

Influence des couches de transition sur la réponse en nanoindentation de revêtements nanostratifiés TiAl/TiAlN

S. GILJEAN^a, Y. GAILLARD^b, C. ROUSSELOT^c, C. BOUILLET^d,
F. RICHARD^b, M.-J. PAC^a

a. Université de Haute-Alsace, LPMT UR 4365, 68093 Mulhouse, France ;

sylvain.giljean@uha.fr ; marie-jose.pac@uha.fr

b. Université Marie et Louis Pasteur, CNRS, institut FEMTO-ST, F-25000 Besançon, France ; fabrice.richard@univ-fcomte.fr ; yves.gaillard@univ-fcomte.fr

c. Université Marie et Louis Pasteur, CNRS, institut FEMTO-ST, F-25200 Montbéliard, France ; christophe.rousselet@univ-fcomte.fr

d. Plateforme MACLE-CVL, UAR2590, 45071 Orléans Cedex 2 - France
corinne.bouillet@cnrs-orleans.fr

Résumé :

Des revêtements monolithiques métalliques $Ti_{0,67}Al_{0,33}$, nitrure ternaire $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ et multicouches $(Ti_{0,67}Al_{0,33}/Ti_{0,54}Al_{0,46}N)_n$ ont été déposés par pulvérisation magnétron réactive avec deux périodes d'empilement différentes : 10 et 50 nm. Des essais de nanoindentation instrumentés avec des indenteurs Berkovich et cube corner ont été mis en œuvre et un modèle éléments finis reproduisant ces essais a été développé. L'observation des courbes d'indentation et des champs de déformation plastique montre clairement que l'empilement multicouches ne peut pas être modélisé par une simple alternance des 2 matériaux. Le modèle éléments finis, enrichi par des caractérisations par microscopie électronique à transmission et plus particulièrement par spectroscopie de perte d'énergie des électrons au seuil K de l'azote, montre l'importance de l'insertion d'une couche de transition dans la modélisation de l'empilement. La réponse mécanique du revêtement multicouche de petite période (10 nm) montre que cette couche de transition a des propriétés mécaniques intermédiaires entre les hypothèses série et parallèle de la loi des mélanges.

Abstract :

In this study, monolithic $Ti_{0,67}Al_{0,33}$ and $Ti_{0,54}Al_{0,46}N$ and multilayer $(Ti_{0,67}Al_{0,33}/Ti_{0,54}Al_{0,46}N)_n$ coatings were deposited by magnetron reactive sputtering with two different periods of 10 and 50 nm. Instrumented nanoindentation tests with Berkovich and cube corner indenters were carried out, and a finite element model reproducing these tests was developed. Observation of the indentation curves and plastic deformation fields clearly shows that multilayer stacking cannot be modeled by simply alternating the 2 materials. The finite element model, enhanced by characterization using transmission electron microscopy and N k-edge electron energy loss spectroscopy, shows the importance of inserting a transition layer in the stacking model. The mechanical response of the 10 nm period

multilayer coating shows that this transition layer has intermediate mechanical properties between the serie and parallel hypotheses of the law of mixtures.

Mots clefs : revêtements multicouches, nanoindentation, interfaces, modélisation par éléments finis, spectroscopie de perte d'énergie des électrons

1 Introduction

Les revêtements de nitrure métallique nanocristallins sont utilisés depuis plusieurs décennies pour leurs propriétés exceptionnelles de dureté et résistance à l'usure afin de protéger les outils de coupe et améliorer les performances des pièces dans l'industrie mécanique [1,2]. Dans un contexte permanent d'augmentation des sollicitations mécaniques et d'économie de ressources, l'amélioration des propriétés de ces revêtements reste un défi pour l'industrie. Beaucoup d'entre eux sont à base de nitrures métalliques tels que TiN, (Ti,Al)N et de carbures métalliques tels que TiC, WC. Obtenir des revêtements plus performants est possible en déposant sous certaines conditions particulières des revêtements multicouches alternant périodiquement une couche de métal et une couche de nitrure comme TiAl/TiAlN. L'empilement doit alors vérifier une architecture périodique à l'échelle nanométrique qui permet de bénéficier des propriétés du nitrure (matériau dur covalent), du métal (ductile) et de la résistance à la fissuration des interfaces [3–6].

