

Mécanismes d'usure de revêtements de nitrure de titane et d'aluminium en microtribologie.

M.-J. PAC^a, P. HENRY^a, H. LIU^b, M. DEBAILLEUL^b, B. SIMON^b, O. HAEBERLE^b, M.-H. TUILIER^a

^a Université de Haute Alsace (UHA), Laboratoire de Physique et Mécanique Textile (LPMT), EA 4365, Equipe PPMR, 61 rue A. Camus, 68093 Mulhouse Cedex, France.

^b Université de Haute Alsace (UHA), Laboratoire Modélisation, Intelligence, Processus, Systèmes (MIPS)-EA2332, IUT Mulhouse, 61 rue A. Camus, 68093 Mulhouse CEDEX, France.

Résumé :

Le comportement à l'usure de films minces protecteurs de $Ti_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) déposés par PVD est étudié en fonction de la micro et nano-structure des couches. La structure de ces films est à l'origine de leurs propriétés fonctionnelles. Les directions de croissance des films ont été mesurées par diffraction des rayons X. Les modes d'endommagement des films ont été obtenus par microtribologie à température ambiante contre une bille d'alumine pour pallier l'usure du pion, à faible chargement et faible vitesse de glissement, pour éviter la formation d'oxydes en surface. Pour comprendre les mécanismes d'usure engendrés par le frottement, plusieurs essais ont été mis en œuvre : détermination de la ténacité par des essais de rayure, observation de la trace par Microscopie Electronique à Balayage et mesure du volume d'usure après plusieurs allers-retours par profilométrie interférométrique par holographie. Lorsque les débris d'usure restent piégés dans le sillon, leur quantité, directement liée à la résistance à la fissuration du revêtement, et leur nature, ductiles ou fragiles, ont une grande influence sur l'endommagement final. Les films à forte teneur en aluminium texturés selon la direction $[002]_h$ du réseau hexagonal, présentent un comportement fragile. Les films riches en titane dont la direction principale de croissance est $[200]_c$ du réseau cubique sont ductiles et présentent un meilleur comportement à l'usure. Pour ces films, l'existence de domaines orientés suivant la direction $[111]_c$ semble jouer un rôle important sur la ténacité. En effet, la quantité de débris générés est liée à une plus ou moins grande proportion de domaines cristallisant dans cette direction.

Abstract :

Wear behaviour of protective $Ti_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) thin films PVD deposited is studied according to micro and nano-structure of the layers. Film structure is the cause of their functional properties. Growth directions of the nanostructured films are determined by X-ray diffraction. Damage modes were investigated through microtribology tests at room temperature against an alumina ball to prevent wear from the counterpart, at low loads and low sliding velocities to avoid the growth of an oxide layer. To understand wear mechanisms caused by the friction of the ball, several tests were carried out: toughness determined by scratch tests, wear scar observation by Scanning Electron Microscopy and measurement of the wear volume by holographic interferometric profilometry. When wear debris get trapped in the wear scar, their amount, linked to crack initiation resistance of films, and their nature, ductile or brittle, have a great influence on the final damage. Al-rich films, texturing predominantly along the $[002]_h$ direction of the hexagonal lattice, show a brittle behaviour. Ti-rich films, whose main growth direction is $[200]_c$ of the cubic lattice, are ductile and show a better resistance to wear. For these films, the presence of domains growing along the $[111]_c$ direction seems to have a major influence on toughness. Indeed, the amount of wear debris is linked to the proportion of domains crystallizing along this direction.

Mots clefs : Matériaux nanostructurés, Taux d'usure, Ténacité, Microstructure, Diffraction des rayons X, Holographie.

