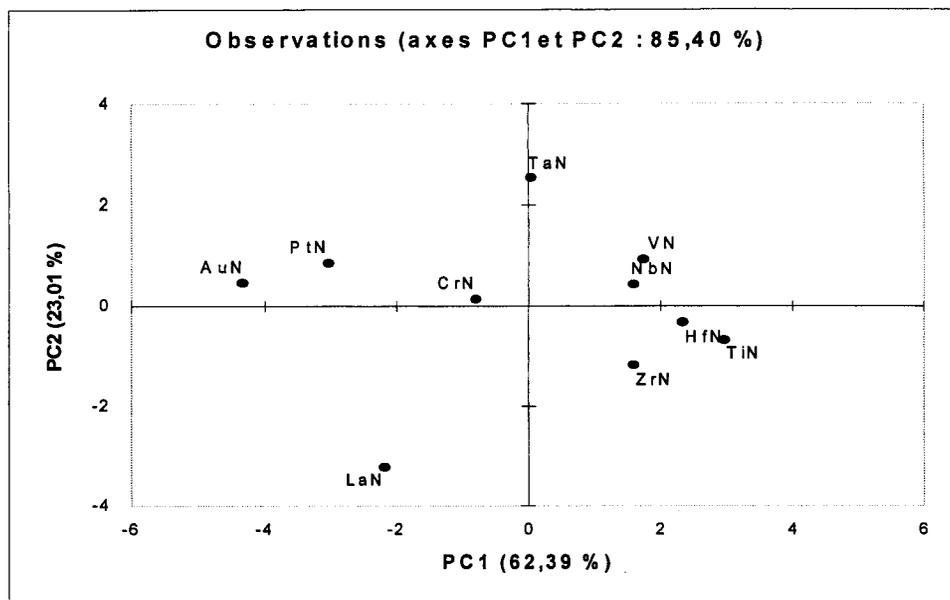


Figure III.4 Graphe des observations pour les nitrures des métaux de transition (Score plot)

IV. Analyse des données relatives aux nitrures et aux carbures ternaires de métaux de transition :

Pour aller au-delà des propriétés offertes par les nitrures et les carbures, il serait intéressant d'envisager les possibilités engendrées par l'alliage de deux différents matériaux et ainsi la création de matériaux ternaires $A_xB_{1-x}N$ ou $A_xB_{1-x}C$. Il serait surtout intéressant de voir si les relations soulignées plus haut entre les propriétés des carbures et des nitrures simples restent valables lorsqu'on passe au cas des alliages ternaires.

Pour examiner ceci, nous avons construit une base de données contenant les propriétés structurales et élastiques de quelques alliages La concentration x considérée est de 0,5, la raison étant simplement la disponibilité des données uniquement pour les alliages avec cette concentrations.

Les tableaux (III-5) et (III-6), représentent les propriétés mécaniques des carbures ternaires et des nitrures ternaires respectivement, utilisées dans notre analyse.

	a	B	C11	C12	C44	G	B/G	C12-C44
TiWC	4,33	253	602	78	186	213	1,19	-108
TiMoC	4,34	274	596	113	176	200	1,37	-63
TiTaC	4,37	271	574	119	180	198	1,37	-61
TiNbC	4,38	264	560	116	176	193	1,37	-60
TiVC	4,29	260	549	115	177	192	1,35	-62
TiHfC	4,43	241	517	103	165	181	1,33	-62
TiZrC	4,45	238	508	103	157	174	1,37	-54
TiCrC	4,27	213	443	98	161	165	1,29	-63
TiAlC	4,33	229	468	113	131	147	1,56	-18

Tableau III-5: propriétés mécaniques des carbures ternaires calculés par K. Chen et al. [2]

	a	B	C11	C12	C44	G	B/G	C12-C44
TiCrN	4,13	299	649	124	160	201	1,49	-36
TiZrN	4,62	254	593	85	147	190	1,34	-62
TiNbN	4,47	265	591	102	146	185	1,43	-44
TiVN	4,21	273	574	123	159	186	1,47	-36
TiWN	4,36	285	574	154	134	164	1,73	20
TiMoN	4,38	318	573	191	145	163	1,95	46
TiAlN	4,22	257	503	143	257	178	1,44	-39

Tableau III-6: propriétés mécaniques des nitrures ternaires calculé par K. Chen et al. [9]

De même que pour les nitrures et les carbures simples, et à partir de nos bases de données précédentes, nous avons tracé les digrammes des variables (Loadings plots) dans les deux cas. Les figures III.5 a et b présentent ces deux diagrammes pour le cas des carbures ternaires et des nitrures ternaires respectivement.