Pour déposer ces revêtements multicouches, nous utilisons une technique de pulvérisation magnétron : la pulvérisation réactive à signal de commande cyclique (Reactive Gas Pulsing Process, RGPP) [7]. Ce procédé de dépôt physique en phase vapeur permet, à partir d'une seule cible métallique et en modulant dans la chambre le débit du gaz réactif azote, de contrôler la stratification du revêtement à l'échelle du nanomètre.

Dans cette étude, des revêtements monolithiques $\text{Ti}_{0,67}\text{Al}_{0,33}$ et $\text{Ti}_{0,54}\text{Al}_{0,46}\text{N}$ (notés TiAl et TiAlN) et multicouches (TiAl/TiAl)_n ont été déposés par RGPP. Les teneurs en Ti et Al ont été choisies à partir de nos travaux précédents démontrant que le nitrure ternaire $\text{Ti}_{0,54}\text{Al}_{0,46}\text{N}$ possède les meilleures propriétés mécaniques [8]. L'objectif est de construire un modèle numérique robuste capable de reproduire les essais de nano-indentation de ces revêtements nanostratifiés. Le modèle éléments finis a été enrichi par des observations de la nano-structure des revêtements par microscopie électronique à transmission et spectroscopie de perte d'énergie des électrons au seuil K de l'azote.

2 Matériaux et méthodes

2.1 Préparation des revêtements monocouches et multicouches

Des revêtements monolithiques TiAl et TiAlN et multicouches (TiAl/TiAl)_n ont été déposés sur un substrat silicium à partir d'une seule cible frittée de titane 67%at. / aluminium 33%at. en utilisant respectivement des procédés de dépôts magnétrons conventionnels et RGPP avec deux périodes différentes $\Lambda = 10$ nm (ML10) et $\Lambda = 50$ nm (ML50). Les conditions de dépôts ont été paramétrées de telle sorte que les épaisseurs de métal TiAl et nitrure TiAlN soient identiques dans une période. L'intégralité des conditions expérimentales de dépôt est détaillée dans des travaux précédents [9,10]. Les épaisseurs des revêtements ont été quantifiées par la méthode du saut de marche sur un profilomètre tactile. Le tableau 1 synthétise les caractéristiques des revêtements de cette étude.

Nom	Type d'échantillon	Période Λ (nm)	Épaisseur (nm)	Nombre de périodes n
TiAl	$\text{Ti}_{0.67}\text{Al}_{0.33}$	/	2500	/
TiAlN	$\text{Ti}_{0.54}\text{Al}_{0.46}\text{N}$	/	2950	/
ML10	$(\text{Ti}_{0.67}\text{Al}_{0.33}/\text{Ti}_{0.54}\text{Al}_{0.46}\text{N})_n$	10	1790	175
ML50	$(\text{Ti}_{0.67}\text{Al}_{0.33}/\text{Ti}_{0.54}\text{Al}_{0.46}\text{N})_n$	50	2025	39

Tableau 1: caractéristiques des revêtements monolithiques et multicouches

2.2 Essais d'indentation et modèle numérique

Les tests de nanoindentation ont été réalisés sur un Ultra Nano Hardness Tester fabriqué par Anton Paar. L'essai a été modélisé par éléments finis à l'aide d'un modèle axisymétrique développé avec le logiciel ANSYS. Les détails du modèle sont disponibles dans [11]. Pour assurer la robustesse des méthodes inverses utilisées pour calculer les paramètres plastiques des revêtements monolithiques, des indenteurs de forme Berkovich et cube corner ont été utilisés expérimentalement et respectivement modélisés par des demi-angles équivalent de 70,30° (rayon de pointe de 113 nm) et 42,28° (rayon de pointe 35 nm). Le module d'indentation des films a été calculé à partir de la décharge des courbes d'indentation selon la méthode Oliver et Pharr [12,13].

