

Indentation de films minces $Ti_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) : analyse mécanique et structurale

M.-J. PAC^a, S. GILJEAN^a, G. ARNOLD^a, M. BROSSE^a, P. LOUIS^a

a. Equipe Mécanique Matériaux et Procédés de Fabrication (MMPF) – Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles (LPMT EA conventionnée CNRS 7189), 61 rue Albert Camus, 68093 Mulhouse cedex.

Résumé :

Des films minces $Ti_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) ont été étudiés par DRX, puis par micro-indentation associée à de la simulation par éléments finis. Les empreintes d'indentation sont analysées à partir d'images MET sur des lames amincies par FIB. Les résultats montrent des relations entre la structure cristalline, le mode de croissance et l'endommagement des couches en fonction de x . La forte proportion de joints de grains dans les films riches en Ti permet un glissement des zones cristallines sous l'effet des contraintes de cisaillement. Les films riches en Al sont plus texturés et plus fragiles.

Abstract:

Thin $Ti_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) films were studied by XRD and micro-indentation combined with finite element modeling. The indentation prints are analyzed by TEM from images of the coating cross-sections milled by FIB. The results show relations between the damage behaviour and the structure of the films. A high proportion of grain boundaries in Ti-rich films allows the sliding of crystallised columns along each other under the effect of shear stresses. Al-rich films are more textured and more brittle.

Mots clefs : couche mince, nitrures de titane et d'aluminium, micro-indentation, endommagement

1 Introduction

Les nitrures de titane et d'aluminium sont largement utilisés pour revêtir des outils de coupe en acier rapide de manière à les rendre plus résistants à l'usure et à l'oxydation. TiN a une bonne dureté mais s'oxyde à des températures assez basses ($\approx 500^\circ\text{C}$), contrairement à AlN plus résistant à l'oxydation mais plus fragile. Les ternaires TiAlN présentent un bon compromis de ces propriétés. Les films $Ti_{1-x}Al_xN$ cristallisent dans un réseau cubique et hexagonal pour respectivement les faibles et fortes proportions d'aluminium. Cette transition entre la structure cubique et hexagonale est complexe et largement étudiée [1-3]. L'ajout d'aluminium favorise une augmentation des propriétés mécaniques jusqu'à une proportion comprise entre 50 et 60% en fonction des conditions de dépôts [4-6]. Le changement de structure cristallographique n'explique pas à lui seul ces modifications. Des travaux récents [7,8] ont montré une influence de la structure électronique et de l'arrangement atomique de ces couches sur leur comportement à l'endommagement.

La fonctionnalité principale des revêtements de type $Ti_{1-x}Al_xN$ est la protection, ce qui impose d'étudier et de comprendre l'endommagement que peut causer un corps étranger mis en contact. Dans ce travail, des indentations à 500 mN ont été utilisées pour endommager les couches. Des images de microscopie électronique en transmission (MET) sur des coupes transverses et des images de microscopie électronique à balayage (MEB) des empreintes laissées par un indenteur Vickers ont permis d'observer les dommages subis. La modélisation par élément finis des binaires TiN et AlN a permis de simuler les deux comportements extrêmes. Dans le but de caractériser les propriétés mécaniques (dureté et module d'Young) et cristallographiques des couches seules, des essais d'indentation à 30 mN et de diffraction des rayons X (DRX) ont respectivement été mis en œuvre. Une discussion met en évidence le lien entre les propriétés des couches (structure cristallographique, dureté), les contraintes mécaniques et les comportements à l'endommagement.

