



# Revêtements de TA6V nitrurés in situ par projection plasma réactive. Etude microstructurale et propriétés mécaniques locales

Vincent Guipont, Régine Molins, Nicole de Dave, Michel Jeandin, Stéphane Coindeau, Pascal Aubert

## ► To cite this version:

Vincent Guipont, Régine Molins, Nicole de Dave, Michel Jeandin, Stéphane Coindeau, et al.. Revêtements de TA6V nitrurés in situ par projection plasma réactive. Etude microstructurale et propriétés mécaniques locales. Matériaux 2002, Oct 2002, Tours, France. hal-01480130

**HAL Id: hal-01480130**

**<https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-01480130>**

Submitted on 1 Mar 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

---

# Revêtements de TA6V nitrurés in situ par projection plasma réactive

## Etude microstructurale et propriétés mécaniques locales

Vincent Guipont<sup>1</sup> — Régine Molins<sup>1</sup> — Nicole De Dave<sup>1</sup> — Michel Jeandin<sup>1</sup> — Stéphane Coindeau<sup>2</sup> — Pascal Aubert<sup>2</sup>

<sup>1)</sup> Centre des Matériaux P.-M. Fourt, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris

UMR CNRS 7633, BP 87, F-91003 Evry cedex

Tél. : 33(0)1 60 76 30 72 / Fax. : 33(0)1 60 76 31 50 / E-mail : [vincent.guipont@mat.ensmp.fr](mailto:vincent.guipont@mat.ensmp.fr)

Tél. : 33(0)1 60 76 30 65 / Fax. : 33(0)1 60 76 31 50 / E-mail : [regine.molins@mat.ensmp.fr](mailto:regine.molins@mat.ensmp.fr)

Tél. : 33(0)1 60 76 31 16 / Fax. : 33(0)1 60 76 31 50 / E-mail : [nicole.de-dave@mat.ensmp.fr](mailto:nicole.de-dave@mat.ensmp.fr)

Tél. : 33(0)1 60 76 30 33 / Fax. : 33(0)1 60 76 31 50 / E-mail : [michel.jeandin@mat.ensmp.fr](mailto:michel.jeandin@mat.ensmp.fr)

<sup>2)</sup> Laboratoire des Milieux Nanométriques, Université d'Evry - Val d'Essonne

Rue du Père Jarlan, F-91025 Evry cedex

Tél. : 33(0)1 69 47 76 76 / Fax. : 33(0)1 69 47 76 31 / E-mail : [pascal.aubert@physique.univ-evry.fr](mailto:pascal.aubert@physique.univ-evry.fr)

Tél. : 33(0)1 69 47 76 76 / Fax. : 33(0)1 69 47 76 31 / E-mail : [stephane.coindeau@bp.univ-evry.fr](mailto:stephane.coindeau@bp.univ-evry.fr)

---

**RÉSUMÉ.** Les revêtements d'alliages de titane nitrurés présentent un fort intérêt potentiel pour la mise au point de protections anti-usure et anti-corrosion. Parmi les différents procédés de dépôt, la projection plasma réactive (RPS : « Reactive Plasma Spraying ») sur un équipement industriel multi-procédés CAPS (« Controlled Atmosphere Plasma Spraying ») permet de réaliser des dépôts épais de TA6V nitrurés en présence d'une atmosphère d'azote. L'influence des paramètres de projection, notamment la pression d'azote (de 100 kPa jusque 250 kPa) et la granulométrie des poudres (25-45  $\mu\text{m}$  et 45-75  $\mu\text{m}$ ) a été étudiée sur la morphologie et la composition des dépôts de TA6V grâce à différentes techniques expérimentales. La présence des phases TiN a été identifiée par diffraction X. La morphologie de ces nitrures de titane ainsi que leur distribution dans les lamelles de titane, en fonction des conditions de projection, ont été caractérisées en MEB et en MET. Une analyse à l'échelle nanométrique de la dureté avec un microscope à force atomique couplé avec un dispositif de nano-indentation, a permis d'évaluer les propriétés mécaniques et le renforcement résultant de la synthèse de tels dépôts composites.

