Science Arts & Métiers (SAM)
is an open access repository that collects the work of Arts et Métiers Institute of Technology researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: https://sam.ensam.eu
Handle ID: .http://hdl.handle.net/10985/7545

To cite this version :

Brahim TLILI, Yacine BENLATRECHE, Taher GHRIB, Corinne NOUVEAU - Etude des propriétés microstructurales, mécaniques, thermiques et de la porosité des couches minces de CrAlN déposées par PVD sous différents pourcentages d'aluminium - In: 9ème Colloque National de Recherche en Physique, Tunisia, 2008-03 - CNRP 2008 - 2008

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository Administrator : scienceouverte@ensam.eu

Etude des propriétés microstructurales, mécaniques, thermiques et de la porosité des couches mines de CrAlN déposées par PVD sous différents pourcentages d'aluminium

B.TLILI[a,b], Y. BENLATRECHE[b], T.GHRIB[a], C.NOUVEAU[b]
[a]UR. Mécanique Appliquée, Ingénierie et Industrialisation (M.A2I),
ENIT, BP 37 Le belvédère 1002 Tunis, Tunisie
[b]Laboratoire Bourguignon des Matériaux et procédés (LABOMAP),
Rue porte de Paris – 71250 Cluny, France

Résumé

Les couches minces en nitrure de Chrome et leurs dérivées obtenus par le procédé dépôt physique en phase vapeur attirent de plus en plus l'attention des industriels compte tenu de leur haute résistance à l'usure. Cette qualité est rattachée aux bonnes propriétés mécaniques et tribologiques de ces revêtements.

Plusieurs investigations expérimentales ont mené à l'obtention du revêtement CrAlN à différents pourcentages d'aluminium qui apporte une solution distinguée par apport au revêtement classique CrN. Le système CrAlN est une nouvelle génération des revêtements basée sur l'alliage de chrome, ainsi elle est considérablement investiguée par des températures de déposition supérieures à 400°C. Par l'ajout d'aluminium les modules d'Young, la dureté changent (Fig.1) et la composition du revêtement sera générée. Ainsi, l'addition d'aluminium influe sur la structure des revêtements synthétisés, bien qu'il ne soit pas suggestif, c'est qu'il est relié au contenu d'aluminium.

Par ailleurs, la porosité du revêtement est un paramètre primordial pour gouverner l'usure et la corrosion des pièces mécaniques. La corrélation entre les propriétés thermiques, proportion d'Aluminium (Fig.2), propriétés mécaniques et la porosité ont été développés dans ce travail.

Cette étude a permis de mettre en avant l'importance des propriétés thermiques dans l'évaluation de la porosité des revêtements PVD et leurs contributions pour optimiser les propriétés d'usure et de frottement des couches minces CrAlN.

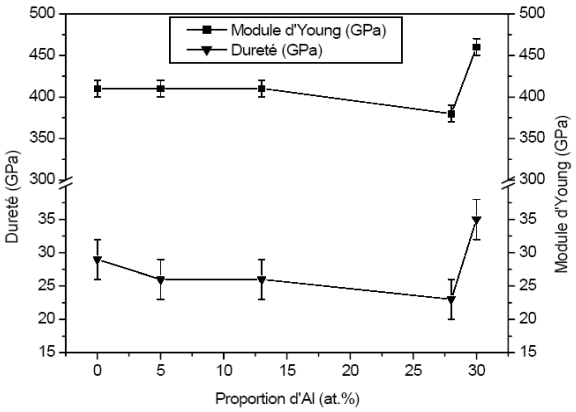

Fig.1. Dureté et module d'Young en fonction de la proportion d'Al dans les films de CrAlN

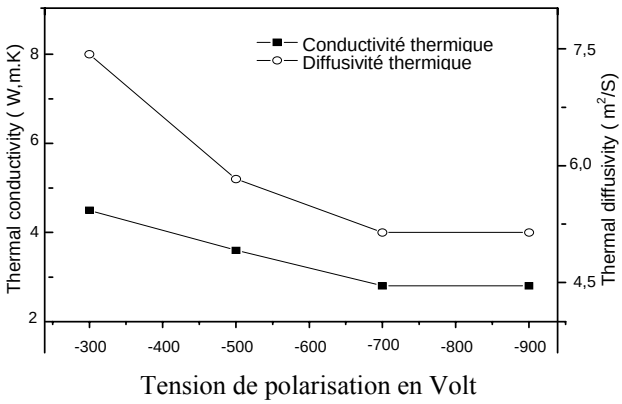

Fig.2. Evolution des propriétés thermiques en fonction de la tension de polarisation de la cible d'aluminium :(C.Th: conductivité thermique ; D.Th: Diffusivité thermique)

Mots clés: thermique, porosité, revêtement, PVD, CrAlN.

