

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR - ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des sciences de l'Ingénieur

Année 2017-2018

Département de Métallurgie et Génie des Matériaux

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

**Étude comparative : revêtements céramiques
élaborés par projection plasma-couches de diffusion
obtenues par traitement thermo-chimique.**

Option

Mise en Forme des matériaux

Par

GHOUSS HAOUES

DIRECTEUR DE THÈSE : BOUDEBANE SAID

Professeur U. ANNABA

DEVANT LE JURY

| | | | |
|--------------------------|--------------|------------|---------------|
| Président de jury | M. ZAHZOUH | Professeur | U. ANNABA |
| EXAMINATEURS | H. CHADLI | Professeur | ENSMM. ANNABA |
| | O. ALLAOUI | Professeur | U. LAGHOUAT |
| | I. MILOUD | MCA | U. M'SILA |
| | A. BOUDEBANE | MCA | U. ANNABA |

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je remercie Dieu Allah le tout-puissant, de m'avoir donné le savoir, et le courage pour réaliser ce travail.

Je souhaite remercier chaleureusement mon directeur de thèse, le professeur BOUDEBANE SAID. Je le remercie, tout d'abord, pour m'avoir aiguillé sur ce sujet de thèse, et ensuite, pour m'avoir encadré scientifiquement. Je retiendrai la qualité de son encadrement scientifique, et ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je suis très honoré que Monsieur ZAHZOUH Moussa professeur au département de métallurgie et sciences des matériaux ait accepté de présider le jury de soutenance.

J'adresse mes vifs remerciements à Messieurs :

- CHADLI HACENE : professeur à ENSMM Annaba.
- ALLAOUI OMAR : professeur à l'Université de Laghouat..
- IBRIR MILOUD : maître de Conférences à l'Université de M'sila.
- BOUDEBANE AZZEDDINE : maître de Conférences à l'Université d' Annaba.

Pour m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury et pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit.

Les travaux présentés dans ce manuscrit se sont déroulés au département de métallurgie et sciences des matériaux à l'université d'Annaba et à l'entreprise SONALGAZ Mei M'sila (projection plasma). Je souhaite remercier leur directeur et tout le personnel pour m'avoir accueillie et m'avoir aidé, je souhaite également remercier le chef de département et tous les laborantins de notre département.

Je n'oublierai pas la sympathie et le soutien de toutes les personnes que j'ai pu côtoyer au cours de ces années en particulier mes amis.

Je tiens à remercier chaleureusement mon épouse pour sa patience et ses encouragements... Ce n'est pas facile de vivre au quotidien avec un thésard, surtout en fin de thèse !!! . Mes remerciements vont également à mes enfants.

Enfin, j'adresse de vifs remerciements à l'ensemble de ma famille, en particulier à mes parents.

Table des matières

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE I - SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE | |
| I.1 Dépôts cermets | 4 |
| I.1.1 Les revêtements aluminos formeurs | 4 |
| I.1.2 Les alliages intermétalliques | 6 |
| I.1.2.1 Les aluminures de titane | 6 |
| I.1.2.2 Les aluminures de nickel | 9 |
| I.1.3. Les renforts | 14 |
| I.1.3.1. Carbure de tungstène WC | 14 |
| I.1.3.2. Carbure de Titane TiC | 15 |
| I.1.3.3. Carbure de silicium (SiC) | 17 |
| I.1.3.4. Oxyde de magnésium MgO | 18 |
| I.2. Techniques d'élaboration des revêtements | 19 |
| I.2.1. Revêtement par cémentation en caisse | 19 |
| I.2.1.1. Aspects cinétiques du procédé de pack-cémentation | 19 |
| I.2.1.2. Formation du revêtement et de sa structure | 20 |
| I.2.2. Revêtement par projection plasma | 22 |
| I.2.2.1. Fonctionnement d'une torche plasma d'arc soufflé | 24 |
| I.2.2.2. Composition du jet de plasma | 26 |
| I.2.2.3 Différentes étapes de l'oxydation | 27 |
| a- Oxydation des substrats | 28 |
| b- Oxydation des particules en vol | 28 |
| I.2.2.4. CONSTRUCTION DES DEPOTS | 29 |
| a. Ecrasement des particules sur le substrat | 29 |
| b. Empilement des lamelles et construction des dépôts | 30 |
| I.3. Dégradation des revêtements | 31 |
| I.3.1. La fatigue thermique | 31 |
| I.3.1.1. Paramètres d'endommagement par fatigue thermique. | 33 |
| I.3.1.2. Mode d'écaillage | 33 |
| I.3.2. Comportement en oxydation | 35 |
| I.3.2.1 Mécanisme d'oxydation | 36 |
| I.3.2.2 Stabilité thermodynamique des produits d'oxydation | 36 |
| I.3.2.3. Cinétique de croissance des couches d'oxyde | 37 |
| I.3.2.4. Morphologie et croissance de la couche d'oxyde | 38 |