2.3 Caractérisation nano-structurale

La microscopie électronique en transmission a été utilisée sur des coupes transverses des revêtements amincies par faisceau d'ions focalisé pour analyser la microstructure de l'empilement. Les nanocouches ont été caractérisées finement par spectroscopie de perte d'énergie des électrons au seuil K de l'azote (sonde de 0,15 nm) et spectroscopie à dispersion d'énergie.

3 Résultats et construction du modèle multicouches

Un exemple d'observation de l'empilement multicouches pour la période $\Lambda = 50$ nm est donné en figure 1a. On observe l'empilement périodique de couches foncées et claires respectivement attribuées à TiAl et TiAlN et une croissance colonnaire perpendiculairement à l'empilement. Malgré un réglage initial des paramètres RGPP, en prenant en compte les vitesses de dépôt respectives de TiAl et TiAlN, de sorte à obtenir des nanocouches de même épaisseur au sein d'une période, il apparaît que les couches de TiAl soient plus fines que celle de TiAlN. La quantification par spectroscopie de perte d'énergie des électrons au seuil K de l'azote [11] a permis de confirmer ce point, de mettre en évidence la présence d'une couche de transition entre chaque alternance de nanocouches et d'en mesurer les épaisseurs (tableau 2). On observe donc une dissymétrie entre les épaisseurs de métal et de nitrure au sein d'une période et l'existence d'une couche de transition.

Le modèle éléments finis construit sur ces observations est composé pour une période d'un empilement : d'une couche de transition, d'une couche de TiAl, d'une couche de transition et d'une couche de TiAlN (fig.1b). Dans ce modèle, les couches de transition sont supposées identiques de TiAl vers TiAlN et de TiAlN vers TiAl.

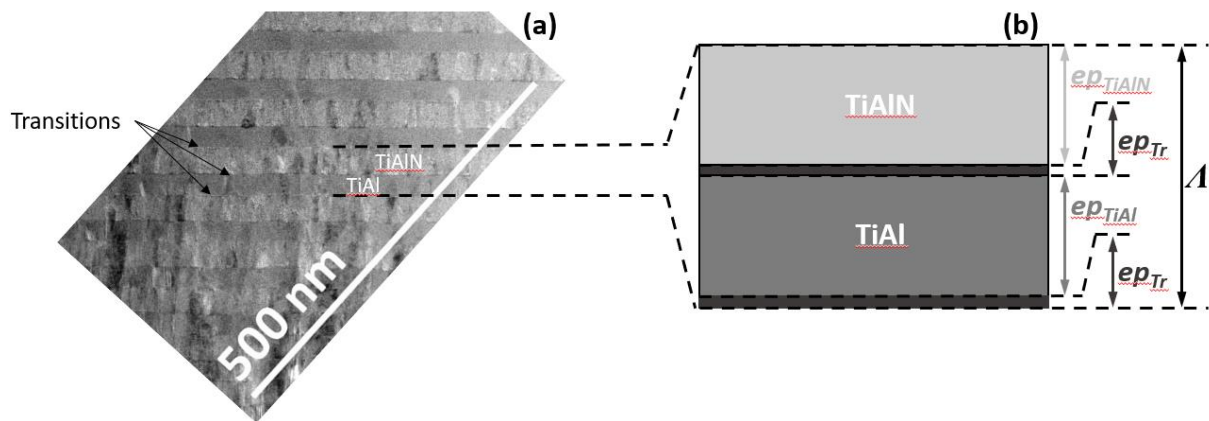


Figure 1 : image STEM de l'empilement multicouches pour le revêtement $\Lambda = 50$ nm et définition du modèle éléments finis de l'empilement.