Abstract

Several experimental investigations have led to the development of CrAlN (Chrome Aluminum Nitride) hard coatings by varying the aluminum target bias voltage, in preference to the traditional CrN coating.
The present work enabled characterisation by physical and mechanical techniques (XRD, AFM, MEB, nano-indentation, Young's moduls, thermal propriety, Stress, porosity, etc.).
Moreover, in order to find improved the adhesion of the different deposition condition of the coatings.
The results obtained in this work demonstrate that variation in proportion to aluminum alter the resulting columnar morphology and porosity of the coatings. The thermal properties and the physical property are greatly affected by these morphological alterations. The comparison between the different coating microstructures of CrAlN coatings (columnar and fine-grained) reveals advantages for the fine-grained structure. The results are better wear protection and less profile deviation. Correlation between aluminum proportions in CrAlN coatings and his thermal properties revealed that the conductivity and the diffusivity are influenced primarily by size and shape distribution of the pores and secondarily by decrease of the stitch parameter dimension.

1. Introduction

L'intérêt accru porté depuis une dizaine d'années à l'étude des surfaces provient de la prise de conscience du rôle essentiel de celles-ci vis-à-vis des propriétés d'emploi des matériaux. En effet, elles exercent une influence décisive sur des caractéristiques aussi importantes que la réactivité (corrosion, catalyse…), la tenue au frottement (usure, lubrification…), l'aptitude aux traitements superficiels (implantation, durcissement, films minces…), l'adhérence, le frittage; cette énumération n'est pas limitative.
Les traitements de surface de type CrAlN sous le procédé PVD (physical vapor deposition), envisagés ici sous l'angle de la protection contre la corrosion et l'usure, ont alors pour but de diminuer la réactivité du solide vis-à-vis du milieu extérieur. Ces traitements ne peuvent être utilement mis en œuvre que si l'on dispose d'une bonne connaissance des paramètres définissant l'état de la surface, ainsi que des moyens de les mesurer.

Par ailleurs, les avantages des revêtements à base du chrome sont divers. Bien que la dureté de la couche Cr_xN dépasse la dureté de l'acier lui-même, il est presque équivalent à la dureté de TiN ou TiC [1]. Sa résistance est remarquable et jusqu'à nos jours il est difficile de la quantifier. Une surface de faible énergie forme immédiatement des oxides Cr_2O_3 lorsqu'il sera disposé à l'oxygène, elle offre une bonne protection contre l'usure adhésive et la corrosion. La formation des couches passives protectrices Cr_2O_3 [2,3] improuvent aussi la résistance à l'oxydation (< 800°C), en comparaison avec les couches TiN et TiC (<500°C). Pour cette raison les couches Cr_xN sont utilisées dans le passé pour couper les alliages des métaux non trop ferreux et les processus plastique [4]. Autre point intéressant pour les applications tribologiques est l'indépendance du coefficient de frottement pour l'acier quand-t-il sera exposé à l'humidité. Ainsi, présente une grande stabilité de la température qui est proportionnelle à la quantité du carbone présenté dans le revêtement. Les contraintes résiduelles de compression dans ces revêtements empêchent l'initiation des fissures d'origine mécanique ou thermique [5,6]. Ceci est beaucoup intéressant en particulier dans les applications tribologiques caractérisés par des chargements alternatifs. Des essais d'impact effectués sur les revêtements Cr_xN ont prouvés une bonne résistance contre les chargements d'impact et accompli un grand bon service de duré de vie [7, 8]. Ces arguments peuvent être expliqués par la présence du chrome dans le revêtement, qui présente un potentiel extraordinaire élevé pour le revêtement tribologique.

Le système CrAlN est une nouvelle génération des revêtements basée sur l'alliage de chrome, ainsi il est considérablement investigué par [9, 10, 6, 11] des températures de déposition (> 400°C). Par l'ajout d'aluminium les modules d'Young changent et la composition du revêtement sera générée. Par ailleurs, l'addition d'aluminium influe sur la structure des revêtements synthétisés, bien qu'il ne soit pas suggestif, c'est qu'il est relié au contenu d'aluminium.