| | |
|---|-----------|
| I.3.2.5. Energie élastique stockée dans la couche d'alumine | 40 |
| I.3.2.6. Formation de cavités à l'interface métal / oxyde | 40 |
| I.3.3. Transformation de phase dans le revêtement | 41 |
| I.3.3.1. Transformation de phase : β - NiAl \longrightarrow γ' -Ni ₃ Al \longrightarrow γ - Ni | 41 |
| I.3.3.2. Transformation de phase de TiAl | 41 |
| I.3.4. Généralités frottement, usure | 44 |
| I.3.4.1. Tribologie | 44 |
| I.3.4.2. Mécanismes de frottement | 44 |
| I.3.4.3. Concept de troisième corps | 45 |
| I.3.4.4. Différents type d'usure | 45 |
| I.3.4.5. Usure par érosion | 46 |
| I.3.4.6. Mécanisme d'usure par érosion | 47 |
| I.3.5. Comportement tribologique de NiAl et TiAl | 46 |
| CHAPITRE II- MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES | |
| II.1. Matériaux | 50 |
| II.1.1. Présentation des substrats pour la projection plasma | 50 |
| II.1.2. Présentation des substrats pour la cémentation en caisse | 50 |
| II.1.3. Poudre de départ pour la projection plasma | 51 |
| II.1.4. Poudre de départ pour la cémentation en caisse | 51 |
| II.2. Procédés d'élaboration des revêtements | 51 |
| II.2.1. Projection plasma | 51 |
| II.2.2. Cémentation en caisse | 52 |
| II.3 Techniques expérimentales | 53 |
| II.3.1 Essai de fatigue thermique | 53 |
| II.3.2. Test d'oxydation | 54 |
| II.3.3. Essai d'érosion | 55 |
| II.3.4. Test d'usure | 56 |
| II.4. Caractérisation des revêtements | 56 |
| II.4.1. Diffraction des rayons X | 56 |
| II.4.2. Microscopie électronique à balayage | 57 |
| II.4.3 Dureté | 58 |
| II.4.4 Rugosimètre | 58 |
| CHAPITRE III- RESULTATS ET DISCUSSION | |
| III.1. Etude du revêtement obtenu par projection plasma | 59 |

| | |
|--|-----------|
| III.1.1. Etude microstructurale des revêtements | 59 |
| III.1.1.1 Résultats d'analyse par diffraction des rayons X (DRX) | 59 |
| III.1.1.2. Microstructure des revêtements | 64 |
| III.1.1.3. Dureté du revêtement | 68 |
| III.1.2. Comportement tribologiques des revêtements | 69 |
| III.1.2.1. Coefficient de frottement | 69 |
| III.1.2.2. Analyse des traces d'usure par microscopie électronique à balayage | 70 |
| III.1.2.3. Résultats des tests d'érosion | 76 |
| III.1.2.4. Analyse de faciès d'usure par microscopie électronique à balayage | 79 |
| III.1.3. Comportement à la fatigue thermique | 83 |
| III.1.3.1. Analyse par DRX des revêtements après fatigue thermique | 85 |
| III.2. Etude du revêtement obtenu par cémentation en caisse | 90 |
| III.2.1. Etude microstructurale des revêtements | 90 |
| III.2.1.1 Microstructure des revêtements réalisés sur acier fortement allié Z60CDV7 | 90 |
| III.2.1.2. Microstructure des revêtements réalisés sur acier Inoxydable | 95 |
| III.2.1.3. Analyse par diffraction des rayons X des revêtements déposés sur acier inox | 101 |
| III.2.1.4. Analyse par diffraction des rayons X des revêtements déposés sur acier fortement allié Z 60CDV5 | 103 |
| III.2.1.5. Microdureté | 107 |
| III.2.2. Oxydation isotherme | 109 |
| III.2.2.1 Analyse par DRX des couches oxydées | 112 |
| III.2.3. Comportement tribologique des couches cémentées | 116 |
| III.2.3 .1. Coefficient de frottement | 116 |
| III.2.3.2. Analyse des traces d'usure par microscopie électronique à balayage | 119 |
| III.2.3.3. Comportement à l'érosion des revêtements | 122 |
| III.2.3.4. Analyse de faciès d'usure par microscopie électronique à balayage | 124 |

| | |
|---|------------|
| III.3. Comparaison entre revêtements élaborés par cémentation en caisse et revêtement obtenu par projection plasma | 131 |
| CONCLUSIONS GENERALES | 135 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 138 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure I.1 : Diagramme de phase TiAl [16] | 9 |
| Figure I.2. : La conductivité thermique de monocristaux de NiAl fonction de la température. Données pour une résidence typique à base de Ni superalliage sont fournis pour comparaison [20] | 10 |
| Figure I.3 : Diagramme de phases du binaire Ni-Al.[24] | 11 |
| Figure I.4 : Structures cristallographiques des phases. (a) NiAl - B2 (b) Ni ₃ Al - L12 (c) NiAl - L10 | 12 |
| Figure. I.5 : Diagramme de phase Fe-Al [28] | 13 |
| Figure I.6 : Diagramme de phases du système Fe–Ti, [29] | 13 |
| Figure I.7 : Structure cristalline hexagonale du carbure de tungstène [36] | 15 |
| Figure I.8 : Structure cristalline du TiC | 16 |
| Figure I. 9 : Processus mis en jeu lors de la cémentation activée [53] | 20 |
| Figure I.10 : Procédé de cémentation en caisse [52] | 21 |
| Figure I.11 : Epaisseurs de dépôts et température de substrat en fonction de la technique utilisée [56]. | 23 |
| Figure I.12 : Schéma de principe de la projection par plasma d'arc soufflé [62] | 25 |
| Figure I.13 : Développement d'un arc dans une tuyère d'après [64] | 25 |
| Figure I.14 : Phénomène d'engouffrement de l'air dans un jet plasma d'après [64] | 25 |
| Figure I.15 : Évolution de la viscosité et de la conductivité thermique en fonction de la température [72] | 27 |
| Figure I.16 : Temps caractéristiques de formation de lamelle en projection conventionnelle. [73] | 29 |
| Figure I.17 : Deux morphologies caractéristiques d'étalement de particules à l'impact sur un substrat inox : (a) en dessous de la température ambiante. (b) au dessus de la température de transition (400°C) [77] | 30 |
| Figure 1.18 : Classification des différents types de fatigue oligocyclique selon Spera [83] | 32 |
| Figure I.19 : Modes d'écaillage [90] | 34 |
| Figure I.20 : diagramme Ellingham modifié montrant la stabilité thermodynamique relative (énergie libre de formation) de différents oxydes [95] | 37 |
| Figure I.21: Divers types de lois cinétiques de corrosion à haute température [94] | 38 |
| Figure I.22 : Influence du pourcentage de l'aluminium sur l'oxydation des alliages binaires Ni-Al[96] | 39 |
| Figure I.23 :Cavités à l'interface alumine/(Ni,Pt)Al après 15 h d'oxydation à 1100°C. (zone écaillée) [26] | 40 |

