

## ÉLABORATION ET CARACTERISATION DE REVETEMENT DURES TI-AL ET TI-AL-N.

H. BERKANE, L. CHEKOUR

Laboratoire Microstructures et Défauts des Matériaux LMDM, Département de Physique, Faculté des Sciences Exactes, Université des Frères Mentouri – Constantine 1. Algérie

Reçu le 17/05/2013 – Accepté le 02/05/2014

### Résumé

Ce travail porte sur l'étude des revêtements durs d'alliages de Ti-Al et nitrures de Ti-Al-N. Ces matériaux, en couches minces, ont été préparés par pulvérisation PVD magnétron. L'influence des paramètres de dépôt et des recuits sur des propriétés mécaniques telles que l'adhérence, la microstructure et les contraintes résiduelles a été étudiée. On note que le niveau des contraintes n'est pas constant dans l'épaisseur du revêtement. L'épaisseur des films Ti-Al augmente avec le temps de dépôt, et elle diminue sensiblement avec le taux d'azote introduit dans l'enceinte de dépôt. Des essais au scratch-test montrent que le dopage des films à l'azote favorise la dureté et l'adhérence des revêtements Ti-Al.

**Mots clés :** PVD, revêtements durs, adhérence, contraintes résiduelle.

### Abstract

This work concerns the study of hard coatings of Ti-Al alloys and nitrides of Ti-Al-N. These materials, in thin films, were prepared by RF magnetron sputtering, PVD. The influence of deposition parameters and annealing on mechanical properties such as adhesion, microstructure and residual stress has been studied. The EDS analysis of the Ti-Al films reveals the presence of oxygen in the films. The thickness of Ti-Al film increases with deposition time. However, the thickness decreases with the rate of nitrogen introduced into the deposition chamber. The observation of cross section coating, by scanning electron microscope (MEB), shows that the thickness of the Ti-Al-N film is much lower than that of Ti-Al layers. Scratch tests show that the doping of nitrogen in the film promotes the adhesion and hardness of the Ti-Al coatings.

**Keywords :** Hard coatings, PVD, Residual Stress, adherence.

### ملخص

هذه الدراسة تتناول تحضير و فحص الشرائح الرقيقة القاسية التي تتكون من التيتان و الألمنيوم TiAl و شرائح أخرى تتكون من التيتان و الألمنيوم تم تطعيمها بالنترودجين للحصول على شرائح TiAlN وكلها محضرة بواسطة طريقة PVD كما تناولت هذه الدراسة تأثير كل من سمك الشريحة و القسرة المطبقة على بعض الخصائص مثل الاجتهادات المتبقية و الاستقرار الحراري. إن تقنية EDS بينت لنا وجود الأكسجين في هذه الشرائح بالإضافة إلى العناصر الأصلية للعينة. باستعمال جهاز MEB نلاحظ أن سمك الشرائح في وجود النترودجين أقل من سمك الشرائح في حالة عدم وجود النترودجين كما وجدنا سمك الشرائح يزداد بزيادة الوقت المخصص لوضع الشريحة ولكنه ينقص مع زيادة نسبة النترودجين في الحاوية. و باستعمال تقنية Scratch-test وجدنا أن الشرائح المطعمة بالنترودجين TiAlN أكثر قساوة من الشرائح دون تطعيم TiAl.

**الكلمات المفتاحية :** الشرائح القاسية ' PVD ' الإجهادات المتبقية' التصاق الشرائح.

## I. INTRODUCTION

Les couches minces sont destinées à l'amélioration de la fonctionnalité des pièces dans l'industrie mécanique et des composants dans les domaines de l'électronique et de l'optique. Cela représente un champ de recherche qui a fait l'objet de plusieurs études scientifiques et industrielles [1]. Dans le domaine de la mécanique, le développement des différentes techniques de dépôt et la maîtrise des paramètres opératoires ont permis l'obtention de revêtements présentant une bonne résistance à l'usure et aux frottement [2], une dureté très élevée et une bonne stabilité thermique et chimique [3]. Les matériaux durs sont devenus de plus en plus importants pour revêtir les outils de coupe et les surfaces de pièces résistant à l'usure. Ainsi, la durée de vie des outils peut être améliorée de manière significative allant de 2 à 4 fois [4].