Dans ce papier nous allons déterminer les propriétés microstructurales, mécaniques et thermiques pour les différents revêtements synthétisés ainsi que leurs relations avec la porosité.

2. Travail expérimental

Le revêtement CrAlN a été déposé sur le silicium par le procédé de pulvérisation cathodique magnétron en mode DC en utilisant des cibles de Chrome et d'aluminium de grande pureté (99.999%Cr, 99.999% Al). Différentes tension de polarisation de la cible d'aluminium ont été choisies (0V, 300V, 500V, 700V et 900V) dans le but de produire des couches de CrAlN à différents pourcentages dans la composition chimique.

La morphologie de la surface du revêtement CrAlN ainsi que sa surface rompue ont été examinées respectivement par microscope à force atomique (AFM) et par microscope électronique à balayage (MEB). La microstructure du ce dépôt a été également analysé par diffraction des RX en incidence rasante (Philips X'pert system). Les caractéristiques mécaniques ont été aussi déterminées à partir des essais de nonoindentation.

Les mesures des propriétés thermiques ont été réalisées à l'aide d'une étude photo-thermique appelé « effet mirage » (Fig.1) la description des étapes de mesure existent dans des travaux précédente [12].

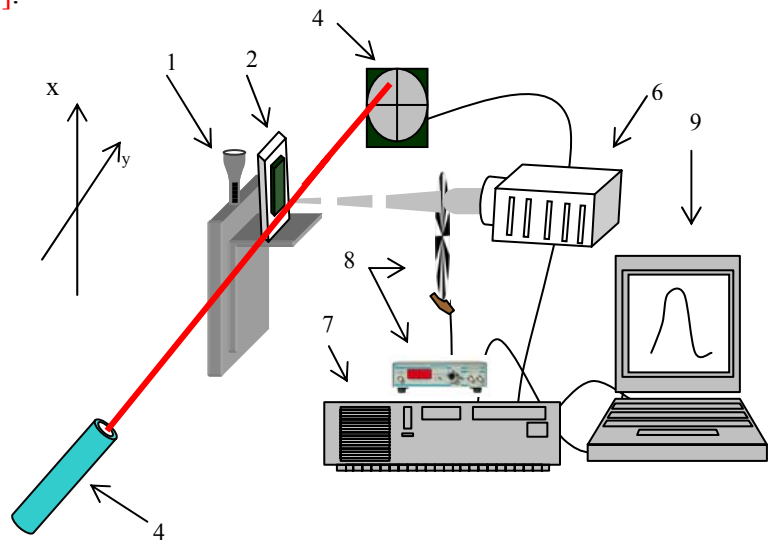

Fig.1. (1-Table of horizontal and vertical micrometric displacement, 2-Si, 3- CrAlN layer, 4-position photodetector , 5-fixed Laser Source, 6-halogen Lamp, 7-look-in amplifier, 8-Mecanical Chopper, 9-PC)

3. Résultats

3.1. Morphologie et microstructure des revêtements

Les observations au MEB et au MFA ont permis de déterminer l'épaisseur globale des revêtements CrAlN, ainsi que la morphologie de la surface.

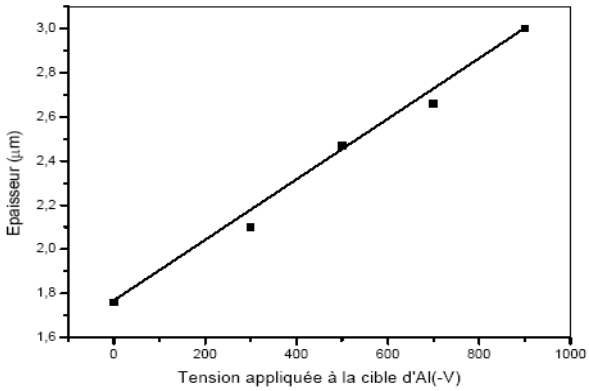

Fig.2. Variation de l'épaisseur des films de CrAlN en fonction de la tension de polarisation d'Aluminium.

