

Conférence A.T.T.T.

(Association Technique de Traitement Thermique)

**TRAITEMENTS ET REVETEMENTS
DE SURFACE DES ALLIAGES
D'ALUMINIUM, MAGNESIUM ET TITANE**

Toulouse

23 – 24 Octobre 2001

AMELIORATION DES PROPRIETES TRIBOLOGIQUES D'ALLIAGES DE TITANE PAR LES PROCEDES PVD ET TINITRON

Patrick JACQUOT - BODYCOTE HIT, 25 rue des frères Lumière, 69680 Chassieu
Tél. 33 4 72 47 61 13 Fax. 33 4 72 47 61 25 Email. p.jacquot@wanadoo.fr

1. INTRODUCTION

Bien que découvert en 1790, l'industrie du titane n'a réellement démarré que vers les années 50 en raison de nombreuses difficultés de métallurgie extractive. La recherche de caractéristiques physiques nouvelles destinées à divers secteurs d'activité a contraint les métallurgistes à étudier de manière plus approfondie des métaux découverts jadis, mais abandonnés à cause de difficultés de fabrication. L'essor du titane est en outre lié aux différents progrès de la technique d'élaboration sous vide qui permet de combattre efficacement sa forte réactivité à l'air. Les différentes propriétés attrayantes du titane et de ces alliages ont permis un développement industriel, lent mais continu. Toutefois, dans certains cas, l'utilisation du titane et de ces alliages est limitée par certaines de leurs propriétés tribologiques superficielles. La principale limite est un relativement mauvais comportement en frottement associé à une forte sensibilité à la rayure et au grippage. Pour remédier à cela, on utilise couramment les différents traitements de surface existants (1)(2)(3).

L'objet de notre présentation est de faire le point sur les différents traitements de surface existants ou en cours de développement, et qui ont pour conséquence d'apporter des propriétés nouvelles, capables d'améliorer le comportement tribologique des pièces en titane. Nous porterons tout particulièrement notre accent sur deux types de traitement : les revêtements sous vide PVD et le traitement de diffusion Tinitron (4).

2. LES PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU TITANE

Les différentes caractéristiques remarquables du titane et de ces alliages sont principalement leur:

- faible masse volumique (4,5 g/cm³), soit environ 60 % de celle de l'acier
- excellente tenue à la corrosion, notamment dans l'eau de mer ou le corps humain par formation d'une couche naturelle autopassivante et autorégénérante d'oxyde de titane de quelques dizaines d'angströms d'épaisseur
- caractéristiques mécaniques élevées jusqu'à 600 °C et jusqu'aux températures cryogéniques
- mise en œuvre et transformation à partir des techniques existantes de moulage, mise en forme et d'usinage, bien que nécessitant parfois des précautions particulières
- amagnétisme (pas d'interférence par les implants lors d'examen IRM et RMN)
- coefficient de dilatation légèrement inférieur à celui de l'acier et égal à 50 % de celui de l'aluminium.
- faible conductibilité thermique
- faible module de Young (100 GPa) assez proche de celui de l'os.
- absence ou faible caractère allergique au contact de la peau
- propriété bactériostatique par exemple sur implant dentaire
- bio compatibilité, notamment pour le titane pur

3. LES DOMAINES D'APPLICATION

Le titane est un matériau encore peu employé à ce jour. Il peut être considéré comme un matériau encore relativement confidentiel. En effet, sa consommation mondiale en 2000 est estimée à environ 50 à 60 000 t, maximum 100 000 t. Son prix moyen est assez élevé. Il est d'environ 18 euros/Kg, soit 2 fois celui du nickel, 8 fois celui de l'aluminium et 12 fois celui de l'acier inoxydable. Malgré cela, ces applications sont relativement diversifiées et concernent de nombreux secteurs, dont les principaux sont :