Les revêtements durs offrent une solution économique aux problèmes d'usure et d'abrasion.

Des études récentes ont montré que l'addition d'un deuxième élément au système binaire améliore considérablement leurs propriétés stoechiométriques, structurales, mécaniques et tribologiques. Il a été noté que l'ajout de l'aluminium au Ti-N ou Cr-N améliore les propriétés intrinsèques de ces deux systèmes [5].

## II. EXPERIMENTATION

Des revêtements Ti-Al ont été déposées par PVD sur des substrats de silicium monocristallin d'orientation (100) et d'épaisseur 350µm. La cible utilisée est un alliage de Ti et d'Al (50% Ti et 50%Al).

**Tableau 1 - Conditions de dépôt des couches de TiAl.**

N de substrats de Si	Pression Ar (Pa)	Puissance de cible (W)	Tension cible (-V)	Temps de dépôts (mn)
Si (100)	3	250	1000	5,10, 15, 20,30, 45

**Tableau 2 - Conditions de dépôt des couches de TiAlN.**

Nombre de substrats de Si	Pression Ar (Pa)	Puissance de cible (W)	Pourcentage N <sub>2</sub> (%)	Temps de dépôts (mn)
Si (100)	3	250	20	45

## III. CARACTERISATION DES REVETEMENTS :

Leur composition a été déterminée par EDS (Spectroscopie en énergie dispersive). Les contraintes résiduelles ont été estimées à partir de la détermination du rayon de courbure des échantillons. La méthode interférométrique basée sur les anneaux de Newton produits entre l'échantillon et une lame optique plane de référence, permet de remonter aux contraintes. Le montage a été réalisé au niveau de notre laboratoire. Une lampe à vapeur de sodium ( nm) a été utilisée pour éclairer l'échantillon.

Il est possible de calculer la contrainte dans un film mince déposé sur un substrat en utilisant la formule de Stoney simplifiée [6]:

$$\sigma = \pm \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \times \frac{e_s^2}{e_f} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right)$$

Avec :

$E_s$  : Module d'Young du substrat,

$\nu_s$  : Coefficient de Poisson du substrat,

$e_s$  : Epaisseur du substrat,

$e_f$  : Epaisseur du film avant dépôt,

$R_0$  : Rayon de courbure avant dépôt,

$R$  : Rayon de courbure de l'échantillon après dépôt.

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer l'état structural de la surface et l'épaisseur des couches.

## IV. RESULTATS ET DISCUSSION :

### IV.1 Microanalyse EDS des revêtements Ti-Al :

Les spectres EDS (fig. 1) obtenus sur les films Ti-Al montrent l'évolution de la présence d'oxygène en fonction de la température.

On note que l'intensité du pic d'Al augmente en fonction de la température alors que l'intensité de pic Ti reste constante. En effet, la température favorise la formation des oxydes. Et, celle d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est favorisée par rapport à celle de TiO<sub>2</sub> comme il a été montré dans l'étude menée par Li Chen et al. [7].