2 Matériaux et méthodes

2.1 Préparation des échantillons

Des revêtements de nitrures de titane et d'aluminium de type $Ti_{1-x}Al_xN$, où x est la teneur en aluminium, ont été étudiés. Les différentes compositions retenues sont les suivantes : TiN ($x = 0$), $Ti_{0,62}Al_{0,38}N$ ($x = 0,38$), $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$ ($x = 0,5$), $Ti_{0,32}Al_{0,68}N$ ($x = 0,68$), $Ti_{0,14}Al_{0,86}N$ ($x = 0,86$), AlN ($x = 1$). Les revêtements ont été élaborés au Laboratoire FEMTO-ST, Université de Franche-Comté, par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquences à température ambiante. Ce procédé de dépôt physique en phase vapeur, répandu dans le milieu industriel, permet d'obtenir des couches minces à partir d'une cible métallique composite. Les cibles utilisées dans ce travail sont compartimentées en 12 parts égales. La proportion de quartiers de Ti et d'Al est ajustée en fonction du rapport des surfaces $S_{Al}/(S_{Ti}+S_{Al})$ correspondant à la teneur x d'Al désirée [9]. Deux types de substrat ont été retenus : du Silicium (orientation (100), épaisseur 280 μm) pour les films caractérisés par DRX et de l'acier fortement allié X90WMoCrV6.5.4.2 (épaisseur 7 mm), pour les films micro-indentés. Un montage particulier permet de déposer les films simultanément sur les deux types de substrat. Afin d'augmenter la dureté de l'acier utilisé, les substrats ont préalablement subis un traitement thermique (trempe à l'air suivie d'un revenu). Pour améliorer l'adhérence des films aux substrats, des sous-couches métalliques de composition $Ti_{1-x}Al_x$ ont été déposées entre le substrat et la couche. Les conditions d'élaboration, en particulier une faible vitesse de dépôt (5 à 10 $nm.mn^{-1}$), ont été optimisées afin de favoriser la croissance de films nitrurés présentant de faibles contraintes internes, ce qui permet de comparer des films de différentes épaisseurs.

2.2 Caractérisation des films

2.2.1 Diffraction des rayons X

La structure cristallographique des couches minces a été étudiée en utilisant un diffractomètre Panalytical X'pert PRO, équipé d'un détecteur haute résolution X'Celerator basé sur la technologie RTMS (Real Time Multiple Strip). La source de rayon X est un tube de cuivre équipé d'un monochromateur sélectionnant la raie $K\alpha_1$, de longueur d'onde 1,5406 Å. Les expériences ont été réalisées en géométrie Bragg-Brentano en configuration θ - 2θ à température ambiante. Les rayons X diffractés par l'échantillon et collectés par le détecteur sont convertis en impulsions électriques permettant de tracer les diagrammes $I = f(2\theta)$.

2.2.2 Micro-indentation

Les essais d'indentation ont été réalisés, sur des couches d'épaisseur d'environ 3 μm , à l'aide d'un micro-indenteur instrumenté MCT (CSM Instruments) dont la gamme de charge utile est comprise entre 30 mN et 30 N. La vitesse d'approche de l'indenteur et le seuil de détection de la surface ont respectivement été réglés à 1 $\mu m/mn$ et 2 mN. Ces valeurs ont été optimisées par une succession d'essais pour obtenir une bonne reproductibilité des résultats. Pour chaque échantillon, 30 mesures à une consigne de charge maximale de 30 mN ont été réalisées avec un indenteur Vickers calibré. A cet effort de chargement, la profondeur maximale d'indentation reste inférieure à 10 % de l'épaisseur de la couche, ce qui permet de limiter l'influence du substrat sur les mesures des propriétés de la couche [10]. Cependant ce pourcentage peut varier en fonction des caractéristiques du couple couche/substrat [11]. La charge et la décharge sont appliquées progressivement à une vitesse constante de 60 mN/mn avec un palier de 15 s à la charge maximale. Les courbes effort-pénétration $F-h$ ont été traitées par le modèle d'Oliver and Pharr [12,13] afin de calculer le module d'Young E_{it} et la dureté H_{it} des différents revêtements. La valeur du coefficient de Poisson a été fixée à 0,25 pour toutes les compositions et 0,3 pour l'acier.

2.2.3 Microscopie électronique en transmission et à balayage

La MET, réalisée à l'IPCMS, Université de Strasbourg, nécessite des échantillons de très faibles épaisseurs permettant le passage des électrons au travers. Afin d'observer le dommage subi par des couches indentées à une charge de 500 mN, des coupes transverses situées au milieu des empreintes d'indentation ont été amincies par faisceau d'ions focalisés (FIB) au CP2M, Université d'Aix-Marseille III. La lame est obtenue par abrasion du matériau à l'aide d'un faisceau d'ions Ga^+ accélérés sous une tension de 30 kV. Afin de protéger le matériau de l'attaque ionique une couche de platine est déposée en surface. Ce procédé permet d'obtenir des lames dont l'épaisseur, inférieure à 100 nm, reste constante sur une profondeur de 2 μm . La

charge maximale de 500 mN a été choisie pour indenter des couches d'épaisseur proche de 2 μm , car cet effort conduit à un endommagement observable par la technique mise en œuvre.