- l'énergie, la chimie, la pétrochimie (environ 48 %) : l'off-shore, les usines de dessalement et de production de chlore, de chlorate et d'urée, les échangeurs de chaleur, les papeteries, les vannes, les pompes, la robinetterie ...etc.
- l'aéronautique civile (environ 35 %) et l'aéronautique militaire (environ 7 %) : pièces moteur, turbines d'hélicoptères, pièces de structure d'aéronefs, éléments de train d'atterrissage, boulonnerie.
- les sports et loisirs (environ 5,5 %) : les équipements de golf, queues de billard, raquettes de tennis, turbines de jet ski et pièces de cycle.
- Le médical (environ 1,5 %) : les prothèses de hanches, de rachis, de genoux, articulaires, buccales et dentaires, les tiges fémorales, agrafes, vis, crochets, pivots, plaques
- Le bâtiment (environ 1 %) : matériau de surface
- Divers (environ 2 %) : la lunetterie (monture), l'horlogerie (boîtier), pièces de voiture de compétition (soupape, ressort, culbuteur, bielle, axe de transmission), le militaire (blindage, canon léger, fusil d'assaut), le soudage par ultrasons (sonotrode), les machines à très grande cadence (éléments de manutention), coutellerie, instruments de musique (flute), l'industrie navale (éléments de bateau, de sous marin)

4. LE TITANE PUR - L'ALLIAGE TA6V – TRAITEMENTS THERMIQUES

Le titane pur présente à 20 °C une structure hexagonale compacte, appelée alpha. Au delà de 880 °C, la structure devient cubique centrée, appelée bêta. La transition alpha → bêta se réalise à la température dite de transus bêta. Le titane pur est surtout utilisé pour sa bonne tenue à la corrosion. Ces caractéristiques mécaniques sont toutefois limitées (350-450 MPa).

L'alliage TA6V est le plus couramment utilisé, il représente à lui seul environ 50 % du marché. Il présente une structure mixte : alpha + bêta, stabilisée par l'aluminium (6%) qui est un élément alphasé et par le vanadium (4%) qui est bêta-sé. Ces caractéristiques mécaniques sont supérieures à celles du titane pur (800-1100 MPa).

Les principaux traitements thermiques pratiqués sur le titane et le TA6V sont : le détensionnement, le recuit, la mise en solution et le vieillissement.

Le détensionnement a pour but de supprimer les contraintes résiduelles générées lors de leur mise en œuvre (matricage, usinage, soudage . . .). Pour le titane pur, on réalise généralement un cycle thermique à 480-600 °C durant 15 min à 4 h. Pour le TA6V, on réalise un cycle thermique à 540-650 °C durant 30 min à 4 h suivant la section.

Le recuit, consiste à obtenir une structure stable. Pour le titane pur, on réalise un cycle thermique à 650-760°C durant 1 à 2 h. Pour le TA6V, on réalise un cycle thermique à 730-790 °C durant 1 à 3 h suivant la section.

La mise en solution suivie d'une trempe et d'un vieillissement permettent d'augmenter les caractéristiques mécaniques de l'alliage TA6V. On le réalise successivement un chauffage à 900–970 °C durant 30 min à 1 h, suivi d'un refroidissement très rapide réalisé par trempe à l'eau, puis un revenu ou vieillissement, dont les conditions sont fonction des caractéristiques recherchées (480-560°C, 4 à 12 h ou 570-700 °C, 2 à 4 h).

5. LES SURFACES FROTTANTES EN TITANE

L'utilisation du titane et de ces alliages en mécanique est parfois limitée par certaines de leurs propriétés liées à la surface, dont la principale est un très mauvais comportement en frottement, voire parfois catastrophique, associé à une tendance marquée au grippage, une forte sensibilité à l'effet de rayure et à l'usure. Aussi, les cas où la surface de l'alliage de titane n'est pas traitée sont bien souvent réservés aux applications ne requérant pas de propriétés tribologiques particulières.

Le coefficient de frottement du titane sur lui-même ou sur d'autres métaux, bien que relativement élevé (voisin de 1), ne peut être fixé, car le coefficient de frottement n'est en aucun cas une valeur intrinsèque à un matériau. Il correspond toujours à une valeur établie à partir d'un couple de frottement, et pour des conditions d'essai précises.

Ces propriétés tribologiques sont fonction des conditions de frottement. Ils dépendent donc de nombreux paramètres comme : la pression hertzienne, la géométrie et la surface de contact, la vitesse relative de déplacement, la rugosité et dureté de surface, l'atmosphère. . . etc.