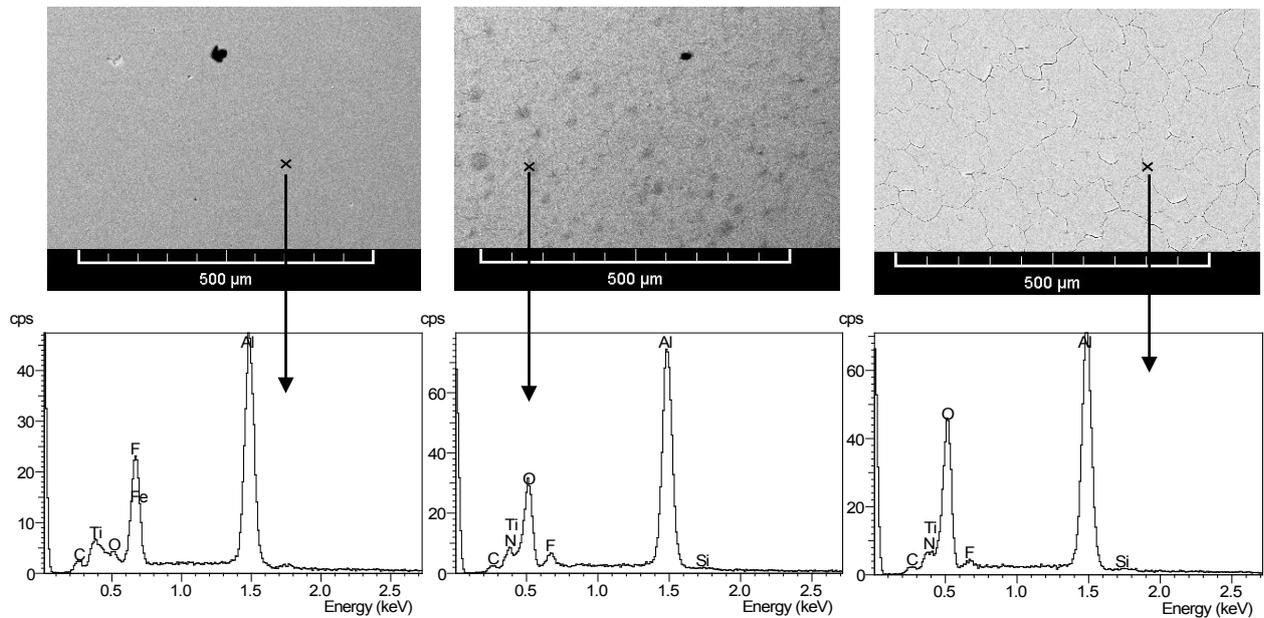


Figure 1 : Composition des films (EDS - 5KeV). en fonction de la température de recuit

Les rapports des intensités ( $I_i / I_{K\beta}(Al)$ ) sont calculés en divisant l'intensité de chaque raie ( $i$ ) par l'intensité maximale de la raie  $K\beta$  de l'aluminium. On note que le taux d'oxygène augmente avec la température. Il passe de 8% à température ambiante à 60% à 800°C

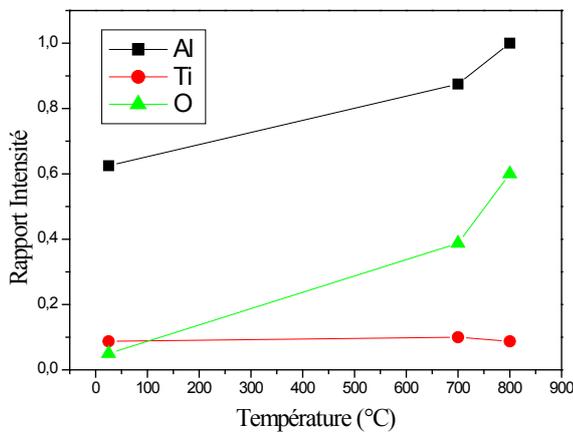


Figure 2 : Rapports des intensités ( $I_i / I_{K\beta}(Al)$ ) des éléments en fonction de la température

#### IV.2 Les contraintes résiduelles :

L'effet de l'épaisseur sur les contraintes résiduelles est récemment étudié. Les auteurs M. A. Djouadi et al. [8, 9, 10], ont montré que les contraintes résiduelles ne sont pas homogènes en fonction de l'épaisseur.

##### IV. 2.1 Echantillons Ti-Al recuits

Dans le cas étudié ici, en l'occurrence les dépôts de titane aluminium, on obtient une évolution similaire de la contrainte en fonction de l'épaisseur des films (fig.3).

