

CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION DES PROPRIETES STRUCTURALE ET CHIMIQUE DE REVETEMENTS MULTICOUCHES TIAL/TIALN NANOINDENTES

L. Clodoré^{1(*)}, C. Bouillet², Y. Gaillard³, S. Giljean¹, C. Rousselot⁴, F. Richard³ et M.-J. Pac¹

1 : Université de Haute-Alsace, LPMT, UR 4365, 68093 Mulhouse, France

2 : Plateforme MACLE-CVL, UAR2590, 45071 Orléans Cedex 2 – France

3 : Université Marie et Louis Pasteur, CNRS, institut FEMTO-ST, F-25000 Besançon

4 : Université Marie et Louis Pasteur, CNRS, institut FEMTO-ST, F-25200 Montbéliard

(*) laura.clodore@uha.fr

Mots-Clés – Revêtements multicouches, nanoindentation, interfaces, microscopie électronique en transmission.

RESUME

Les revêtements nanocristallins en nitrures de titane et d'aluminium sont utilisés depuis des décennies pour protéger les outils de coupe, grâce à leurs propriétés remarquables telles que leur dureté, leur résistance à l'usure et à l'oxydation [1]. Leurs propriétés mécaniques peuvent être renforcées en réalisant des multicouches périodiques métal/nitride, telles que TiAl/TiAlN, combinant la dureté du nitride, la ductilité du métal et la résistance à la fissuration des interfaces [2,3].

Dans le système ternaire $Ti_{1-x}Al_xN$, les meilleures performances mécaniques (dureté, module élastique) sont obtenues pour une teneur en aluminium proche de 50 at.%, où le réseau reste cubique (cfc) de type NaCl, avant de passer à une structure hexagonale (hcp) de type wurzite à plus forte teneur [4]. Les revêtements multicouches ont été déposés par pulvérisation cathodique magnétron utilisant un procédé à impulsions cycliques de gaz réactif (« Reactive Gas Pulsing Process », RGPP), permettant de moduler la composition à partir d'une seule cible frittée $Ti_{66}Al_{33}$ en contrôlant l'injection périodique d'azote [5].

Dans cette étude, deux types de multicouches ont été déposés sur un substrat de silicium : $(Ti_{0.66}Al_{0.33})/(Ti_{0.54}Al_{0.46}N)$, avec des périodes $\Lambda = 4$ nm (ML4) et $\Lambda = 50$ nm (ML50), pour une épaisseur totale d'environ 2000 nm. L'objectif est d'étudier l'influence de la structure, de la composition, de l'épaisseur des nanocouches et des interfaces sur les propriétés mécaniques des revêtements.

Des tests de nanoindentation ont été réalisés grâce un Nanoindenteur Anton Paar UNHT (Ultra Nano-Indentation Hardness Tester) équipé d'une pointe diamantée de forme Berkovich.

La microscopie électronique en transmission (MET) a permis d'analyser, à l'échelle locale, la morphologie, la structure cristalline et la composition chimique de coupes transverses des multicouches préparées par faisceau d'ions focalisé (FIB), avant et après indentation. Les clichés de diffraction électronique par sélection d'aire (SAED) sur ML50 révèlent une croissance polycristalline texturée selon les directions $[111]_c$ de TiAlN et $[002]_h$ de TiAl.

Après indentation, une désorientation ($\sim 15^\circ$) des couches liée à une bande de cisaillement et une forte mosaïcité à l'intérieur des couches, c'est-à-dire une désorientation des empilements (variation de l'angle des cristallites) par rapport à l'axe de croissance, ont été observées (Figure 1A). Les images MET à haute résolution (HRTEM) confirment cette désorientation, ainsi que la présence de nombreuses dislocations et défauts d'empilement dans la zone indentée, suggérant une structure cristalline moins cohérente.

Les analyses chimiques par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) couplées au MET indiquent une composition de 65 at.% de titane et 35 at.% d'aluminium dans TiAl (proche de celle de la cible), et de 54 at.% de Ti et 46 at.% d'Al dans TiAlN pour $\Lambda = 50$ nm (Figure 1B, C). Les résultats de la période $\Lambda = 4$ nm sont encore en cours de traitement. Les premières analyses chimiques par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) montrent la présence de l'azote aux interfaces, sans frontière nette entre les couches.