Le principal mécanisme d'usure des surfaces frottantes en contact avec du titane est l'usure adhésive. Celle-ci se développe à partir des fines aspérités présentes sur les deux surfaces en glissement et qui tendent à se souder mutuellement. Des zones de liaison très élevées sont alors formées. Celles-ci vont finir par se rompre et entraîner un transfert de matériau de l'une des surfaces en contact au profit de l'autre surface antagoniste. Ce phénomène conduit à la perturbation de la couche d'oxydes protectrice du titane (TiO , TiO_2 , Ti_2O_3), générant des particules dures d'oxydes abrasives dans la zone de contact. Si la charge appliquée localement est élevée, un contact intime entre métal/métal se produit, entraînant un mécanisme de grippage généralisé et détruisant inexorablement les surfaces frottantes. L'apparition de grippage est liée très probablement à la grande solubilité à l'état solide du titane avec d'autres métaux.

Pour remédier à ces mauvais comportements en frottement, dans le cas de pièces mécaniques en titane soumises à des déplacements chargés ou non, il devient donc impératif d'avoir recours aux différents traitements de surface disponibles sur titane, afin de modifier impérativement sa chimie ou physico-chimie de surface, en fonction du besoin et de l'application envisagée.

6. LES TRAITEMENTS DE SURFACE APPLICABLES SUR TITANE

Les traitements de surface destinés au titane sont nombreux et se différencient principalement par leur technique et température de mise en œuvre, la profondeur traitée et la nature de l'apport réalisé. Ces différents traitements de surface permettent tous d'augmenter plus ou moins efficacement les caractéristiques de résistance de l'extrême surface et/ou de la sous-couche, de réduire le coefficient de frottement, de diminuer la tendance au transfert de matière et à l'usure adhésive.

Ces techniques présentent tous leurs propres avantages mais aucune ne peut répondre à tous les besoins industriels.

Les différents traitements peuvent se classer en trois grandes catégories (voir tableau 1):

- Les revêtements, réalisés en voie humide (nickel chimique) ou en voie sèche (PVD, projection thermique)
- Les traitements thermochimiques (oxydation, nitruration - Tinitron, cémentation)
- Les traitements de conversion chimique ou électrochimique (anodisation, oxydation anodique)
- Les traitements particuliers (implantation ionique, traitements laser).

TECHNIQUE	AVANTAGES	LIMITATIONS
Implantation ionique	Basse température, Pas de modification dimensionnelle Elément implanté Interface graduel Amélioration de la tenue à l'usure Amélioration des propriétés de frottement Amélioration légère de la tenue à la fatigue Dureté moyenne (700-1200 HK)	Très faible épaisseur traitée (0,1-0,2 µm) Technique directionnelle Coût élevé Difficulté sur pièce complexe En utilisation, faible capacité de charge appliquée Type d'ions limité (N,C,O)
Projection thermique Projection plasma , HVOF ou par canon à détonation	Vitesse de dépôt élevée Dépôt épais (0,1-1 mm) Coût modéré Grande diversité de matériaux déposés En utilisation, capacité de charge appliquée assez élevée	Pré-traitement, Post-traitement Etat de surface rugueux Adhérence à l'interface Contrôle de la composition Technique directive
Dépôt PVD	Basse température de dépôt Grande variété de natures de dépôt Grande dureté (2000-3000HV) Amélioration de la tenue à l'usure Amélioration des propriétés de frottement	Epaisseur limitée (1-10 µm) Procédé directif Interface abrupte Difficulté sur alésage En utilisation, capacité de charge appliquée modérée
Nitruration (Cémentation Oxydation) Gazeuse, ionique, basse pression Procédé Tinitron	Traitement diffusé, pas de décollement Interface graduel Profondeur diffusée importante (10-100 µm) Formation de composés durs (600-200 HV) Amélioration de la tenue à l'usure Amélioration des propriétés de frottement Traitement sur géométrie complexe Coût modéré En utilisation, capacité de charge appliquée importante	Température élevée Déformation possible Détensionnement conseillé avant traitement Baisse possible des caractéristiques du substrat
Anodisation Oxydation anodique	Basse température Réduction de la tendance au grippage Coloration en fonction de l'épaisseur Bonne accrochage de lubrifiant solide	Très faible épaisseur (0,1 µm) Faible amélioration de la résistance à l'usure (400 HV) En utilisation, faible capacité de charge appliquée Décapage chimique
Dépôt électrolytique Chrome dur	Basse température Dureté moyenne (900-1000 HV) Epaisseur 5 à 250 µm Bonne tenue à l'usure	Décapage chimique Effet de pointe Pré-traitement par shot peening pour tenue en fatigue Reprise éventuelle d'usinage
Dépôt chimique Nickel	Basse température Dureté moyenne (600-950 HV) Grande uniformité Epaisseur 10 à 100 µm	Décapage chimique Traitement complémentaire de durcissement