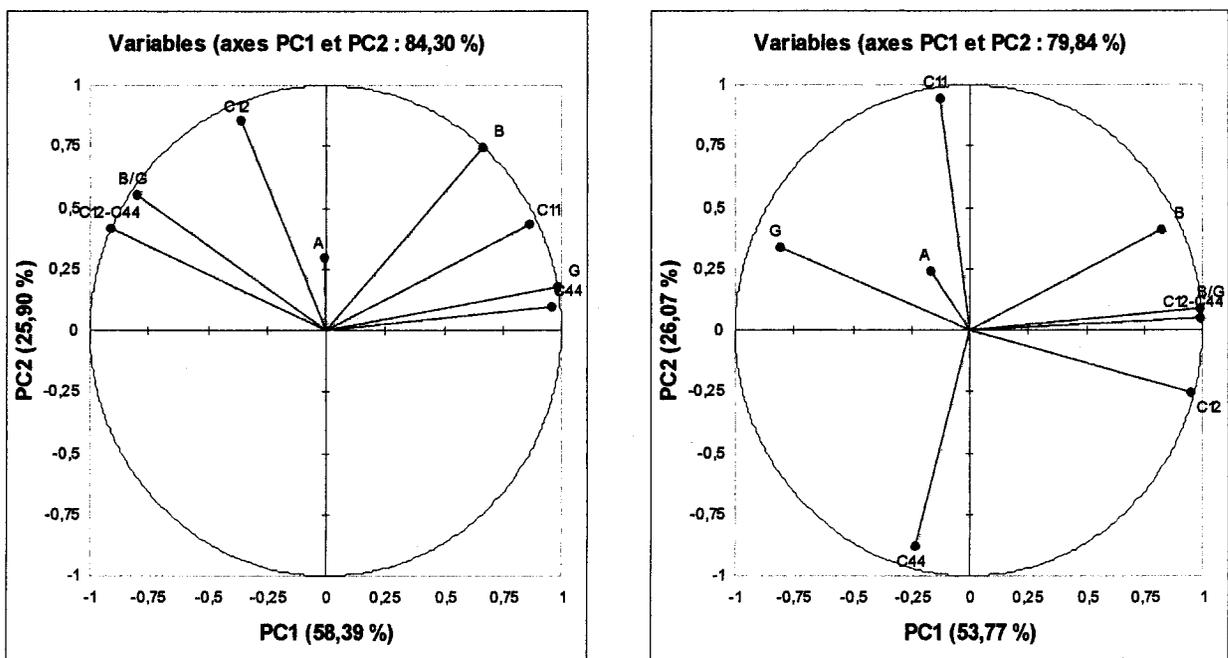


Figure III.5 Graphe des variables pour les alliages ternaires des métaux de transition (a) les carbures et (b) les nitrures (Loadings plot).

La principale observation que nous pouvons faire est que le comportement mécanique des ternaires est assez différent de celui des carbures et nitrures simples. En effet, dans le cas des carbures, nous observons que l'anticorrélation entre le module de compression et le paramètre de maille n'est plus visible sur le graphe. Mais surtout, dans le cas des nitrures, nous pouvons voir que la constante C_{44} n'est plus fortement corrélée au module de cisaillement G , et plus important encore, le module de compression B n'est plus inversement corrélé au rapport B/G .

Cette dernière remarque est très importante car elle signifie que le fait de passer aux alliages ternaires permettrait d'obtenir des matériaux plus durs sans altérer leur ductilité. Ceci ouvre la porte à des applications technologiques très importantes. L'origine d'une telle disparité peut être attribuée au fait de l'existence de liaisons de types différents au sein des matériaux, en l'occurrence des liaisons entre les éléments métalliques différents et des liaisons métal-carbone de deux types différents.

La figure III.6 présente le graphe des observations (Score plot) des nitrures ternaires des métaux de transition. Nous pouvons y voir que les deux alliages TiWN et TiMoN se trouvent tous les deux sur le côté positif de l'axe PC1. Cet axe, si l'on revient au diagramme des variables, représente le rapport B/G croissant et en même temps le module de compression croissant. Ainsi, nous pouvons dire que ces deux matériaux sont à la fois durs et ductiles.