**MOTS-CLÉS :** TA6V, CAPS, projection réactive, nitruration.

---

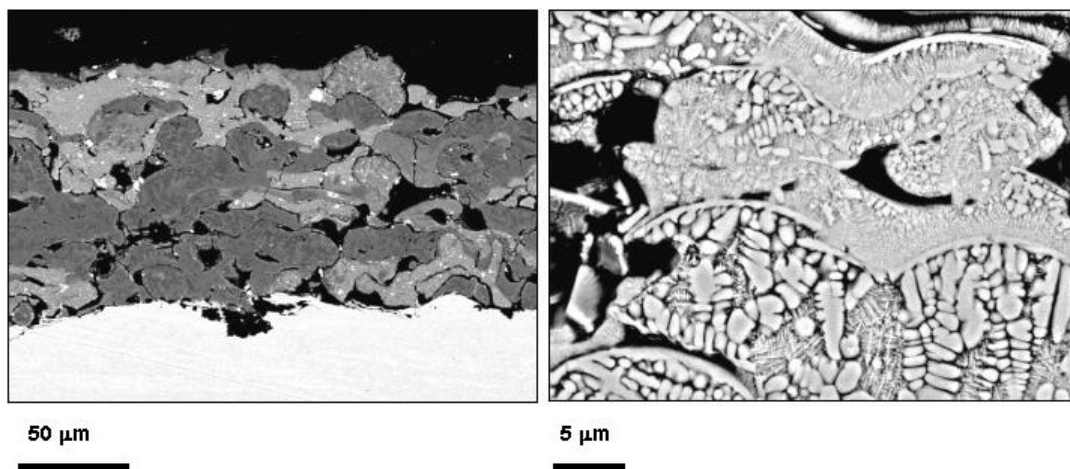
## 1. Introduction

Le dépôt d'un revêtement par projection thermique s'accompagne généralement de réactions chimiques entre le matériau à l'état liquide et son environnement gazeux. Si ces réactions chimiques sont choisies et maîtrisées, cela caractérise le procédé de projection dite « réactive » qui, dans le cas de la projection plasma, correspond au mode RPS (« Reactive Plasma Spraying »). Cette technique performante permet la réalisation de dépôts de composites, d'alliages intermétalliques ou encore de céramiques renforcées (Smith, 1993). Le contenu de cette étude concerne la réalisation et la caractérisation de dépôts plasma de TA6V nitrurés en présence d'une atmosphère d'azote en surpression (mode HPRPS : « High-Pressure Reactive Plasma Spraying »). L'influence des paramètres de ce mode original de projection, notamment la pression d'azote (de 100 kPa jusque 250 kPa) et la granulométrie des poudres (25-45  $\mu\text{m}$  et 45-75  $\mu\text{m}$ ) a été étudiée (Guipont *et al.*, 2002). Le composé TiN cristallisé (également  $\text{Ti}_2\text{N}$  dans certains cas) a été identifié par diffraction X avec des quantités d'autant plus élevées que la pression de l'atmosphère d'azote est élevée et que la poudre de TA6V utilisée est fine. Ces deux paramètres (pression de gaz réactif, taille de particules projetées) sont des paramètres clés pour la réalisation de dépôts à haute teneur en TiN. L'objet de ce travail est la caractérisation morphologique et microstructurale approfondie (MEB, MET) d'un dépôt caractéristique de TA6V fortement nitruré obtenu en mode HPRPS. L'observation et l'analyse sont complétées par une évaluation des propriétés mécaniques locales (AFM et nanoindentation) en vue d'estimer le renforcement mécanique du matériau composite obtenu.