	Bonne tenue au fretting	
--	-------------------------	--

Tableau 1 : Différentes techniques de traitements des alliages de titane

7. LES DEPOTS PVD

Les dépôts PVD sont réalisés par technique de Déposition Physique en phase Vapeur. La phase de revêtement est réalisée dans une enceinte sous vide après avoir réalisé un vide initial relativement poussé. Ceci est très important pour le traitement de pièces en alliage de titane. En effet, ces alliages sont excessivement réactifs vis-à-vis des éléments contaminants, comme l'oxygène et le carbone. De plus, il est absolument impératif de pouvoir supprimer, par décapage plasma, la couche très fine d'oxyde de titane naturelle de TiO_2 présente en surface de toutes pièces en titane, afin d'assurer un excellent niveau d'adhérence du dépôt.

Le principe d'élaboration de ces dépôts consiste à évaporer à basse pression un métal initialement à l'état solide. Puis les vapeurs métalliques émises sont combinées lors de leur transport de la source aux substrats, avec un gaz ionisé, de façon à produire un composé dur

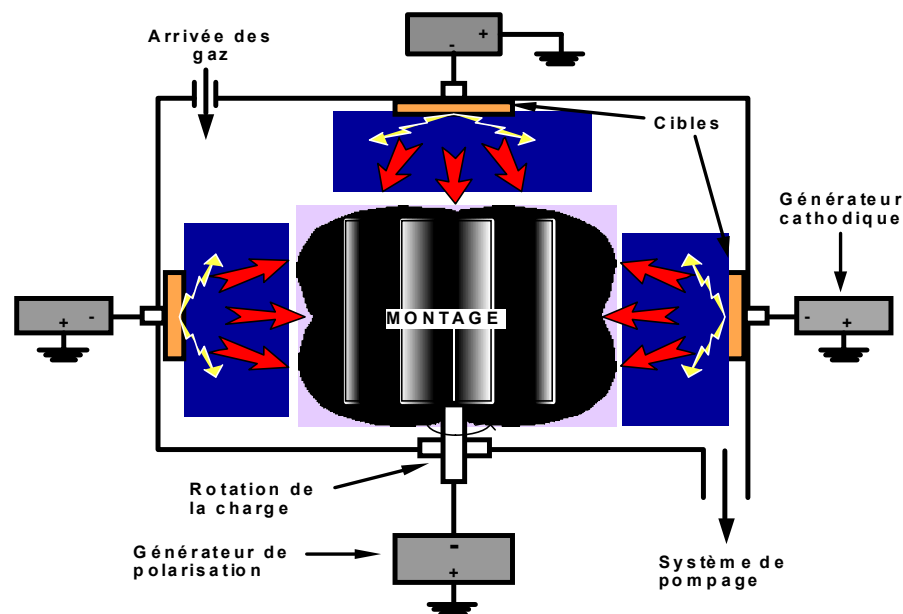


Figure 1 : Principe de base d'un équipement de dépôt sous vide PVD

sous forme d'un film mince, adhérent, et de quelques micromètres d'épaisseur, qui est déposé vers $400 - 550^{\circ}C$ sur les pièces à revêtir. Le tableau 2 ci-après donne les propriétés de quelques dépôts produits grâce au procédé d'évaporation par plasma d'arcs électriques. Les différents dépôts PVD qu'il est théoriquement possible de déposer sont regroupés figure 2.