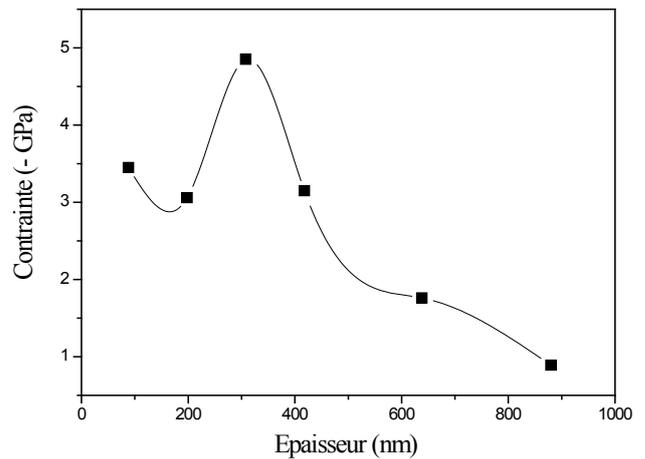


Figure 3 : Variation de la contrainte en fonction de l'épaisseur des films TiAl

En effet, on constate que la contrainte, du type compressif, n'est pas constante quand l'épaisseur de films varie. Elle augmente dans les premières épaisseurs pour décroître à partir de 5GPa environ. Dans le cas des couches Cr [8] et Cr-N [9, 10], ce pic de contrainte apparaît autour de l'épaisseur 280nm.

Le pic de contrainte, qui apparaît dans notre cas à environ 300nm, peut être expliqué par différents effets tels que la création de défauts, la densification de la couche en cours de la croissance. La diminution de la contrainte, lorsque l'épaisseur augmente, est attribuée à une relaxation due vraisemblablement à la manière dont se poursuit la croissance du film [9, 10].

##### IV. 2.2 Echantillons Ti-Al recuits

La figure 4 représente la variation des contraintes en fonction de la température. La diminution du niveau des contraintes est due aux traitements thermiques effectués. L'effet de la température favorise la diffusion des atomes et

des défauts en général. Ce qui engendre un nouvel réarrangement atomique et une relaxation des contraintes.

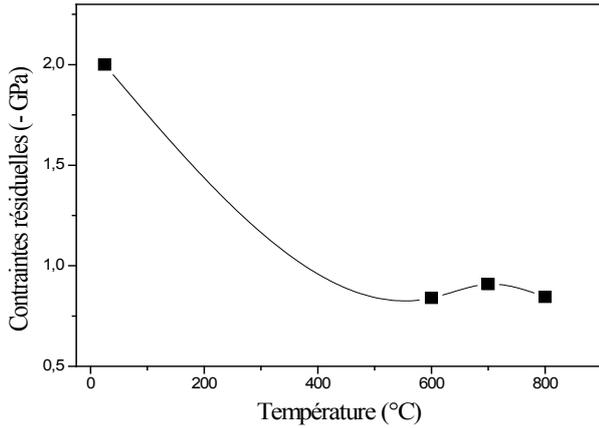


Figure 4 : variation de contraintes en Fonction de la température

#### IV.2.3 Etude Des Couches Tial Et Tialn

L'étude comparative porte sur l'intensité des pics des éléments présents dans les films, l'adhérence et l'épaisseur des films de Ti-Al et Ti-Al-N.

#### IV.3 Analyse de la composition par EDS

L'intensité des pics correspondants aux éléments Ti et Al dans la couche de Ti-Al est supérieure à celle des pics obtenus sur les couches Ti-Al-N