## 2. Conditions expérimentales

Le dépôt fortement nitruré sélectionné a été obtenu sur un équipement de projection plasma sous atmosphère contrôlée (CAPS, Sulzer-Metco, Suisse) pour une pression absolue d'azote de 250 kPa avec un mélange plasmagène Ar-He (i.e. sans azote dans le plasma) dans le cas d'une poudre de TA6V (structure martensitique) commerciale (Pyrogenesis Inc., Canada) fine (25-45 $\mu\text{m}$ ) avec des particules régulièrement sphériques. Les dépôts ainsi obtenus ont été caractérisés en microscopie électronique à balayage sur des coupes perpendiculaires au plan du substrat, avec et sans attaque chimique (réactif de « Kroll ») et en microscopie électronique en transmission. Les lames minces pour l'observation MET ont été prélevées parallèlement à la surface du dépôt et préparées par amincissement ionique. Outre la caractérisation microstructurale, des analyses chimiques EDS ont été menées pour une complète identification des phases obtenues. Une estimation des propriétés mécaniques locales a été faite par nanoindentation (TriboScope, Hysitron Inc.) sur une coupe perpendiculaire du dépôt poli dont la zone d'indentation est localisée au préalable par microscopie à force atomique (AFM Dimension 3100, Digital Instruments).

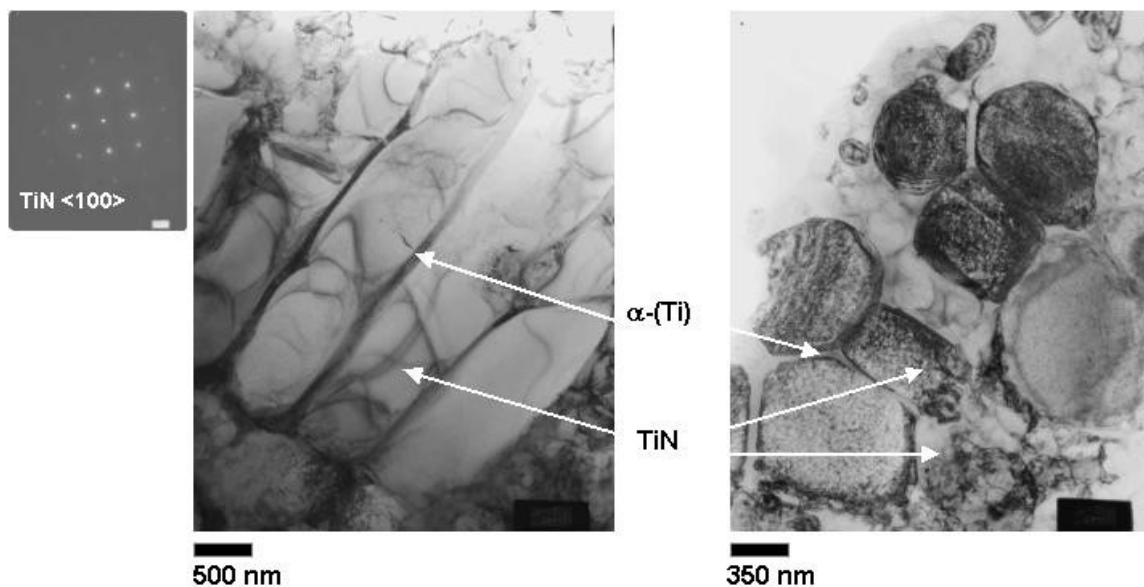
## 3. Résultats et discussion



**Figure I.** Vue MEB d'un dépôt de TA6V nitruré **Figure II.** Détail de la microstructure (attaque chimique)

La figure I montre une vue en coupe du revêtement obtenu en mode HPRPS constitué d'un empilement de lamelles. Le dépôt, d'une épaisseur d'environ 100  $\mu\text{m}$ , fait apparaître sur cette image MEB, obtenue en contraste d'électrons rétrodiffusés, une répartition hétérogène de zones claires et sombres correspondant à des taux de nitruration différents. Un profil réalisé à la microsonde de Castaing permet d'associer les lamelles les plus sombres à une forte teneur en azote (10-13% en poids environ). Les zones claires et sombres réagissent de façon différente après attaque chimique au réactif de « Kroll »: alors que les lamelles claires sont uniformément attaquées, les lamelles sombres révèlent une microstructure particulière. Un détail de cette microstructure, présenté en figure II, montre la présence de nombreuses dendrites ramifiées contenues dans une matrice attaquée.