2.2.4 Simulation numérique par éléments finis

La simulation numérique, réalisée à l'aide du code éléments finis Abaqus, a été utilisée dans cette étude afin de mieux comprendre les mécanismes d'endommagement pendant un essai d'indentation. Un modèle axisymétrique 2D a été mis en œuvre en utilisant un indenteur conique, rigide, d'angle au sommet $70,3^\circ$ qui permet d'obtenir une empreinte dont l'aire projetée est équivalente à celle obtenue en indentant avec un Vickers (ou Berkovich) [14]. Les frottements entre l'indenteur et la couche ont été négligés et la couche a été considérée parfaitement adhérente au substrat. Un rayon de pointe de 0,2 μm a été modélisé afin de se rapprocher des conditions expérimentales. Un profil de chargement d'effort maximal à 500 mN a été simulé, il correspond à celui utilisé lors de l'endommagement des couches observées en MET. Les simulations ont été réalisées pour les valeurs extrêmes de x c'est-à-dire pour les binaires TiN et AlN avec les épaisseurs des films indentés expérimentalement. Une loi de comportement élasto-plastique bi-linéaire a été retenue pour le substrat acier et la couche TiN [15], et une loi purement élastique a été retenue pour AlN. Les valeurs de module d'Young utilisées ont été déterminées à partir des résultats expérimentaux des essais d'indentation des couches à 30 mN. Le coefficient de Poisson a été fixé à 0,3 pour l'acier et 0,25 pour TiN et AlN.

3 Résultats

3.1 Propriétés des couches

Les diagrammes de diffraction sont présentés en figure 1. La croissance des films riches en Ti ($x = 0$ et $x = 0,38$) s'effectue principalement suivant la direction $[200]_c$ de la maille cubique de type NaCl. Pour $\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$, des domaines sont également orientés suivant la direction $[111]_c$ du réseau cubique. Au fur et à mesure que x augmente, la position 2θ du pic $[200]_c$ augmente, ce qui correspond à des paramètres de maille plus faibles. Cette diminution provient de la substitution d'atomes de Ti par des atomes d'Al de rayon plus petit. Les diffractogrammes des films riches en Al ($x = 0,86$ et $x = 1$) montrent un pic fin indiquant la croissance de domaines bien cristallisés suivant la direction $[002]_h$ de la maille hexagonale wurtzite. Pour la composition $x = 0,68$ un pic au pied du pic $[002]_h$ est visible sur l'agrandissement, il correspond à la réflexion $[111]_c$ provenant de domaines cubiques présents dans le film majoritairement de structure hexagonale [7,8].

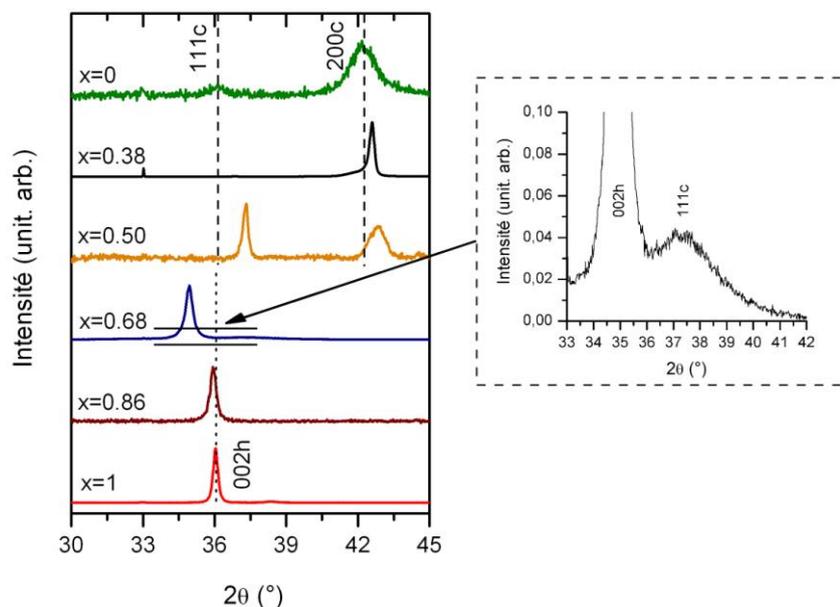


FIG.1 – Diagrammes de diffraction des rayons X des différentes compositions.