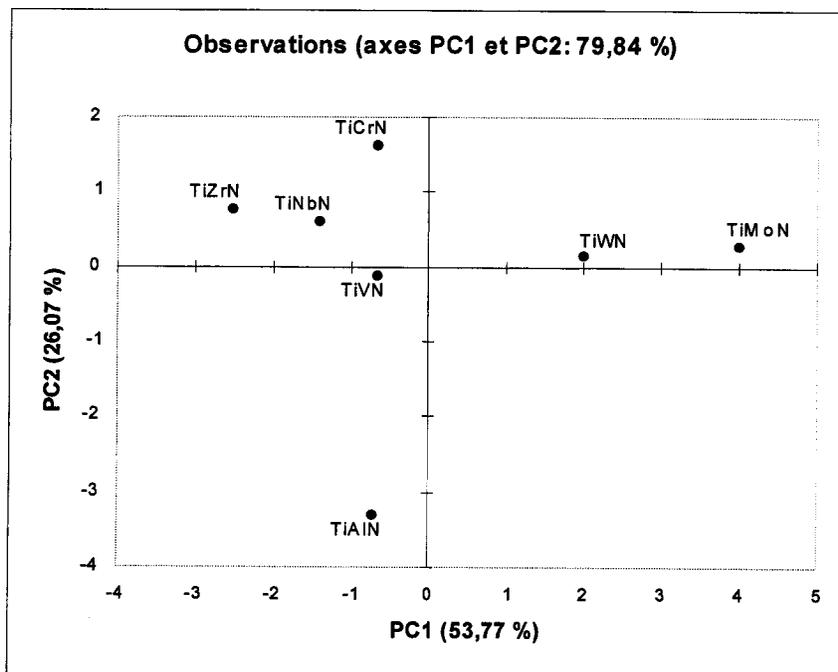


Figure III.6 Graphe des observations pour les nitrures ternaires des métaux de transition (Score plot)

La figure III.7 présente le graphe des observations (Score plot) des carbures ternaires des métaux de transition. De cette figure nous pouvons voir que les alliages TiTaC, TiMoC, TiNbC, et TiVC, se regroupent tous dans le côté positif de l'axe PC1. Cet axe, si l'on revient au diagramme des variables, représente le module de cisaillement G croissant et en même temps le module de compression B croissant. Ainsi, nous pouvons dire que ces matériaux sont les plus durs et ainsi les plus intéressants dans les applications technologiques. Et contrairement à quelques nitrures ternaires des métaux de transitions, ces matériaux n'ont pas un comportement à la fois dur et ductile.

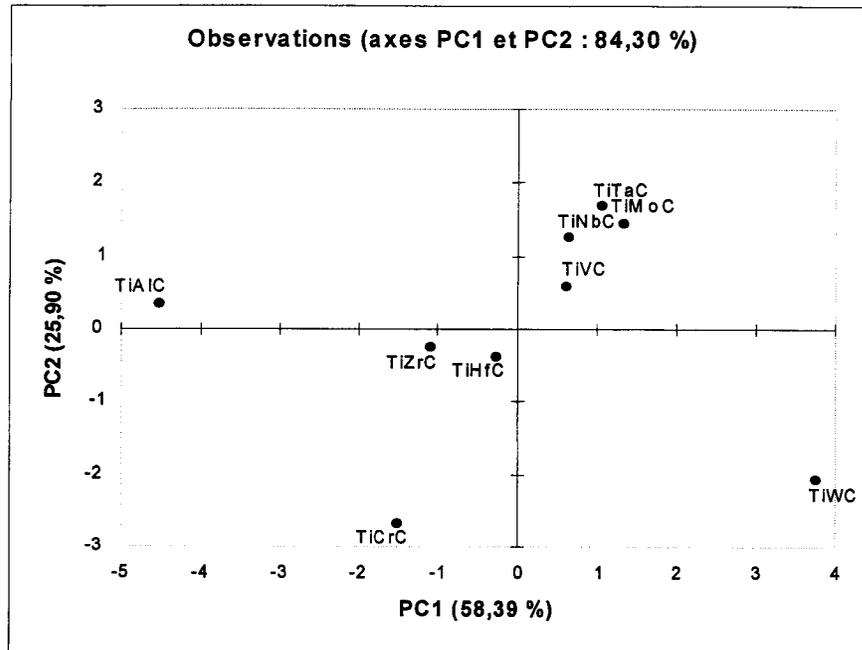
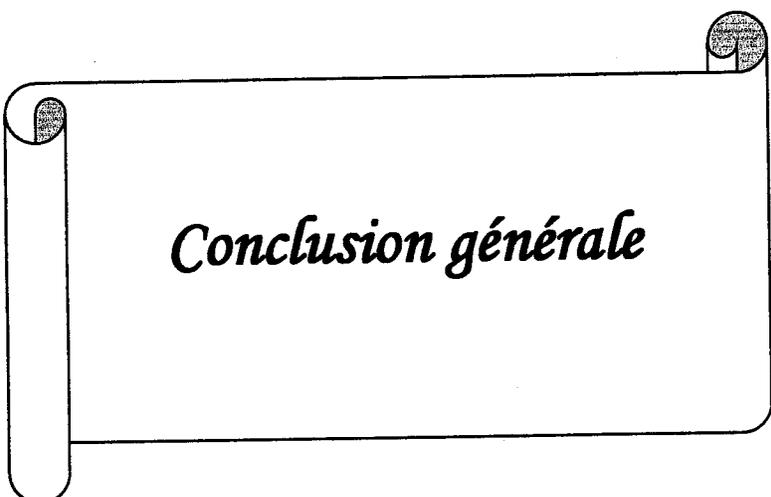