| | |
|--|----|
| Figure I.24 : Principe de formation de cavités interfaciales par décollement de la couche d'oxyde en oxydation cyclique [10] | 41 |
| Figure I.25 : Micrographie MEB montrant une coupe transversale du revêtement Ti_3Al après oxydation à 900 °C pendant 165 h en 1 atm O_2 . [91] | 42 |
| Figure I.26 : Evolution dans le temps de la structure de la couche d'oxyde en relation avec la cinétique d'oxydation des $TiAl$ [10] | 43 |
| Figure I.27 : Usure abrasive à 2 et 3 corps [111] | 46 |
| Figure I.28 : Mécanismes de l'érosion d'une surface par des particules solides contenues dans un fluide en mouvement. [115] | 47 |
| Figure II.1 : Dispositif de cémentation en caisse | 52 |
| Figure. II.2 Vue générale du banc d'essai de fatigue thermique. | 54 |
| Figure II.3 : Vue simplifiée du dispositif d'érosion. | 55 |
| Figure III.1 : Spectres de diffraction X de la poudre et du revêtement NA, | 60 |
| Figure. III.2 : Spectres de diffraction X de la poudre et du revêtement NA5T. | 61 |
| Figure III.3 : Spectres de diffraction X de la poudre et du revêtement NA5W. | 62 |
| Figure III.4 : Spectres de diffraction X de la poudre et du revêtement NA5S. | 62 |
| Figure III.5 : Spectres de diffraction X de la poudre et du revêtement NA5M. | 63 |
| Figure III.6 : Microstructures des revêtements. (a)NA, (b) NA5T, (c)NA5W, (d) NA5S, (e) NA5M, (f) NA5T avec une couche de nickel. | 64 |
| Figure III.7 : Images typique du revêtement. (a) avant analyse par image J. (b) avec analyse par imageJ. | 65 |
| Figure III.8 : Distribution de la surface des pores en fonction de leur pourcentage. (a) revêtement NA, (b) revêtement NA5T, (c) revêtement NA5W, (d) revêtement NA5S. (e) revêtement NA5M. | 67 |
| Figure III.9 : Histogrammes comparatifs illustrant la microdureté et la porosité des revêtements. | 68 |
| Figure III.10 : Evolution du coefficient de frottement des revêtements en fonction de la distance de glissement. | 70 |
| Figure III.11 : Traces d'usures obtenues sur revêtement NA après test de frottement | 71 |
| Figure III.12 : Traces d'usures obtenues revêtement NA5M après test de frottement | 72 |
| Figure III.13 : Traces d'usures obtenues revêtement NA5W après test de frottement | 73 |
| Figure III.14 : Traces d'usures obtenues revêtement NA5T après test de frottement. | 74 |
| Figure III.15 : Traces d'usures obtenues revêtement NA5S après test de frottement | 75 |
| Figure III.16 : Évolution de la perte de masse des revêtements en fonction de la masse de sable projeté (a) : 30°, (b) : 60°, (c) : 90° | 77 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|-----|
| Figure III.17 : Histogrammes comparatifs du taux d'érosion des revêtements. | 78 |
| Figure III.18 : Morphologie de la surface du revêtement NA5T après érosion. (a) bord de la surface érodée à 90°. (b) milieu de la surface érodée à 90°. (c) bord de la surface érodée à 60°. (d) milieu de la surface érodée à 60°. (e) bord de la surface érodée à 30°. (f) milieu de la surface érodée à 30°. | 81 |
| Figure III.19 : Schéma récapitulatif du mécanisme d'érosion des revêtements obtenus par projection plasma | 83 |
| Figure III.20 : Histogramme comparatif montrant le comportement en fatigue thermique des revêtements réalisés sur les aciers inox (316L), Z60CDV7 et le 55NCDV7. | 84 |
| Figure III.21 : État des échantillons revêtus après l'essai de fatigue thermique. a : Revêtement NA5W sur différents substrats, b : Revêtements étudiés réalisés sur substrat Z60CDV7. | 85 |
| Figure III.22 : Spectre de diffraction X du revêtement NA après fatigue thermique | 86 |
| Figure III.23 : Spectre de diffraction X du revêtement NA5T après fatigue thermique | 87 |
| Figure III.24 : Spectre de diffraction X du revêtement NA5W après fatigue thermique. | 88 |
| Figure III.25 : Spectre de diffraction X du revêtement NA5S après fatigue thermique | 89 |
| Figure III.26 : Spectre de diffraction X du revêtement NA5M après fatigue thermique. Dépôts cermets | 89 |
| Figure III.27 : microstructure MEB avec analyse EDS du revêtement C4Z | 91 |
| Figure III.28 : microstructure MEB avec analyse EDS du revêtement C8Z | 93 |
| Figure III.29 : microstructure MEB avec analyse EDS du revêtement C12Z | 94 |
| Figure III.30 : microstructure MEB avec analyse EDS du revêtement C4I | 96 |
| Figure III.31 : microstructure MEB avec analyse EDS du revêtement C8I | 97 |
| Figure III.32 : microstructure MEB avec analyse EDS du revêtement C12I | 99 |
| Figure III.33 . Variation de l'épaisseur des revêtements en fonction de la durée de cémentation pour les deux nuances d'acier. | 100 |
| Figure.III.34 : Spectres de diffraction X des revêtements déposés sur acier inox. (a) 04 heures , (b) 08 heures, (c) 12c heures | 103 |
| Figure.III.35 : Spectres de diffraction X des revêtements déposés sur acier fortement allié Z 60CDV7. (a) 04 heures, (b) 08 heures, (c) 12c heures. | 106 |
| Figure III.36 : Profile de microdureté des échantillons en inox revêtu en aluminure de titane pour différents temps de traitement. | 108 |
| Figure III.37 : Profile de microdureté des échantillons en Z 60CDV5 revêtu en aluminure de titane pour différents temps de traitement. | 109 |
| Figure III.38 : Cinétique d'oxydation des revêtements : a : Z60CDV 5 polie. B. INOX polie. c. Z60CDV5 sablé. d : INOX sablé. | 110 |