Les résultats des essais de micro-indentation sont présentés en figure 2. Les valeurs de E_{it} et H_{it} sont tracées en fonction de la teneur x en aluminium. Il apparaît que pour des valeurs de $x < 0,5$, les valeurs de E_{it} et H_{it} restent stables respectivement aux alentours de 230 GPa et 16 GPa. Une augmentation de la valeur moyenne du module élastique est observée pour $x = 0,5$. Ces valeurs chutent considérablement pour $x = 0,68$. Tandis que pour $x > 0,68$, la dureté, mesurée pour des films cristallisant suivant $[002]_h$, reste stable aux alentours de

13 GPa, le module d'Young augmente continuellement de 160 à 220 GPa pour x variant de 0,68 à 1. Pour les substrats en acier, les valeurs mesurées sont : $E_{it} = 200$ GPa et $H_{it} = 8,1$ GPa.

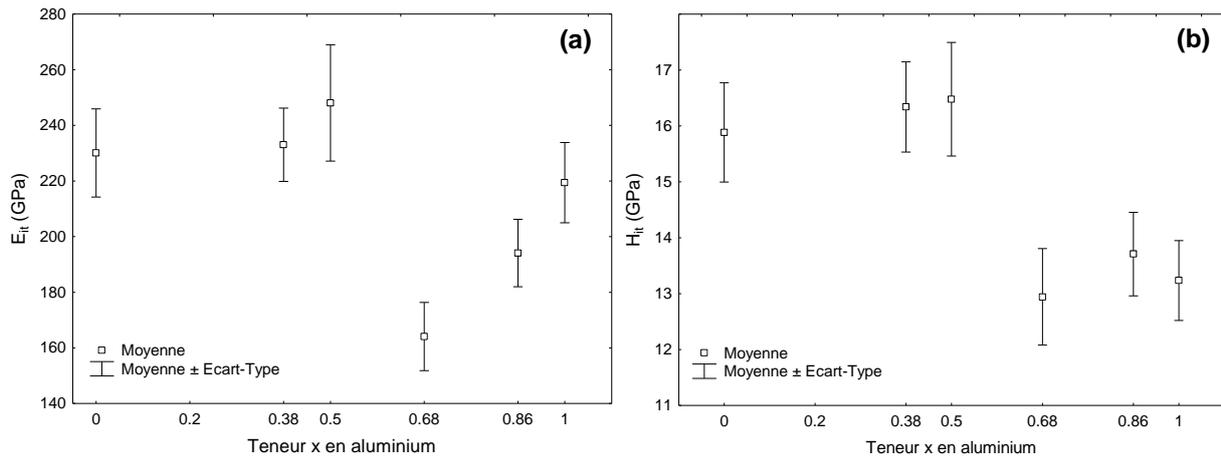


FIG.2 – Module d'Young (a) et dureté (b) en fonction de la teneur en aluminium.

3.2 Endommagement des couches

Les images de MET en champ clair et de MEB des empreintes après une indentation à 500 mN des couches déposées sur substrat d'acier sont présentées dans la figure 3. Elles révèlent un comportement très différent en fonction de la teneur en aluminium. Pour les couches riches en Ti ($x \leq 0,5$), la déformation observée en surface et à l'interface couche/substrat reproduit la forme conique de l'indenteur. A l'interface des marches sont visibles, elles sont plus resserrées pour TiN que pour $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$. Des images en champ sombre suivant la direction $[200]_c$ ont montré que ces marches proviennent du glissement de colonnes cristallisées [16]. Les images MEB montrent la répartition de ces marches en surface sous l'effet des efforts appliqués par l'indenteur. Pour les films riches en Al ($x \geq 0,68$), l'empreinte de l'indenteur est moins visible et la déformation du substrat est moindre. L'augmentation de la teneur en Al entraîne une augmentation du nombre de fissures. Pour les ternaires (figure 3 c, d) de larges fissures apparaissent au bord de l'empreinte et à l'interface. AlN se différencie par un comportement particulier : en surface de nombreuses fissures circulaires et radiales sont présentes et dans l'épaisseur apparaît une large fissure.