Une observation à une échelle plus fine (MET) confirme l'alternance de deux types de lamelles différant par leur teneur en azote. Des analyses en diffraction électronique et en spectroscopie chimique ont permis d'identifier ces deux zones. Les zones apparaissant en clair sur la figure I sont uniquement constituées de la phase martensitique  $\alpha$ -(TiAlV), sans enrichissement en azote. Les zones sombres sont, quant à elles, constituées d'une matrice  $\alpha$ -(TiAlV) dans laquelle ont précipité des phases nitrurées. Les précipités, visibles sur la figure III, sont des nitrures de titane, de structure cristalline TiN et ne contenant pas d'aluminium ni de vanadium. La taille des précipités TiN varie selon les lamelles observées, les plus gros atteignant 600nm. Ces précipités forment la structure de solidification dendritique observée sur la figure II.



**Figure III.** Clichés MET d'un dépôt de TA6V nitruré

L'ensemble de ces caractérisations à différentes échelles montre la présence dans le dépôt de zones plus ou moins nitrurées, voire non nitrurées, cette répartition hétérogène de l'azote étant liée à l'interaction de l'azote avec les particules durant l'étape de vol à la projection. Pour les zones nitrurées, les précipités sont répartis uniformément jusqu'au centre des lamelles, cette distribution de l'azote au sein des lamelles étant due à sa diffusion importante et à sa grande solubilité. La forme des lamelles (figure I) est fonction des vitesses et températures des particules pendant le vol et au moment de l'impact. De fait, l'aspect sphérique de certaines particules correspond à une solidification partielle avant impact sur le substrat, contenant des dendrites de nitrures de titane de grande taille alors que les lamelles les plus plates sont composées de nitrures beaucoup plus fins, en fonction de la vitesse de refroidissement. Une distance de projection plus courte conduit à un dépôt nitruré avec une structure parfaitement lamellaire correspondant à un meilleur étalement des particules encore liquides ou pâteuses au moment de l'impact. Au-delà des ajustements de paramètres possibles en vue d'obtenir un dépôt optimisé, l'exemple choisi montre que la nitruration est très importante avec le mode de projection plasma réactif en suppression d'un alliage de titane et ce, pour des distances de tir relativement courtes. Le choix de ces paramètres doit conduire à la réalisation de dépôts de TA6V renforcés avec une distribution adaptée des précipités de TiN dans les lamelles et dans le dépôt.

Dans cette optique, une détermination des propriétés mécaniques locales a été mise en oeuvre afin de discuter des conditions de renforcement (niveau de dureté, localisation des précipités durs), à l'échelle macroscopique d'un revêtement épais de TA6V nitruré par projection réactive en surpression. Les premiers résultats ont été obtenus en combinant la microscopie AFM en mode contact avec la nanoindentation. Sur le même échantillon obtenu en HPRPS avec une atmosphère d'azote à 250 kPa, il a été observé par AFM sur une coupe polie (figure IV) la présence des larges précipités dendritiques identifiés comme du TiN grâce à la microscopie à transmission. Une mesure par nanoindentation avec l'analyse de la courbe force-déplacement (figure V) donne un module de Young de 200 GPa et une dureté élevée, de l'ordre de 19 GPa, proche de celle relevée par nanoindentation dans un dépôt PVD TiN ou encore de celle mesurée par indentation Vickers à la surface d'un alliage de TA6V traité à 900°C sous plasma d'azote (Gokul Lakshmi *et al.*, 2002). Ainsi, en utilisant un nanoindenteur comme sonde mécanique locale, il est possible de déterminer la position des renforts de TiN (larges et/ou fins) sur une coupe transverse classique. Des travaux sont actuellement en cours pour évaluer cette technique de nanoindentation combinée avec la microscopie AFM lorsque que les précipités sont très fins voire nanocristallisés.