	DLC (CDA)	TiN	TiCN	CrN	AlTiN
Méthode d'élaboration	PECVD	PVD ARC	PVD ARC	PVD ARC	PVD ARC
Couleur	noir	jaune doré	violet	argent	noir
Dureté (HV)	3500 - 5000	2300 - 2500	3000 - 3400	1700 - 3500	2500 - 3200
Stabilité thermique en atmosphère (°C)	400	400	300	600	800
Coefficient de frottement moyen sur acier à sec	0,06	0,55	0,45	0,4	0.5
Température d'élaboration (°C)	400	250 - 450	450	250 - 450	450
Épaisseur (µm)	2 - 4	2 - 4	2 - 4	4 - 7	2 - 4
Ductilité (%) (flexion 4 pts Cetim)	0.1- 0.2	1	0.2 - 1	0.6 - 1	0.2 - 1

Tableau 2 : Principales propriétés de quelques dépôts PVD et PaCVD

Les dépôts de carbone dur amorphe de type DLC (CDA) sont produits avec une technique différente du PVD, bien que sous vide, appelée : PaCVD ou technique de dépôt chimique assistée par plasma.

D'un point de vue pratique, le produit le plus couramment déposé par PVD est le nitrure de titane ou TiN. Celui-ci est déjà très largement utilisé sur de nombreux aciers, notamment d'outillages. Cette céramique en couche mince possède d'excellentes propriétés de tenue à l'usure couplées à des propriétés de frottement honorables. Le TiN est donc un excellent candidat pour améliorer la tenue des surfaces frottantes d'alliages de titane sous charge modérée (Figure 4). En effet, l'absence de résistance suffisante de la sous-couche d'un alliage de titane, en comparaison à la faible épaisseur d'un dépôt PVD et à l'absence de gradient de dureté, peut dans certain cas de niveau de charge important, mettre en limite d'utilisation ce type de revêtement. Dans ce cas précis, des dépôts projetés plus épais ou des traitements thermodiffusés de type nitruration suivant le procédé Tinitron par exemple seront plus adaptés.

D'autres dépôts PVD de type CrN ou Me-C (WC+C) (voir figure 3) sont également d'excellents candidats pour solutionner les problèmes d'usure adhésive et de frottement.

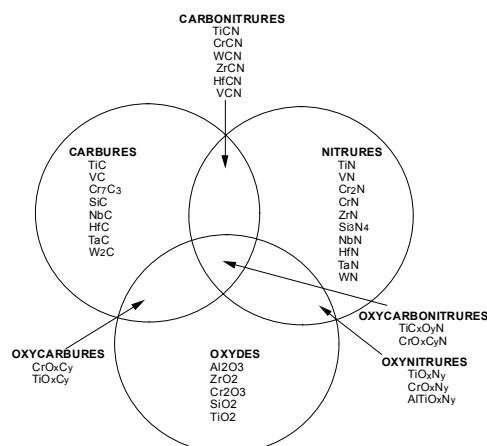


Figure 2 : Principaux composés binaires, ternaires, quaternaires, hors borures réalisables par technique PVD

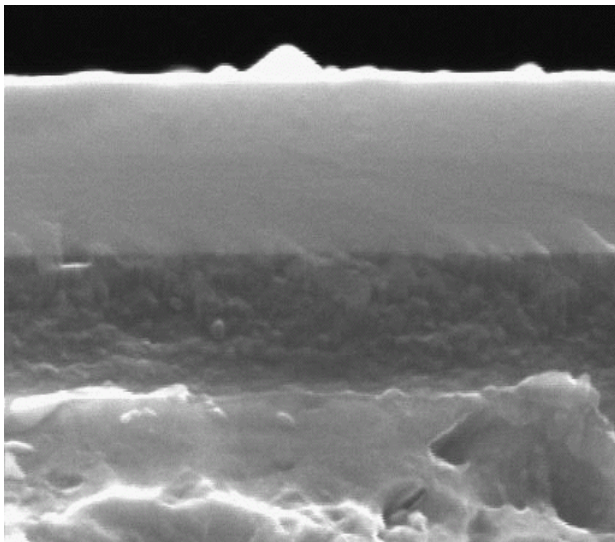


Figure 3 : Dépôt PVD Me-C (à base de WC+C)