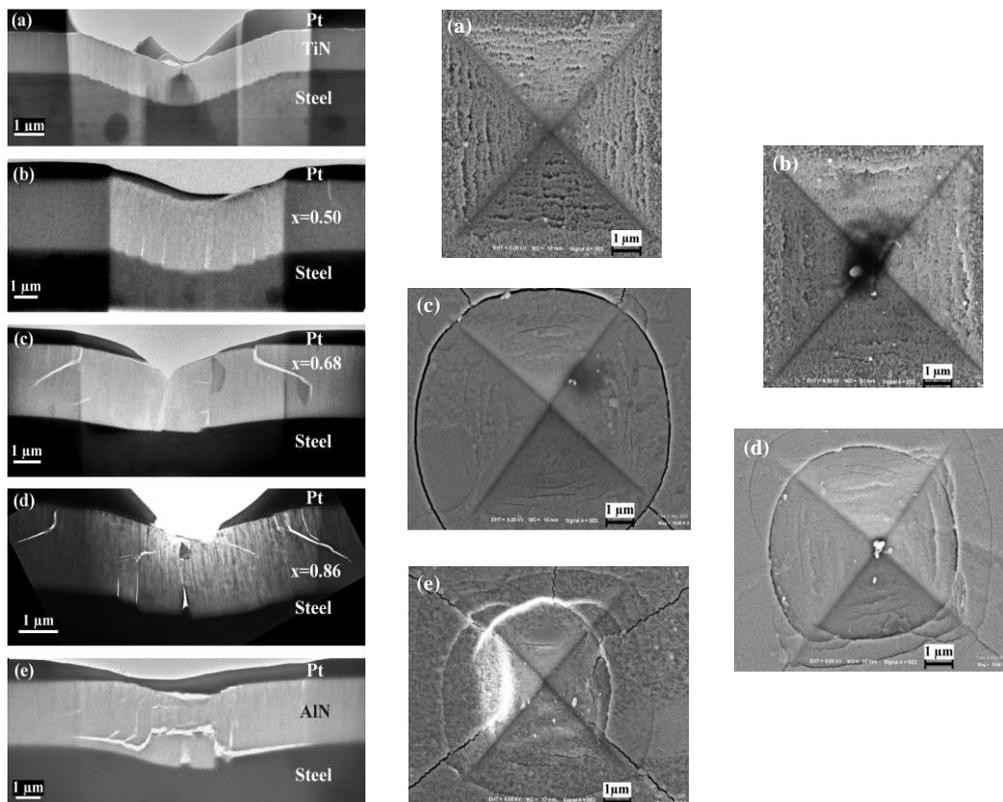


FIG.3 – Images de MET (coupes transverses) et de MEB (surface) des couches $Ti_{1-x}Al_xN$

Les contraintes de cisaillement et radiale calculées à la fin du chargement sont présentées dans la figure 4 pour TiN et AlN. Pour TiN, une concentration des contraintes de cisaillement σ_{rz} est localisée sous le bord du contact entre l'indenteur et le revêtement. En revanche pour AlN, la contrainte se localise sous l'indenteur et le cisaillement diminue de manière continue dans l'épaisseur. L'évolution des contraintes radiales σ_{rr} dans l'épaisseur des revêtements est très différente. En effet, alors qu'elles sont continuellement négatives pour TiN, elles changent de signe vers le milieu de l'épaisseur de la couche pour AlN, et la sollicitation en traction est importante à l'interface au niveau de la pointe de l'indenteur. Ces contraintes observées en fin de chargement sont représentatives de l'état de contrainte tout au long du chargement et une simulation 3D grossière les confirment.