Nom	Épaisseur TiAl ep_{TiAl} (nm)	Épaisseur TiAlN ep_{TiAlN} (nm)	Épaisseur couche transition ep_{Tr} (nm)
ML10	$1,5 \pm 0,5$	$3,8 \pm 0,2$	$2,35 \pm 0,40$
ML50	21 ± 1	27 ± 1	$3,0 \pm 0,3$

Tableau 2 : épaisseurs réelles des nanocouches dans les revêtements multicouches

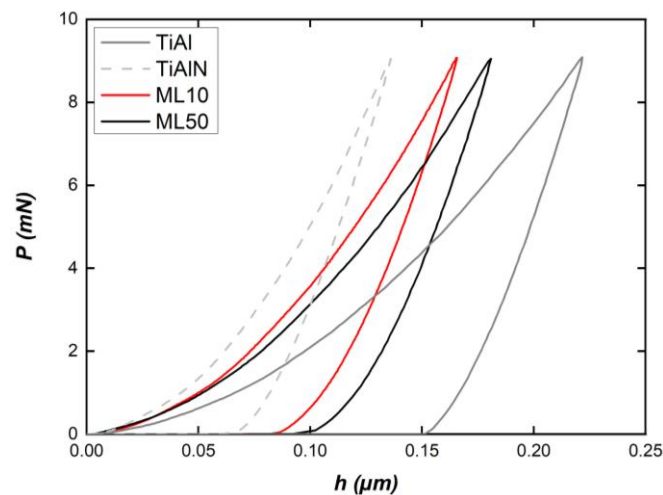


Figure 2 : courbes d'indentation Berkovich expérimentales pour les références monolithiques TiAl et TiAlN et les revêtements multicouches de période 10 et 50 nm.

Un exemple de courbe d'indentation Berkovich de chaque échantillon considéré dans cette étude (tableau 1) est tracé en figure 2. Les propriétés élasto-plastiques des couches de TiAl et TiAlN empilées dans le modèle ont été déterminées par des essais d'indentation sur les revêtements monolithiques. Pour les propriétés élastiques, la méthode Oliver et Pharr [12,13] a été utilisée. Pour les propriétés plastiques, un recalage du modèle numérique des courbes d'indentation a été mise en œuvre (méthode FEMU). L'expérience optimale utilisée dans la méthode FEMU a été élaborée en utilisant un indice d'identifiabilité I , développé dans des travaux précédents [14,15], dont une valeur

inférieure à 2 permet d'assurer une bonne stabilité de la solution du problème inverse (c.a.d. une faible sensibilité des propriétés plastiques aux erreurs diverses). Il en ressort que l'utilisation du seul indenteur Berkovich ne permet pas d'obtenir une solution fiable ($I_{(TiAl)} = 2,2$ et $I_{(TiAlN)} = 3,7$) alors qu'un recalage combiné sur les essais d'indentation Berkovich et cube corner le permet ($I_{(TiAl)} = 2,1$ et $I_{(TiAlN)} = 1,8$). Les propriétés plastiques obtenues pour les couches de TiAl et TiAlN sont données dans le tableau 3.

Paramètre	TiAl	TiAlN
Module d'Young (GPa)	199	417
Coefficient de Poisson	0,25	0,21
Limite élastique (GPa)	3,44	14,1
Module d'érouissage (GPa)	6,33	34,7

Tableau 3 : propriétés mécaniques des couches de TiAl et TiAlN obtenues par essais d'indentation et recalage numérique des courbes.

Les propriétés mécaniques des couches de transition sont calculées en considérant une loi des mélanges des propriétés des couches de TiAl et TiAlN en considérant les 2 hypothèses série et parallèle. Les essais d'indentation simulés sur les empilements modélisés sont tracés en figure 3. La courbe d'indentation, en considérant une transition d'épaisseur nulle, est très éloignée de la courbe expérimentale pour la période $\Lambda = 10$ nm (fig. 3a). Cela valide numériquement l'existence d'une couche de transition dans l'empilement. Pour la période $\Lambda = 50$ nm (fig. 3b), la différence entre les courbes expérimentale et simulée est moins visible. Cela s'explique par une proportion plus faible d'interfaces par rapport aux couches dans la grande période. Pour la période $\Lambda = 10$ nm, l'épaisseur de transition représente 47% de l'empilement alors qu'elle ne représente que 11% pour la période théorique $\Lambda = 50$ nm. L'insertion d'une couche de transition d'épaisseur déterminée par microscopie (tableau 2) permet de simuler des courbes d'indentation proches des courbes expérimentales pour les 2 périodes d'empilement. L'hypothèse d'une loi des mélanges pour les propriétés mécaniques de la couche de transition est validée par la bonne correspondance entre courbes expérimentale et simulée. La figure 3a montre également que les propriétés mécaniques réelles de la couche de transition est un état intermédiaire entre l'hypothèse série (légère sous-estimation de la charge d'indentation) et l'hypothèse parallèle (légère surestimation de la charge d'indentation) de la loi des mélanges.