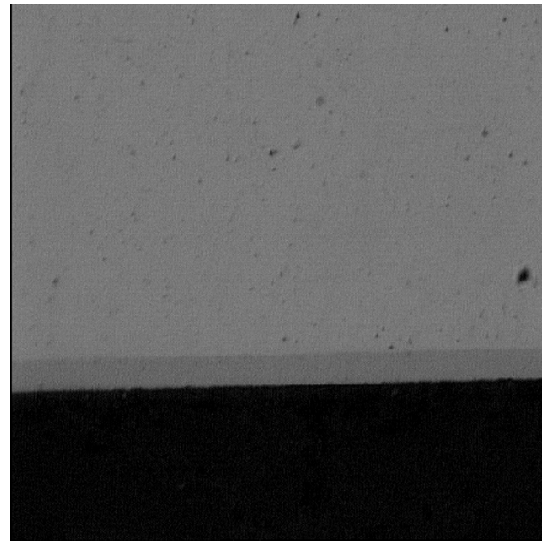


Figure 4 : dépôt PVD TiN de 4 μm

8. LE TRAITEMENT THERMOCHIMIQUE TINITRON

Le procédé Tinitron est un traitement thermo-chimique breveté réalisé à pression réduite. Son développement industriel a fait l'objet d'un programme de recherche européen (Eurotin). Il est basé sur la diffusion d'azote en surface de pièces en titane ou de ces alliages, portées à une température nécessaire et suffisante d'un point de vue thermodynamique pour permettre simultanément une réaction de combinaison et de diffusion d'azote atomique de la surface vers le cœur du métal. L'azote, comme l'oxygène d'ailleurs, est un élément alphasé pour le titane. Il diffuse et rentre en solution solide jusqu'à 20 % at dans la phase alpha du titane. La conséquence de ce traitement est la formation d'un gradient de solution solide d'azote dans le titane alpha sur quelques centièmes de millimètres de profondeur, recouvert en extrême surface d'un composé défini de nitrure de titane mixte de type TiN et Ti₂N de quelques micromètres d'épaisseur (Figure 6). Ces deux composés, de couleur jaune, ont des duretés très élevées, de l'ordre de 2500 HV et constitue un continuum avec l'alliage de base. Le composé TiN présente une structure cristalline cubique à faces centrées tandis que Ti₂N présente une structure quadratique. Les profils de microduretés de la couche de diffusion d'azote obtenus après traitement Tinitron sur l'alliage TA6V traité à 850°C sont représentés figure 5.

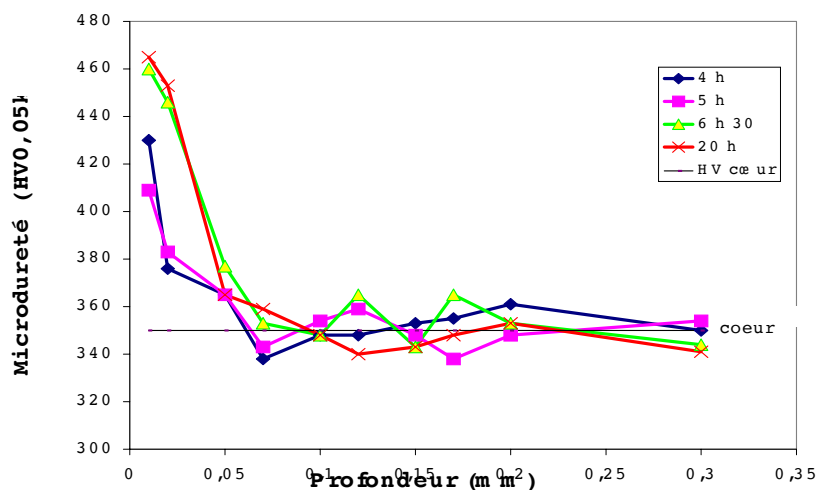


Figure 5 : Profils de microduretés après traitement Tinitron sur alliage TA6V

Le grand intérêt du procédé Tinitron est le fait d'utiliser une technologie de four sous vide poussé qui permet d'atteindre, non seulement un niveau de vide limite inférieur à 10⁻⁴ mBar avant traitement, mais également, une excellente qualité de vide, avec des pressions partielles résiduelles minimales d'éléments contaminants comme : l'oxygène, la vapeur d'eau, le carbone, le soufre, le chlore ...etc. Ceci est obtenu en utilisant en outre des dispositifs de pompage particuliers, comme par exemple l'emploi de pompe dite propre de type turbomoléculaire. L'autre grand intérêt de cette technologie est sa possibilité de traiter aisément de façon absolument uniforme et pénétrante des géométries et formes de pièces complexes, voir très complexes. Ceci est lié au fait que son principe de mise en œuvre, essentiellement gazeux, n'utilise pas de phase plasma ou décharge électrique contraignantes comme c'est le cas lors d'un traitement de nitruration ionique.