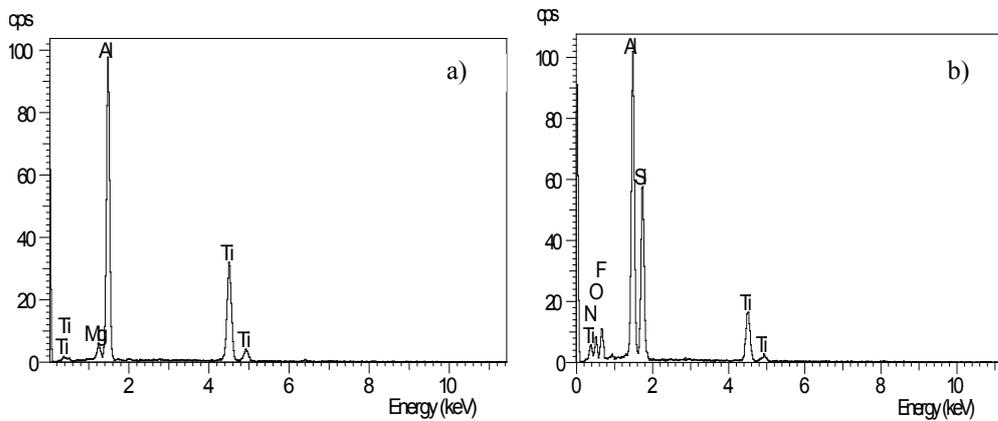


Figure 5: Spectre EDS a) TiAl, b) TiAlN

Alors que le pic de la raie Si reste important dans le spectre de Ti-Al-N, il est absent au niveau du spectre de Ti-Al. Ceci est dû à l'épaisseur de la couche Ti-Al qui est plus importante que celle de la couche Ti-Al-N où l'absorption du faisceau électronique est moindre.

#### IV.4 Adhérence des revêtements :

Après un recuit à 700°C pendant une heure, le revêtement Ti-Al-N (Figure 6 a) présente une meilleure adhérence que celle

de Ti-Al (figure 6 b).

Des fissurations sont observées au niveau des échantillons TiAl, alors que les dépôts des échantillons dopés sont pratiquement continus (fig. 6). Les traces laissées par la pointe, lors de l'essai d'adhérence (scratch-test) au niveau de la surface ont été observées au microscope électronique à balayage (Fig. 7).

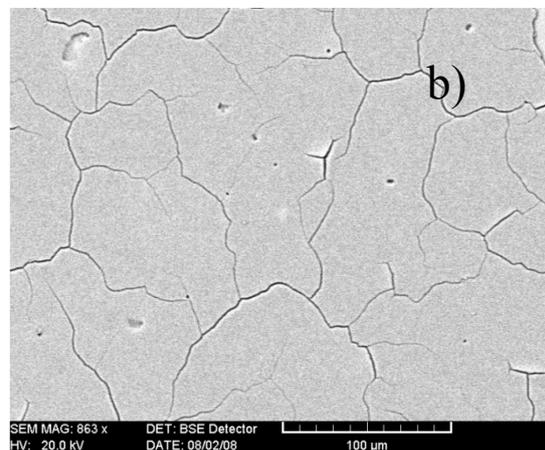
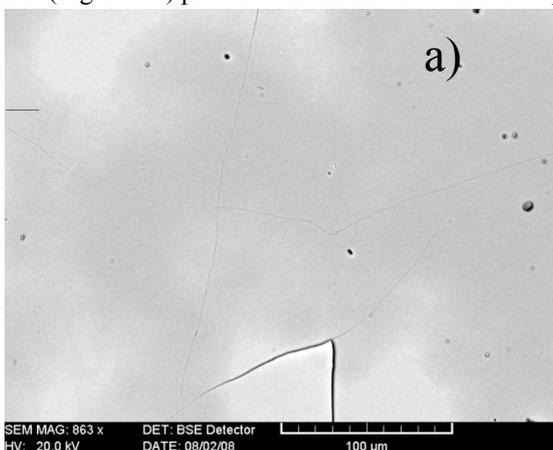


Figure 6 : Micrographies (MEB) de la surface (700°C) : a) Ti-AlN, b) TiAl.

On note que la trace obtenue sur le revêtement de Ti-Al est plus large et plus profonde que celle observée sur TiAlN.