1. Introduction

Les nitrures de titane et d'aluminium sont largement utilisés pour revêtir des outils de coupe de manière à les rendre plus résistants à l'usure et à l'oxydation. En effet, TiN a une bonne dureté mais s'oxyde à des températures assez basses ($\approx 500^\circ\text{C}$), tandis que AlN est plus résistant à l'oxydation mais plus fragile. Pour combiner ces propriétés, des films de (TiAl)N sont utilisés depuis plusieurs années sous forme de multicouches ou de monocouches de $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$). Ces derniers cristallisent dans un réseau principalement cubique et principalement hexagonal pour respectivement les faibles et fortes proportions d'aluminium. L'ajout d'Al favorise une augmentation des propriétés mécaniques jusqu'à une proportion x comprise entre 50 et 60% en fonction des conditions de dépôts [1-2]. Dans les films ternaires, TiN et AlN ne sont pas miscibles et ne forment pas une structure cristalline unique. Les films montrent une microstructure colonnaire composée de domaines nanocristallisés entourés par une plus ou moins grande proportion de joints de grain [3-4]. Le rôle joué par cette non-miscibilité sur la proportion de joints de grains et de ce fait sur les propriétés des films n'est pas encore bien connu. La fonctionnalité principale de ces revêtements est la protection, ce qui impose de comprendre l'endommagement que peut causer un corps étranger mis en contact. Des essais de microtribologie ont été menés pour comprendre les modes d'usure des films selon leur composition et leur structure, sous de faibles charges et faibles vitesses de frottement pour éviter une oxydation du film. De plus, les essais ont été conduits face à un matériau plus dur, l'alumine, pour palier un transfert du matériau frottant sur le revêtement. En combinant les mesures de ténacité, du coefficient de frottement et du volume d'usure, un comportement d'usure est proposé pour chaque composition.

2. Matériaux et méthodes

2.1 Préparation des échantillons

Les revêtements de $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron radiofréquences. Les cibles métalliques utilisées sont compartimentées en 12 parts égales afin d'ajuster la proportion de Ti et d'Al en fonction de la teneur x désirée [5]. Les films ont été déposés simultanément sur des substrats de Si(100) pour les caractérisations cristallographique et structurale et sur de l'acier rapide pour les essais mécaniques. Pour améliorer l'adhérence des films aux substrats, des sous-couches métalliques de $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x$ ont été déposées entre le substrat et le film. Les conditions d'élaboration, avec une faible vitesse de dépôt, faible bias et une température de dépôt ambiante, ont été choisies et optimisées afin de favoriser la croissance de films présentant de faibles contraintes internes.

2.2 Caractérisation des films

2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La structure cristallographique des films a été étudiée en utilisant un diffractomètre Panalytical X'pert PRO, équipé d'un détecteur haute résolution X'Celerator. La source de rayon X est un tube de cuivre équipé d'un monochromateur sélectionnant la raie $K\alpha_1$, de longueur d'onde $1,5406 \text{ \AA}$. Les expériences ont été réalisées en géométrie Bragg-Brentano en configuration θ - 2θ à température ambiante.

2.2.2 Essais mécaniques

Les essais mécaniques ont été conduits avec un Micro-Combi-Tester développé par CSM-Instruments.

2.2.2.1 Frottement

Les essais de frottement ont été menés contre une sphère d'alumine de diamètre 1 mm sous une charge de 150 mN. 500 cycles aller-retour à une vitesse de $20 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ sur une longueur de 1 mm ont été effectués. L'alumine a été choisie comme matériau pour la sphère frottante pour son inertie chimique et sa dureté élevée. Ainsi, seule l'usure provenant du revêtement a été observée.

2.2.2.2 Essais de rayure

Les essais de rayure ont été menés avec un indenteur Rockwell C (rayon de 200 μm). La vitesse de chargement était de 1 $\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$ et la vitesse de glissement de 2 $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$. L'effort normal et tangentiel, la profondeur de pénétration, et l'émission acoustique ont été enregistrées pour chaque essai.

2.2.2.3 Volumes d'usure

Les volumes d'usure générés par les allers-retours de la bille ont été mesurés par profilométrie interférométrique par holographie. L'holographie est une technique d'imagerie de phase sans contact et plein champ. À partir d'une acquisition holographique, il est possible de retrouver l'information d'amplitude et de phase de l'objet dans différents plans (refocalisation numérique). Le montage est basé sur un interféromètre à décalage de phase dont les bras sont partiellement fibrés afin d'ajuster la longueur des chemins optiques (FIG. 1). La modulation temporelle de phase est assurée par un modulateur de phase électro-optique rapide, placé entre le cube séparateur et l'injecteur du bras de référence. L'onde d'illumination est dirigée dans le bâti du microscope via le port arrière grâce au cube recombineur. Un objectif à immersion joue le rôle de condenseur/collecteur. Les deux ondes sont recombinaées par le deuxième cube et atteignent la caméra après passage par un doublet de lentilles permettant de régler l'échantillonnage. Le balayage angulaire est assuré par le miroir rotatif. La figure 2 montre une image typique du volume d'usure obtenu après 500 cycles de frottement.