- Figure III.39** Histogramme comparatif montrant le comportement en oxydation isotherme des revêtements réalisés sur les aciers inox (316L) polie, inox (316L) sablé, Z60CDV7 polie et le Z 60CDV7 sablé. 111
- Figure III.40** : Spectres de diffraction X du revêtement C8Z oxydé à 900°C pendant 72 h 113
- Figure III.41** : Spectres de diffraction X du revêtement C8I oxydé à 900°C pendant 24 h. 114
- Figure III.42** : Spectres de diffraction X du revêtement C8I oxydé à 900°C pendant 72 h. 115
- Figure III.43**: Evolution du coefficient de frottement des revêtements en fonction de la distance de glissement pour les revêtements déposés sur l'acier inox 118
- Figure III.44** : Evolution du coefficient de frottement des revêtements en fonction de la distance de glissement pour les revêtements déposés sur l'acier Z 60CDV5 119
- Figure III.45**. Traces d'usure des revêtements obtenues sur l'acier inox après test de frottement . 120
- Figure III.46** : Traces d'usure des revêtements obtenues sur acier fortement allié Z 60CDV5 après test de frottement. 121
- Figure III.47** : Évolution de la perte de masse des revêtements en fonction de la masse de sable projeté pour 90° et 30° 123
- Figure III.48**. Histogramme comparatif du taux d'érosion des revêtements polis 124
- Figure III.49** : Morphologie de la surface du revêtement C8I après érosion à 30°. (a) bord de la surface érodée. (b) milieu de la surface érodée. (c) .centre de la surface érodée. 126
- Figure III.50** : Morphologie de la surface du revêtement C8Z après érosion à 30°. (a) bord de la surface érodée. (b) milieu de la surface érodée. (c) .centre de la surface érodée. 127
- Figure III.51** : Morphologie de la surface du revêtement C8I après érosion à 90°. (a) bord de la surface érodée. (b) milieu de la surface érodée. (c) .centre de la surface érodée. 129
- Figure III.52** : Morphologie de la surface du revêtement C8Z après érosion à 90°. (a) bord de la surface érodée. (b) milieu de la surface érodée. (c) .centre de la surface érodée. 130
- Figure III.53** : Schéma récapitulatif du mécanisme d'érosion des revêtements obtenus par diffusion 130

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|----|
| Tableau I. 1 : Comparaison entre les propriétés des alliages de titane, des aluminures de titane, et des superalliages. | 7 |
| Tableau II.1 : Compositions en poids des revêtements. | 51 |
| Tableau II.2. Paramètres de projection plasma des revêtements. | 52 |
| Tableau II. 3 : Codification des revêtements cémentés | 53 |
| Tableau III.1 : Teneur en oxydes des différents revêtements. | 66 |
| Tableau III.2 : Rugosité Ra avant et après le test d'érosion. | 79 |

**INTRODUCTION
GENERALE**

INTRODUCTION

Dans presque tous les secteurs industriels, les matériaux sont susceptibles à des problèmes de dégradation liés aux environnements auxquels ils sont exposés. En particulier, les métaux sont soumis aux phénomènes de fatigue thermique, oxydation, usure et érosion.

La dégradation des matériaux métalliques qui en résultant entraîne une diminution des propriétés fonctionnelles (mécaniques, thermiques...) et peut donc avoir des conséquences néfastes sur la sécurité des structures, le coût et les opérations de maintenance. La lutte contre toute sorte de dégradation des matériaux métalliques s'avère une solution prometteuse et un enjeu économique important.

La protection des matériaux contre toute sorte de dégradation repose en général sur l'élaboration de revêtements permettant l'établissement de couche résistante à la corrosion/usure. L'utilisation d'un revêtement à base d'aluminures capable de former une couche principalement Al_2O_3 qui assure ainsi une protection en raison des taux de croissance suffisamment lents. Les intermétalliques Ni-Al et les intermétalliques Ti-Al présentent des similitudes, ils ont une température de fusion élevée (1911 K, 1713 K), une faible densité (5,91 g/cm³, ~ 3,9 g/cm³), une bonne conductivité thermique (76 W / m.K, 22 W / m.K) et une excellente résistance à la corrosion à haute température. Vue ces propriétés intéressantes, les intermétalliques NiAl et TiAl sont des candidats sérieux pour des applications dans l'industrie aéronautique et de l'automobile.