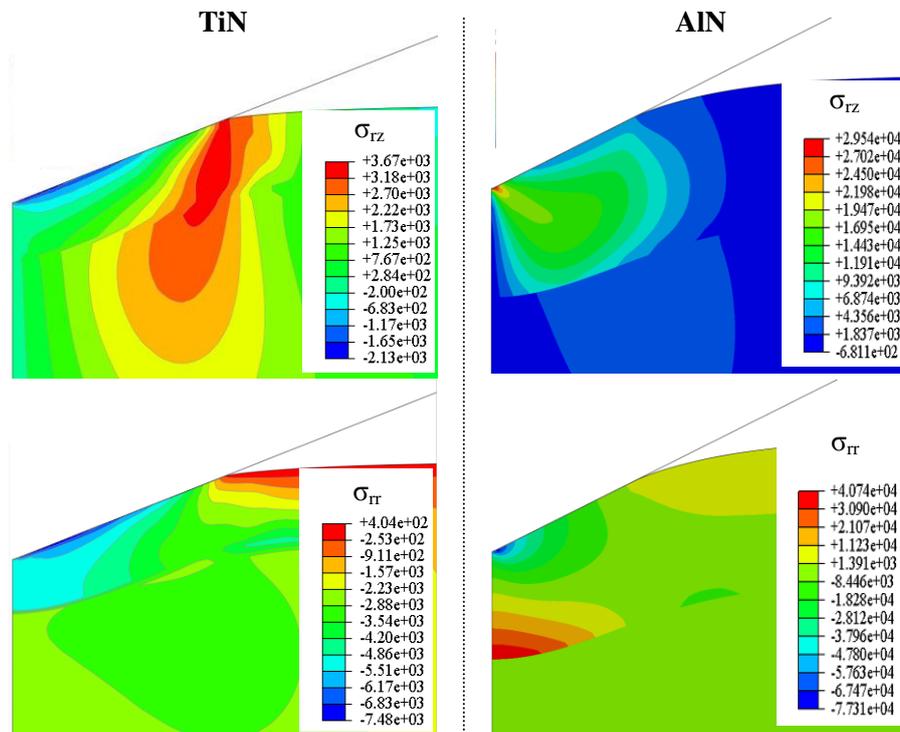


FIG.4 – Contraintes (MPa) de cisaillement σ_{rz} et radiale σ_{rr} à la fin du chargement à 500 mN pour TiN et AlN.

4 Discussion et conclusion

Les films riches en titane cristallisent dans un réseau cubique et présentent une micro structure faite de petits grains [17] groupés en colonnes verticales orientées suivant la direction $[200]_c$ [16]. De plus, ces films présentent une forte proportion de joints de grains. Les films riches en aluminium cristallisent dans un réseau hexagonal présentent une microstructure constituée de colonnes fines et bien texturées (figure 1). En ce qui concerne les propriétés mécaniques, les films riches en Ti ont une dureté et un module d'Young plus élevés que ceux riches en Al (figure 2), résultats conformes à la littérature [4-6].

Pour TiN, les contraintes de cisaillement σ_{rz} se concentrent suivant une bande verticale située en bord du contact film-indenteur (figure 4). Au cours de l'indentation cette concentration se déplace pour suivre le bord du contact. Lorsque cette contrainte atteint une valeur critique, il se produit un glissement des colonnes le long des joints de grains, donnant naissance à une succession de marches à l'interface. Les colonnes dures ($H_{it}(\text{TiN}) = 16 \text{ GPa}$) pénètrent dans le substrat plus ductile ($H_{it}(\text{acier}) = 8,1 \text{ GPa}$) qui présente de ce fait la déformation la plus importante.

Pour AlN, la contrainte de cisaillement est répartie sous toute la surface de l'indenteur et la structure cristallographique ne se prête pas aux glissements colonnaires. Bien que la déformation plastique du substrat soit moindre que pour TiN (figure 3), le chargement induit des contraintes radiales σ_{rr} positives à l'interface sous la pointe de l'indenteur. Ces contraintes de traction peuvent être à l'origine de la fissure verticale observée au centre de la couche (figure 3, c, d, e). Par ailleurs, une autre zone en traction suivant la direction radiale apparaît en surface au voisinage du bord du contact, cette sollicitation peut expliquer les fissures observées à cet endroit pour les films riches en Al (figure 3 c, d).

Les simulations menées sur les deux couches de compositions extrêmes permettent de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'indentation. De plus, les images de microscopies montrent l'évolution continue de l'endommagement en fonction de x . Pour des films de structure colonnaire, cristallisés dans un réseau cubique, le mécanisme principal d'endommagement est le glissement intercolonnaire alors que pour ceux cristallisés dans un réseau hexagonal, les dommages subis se traduisent par de la fissuration. Afin de mieux appréhender les comportements des alliages ternaires, des études par méthodes inverses sont en cours pour déterminer les paramètres mécaniques des lois de comportements.