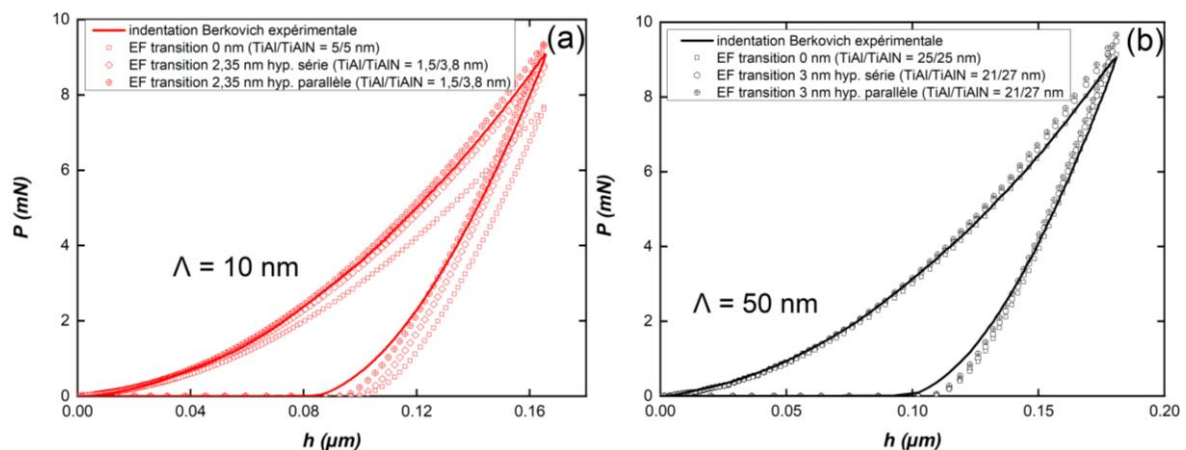


Figure 3 : simulation directe (sans recalage) de l'essai d'indentation des revêtements multicouches de période (a) $\Lambda = 10$ nm et (b) $\Lambda = 50$ nm.

4 Conclusion

Dans cette étude, un modèle éléments finis a été développé pour reproduire la réponse sous indentation de revêtements nanostratifiés de type TiAl / TiAlN en considérant deux périodes d'empilement de 10 et 50 nm. Les propriétés mécaniques des couches de TiAl et TiAlN ont été déterminées par indentation expérimentale et recalage du modèle numérique. Ces propriétés mécaniques insérées dans le modèle d'empilement multicouches mettent en évidence l'importance d'une couche de transition pour reproduire la courbe d'indentation expérimentale. L'épaisseur de la couche de transition a été déterminée en microscopie électronique en transmission et plus particulièrement par spectroscopie de perte d'énergie des électrons au seuil K de l'azote : l'épaisseur de cette couche est de l'ordre de 2,35 nm et représente 47% de la période de 10 nm. Le modèle enrichi par ces informations montre l'importance de la couche de transition dans la réponse mécanique du revêtement multicouche de période 10 nm et que les propriétés mécaniques de la couche de transition est un état intermédiaire entre les hypothèses série et parallèle de la loi des mélanges.

Remerciements

Les auteurs remercient l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) pour son soutien financier dans le cadre des projets ANR-22-CE08-0008 (projet MULTINANO-ULHC) et ANR-10-AIRT-04 (projet RESEM/NANOSTRAT). Les auteurs remercient également la collectivité territoriale « Pays Montbéliard Agglomération » pour son support financier (contrat 20161016061).