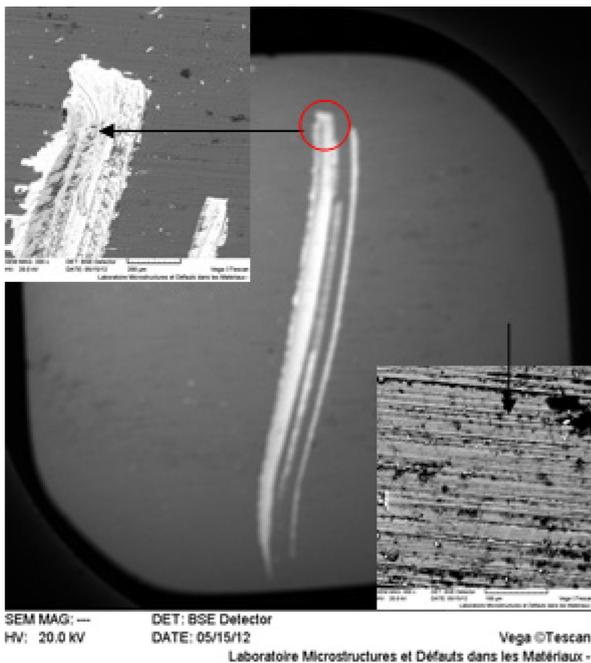
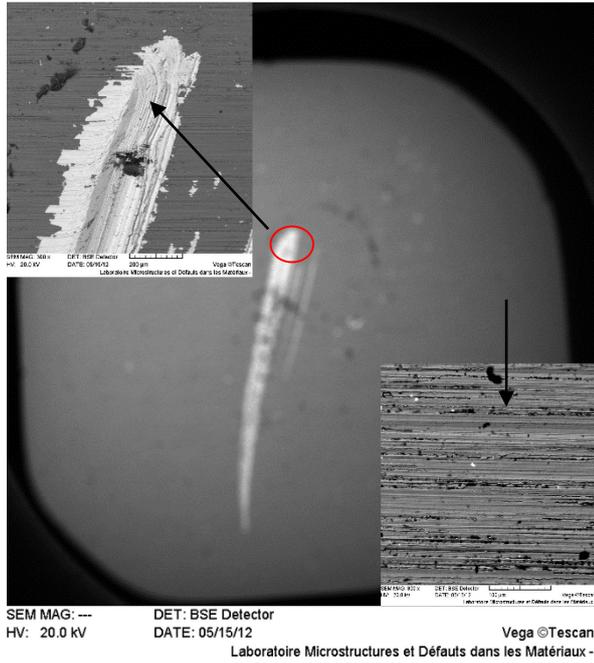


Figure 7 : Essai scratch-test : a) TiAlN, b) TiAl

#### IV.3.3. Epaisseur des revêtements :

L'épaisseur de la couche de Ti-Al est supérieure à celle de la couche Ti-Al-N (fig. 8) [9]. Cette différence est due, d'une part, au taux de pulvérisation du matériau Ti-Al qui est moins important que celui de Ti-Al-N [11]. En effet, les liaisons interatomiques des atomes de Ti-Al-N sont fortes, car les atomes d'azote occupent les sites interstitiels, qui rendent les distances interatomiques plus faibles est les forces interatomique plus fortes. Pour casser ces liaisons et pulvériser la cible nitrurée, il faut dépenser plus d'énergie.

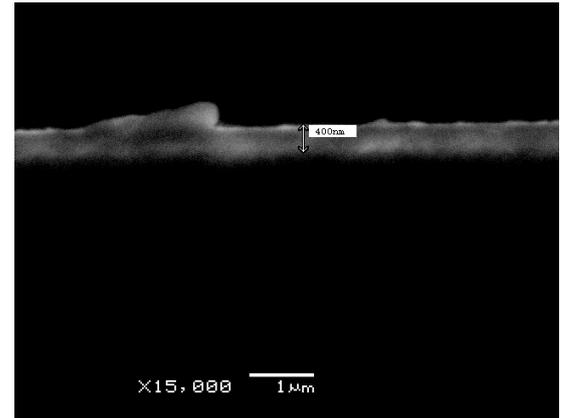
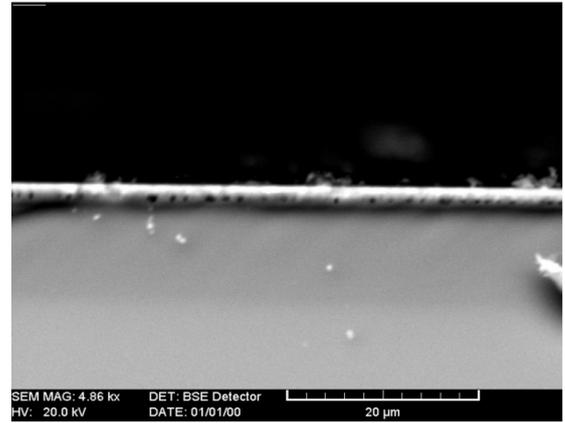