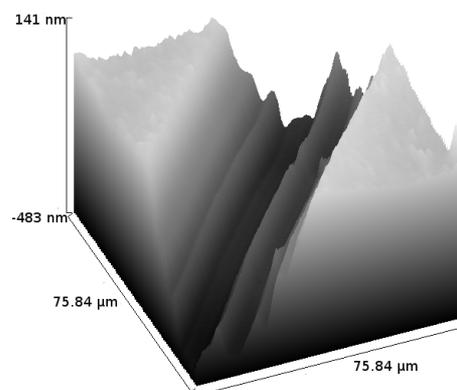
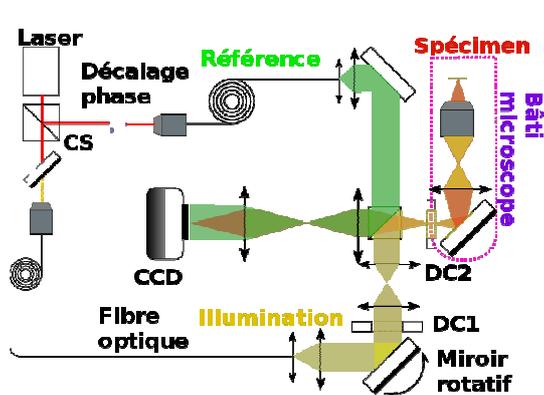


FIG.1 - Microscope tomographique diffractif en réflexion

FIG. 2 - Sillon d'usure du $\text{Ti}_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{N}$

3. Résultats

3.1 Structure cristallographique des revêtements

La croissance des films riches en Ti ($x < 0.5$) est principalement orientée suivant la direction $[200]_c$ du réseau cubique (FIG. 3).

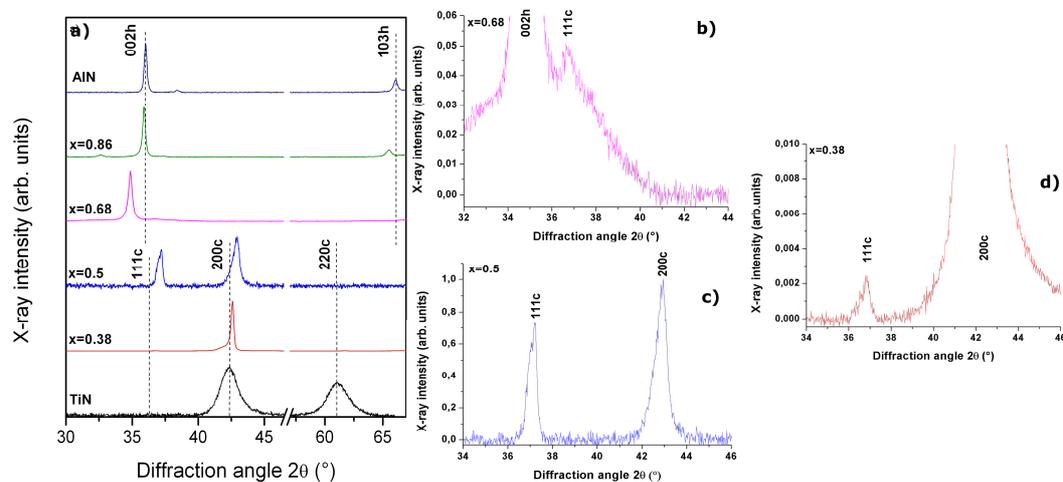


FIG. 3 - DRX des films de $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$. Insert: zoom sur b) $x = 0.68$, c) $x = 0.5$, d) $x = 0.38$

Lorsque x augmente, la position de ce pic se décale vers des valeurs angulaires plus importantes, correspondant à de plus faibles paramètres de maille du fait de la substitution d'atomes de Ti par des atomes d'Al de rayon plus petit. Pour $\text{Ti}_{0,62}\text{Al}_{0,38}\text{N}$ et $\text{Ti}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{N}$, un pic suivant la direction $[111]_c$ du réseau cubique apparaît. L'intensité de ce pic augmente avec x (FIG. 3c, d). Les films riches en Al montrent un pic fin indiquant la croissance de domaines bien cristallisés suivant la direction $[002]_h$ de la maille hexagonale. Pour $x = 0,68$ texturant majoritairement en réseau hexagonal [3,4], une réflexion $[111]_c$ montre l'existence de domaines cubiques mal cristallisés (FIG. 3b).