La combinaison HRMET, SAED, EDS et EELS a permis de caractériser en détail la nanostructure et la chimie des couches et de leurs interfaces des deux multicouches, avant et après indentation.

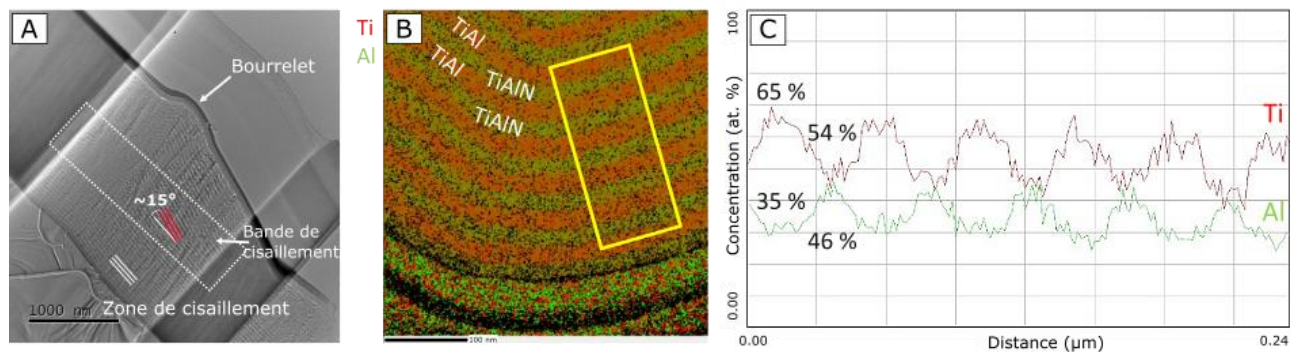


Figure 1 – Lame FIB d'un film multicouche $(\text{Ti}_{0.66}\text{Al}_{0.33})/(\text{Ti}_{0.54}\text{Al}_{0.46}\text{N})$ avec une période $\Lambda = 50$ nm (ML50), montrant une zone indentée avec la formation d'un bourrelet. (A) Image MET montrant une bande de cisaillement formée sous l'effet de l'indentation, avec une désorientation des couches de $\sim 15^\circ$ dans la zone de cisaillement par rapport aux couches en bas du film. (B) Carte chimique EDS avec la localisation du profil de concentration (cadre jaune). Les couches riches en Ti (orange) correspondent aux couches TiAl et les couches riches en Al (vert) aux couches TiAlN. (C) Profil de concentration (at. %) des éléments Ti et Al indiquant une composition de 65 % de Ti et 35 % d'Al et de 54 % de Ti et 46 % d'Al dans TiAl et TiAlN, respectivement.

Remerciements

Les auteurs remercient l'Agence Nationale de la Recherche pour son soutien financier dans le cadre des projets ANR-22-CE08-0008 (projet MULTINANO-ULHC) et ANR-10-AIRT-04 (projet RESEM 2019/NANOSTRAT). Les auteurs remercient la collectivité territoriale « Pays Montbéliard-Agglomération » (contrat 20161016061). Les auteurs remercient également David Troadec de l'IEMN (UMR CNRS 8520) pour la préparation des lames FIB.

Références

- [1] S. PalDey et al., *Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N: a review*, Materials Science and Engineering: A, **342**, pages 58-79, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00259-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00259-9).
- [2] M.-J. Pac et al., *Investigation of $\text{Ti}_{0.54}\text{Al}_{0.46}/\text{Ti}_{0.54}\text{Al}_{0.46}\text{N}$ multilayer films deposited by reactive gas pulsing process by nano-indentation and electron energy-loss spectroscopy*, Thin Solid Films, **634**, pages 96-106, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.05.015>.
- [3] P. Wieceński et al., *Failure and deformation mechanisms during indentation in nanostructured Cr/CrN multilayer coatings*, Surface and Coatings Technology, **240**, pages 23-31, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.006>.
- [4] M.-J. Pac et al., *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**, pages 81-92, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.07.037>.
- [5] N. Martin et al., *Procédé de pulvérisation réactive à signal de commande cyclique et dispositif correspondant*, Patent Fr, **2905124**, 2008.