Les observations en coupes transverses sur des échantillons clivés (Fig.2) montrent bien une relation de proportionnalité entre la tension appliquée à la cible d'Aluminium et l'épaisseur des films de CrAlN. En effet, on passe d'une vitesse de dépôt de 20nm/mn pour le film de CrN (0V) à une vitesse de 33nm/mn pour le film de CrAlN (-900V), cet effet est expliqué par l'augmentation de la vitesse de pulvérisation du cible d'aluminium.
Par ailleurs la topographie des surfaces est globalement uniforme avec toutefois une présence de dômes et de minuscules cratères éparpillés sur l'ensemble de la surface et sont flagrantes pour la couche déposée sous une tension de polarisation supérieure où égale à -700V (Fig.3). Ce ci est dû à l'augmentation du taux d'oxydation formés à la surface des revêtements lorsque la tension de polarisation devienne de plus en plus élevée.

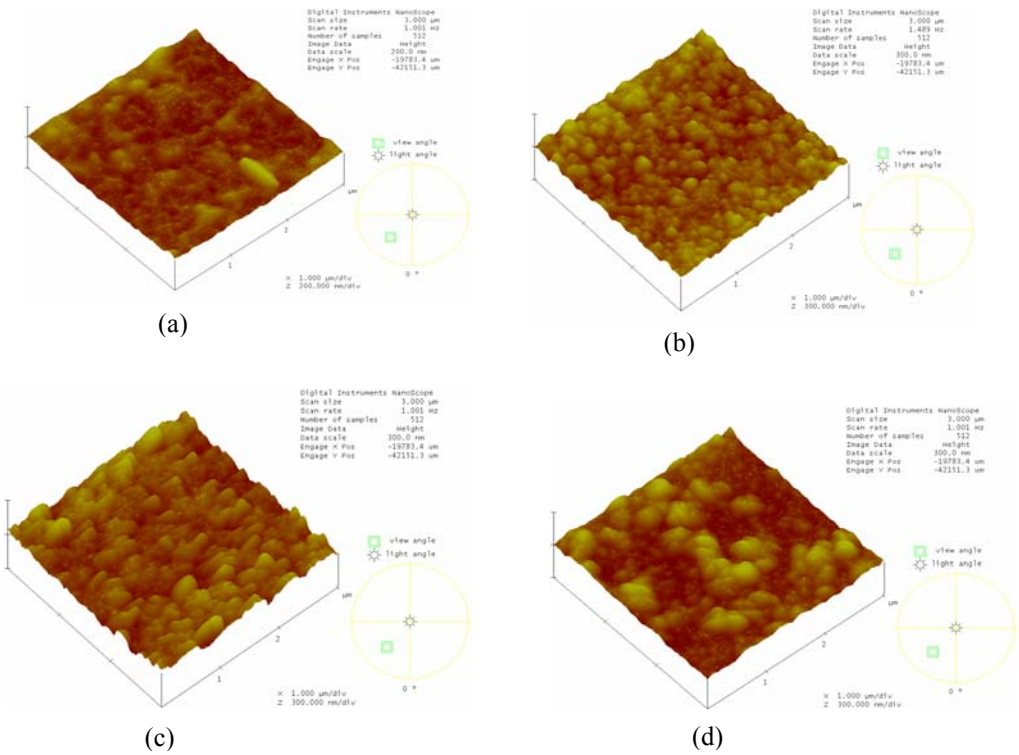

Fig.3. Topographie des surfaces de la couche CrAlN observée au MFA : (a) -300V, (b) -500V, (c)- 700V et (d)- 900V.

La structure et l'orientation cristallographique de ces revêtements ont été déterminées à travers des plaques de silicium (100) en utilisant la diffraction RX. L'identification des phases montre la présence d'un pic de réflexion correspondant à la raie (200) [13] qui devient de plus en plus étroit lorsque la tension de polarisation diminue (Fig.4). En effet, l'addition de l'aluminium améliore la cristallisation des films de CrN. Ce résultat a été prouvé par X. Ding [14]. L'apparition du pic (111) de CrN est notée clairement à 13% d'aluminium et moins net à 28%, et puisque l'analyse EDS de ces films de CrAlN montre qu'en ces points le rapport N/Cr est très faible, alors en peut estimer que ces films sont constitués de nano-cristaux de CrN/AlN.
Par ailleurs, on remarque une faible translation du pic (200) aux niveaux des tensions de polarisation les plus faibles, ce qui prouve que les films de CrAlN sont accompagnés des contraintes en compression et ceci est similaire à d'autres études existants dans la littérature [15].