3.2. Comportement en frottement

Le coefficient de frottement (f) des films évolue de manière différente en fonction de leur composition (FIG. 4). Pour TiN, f est constant et proche de 0,15, conformément à la littérature lorsque TiN frotte contre de l'alumine [6-7].

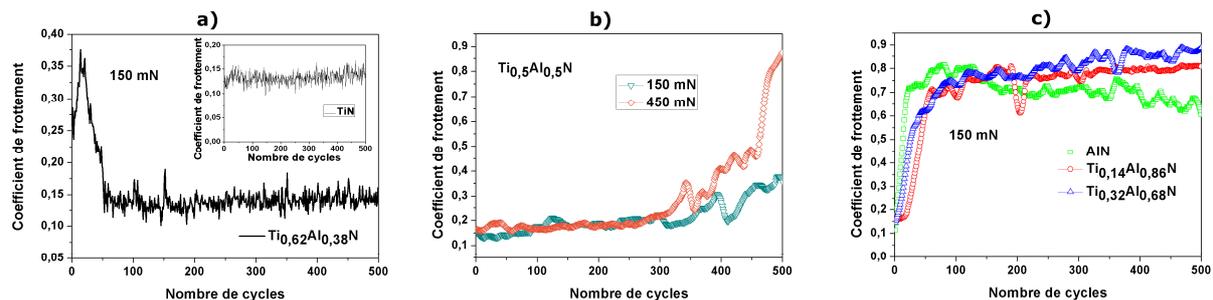


FIG. 4 - Coefficient de frottement a) $x = 0.38$ (TiN en insert), b) $x = 0.5$, c) AlN, $x = 0.86$ et $x = 0.68$

Le coefficient de frottement du $\text{Ti}_{0,62}\text{Al}_{0,38}\text{N}$ augmente rapidement pendant les 20 premiers cycles, suivi d'une chute pour atteindre une valeur stable, proche de celle de TiN (≈ 0.15) (FIG. 4a). L'usure se décompose en deux phases : le rodage, dû à la formation de débris d'usure responsables de l'augmentation de f et le régime stationnaire où deux phénomènes peuvent expliquer la faible valeur de coefficient : soit les débris sont piégés au sein du contact et roulent sous la bille, soit ils sont tous repoussés en fin de sillon. Pour $x = 0.5$, on observe un autre type d'évolution de f (FIG. 4b). Une valeur faible est enregistrée pendant les 300 premiers cycles avant de croître rapidement. Cette faible valeur est due à la grande dureté du film. Après ce nombre de cycles, f augmente suite à la création de débris causant une accélération de l'usure du film. Sous une charge plus importante (450 mN), f augmente après le même nombre de cycles ce qui peut suggérer un comportement de fatigue en frottement observé seulement pour cette composition (FIG. 4b). Les films riches en Al ($x > 0.5$) montrent tous la même évolution de f (FIG. 4c). Il augmente rapidement pour atteindre des valeurs supérieures à 0,7, car le revêtement se fissure et des débris d'usure sont générés. Lorsque la teneur en Al diminue, l'accroissement de f est retardé, démontrant la capacité du revêtement à une meilleure résistance à l'apparition de fissures.

Lors du frottement, la formation de fissures a une forte influence sur la quantité de débris d'usure générés. La ténacité est donc un critère nécessaire pour comprendre les mécanismes d'usure des films.