Parmi les diverses techniques d'élaboration de revêtements, on distingue deux principaux types de revêtements : les revêtements obtenus par diffusion, réalisés par cémentation en caisse et les revêtements dits de recouvrement, réalisés par projection plasma

Le travail entrepris dans cette thèse, est une étude comparative entre un revêtement NiAl obtenu par projection plasma avec des additions de carbures et d'oxydes et un revêtement de diffusion TiAl.

La démarche suivie consiste, dans un premier temps, à caractériser les revêtements à base de NiAl élaborés par projection plasma et les revêtements Ti-Al obtenus par cémentation en caisse.

A fin de tester les revêtements élaborés, des dispositifs de fatigue thermique et d'érosion sont mis en œuvre au niveau de notre laboratoire. Ces tests vont contribuer à la compréhension des mécanismes conduisant aux dégradations des revêtements, lorsqu'ils sont soumis à la fatigue thermique ou à l'oxydation à haute température d'une part, à l'usure et l'érosion d'autre part.

L'objectif du présent travail de thèse est non seulement de générer une comparaison entre les deux types de revêtements, mais aussi d'établir un lien entre la composition et la microstructure des revêtements, son comportement à haute température et son comportement tribologique.

Le manuscrit est structuré en trois chapitres.

Le chapitre I est consacré à une vaste étude bibliographique portant sur des généralités sur les caractéristiques des aluminures de titane et de nickel, les techniques d'élaboration des revêtements par projection plasma et par cémentation en caisse et les modes d'endommagements tel que la fatigue thermique, l'oxydation, le frottement et l'érosion.

Le chapitre II est dédié à la présentation des matériaux et des revêtements étudiés, aux méthodes expérimentales, ainsi qu'aux différentes techniques de caractérisation mécanique et microstructurale mises en œuvre au cours de ce travail.

Le chapitre III est divisé en trois parties

- La première partie concerne l'élaboration des revêtements NiAl par projection plasma et leurs caractérisations à savoir la microstructure, les propriétés mécaniques, comportement tribologique (frottement et érosion) et le comportement en fatigue thermique.
- On s'intéresse dans la deuxième partie aux mécanismes intervenant lors de la l'élaboration des revêtements TiAl et l'influence du temps de traitement sur la microstructure, les propriétés mécaniques. Nous présenterons également leur comportement à l'oxydation et leur comportement tribologique (frottement et érosion).
- Une comparaison entrepris entre deux revêtements. Un revêtement NiAl avec addition des carbures obtenu par projection plasma et un revêtement TiAl obtenu par cémentation en caisse. Les principaux points de discussion porteront sur l'influence de la composition chimique et par conséquent la microstructure des revêtements sur les propriétés mécaniques, le comportement à haute

température (fatigue thermique/oxydation) et le comportement tribologique (frottement et érosion). On a aussi discuté l'effet de la nature du substrat sur les différents modes de dégradation déjà cités.

Enfin, une conclusion générale fait la synthèse des résultats et donne les perspectives de ce travail.

CHAPITRE I - SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I - SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre présente les principaux éléments bibliographiques nécessaires à la compréhension du travail réalisé lors de la préparation de cette thèse.

La première partie est consacrée à la présentation des revêtements aluminiformes obtenus par projection plasma et par cémentation en caisse, avec quelques généralités sur les renforts utilisés.

Dans la deuxième partie, nous avons abordé les techniques d'élaborations des revêtements par projection plasma et par cémentation en caisse. Nous avons exposé les fondements et les principes de la projection plasma et de la cémentation en caisse ainsi que les mécanismes et les phénomènes qui se manifestent soit lors de la projection plasma soit par cémentation en caisse.

Après, nous avons énoncé les modes de dégradations des revêtements les plus couramment rencontrés à savoir l'oxydation, la fatigue thermique, le frottement, et l'usure par érosion. Cette partie servira de support pour notre étude qui cible plus particulièrement l'évaluation du comportement des revêtements vis-à-vis des contraintes qui sont appliquées.

I.1 Dépôts Cermets

Un cermet se définit comme un amalgame qui provient de la combinaison des deux mots «céramique» et «métal», c'est un ensemble de particules céramiques liées entre elles par une phase métallique. La combinaison d'une phase dure (céramique) et une phase douce (métallique) confère aux cermets un bon compromis de propriété de résistances et de ductilité [1].

I.1.1 Les revêtements aluminiformes

L'application des revêtements apporte une valeur ajoutée de 10 fois aux produits. Les revêtements d'aluminures de nickel se caractérisent par une résistance mécanique élevée à haute température, une résistance à l'oxydation. Ainsi que de bonnes propriétés tribologiques dans le cas où ils sont renforcés par des céramiques [2].

L'élaboration des superalliages à base de nickel a débuté pour la première fois vers les années 20 par Chevenard [3]. Ce dernier a eu l'idée d'introduire de l'aluminium et du titane dans un alliage à base de nickel. Ce type de renforcement microstructural est la conséquence de la formation de précipités d'une phase du type Ni_3Al . Cette phase présente un intérêt d'une extrême importance du fait que les

CHAPITRE I - SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

alliages à base de Ni₃Al possèdent une combinaison des propriétés comprenant une haute résistance à l'oxydation et la bonne résistance à la corrosion aux températures élevées avec des densités relativement faibles comparées à d'autres alliages à base de nickel.

Des techniques de réalisation des dépôts sur des superalliages à base de nickel ont été développées vers les années 1960. Les revêtements alumino-formeurs ont pour rôle de former une couche d'alumine dense, stable, adhérente et continue, protégeant ainsi la partie métallique de l'environnement extérieur très agressif [4].

Les phases et la microstructure formées lors de la projection Ni-Al dépendent des caractéristiques de la poudre de départ, des techniques de projection et des paramètres utilisés.