Figure 8 : Micrographies (MEB) - Coupes transversales: a) Ti-Al ; b) Ti-Al-N.

D'autre part, pour une pression de travail donnée, la pression partielle d'Ar se trouve diminuée, à cause de présence de l'azote, le nombre d'ions d'Argon qui viennent bombarder la cible décroît. Par conséquent la vitesse de croissance et l'épaisseur des revêtements diminue [12].

#### V. NOMENCLATURES

- $\sigma$  : Contrainte globale ;
- $T_f$  : Epaisseur du film ;
- $T_s$  : Epaisseur du substrat ;
- $R$  : Rayon de courbure de l'échantillon.

#### VI. CONCLUSION

Ce travail rentre dans le cadre de l'étude des revêtements durs qui connaissent diverses applications. Il s'agit ici d'élaboration de couches minces à base de titane et d'aluminium, déposées par PVD pour apporter une amélioration de la qualité et à la durée de vie des pièces en service.

A l'issue de ce du travail, nous relevons les points essentiels suivants :

- Les spectres EDS montrent la présence de Ti, d'Al, d'azote et d'oxygène dont le taux augmente avec les recuits.
- Le niveau des contraintes n'est pas constant dans l'épaisseur des revêtements. Il diminue en fonction de la température de recuit.

- Le dopage en azote favorise la formation des nitrures Ti-Al-N et augmente sensiblement l'adhérence, la tenue des revêtements et diminue leur épaisseur.

## REFERENCE

- [1] B. C. Schramma, H. Scheerer, H. Hocheb, Surface & Coatings Technology 188 - 189, 623 - 629 (2004).
- [2] P. Hones, R. Sanjines, F. Levy, Thin Solid Films, Volume 332, 240-246, (1998),
- [3] Y.C. Chim, X.Z. Ding, X.T. Zeng, S. Zhang Thin Solid Films 517, 4845-4849 (2009).
- [4] Maissel, L.I., Glang R, 1970 "Handbook of Thin Film Technology", Mac Graw Hill.
- [5] Nouveau, C., 2001, « Etude de revêtements durs (Cr<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) obtenus par méthodes PVD : réalisation et caractérisations, applications à l'usinage du bois », Thèse de doctorat n°21- 2001.
- [6] Stoney, G., R. Proc, 1909. Soc. A82, p 172,.
- [7] Li Chen, Jörg Paulitsch, Yong Du, Paul H. Mayrhofer, Surface & Coatings Technology 206, 2954-2960, (2012).
- [8] L. Chekour, C. Nouveau, A. Chala, C. Labidi, N. Rouag, M.A. Djouadi ;  
"Growth mechanism for chromium nitride films deposited by magnetron and triode sputtering methods", Surface and Coatings Technology, Volume 200, Issues 1-4, 1 October 2005, Pages 241-244
- [9] Benlatreche, Y., 2006, thèse de magistère, Université Mentouri, Constantine.
- [10] Djouadi, M.A. et al., 2006, Residual stress control in Mo-Cr thin films deposited by ionized magnetron sputtering. Laboratoire des Plasmas et Couches Minces, Institut des Matériaux Jean Rouxel, UMR 6502-CNRS, Université de Nantes.
- [11] A. Horling, L. Hultman, M. Ode, J. Sjolén, L. Karlsson, Surface & Coatings Technology 191, 384-392 (2005).
- [12] Guitoum, Y., 2008, thèse de magister, université Mentouri de Constantine..