3.3. Essais de rayure

Le CPR_s (Scratch Crack Propagation Resistance), critère de ténacité établi par Zhang [8] se définit par la mesure des charges critiques observées lors d'un essai de rayure par la relation :

$$\text{CPR}_s = L_{c1} (L_{c2} - L_{c1}) \quad (1)$$

Ce critère est relatif à la résistance à la création de fissure (charge critique L_{c1}) et à l'adhésion du film sur le substrat (charge critique L_{c2}). La formation de la première fissure, L_{c1} , est généralement déterminée par microscopie optique. Puis, lorsque le nombre de fissures augmente, une élévation de la courbe d'émission acoustique apparaît. Enfin, la délamination, L_{c2} , conduit à une chute de la force tangentielle et à l'apparition d'un pic d'émission acoustique.

Composition du film	TiN	Ti _{0,62} Al _{0,38} N	Ti _{0,5} Al _{0,5} N	Ti _{0,32} Al _{0,68} N	Ti _{0,14} Al _{0,86} N	AlN
L _{C1} (N)	6.6	6.2	6.5	4.0	3.3	1.1
L _{C2} (N)	12.6	17.8	18.5	15.7	14.7	21.4
critère CPR _s	39.6	71.8	78.1	46.5	37.6	21.8

TABLE 1 - Critères CPR_s des revêtements de Ti_{1-x}Al_xN après un essai de rayure

Ce critère peut expliquer les différences de comportement tribologique des films (Table 1). Les films de TiN dont la microstructure fait apparaître de larges colonnes verticales constituées de petits grains [3] sont résistants à la fissuration (L_{C1} élevée) mais délaminent pour de faibles charges (L_{C2} faible). A l'opposé, AlN qui s'organise en de fines colonnes bien texturées présente un L_{C1} faible pour un fort L_{C2}. Le CPR_s reste élevé pour les films ternaires riches en Ti et prend une valeur intermédiaire pour x = 0.68. Il apparaît alors que la présence de domaines cubiques même dans un film cristallisant majoritairement dans un réseau hexagonal favorise le CPR_s des revêtements.

3.4. Taux d'usure

A partir des volumes d'usure mesurés par profilométrie interférométrique par holographie, le taux d'usure K' a été calculé par la relation:

$$K' = \frac{V}{F.L} \quad (2)$$

Où F = 150 mN est la force appliquée et L = 1m est la distance totale de frottement. La figure 5 montre le taux d'usure en fonction de la composition.

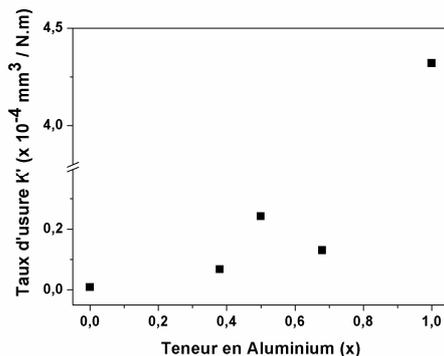


FIG. 5 - Taux d'usure en fonction de x

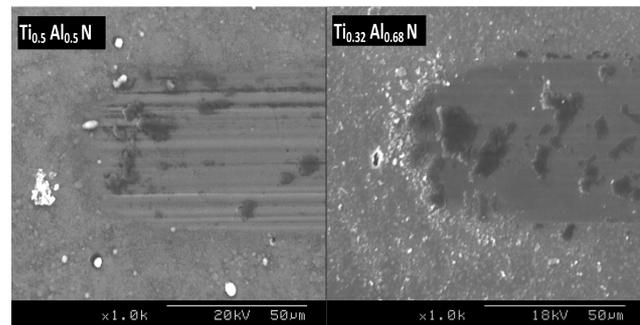


FIG. 6 - Images MEB des traces (x = 0.5 et 0.68)