En 1980, Knotek a étudié la projection par la flamme de différentes poudres de Ni-5Al atomisé. L'étude par diffraction à rayons X a confirmé la présence des phases suivantes α -Ni, NiO et γ -Al₂O₃.

Kozerski (1986) a également effectué une étude sur la projection plasma de Ni30Al. Le revêtement obtenu présente de nombreux oxydes (NiO, NiAl₂O₄ et γ Al₂O₃) avec la formation de différentes phases.

McPherson et Cheang (1989) se sont penchés sur la projection thermique par plasma de Ni4.5Al et de Ni-5Al préallié. Ils ont trouvé que la proportion de γ Al₂O₃ était plus élevée dans les revêtements préparés à partir de Ni-5Al pré-allié tandis que la proportion de NiO était plus faible. Ils ont montré que le taux de porosité s'accroît avec la distance de projection pour les deux types de revêtements.

Sampath (1987) a étudié la projection plasma atmosphérique et sous vide des poudres Ni-5Al, Ni-20Al, Ni-5Al atomisé par gaz et Ni-5Al atomisée par l'eau. Les phases formées dans les revêtements dépendent de la poudre de départ et de la technique de pulvérisation appliquée. Il a été noté que la projection thermique par plasma de Ni-5Al atomisé a contribué à la formation de plus d'oxydes comparativement à celle sous vide [5].

Les aluminures de titane présentent de nombreux avantages parmi lesquelles on peut citer : leur bonne propriété de tenue à la corrosion à haute température, leur faible densité (3,76-4,5 g.cm⁻³), et leur tenue à l'oxydation à haute température (700-800°C). L'inconvénient principal de ces alliages est la grande solubilité de l'oxygène et l'impossibilité de former un film passif d'alumine pour des teneurs en aluminium

inférieures à 60 %atm. aux températures supérieures à 800°C. Pour y remédier, il est nécessaire de leur appliquer un revêtement qui permettra de former une couche protectrice et stable. Des revêtements enrichis en aluminium sont souvent une solution prometteuse, ils sont fréquemment constitués d'aluminure de titane.

I.1.2 Les alliages intermétalliques

Les intermétalliques sont composés de deux ou plusieurs éléments métalliques et possèdent une structure cristallographique différente de celle des éléments qui les composent. En raison de la nature directionnelle de leur liaison, les intermétalliques possèdent des caractéristiques intermédiaires entre celles des métaux et des céramiques. Ils ont une densité plus faible, une résistance mécanique et à la corrosion plus élevée que les alliages ordinaires. Cependant, leur application industrielle est limitée par leur fragilité à température ambiante qui rend aussi plus délicats leurs procédés de fabrication [6].

Les intermétalliques contenant des aluminures tels que Ti_3Al , Ti_2AlNb , $TiAl$, Ni_3Al , et $NiAl$ ont suscité beaucoup d'attention, à cause de leurs combinaisons attrayantes des propriétés particulières, tel que la résistance à haute température, la résistance au fluage et la résistance à l'oxydation [7].

I.1.2.1 Les aluminures de titane

Les alliages à base de $TiAl$ connaissent un grand intérêt dans la décennie passée en raison de ses propriétés particulières telles que la faible densité ($\approx 4 \text{ g.cm}^{-3}$), la dureté spécifique élevée, la limite conventionnelle d'élasticité élevée et la bonne résistance au fluage aux températures élevées [8 - 9].

Les alliages de $TiAl$ sont de bon candidat pour remplacer les alliages à base de nickel à cause de leurs faibles densités (8 et $8,5 \text{ g.cm}^{-3}$) [10].

Les propriétés des alliages conventionnels à base de titane et des superalliages à base de nickel sont données dans le tableau I.

Il apparaît clairement que les aluminures de titane présentent un bon compromis entre les alliages de titane et les superalliages. Ils ont une très faible masse volumique (deux fois inférieure à celle des superalliages). Ils permettent ainsi un gain de masse conséquent tout en conservant des propriétés mécaniques remarquables jusqu'à de très hautes températures.

CHAPITRE I - SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I. 1 : Comparaison entre les propriétés des alliages de titane, des aluminures de titane, et des superalliages [10].

| Propriétés | Aluminures de titane | | Alliages à base titane | Superalliages |
|---|--|--|------------------------|---------------|
| | Alliages à base TiAl (phase γ) | Alliages à base Ti_3Al (phase α_2) | | |
| Structure | $L1_0$ | $D0_{19}$ | hcp/bcc | fcc/ $L1_2$ |
| Masse volumique [g/cm^3] | 3,7 – 3,9 | 4,1 – 4,7 | 4,5 | 7,9 – 8,5 |
| Module d'Young à 20 °C [GPa] | 160 – 180 | 110 – 145 | 95 – 115 | 206 |
| Limite élastique [MPa] | 350 – 600 | 700 – 990 | 380 – 1150 | 800 – 1200 |
| Résistance à la traction [MPa] | 440 – 700 | 800 – 1140 | 480 – 1200 | 1250 – 1450 |
| Ductilité à 20 °C [%] | 1 – 4 | 2 – 10 | 10 – 25 | 3 – 25 |
| Ductilité à haute température [% / °C] | 10 – 600 / 870 | 10 – 20 / 660 | 12 – 50 / 600 | 20 – 80 / 870 |
| Ténacité à température ambiante [$MPa\sqrt{m}$] | 12 – 35 | 13 – 30 | 12 – 50 | 30 – 100 |
| Température limite de résistance au fluage [°C] | 750 – 950 | 750 | 600 | 800 – 1090 |
| Température limite de résistance à l'oxydation [°C] | 800 – 950 | 650 | 600 | 870 – 1090 |

Ces alliages présentent un bon compromis entre une résistance satisfaisante à l'oxydation et des propriétés mécaniques attrayantes (module élastique, résistance mécanique). De telles propriétés rendent les alliages à base de TiAl attractifs dans le domaine de l'industrie aéronautique, surtout pour la fabrication de certaines pièces présentes dans les réacteurs à turbine [8], tel que les aubes de compresseur axial, les aubes de turbine à basse pression ainsi que les parties statiques de la chambre de combustion.