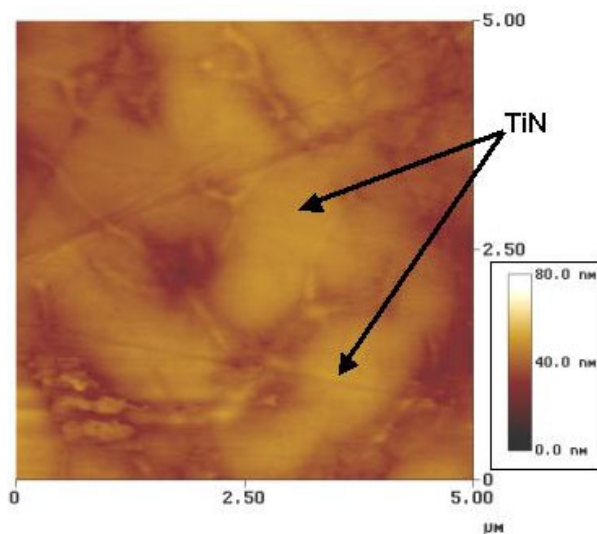


Figure IV. Vue AFM d'un dépôt de TA6V nitruré

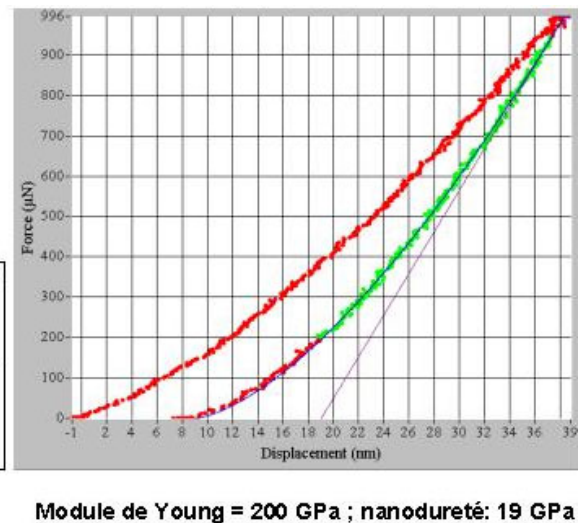


Figure V. Essai de nanoindentation

#### 4. Conclusion

Les travaux réalisés ont permis de montrer l'influence prédominante de l'atmosphère en surpression sur le niveau de nitruration dans le cas de la projection réactive sous azote d'un alliage de titane. Les microstructures obtenues traduisent une hétérogénéité de nitruration du dépôt à l'échelle des différentes lamelles mais une homogénéité au sein de chacune d'elles. Cette caractéristique permet d'établir la possibilité de réaliser des dépôts composites (TA6V/TiN) avec des renforts de TiN à structure dendritique plus ou moins fine selon les vitesses de solidification mises en oeuvre. Une technique comme la nanoindentation combinée avec la microscopie AFM peut contribuer à localiser et caractériser de telles zones renforcées au sein d'un dépôt épais donc à l'échelle macroscopique.

#### 5. Bibliographie

Gokul Lakshmi S., Arivuoli D., Ganguli B., *Materials Chemistry and Physics*, vol. 76, 2002, p.187-190.

Guipont V., Molins R., Jeandin M., Barbezat G., « Plasma-sprayed Ti-6Al-4V coatings in a reactive nitrogen atmosphere up to 250 kPa », actes de International Thermal Spray Conference ITSC 2002, Essen, 4-6 Mars 2002, Lugsheider E. Ed., Publications DVS, 2002, p. 247-252.

Smith R.W., « Reactive plasma spray forming for advanced materials synthesis », *Powder Metallurgy International*, vol. 25, n°1, 1993, p. 9-16.