Figure III.7 Graphe des observations pour les carbures ternaires des métaux de transition (Score plot)

V. Références:

- [1] W. Weber, Phys. Rev. B 8, 5082 (1973).
- [2] K. Chen, L. Zhao, "Journal of Physics and Chemistry of Solids" 68 (2007) 1805–1811.
- [3] C.Z. Fan, S.Y. Zeng, "Department of Material Science and Engineering", 150001 (2006).
- [4] H.W. Hugosson, O. Eriksson, U. Jansson, A.V. Ruban, P. Souvatzis, I.A. Abrikosov, "Surface energies and work functions of the transition metal carbides", Surface Science 557 (2004) 243–254.
- [5] R. Yu, Q. Zhan, X. F. Zhang, "Appl. Phys. Lett." 88, 051913 (2006).
- [6] L. R. Zhao, K. Chen, Q. Yang, J. R. Rodgers, S. H. Chiou, "Surface & Coatings Technology" 200 (2005) 1595 – 1599.
- [7] R. Yu, Q. Zhan, and X. F. Zhang, "Appl. Phys. Lett" 86, 121913 (2005).
- [8] E. Zhao, Z. Wu, "Electronic and mechanical properties of 5d transition metal mononitrides via first principles", Journal of Solid State Chemistry 181 (2008) 2814–2827.
- [9] K. Chen, L. R. Zhao, J. R. Rodgers, John S. T., "J. Phys. D: Appl. Phys" 36 (2003) 2725–2729.



Conclusion générale



Conclusion générale:

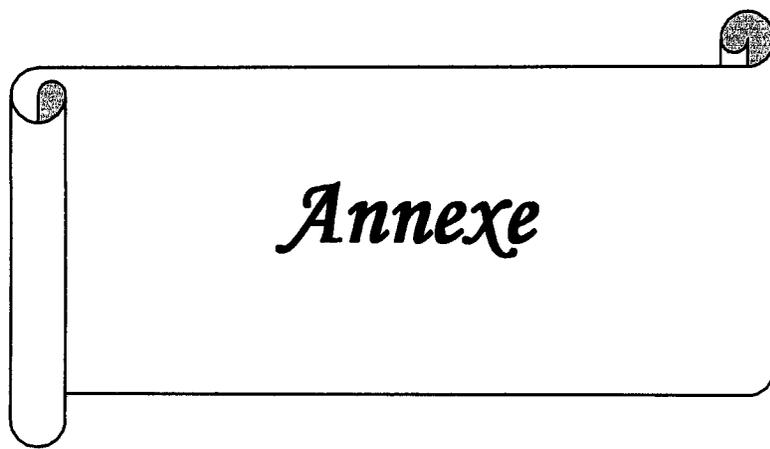
Le travail présenté dans ce mémoire concerne l'étude des matériaux durs à base de carbures et nitrures des métaux de transitions en utilisant une des approches du "DATAMINING". L'objectif principal est de montrer comment on peut utiliser l'informatique dans la physique des matériaux, et ainsi interpréter des observations expérimentales massives. Et on peut aussi découvrir de nouveaux schémas, et de nouvelles corrélations entre les différentes propriétés des matériaux.