Cependant, l'intermétallique TiAl présente deux inconvénients majeurs : le premier est sa mauvaise ductilité à température ambiante et le deuxième est sa mauvaise résistance à l'oxydation au-dessus de 800 °C [11] d'où des applications limitées entre 873 K et 973 K à cause du taux élevé d'oxydation, due à la formation d'une couche non protectrice Al_2O_3/TiO_2 sur les surfaces exposées [12 -14].

Diagramme d'équilibre TiAl

La figure I.1 présente le diagramme d'équilibre de Ti-Al. A partir de ce diagramme, on peut constater que ces alliages à base de TiAl correspondent à un domaine de composition comprise entre 35-65% (en %atm.) d'aluminium à 25°C, et se compose soit de la phase γ (TiAl) et α_2 (Ti₃Al), soit de la phase γ .

Le titane présente une transformation allotropique à la température de 882°C, passant de la phase α à la phase β . Cette phase β est stable entre 882°C et 1670°C, elle a un réseau cubique centré. La phase α est présente entre 882 °C et la température ambiante, avec une structure hexagonale pseudo-compacte.

Les alliages $\alpha_2+\gamma$ sont composés de la phase ordonnée γ -TiAl et de la phase hexagonale compacte α_2 type Ti₃Al. La phase α_2 (Ti₃Al) est présente pour des températures inférieures à 1200°C. La phase γ est présente jusqu'à 1456°C, elle contient 50 at. % d'aluminium.

Les principales phases cristallographiques à température ambiante sont les phases α_2 -Ti₃Al et γ -TiAl.

Les aluminures de titane comprennent trois principaux composés intermétalliques.

Composé Ti₃Al (phase α_2) : le domaine d'existence de la phase α_2 est compris entre 22 et 39 % atm d'aluminium pour des températures inférieures à 1200°C. Ce composé cristallise dans le système hexagonal compact. Elle peut être décrite comme une alternance de plans prismatiques de titane pur et d'aluminure de titane TiAl.

Composé TiAl (phase γ) : le domaine de stabilité de la phase γ se situe entre 48 % atm et 69,5 % atm d'aluminium et varie avec la température. Sa structure est du type quadratique à face centrée LI0. Elle peut être décrite comme la superposition de plans carrés de titane et d'aluminium en alternance le long de l'axe C.

Composé TiAl₃ : ce composé cristallise dans le système quadratique centré. Il se présente sous forme d'un empilement de deux cubes de structure LI2 avec un plan d'accolement dont la composition est inversée par rapport aux autres plans (001) [5].