Références

- [1] S. PalDey et al., Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review, *Mater Sci Eng A* 342 (2003) 58–79. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00259-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00259-9).
- [2] F. Uny, E. Blanquet, F. Schuster, F. Sanchette, Ti-Al-N-Based Hard Coatings: Thermodynamical Background, CVD Deposition, and Properties. A Review, in: J. Andres Perez-Taborda, A. G. Avila Bernal (Eds.), *Coat. Thin-Film Technol.*, IntechOpen, 2019. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79747>.
- [3] J.M. Molina-aldareguia, S.J. Lloyd, M. Odén, T. Joelsson, L. Hultman, W.J. Clegg, Deformation structures under indentations in TiN/NbN single-crystal multilayers deposited by magnetron sputtering at different bombarding ion energies, *Philos. Mag. A* 82 (2002) 1983–1992. <https://doi.org/10.1080/01418610208235710>.
- [4] E. Martínez, J. Romero, A. Lousa, J. Esteve, Nanoindentation stress–strain curves as a method for thin-film complete mechanical characterization: application to nanometric CrN/Cr multilayer coatings, *Appl. Phys. A* 77 (2003) 419–426. <https://doi.org/10.1007/s00339-002-1669-0>.
- [5] N.J.M. Carvalho et al., Deformation mechanisms in TiN/(Ti,Al)N multilayers under depth-sensing indentation, *Acta Mater.* 54 (2006) 1857–1862. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.12.010>.
- [6] J. Shi, Z.H. Cao, Y. Liu, Z.P. Zhao, Size dependent alloying and plastic deformation behaviors of Ti/Ni nano-multilayers, *J. Alloys Compd.* 727 (2017) 691–695. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.158>.
- [7] Martin N. et al., Procédé de pulvérisation réactive à signal de commande cyclique et dispositif correspondant, Patent Fr 2905124 (2008). Patent Fr 2905124.
- [8] M.-J. Pac, S. Giljean, C. Rousselot, F. Richard, P. Delobelle, Microstructural and elasto-plastic material parameters identification by inverse finite elements method of $\text{Ti}(1-x)\text{Al}x\text{N}$ ($0 < x < 1$) sputtered thin films from Berkovich nano-indentation experiments, *Thin Solid Films* 569 (2014) 81–92. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.07.037>.

- [9] M.-J. Pac, S. Giljean, P. Delobelle, C. Ulhaq-Bouillet, M.-H. Tuillet, C. Rousselot, Y. Pinot, Investigation of Ti_{0.54}Al_{0.46}/Ti_{0.54}Al_{0.46}N multilayer films deposited by reactive gas pulsing process by nano-indentation and electron energy-loss spectroscopy, *Thin Solid Films* 634 (2017) 96–106. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.05.015>.
- [10] S. Giljean, Y. Gaillard, C. Rousselot, C. Bouillet, M. Lenertz, F. Richard, M.-J. Pac, A mechanical TiAl/TiAlN multinanolayer coating model based on microstructural analysis and nanoindentation, *Acta Mater.* 280 (2024) 120312. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2024.120312>.
- [11] S. Giljean, Y. Gaillard, C. Rousselot, C. Bouillet, M. Lenertz, F. Richard, M.-J. Pac, A mechanical TiAl/TiAlN multinanolayer coating model based on microstructural analysis and nanoindentation, *Acta Mater.* 280 (2024) 120312. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2024.120312>.
- [12] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>.
- [13] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 3–20. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3>.
- [14] F. Richard, M. Villars, S. Thibaud, Viscoelastic modeling and quantitative experimental characterization of normal and osteoarthritic human articular cartilage using indentation, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 24 (2013) 41–52. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2013.04.012>.
- [15] V. Fauvel, Y. Gaillard, R. Guillemet, P. Garabédian, F. Richard, Simultaneous extraction of the elastic-plastic properties of a thin film and its substrate from an identifiability-based design of depth-sensing nanoindentation testing, *J. Mech. Phys. Solids* (2022) 104860. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2022.104860>.