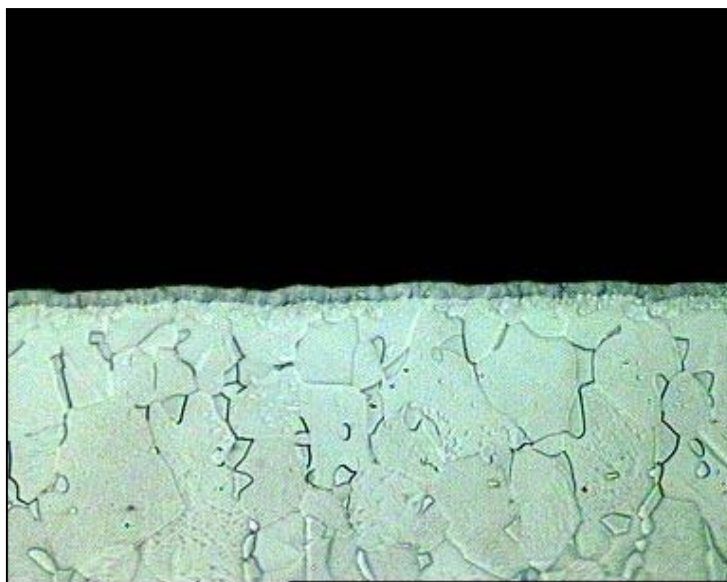


Figure 6 : Vue micrographique d'un alliage TA6V après traitement Tinitron

D'un point de vue propriétés tribologiques, le titane ou alliage nitruré présente une nette amélioration du coefficient de frottement (environ 0,15-0,2 contre 0,6 pour l'alliage TA6V non nitruré sur alumine) et un taux d'usure excessivement faible par rapport à l'alliage non

traité. Toutefois, cette amélioration significative des propriétés tribologiques après traitement fait baisser légèrement la tenue en fatigue de l'alliage de titane d'environ 10 à 15 %. Les propriétés de glissement des surfaces nitrurées sont améliorées aussi bien en fretting (frottement par micro-débattements) qu'en frottement continu.

CONCLUSION

Ils existent un grand nombre de traitements de surface applicables suivant le cas sur titane et alliages de titane en ayant chacun leurs avantages spécifiques.

Parmi ceux-ci, les revêtements PVD ou PaCVD et le traitement de nitruration Tinitron constituent une bonne parade contre les propriétés tribologiques exécrables du titane et de ces alliages.

Le traitement Tinitron conduit à une très nette amélioration des caractéristiques de frottement et d'anti-usure sur titane, et ceci dans la mesure où les deux antagonistes en titane sont traités. Ce traitement diffusé possède une excellente liaison métallurgique avec son support. En effet, le gradient progressif d'azote associé à son profil de dureté permet de tolérer des pressions de contact hertziennes relativement importantes par rapport aux autres traitements de surface existants. Il est particulièrement adapté pour traiter superficiellement des pièces de géométries complexes, en grand nombre et à un coût modéré. De plus sa technique de mise en œuvre sous vide est respectueuse de l'environnement.

Références

- (1) P.Guiraldenq, Matériaux et Techniques, Situation des traitements de surface du titane face à l'amélioration des propriétés tribologiques, p 487-491, déc. 1987
- (2) A.Bloyce, P.H.Morton, T.Bell, ASM Handbook, Surface Engineering of titanium and titanium alloys
- (3) A.Magnée, Traitements thermo-chimiques et tribologique de l'alliage Ti-6Al-4V pour applications en ingénierie biomédicale, p 79-87, 27-29 juin 2001, ATTT 2001, Lille.
- (4) C.Deramaix, mémoire Ingénieur CNAM Lyon, nov. 2000.