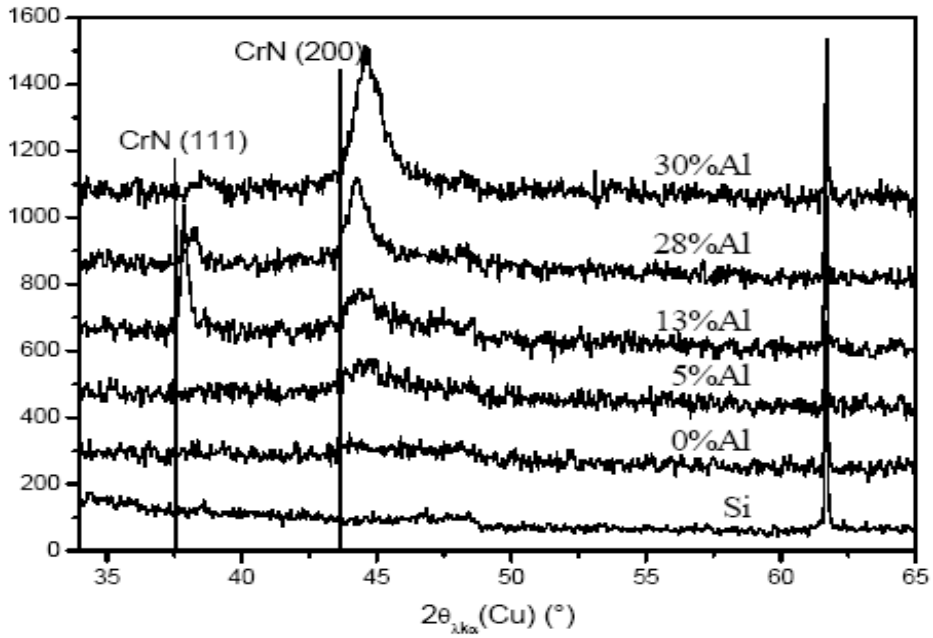

Fig.4. érents pourcentages dDiffractogrammes des films de CrAlN déposés avec diff'aluminium

La présence de la structure cristallographique de la couche CrAlN est associée à la morphologie colonnaire des revêtements qui présentent respectivement 13% et 28% d'aluminium et la croissance de cette structure s'est élaborée perpendiculairement à la surface (Fig.5). D'après ce qui précède, cette morphologie est fortement reliée à la présence des nano-cristaux CrN/AlN. L'augmentation du pourcentage d'aluminium favorise la cristallisation des couches de CrAlN jusqu'à certain proportion limite 28%, haut de là, la structure colonnaire sera ensuite de plus en plus faible.

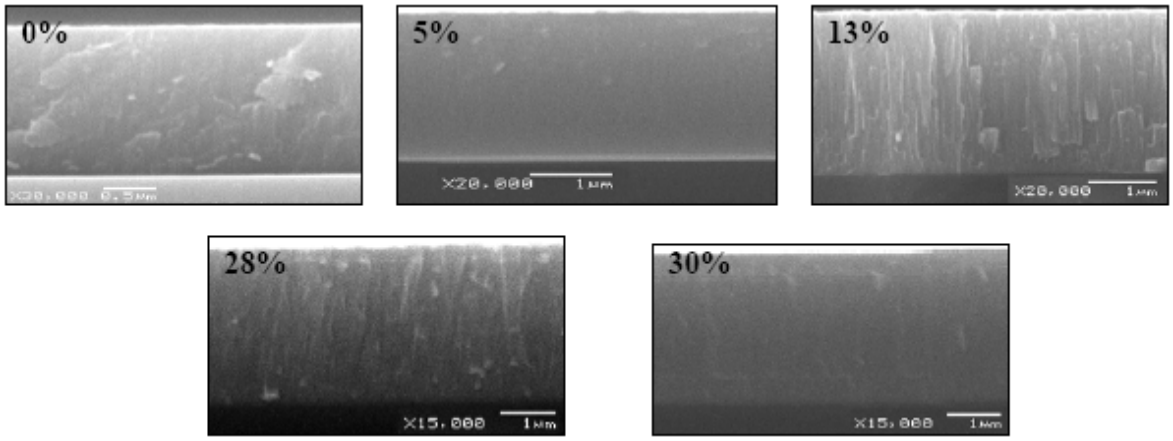

Fig.5. Faciès de rupture des couches de CrAlN
à différents pourcentage d'aluminium