L'idée de base était de rendre la matrice de départ ($n \times p$) de notre base de donnée, qui a une dimension importante, en une matrice avec une dimension moins importante (dimension 2), pour pouvoir tracer les figures, et ainsi faire des interprétations.

Notre travail consiste à collecter des données sur les propriétés mécaniques des carbures et nitrures des métaux de transitions, et appliquer l'analyse en composantes principales sur ces données, pour ressortir à la fin avec des conclusions et des observations qui reflètent les résultats théoriques.

La technique d'analyse en composantes principales nous a permis de visualiser notre base de données sur des graphiques et d'étudier les relations qui existent entre les variables qui forment cette base de données, elle permet aussi d'identifier la structure de dépendance entre les observations, afin d'obtenir une description ou une représentation, sous une projection des données sur différents axes, appelés axes principaux (*PC1*, et *PC2*).

Les résultats obtenus sont très encourageants, vu qu'ils reflètent les connaissances théoriques, et aussi les résultats obtenus nous ont permis d'avoir une idée sur la potentialité de l'utilisation de nouveaux matériaux comme revêtements durs, notamment les carbures et les nitrures ternaires.



I-Introduction:

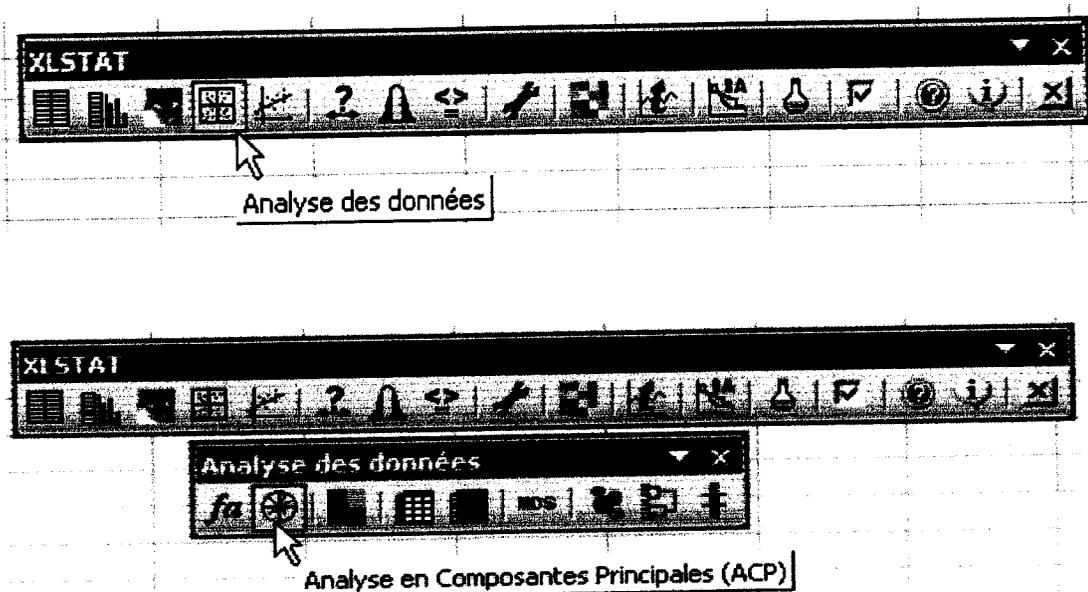
Le logiciel XLSTAT est un outil statistique d'analyse de données pour Microsoft Excel le plus complet et le plus utilisé, et il est destiné aux tests multidimensionnels sur les moyennes et les variances, XLSTAT offre de très nombreuses fonctionnalités qui font d'Excel un outil performant et facile d'accès pour répondre à la majorité de nos besoins en analyse de données et modélisation. XLSTAT fonctionne avec toutes les versions d'Excel.

Ce logiciel peut remplir plusieurs fonctions y compris l'analyse en composantes principales (ACP) et ceci en faisant rentrer les variables explicatives (les X du modèle) qui sont indiquées par les alliages des nitrures et carbures de métaux de transitions dans notre cas, et les variables dépendantes (les Y du modèle) indiquées par les propriétés (a, B, G, B/G, C12-C44... etc.).