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier C. Rousselot (FEMTO-ST, Univ. de Franche-Comté) pour l'élaboration des échantillons, O. Ersen, J. Werckmann et J. Faeber (IPCMS, Univ. de Strasbourg) pour leur aide dans les acquisitions MET et MEB ainsi que M. Girleanu et M.-H. Tuilier (LPMT, Univ de Haute-Alsace) pour leur implication dans ce travail.

References

- [1] Hörling A., Hultman L., Odén M., Sjöln J. et Karlsson L., Mechanical properties and machining performance of $Ti_{1-x}Al_xN$ -coated cutting tools, *Surface and Coatings Technology*, 191, 384-392, 2005.
- [2] Mayrhofer P.H., Fischer F.D., Böhm H.J., Mitterer C. et Schneider J.M., Energetic balance and kinetics for the decomposition of supersaturated $Ti_{1-x}Al_xN$, *Acta Materialia*, 55, 1441-1446, 2007.
- [3] Hugosson H.W., Hogberg H., Algren M., Rodmar M. et Selinder T.I., Theory of the effects of substitutions on the phase stabilities of $Ti_{1-x}Al_xN$, *Journal of Applied Physics*, 93, 4505-4511, 2003.
- [4] PalDey S. et Deevi S.C., Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review, *Materials Science and Engineering A*, 342, 58-79, 2003.
- [5] Santana A.E., Karimi A., Derflinger V.H. et Schutze A., Relating hardness-curve shapes with deformation mechanisms in TiAlN thin films enduring indentation, *Materials Science and Engineering: A*, 406, 11-18, 2005.
- [6] Kutschej K., Mayrhofer P.H., Kathrein M., Polcik P., Tessadri R. et Mitterer C., Structure, mechanical and tribological properties of sputtered $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings with $0.5 < x < 0.75$, *Surface and Coatings Technology*, 200, 2358-2365, 2005.
- [7] Tuilier M.H., Pac M.J., Covarel G., Rousselot C. et Khouchaf L., Structural investigation of thin films of $Ti_{1-x}Al_xN$ ternary nitrides using Ti K-edge X-ray absorption fine structure, *Surface and Coatings Technology*, 201, 4536-4541, 2007.
- [8] Tuilier M.H., Pac M.J., Girleanu M., Covarel G., Arnold G., Louis P., Rousselot C. et Flank A.M., Electronic and atomic structures of $Ti_{1-x}Al_xN$ thin films related to their damage behavior, *Journal of Applied Physics*, 103, 083524-083527, 2008.
- [9] Rauch J.Y., Rousselot C. et Martin N., Structure and composition of $Ti_xAl_{1-x}N$ thin films sputter deposited using a composite metallic target, *Surface and Coatings Technology*, 157, 138-143, 2002.
- [10] ISO 14577-4 : essai de pénétration instrumenté pour la détermination de la dureté et de paramètres des matériaux. Partie 4: Méthode d'essai pour les revêtements métalliques et non métalliques, 2007.
- [11] Cleymand F., Ferry O., Kouitat R., Billard A. et von Stebut J., Influence of indentation depth on the determination of the apparent Young's modulus of bi-layer material: Experiments and numerical simulation, *Surface and Coatings Technology*, 200, 890-893, 2005.
- [12] Oliver W.C. et Pharr G.M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J.Mater.Res.*, 7, 1564-1583, 1992.
- [13] Oliver W.C. et Pharr G.M., Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *J.Mater.Res.*, 19, 3-20, 2004.
- [14] Hay, J. L. et Pharr G.M., Instrumented Indentation Testing, ASM International, 231-242, 2006
- [15] Tilbrook M.T., Patin D.J., Xie Z. et Hoffman M., Microstructural effects on indentation failure mechanisms in TiN coatings: Finite element simulations, *Acta Mater.*, 55, 2489-2501, 2007.
- [16] M.Girleanu, Etude de la structure de films minces de nitrure de titane et d'aluminium $Ti_{1-x}Al_xN$ ($0 < x < 1$) et de son rôle sur l'indentation, Thèse de l'Université de Haute Alsace, 2010.
- [17] Girleanu M., Pac M.J., Ersen O., Werckmann J., Arnold G., Rousselot C. et Tuilier M.H., The role of structural properties on damage behaviour of titanium and aluminium nitride coatings: An EXAFS and TEM study, *Surface and Coatings Technology*, 204, 2042-2045, 2010.