3.2. Propriétés mécaniques des revêtements

3.2.1. Contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles des couches CrAlN ont été déterminées en utilisant la méthode des anneaux de Newton. Des contraintes résiduelles de compression varient de -1.1 à 3.58 GPa ont été apparies (Fig.6). Ce résultat est confirmé par dés études antérieures [16]. La contrainte décroit avec l'augmentation de la proportion d'aluminium dans le revêtement CrAlN pour se stabilisé entre les proportions 5% et 30% puis elle augmente de nouveau

jusqu'à atteindre la valeur de -3.58GPa. Ceci est expliqué en premier lieu par la formation d'une structure colonnaire qui est moins dense et donc moins contrainte que celui de la structure amorphe. L'augmentation de la contrainte résiduelle est associée à la substitution des atomes de chrome par l'aluminium qui a un rayon atomique plus faible, donc responsable à l'augmentation des contraintes compressives dans les couches CrAlN (diminution du paramètre de maille). Il semble par ailleurs que la texture soit la conséquence de la présence de contraintes résiduelles intenses au sein des dépôts CrAlN.

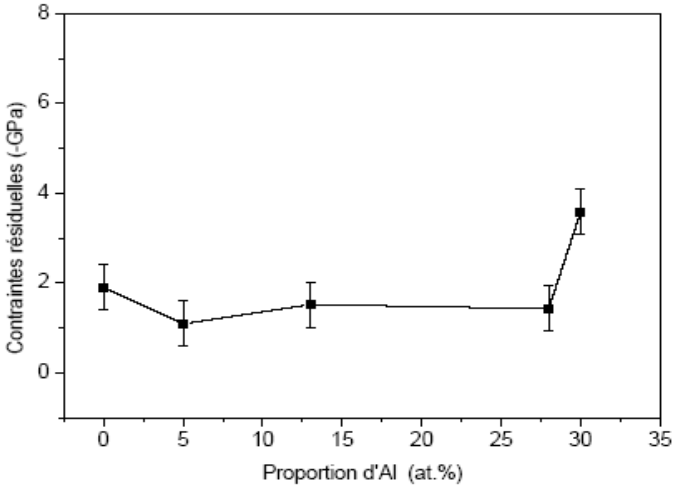

Fig.6. Contraintes résiduelles en fonction de la proportion d'aluminium dans les films de CrAlN

3.2.2. Dureté

Les mesures de nanoindentation, réalisées sur une profondeur limitée à 60nm, ont permis de déterminer la dureté et le module de Young des couches CrAlN (Fig.7). Ils présentent une courbe similaire à celle des contraintes résiduelles, ce résultat est déjà prouvé dans des études précédentes [16]. Pour tous les films de CrAlN, ils montrent une forte dureté et un module d'Young important, qui varient respectivement de 23 à 36 GPa et de 380 à 460GPa. Pour la proportion 30% d'aluminium dans la couche CrAlN, on trouve les valeurs maximales de dureté et de module d'Young. Ces valeurs sont assez élevées ce qui montre bien l'effet d'augmentation de la proportion d'aluminium sur les propriétés mécaniques du système binaire CrN.

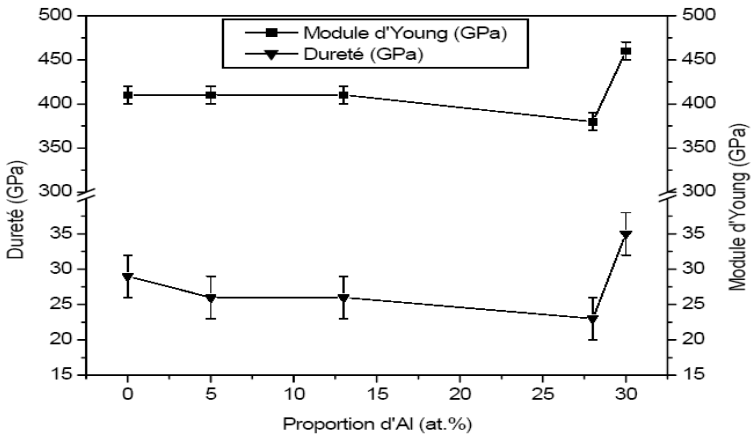

Fig.7. Dureté et module d'Young en fonction de la proportion d'Al dans les films de CrAlN