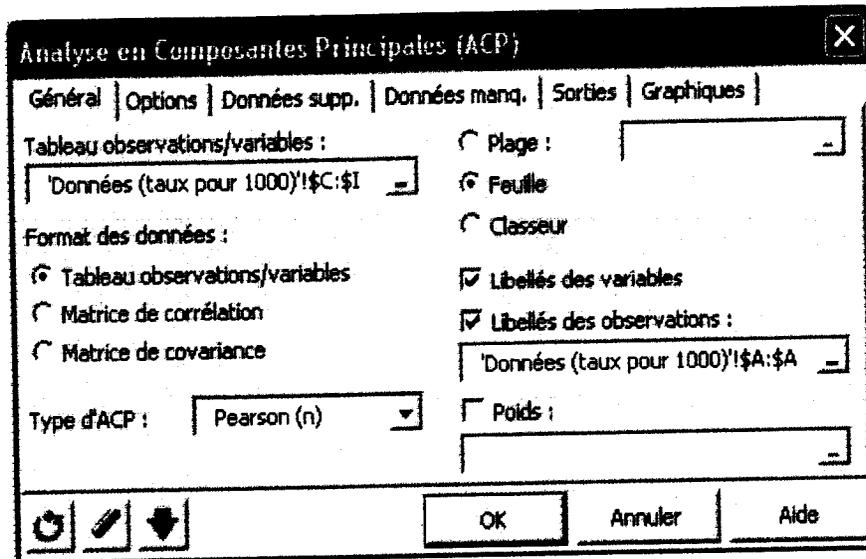
Dans cette annexe nous détaillons le mode d'utilisation de ce logiciel.

II- Faire une Analyse en Composantes Principales (ACP) avec XLSTAT:

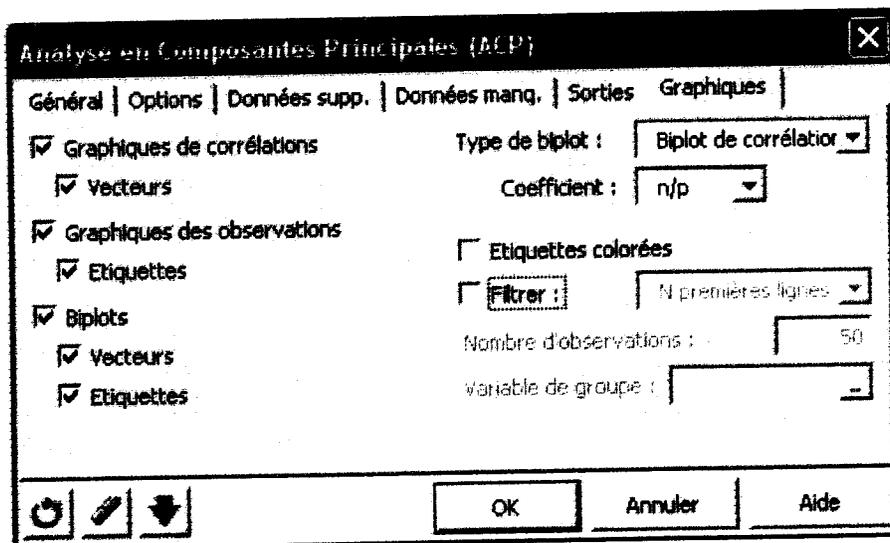
Nous cliquons sur le menu XLSTAT/Analyse de données/Analyse en Composantes Principales, ou cliquons sur le bouton correspondant de la barre "Analyse de données" (voir ci-dessous).



Une fois le bouton cliqué, la boîte de dialogue correspondant à l'Analyse en composantes principales apparaît. Nous pouvons alors sélectionner les données sur la feuille Excel.



Dans l'onglet "Graphiques", les options "Étiquettes" sont toutes activées afin que les libellés des variables et des observations soient bien affichés. L'option de filtrage des observations à afficher est aussi désactivée afin d'afficher toutes les observations. Lorsqu'il y a beaucoup d'observations, il est conseillé de ne pas afficher les étiquettes pour accélérer la génération du graphique, et de ne pas afficher toutes les observations afin de rendre le graphique plus lisible.



Le premier résultat intéressant est la matrice des corrélations. Les tableaux des valeurs et vecteurs propres sont ensuite affichés. Tous les graphiques et tableaux sont mentionnés dans la partie résultat.