Les films riches en Ti montrent un taux d'usure très faible, du fait de leur grande dureté et grande ténacité. L'augmentation du coefficient de frottement pendant la période de rodage (FIG. 2a) dans le cas du Ti_{0,62}Al_{0,38}N, conduit à une légère augmentation du taux d'usure, du fait de la génération de quelques débris de dureté élevée causant la formation de quelques stries d'abrasion [9]. Pour les films riches en Al, fragiles, la génération d'une grande quantité de débris mène à la formation de stries d'abrasion et une usure importante. Pour les compositions intermédiaires (x = 0.5 et 0.68) où les atomes Ti et Al se trouvent simultanément dans des environnements cubiques et hexagonaux [4], un comportement complexe mêlant les mécanismes d'usure des films riches en Ti et riches en Al est observé. En effet, pour x = 0.5, le film est ductile et de dureté élevée. Les débris d'usure générés qu'après plusieurs centaines de cycles (FIG. 4b) restent piégés dans le contact. Certains s'étalent alors que d'autres créent des stries d'abrasion causant une usure accélérée du revêtement. A l'opposé, pour x = 0.68, le film est plus fragile et de nombreux débris sont générés. Beaucoup d'entre eux sont expulsés, mais d'autres restent piégés dans le contact. La dureté du film étant plus faible, les débris piégés s'étalent dans la trace de frottement sans créer de sillon d'abrasion (FIG. 6) et de ce fait sans accélérer l'usure du revêtement (faible K').

4. Conclusion

Des essais de microtribologie ont été menés sur des films minces de $Ti_{1-x}Al_xN$ déposés par PVD. Le but de cette étude est de déterminer les mécanismes d'usure des revêtements selon leur composition et leur micro et nanostructure. Les films riches en Al cristallisant majoritairement dans un réseau hexagonal sont fragiles et des fissures se forment dès les premiers cycles de frottement créant une grande quantité de débris d'usure. Ceux-ci sont soit expulsés hors du sillon, soit piégés dans le contact jouant le rôle de troisième corps abrasif responsable d'un fort taux d'usure. $Ti_{0.32}Al_{0.68}N$ montre un comportement particulier et les débris créés s'étalent dans le sillon sans créer d'abrasion, menant à une faible usure du film. Pour cette composition, la coexistence de domaines cubiques dans un environnement principalement hexagonal peut-être la raison de ce comportement d'usure regroupant les comportements tribologiques des films riches en Ti et riches en Al. Les films riches en titane présentent de meilleures propriétés tribologiques, du fait d'une grande ténacité et d'une forte dureté. La faible valeur de coefficient de frottement et le faible taux d'usure révèlent une bonne ténacité et bonne résistance à l'usure. Pour $Ti_{0.50}Al_{0.50}N$, bien que présentant une forte résistance à la fissuration, une grande quantité de débris d'usure abrasifs sont générés après quelques centaines de cycles de frottement, menant à une forte usure du revêtement. Les films riches en Ti cristallisent principalement selon la direction $[100]_c$ du réseau cubique, avec l'existence de domaines orientés selon la direction $[111]_c$ pour $Ti_{0.50}Al_{0.50}N$ et $Ti_{0.62}Al_{0.38}N$. Ce dernier présente un meilleur comportement tribologique (coefficient de frottement, ténacité et taux d'usure) par rapport au premier, ce qui pourrait s'expliquer par une moins grande proportion de domaines $[111]_c$.

References

- [1] PalDey S., 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.
- [2] Kutschej K., Mayrhofer P.H., Kathrein M., Polcik P., Tessadri R., 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.
- [3] Gîrleanu M., Pac M.-J., Ersen O., Werckmann J., Arnold G., Rousselot C., 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.
- [4] Gîrleanu M., Pac M.-J., Louis P., Ersen O., Werckmann J., Rousselot C., Tuilier M.-H., Characterisation of nano-structured titanium and aluminium nitride coatings by indentation, transmission electron microscopy and electron energy loss spectroscopy, *Thin Solid Films*, 519, 6190-6195, 2011.
- [5] Rauch J.Y., Rousselot C., 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.
- [6] Yoon K.J., Cho S.J., Wear mechanism of TiN-coated high-speed steel during sliding, *Wear*, 170, 101-108, 1993.
- [7] Tanno Y., Azushima A., Effect of counter materials on coefficients of friction on TiN coatings with preferred orientations, *Wear*, 266, 1178-1184, 2009.
- [8] Zhang S., Sun D., Fu Y., Du H., Toughness measurement of thin films: a critical review, *Surface and Coatings Technology*, 198, 74-84, 2005.
- [9] Henry P., Pac M.-J., Rousselot C., Tuilier M.-H., Wear mechanisms of titanium and aluminium nitride coatings: a microtribological approach, *Surface and Coatings Technology*, [dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.02.033](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.02.033)