3.3. Propriétés thermiques des revêtements

La mesure des propriétés thermiques par la méthode « Effet mirages » [12] a été déterminée en fonction de la tension de polarisation de cible d'aluminium (Fig.8). La conductivité et la diffusivité thermique des revêtements CrAlN diminuent progressivement si la proportion d'aluminium dans les couches augmente (tension de polarisation augmente en valeur absolue), pour tendre vers des valeurs de stabilisation de 2.8 $W.m^{-1}.K^{-1}$ concernant conductivité thermique et de $410^{-7}m^2.s^{-1}$ pour la diffusivité thermique, et ceci à partir de la proportion 28% (-700V) jusqu'à 30% (-900V) d'aluminium. Pour ces conditions extrêmes de dépôt, les films CrAlN montrent une grande stabilité des propriétés thermiques ce qui est justifié d'une part de la présence d'une structure cristalline et d'autre part par la densité élevée de ces couches (diminution du paramètre de maille), résultat déjà prouvé précédemment lors de la détermination des contraintes résiduelles.

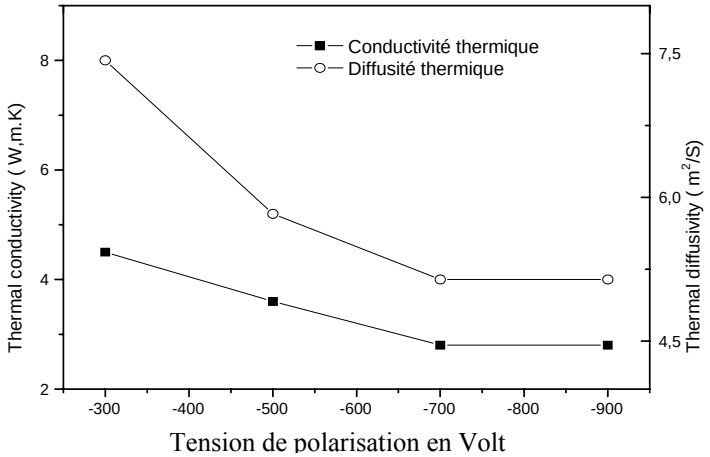

Fig.8. Evolution des propriétés thermiques des couches de CrAlN à différentes tension de polarisation. C.Th : conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) ; D.Th : Diffusivité thermique ($10^{-7}m^2.S^{-1}$)

Par ailleurs, à une direction prés le rapport entre la conductivité et la résistivité thermique donne le produit (ρc : chaleur spécifique volumique) qui inversement proportionnel à la porosité, et l'évolution de ce dernier en fonction de la proportion d'aluminium dans les couches CrAlN donne une idée sur l'évaluation de porosité des revêtements désirés (Fig.9).

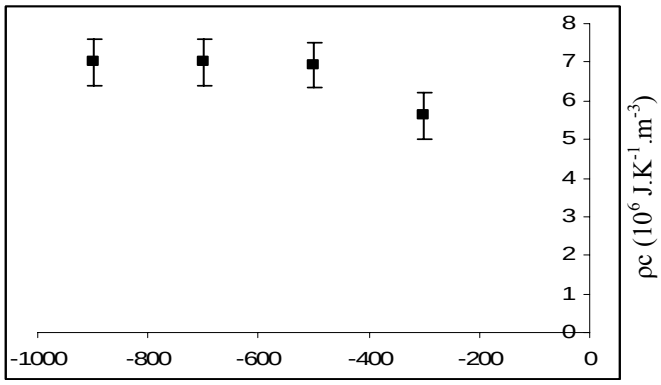

Fig.9. Evolution de la chaleur spécifique volumique en fonction de la tension de polarisation

L'évolution de (ρc) en fonction des tensions de polarisation de la cible d'aluminium présente bien une courbe qui se stabilise aux conditions d'extrêmes (28% jusqu'à 30% d'aluminium), ce qui prouve une faible porosité. D'où, lorsque la proportion d'aluminium augmente dans les couches CrAlN, la porosité sera diminuée. Ce résultat peut être expliqué par l'effet des paramètres de maille, du rôle prépondérant des défauts cristallins sur les propriétés intrinsèques (plasticité, réactivité, diffusivité...etc.) de revêtements cristallisés CrAlN à faible proportion d'aluminium et de tenir compte de l'influence éventuelle de l'interface revêtement-substrat plus les défauts éventuellement associés à la présence de cette interface.

Conclusions

Les résultats trouvés représentent clairement l'influence de la proportion d'aluminium sur la stœchiométrie des couches CrAlN. Ainsi leur l'effet sur les propriétés intrinsèque du système Cr-N.

L'addition d'aluminium au système binaire Cr-N améliore ses propriétés structurales et morphologiques. En effet, les couches CrAlN sont mieux cristallisées et sont présentées par une structure colonnaire.

L'adhérence de la couche CrAlN est devenue très importante pour des proportions d'aluminium supérieures à 28%, ceci est prouvé par la valeur des contraintes résiduelles de compression qui peut atteindre -3.58GPa. Ainsi, les films CrAlN présentent bien des propriétés mécaniques importantes, cité le module d'Young et la dureté pour une proportion d'aluminium de 30% sont respectivement 36GPa et 460GPa.

D'après ce qui précède, malgré que la présence d'aluminium dans la couche CrN améliore l'adhérence de celle-ci avec le substrat. Par contre on a perdu les propriétés tribologiques qui sont présentés par un coefficient de frottement élevés.

Par ailleurs, la présence d'aluminium dans la couche CrN diminue progressivement ces propriétés thermiques, jusqu'à atteindre des valeurs de stabilisation pour les proportions extrêmes (28% et 30% d'aluminium). A une direction prés, la porosité des couches CrAlN diminue en augmentant la proportion d'aluminium jusqu'à atteindre la stabilisation à partir de 13%, ceci peut être la conséquence de la diminution des paramètres de maille et de défauts cristallines présenté dans les couches composées CrAlN. L'idée est donc d'augmenter la quantité d'aluminium dans le revêtement (CrAlN), à fin de créer une structure nano-composite provoquée par le manque de la solubilité de CrN dans AlN et vice versa.

Références

[1] C. Friedrich, G. Berg, E. Broszeit, C. Berger; Material wissenschaften und werks toff technik 28 (1997) pp. 59-76
[2] O. Knotek, W. Bosch, M. Atzor, W.-D.Münz, D.Hoffmann, J.Goebel; High Temperature-High Pressures 18(1986), pp. 435- 442.
[3] S. Hoffmann, H.A. Jehn, Werks toffee und Karrosion 41, (1990), pp.756-760.
[4] J. Vetter, E-Lugscheider, S.S. Guerreiro; Surface and coatings technology 98 (1998), pp. 1233-1239.
[5] E. Lugscheider, K. Bobzin, Th. Hornig, M. Maes; Thin solid films, Vol. 420- 421, Dec 2002, pp. 318-323.
[6] S.S. Guerreiro, PhD Thesis RWTH Aachen (1998), VDI- Verlog ISBN 3-18-353305-7.
[7] E.Lugscheider, O. Knotek, C. Wolff and S. Brwulf; Surface and coating Technology; volumes 116-119, September 1999, pp.141-146.
[8] K.-D. Bouzakis, N. Vidakis, A. Lontos, S. Mitsi, K. Davis ; Surface and coating Technology ; 163- 164 (2003) pp. 353-361.
[9] M. Atzor, PhD Thesis RWTH Aachen (1989), for tschritt- Berichte VDI: Reihe5, ISBN3-18-145605-5.
[10] H.-J., Scholl, PhD Thesis RWTH Aachen (1993), Mainz- Verlag ISBN3-930085-07-0
[11] Th. Hornig, PhD Thesis RWTH Aachen (2002), Mainz-Verlag ISBN3-89653-9356-3.
[12] T. Ghib, Y. Noureddine, F. Saadallah, Sensors and Actuators A 135, 346–354, 2007.
[13] Uchida M., Nhira N., Mitsuo A., Toyoda K., Kubota K., Aizawa T., Surface Coatings technology, 177-178 (2004) 40-
[14] Ding X.-Z., Zeng X. T., Surface and Coatings Technology, 200 (2005) 1372-
[15] Hirai M., Ueno Y., Suzuki T., Jiang W., Grigoriu C., Yatsui K., Jpn. J. Applied Physics, 1056-1060 (2001) 40-
[16] Reiter A.E., Derflinger V.H., Hanselmann B., Barchmannt T., Sartory B., Surface and Coatings Technology, 200 (2005) 2114-