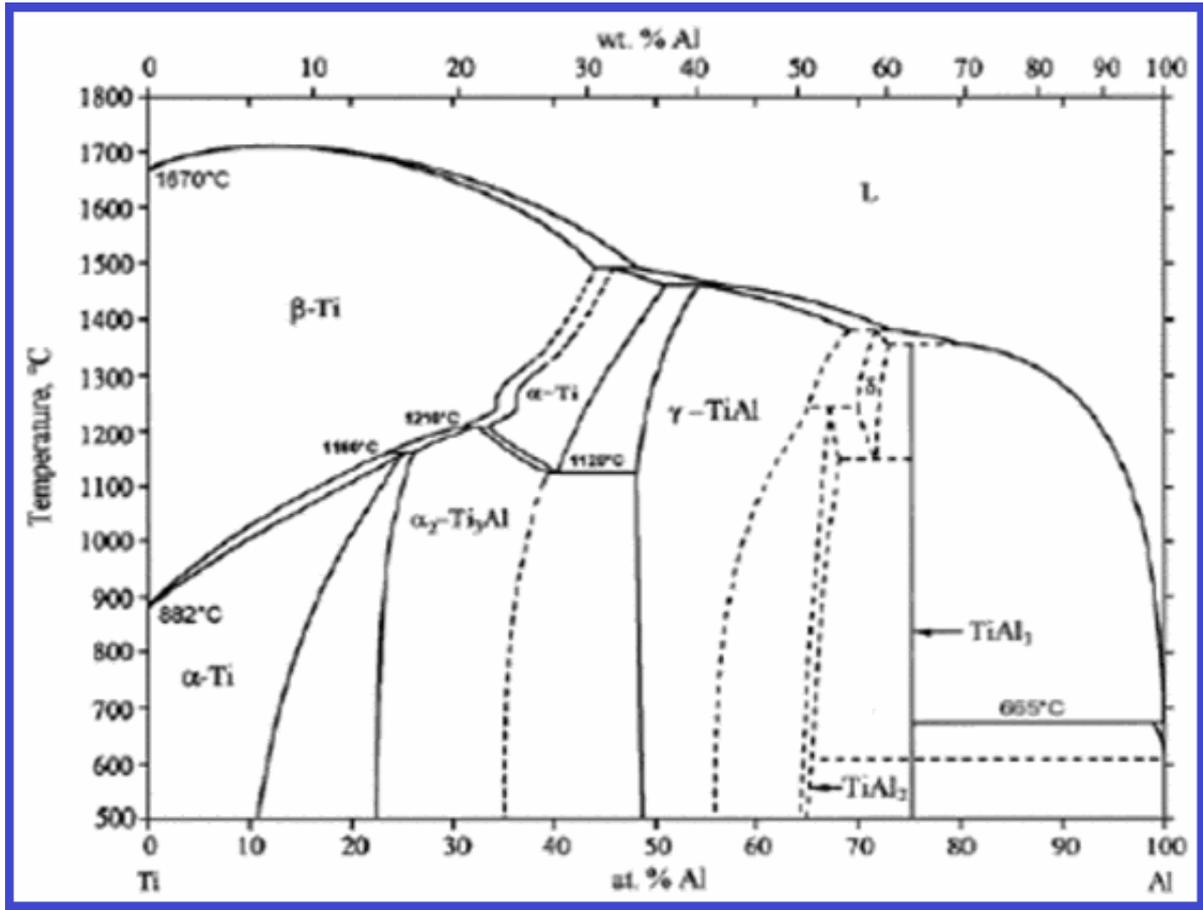


Figure I.1 : Diagramme de phase TiAl [16].

I.1.2.2 Les aluminures de nickel

L'amélioration des performances des turbines à gaz, des chaudières et des incinérateurs de déchets industriels ont incité beaucoup de chercheurs à développer de nouveaux matériaux résistant aux sollicitations thermiques et mécaniques extrêmes. Les superalliages à base de nickel sont parmi les matériaux résistant au fluage et à la fatigue [17 -18].

Ces alliages ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années pour l'utilisation potentielle en tant que matériaux structuraux à hautes températures [19-20]. En outre, ces alliages montrent également de bonnes propriétés de résistance à l'oxydation et à la corrosion [17-18].

L'aluminure de nickel a été sélectionné pour ses propriétés particulièrement intéressantes, à savoir :

- Faible densité de (5860 kg.m^{-3}).

CHAPITRE I - SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

- Conductivité thermique de NiAl est de 70-80 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ dans l'intervalle de la température 20 -1100 °C. Une conductivité thermique élevée favorise un refroidissement amélioré. En outre elle produit des gradients thermiques inférieurs.
- Excellente résistance à l'oxydation.
- Une baisse de ductilité à la température de transition fragile.
- Une température de fusion élevée 1638 °C [21-25].

Le coefficient de dilatation thermique de NiAl est comparable à celui des superalliages à base de nickel et il est de $15,1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ de 820 °C à 1560 °C pour NiAl stœchiométrique.

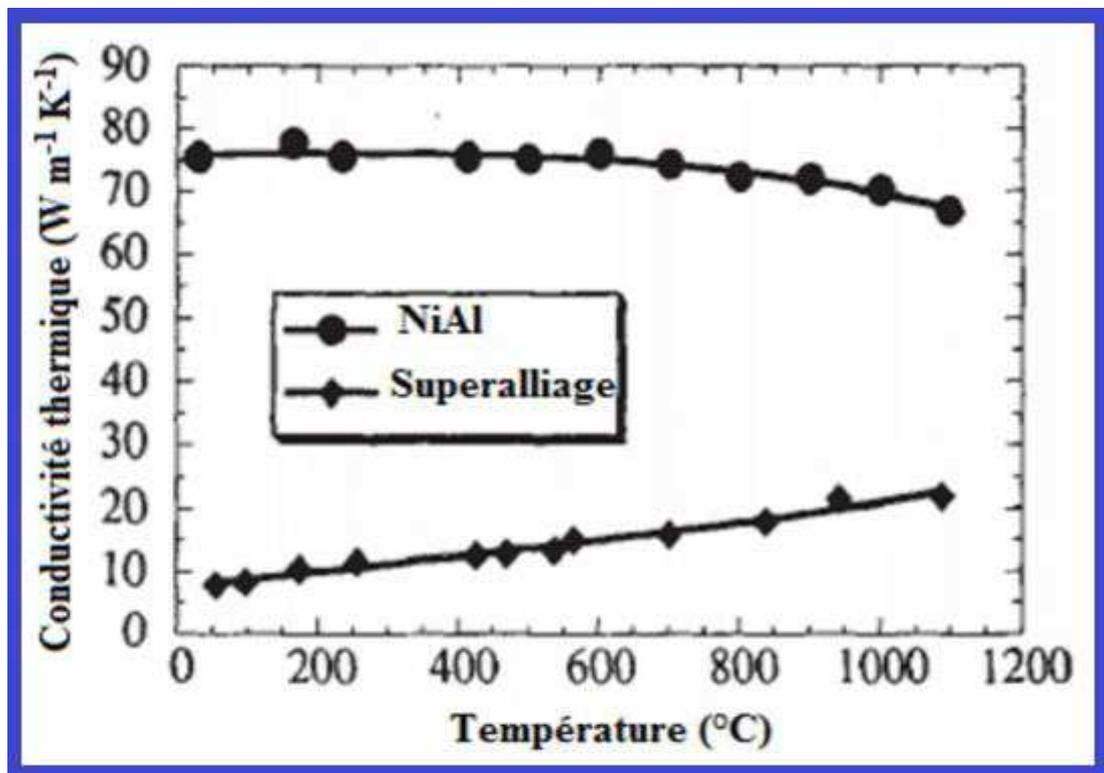


Figure I.2. : La conductivité thermique de monocristaux de NiAl et de superalliage [20].

Diagramme de phase NiAl

Il est à remarquer que le diagramme de phase de Ni-Al montre une solubilité importante de l'aluminium dans le nickel. Cinq composés intermétalliques stables (β -NiAl, γ' -Ni₃Al, Ni₅Al₃, NiAl₃ et δ -Ni₂Al₃) sont mis en évidence (Fig. I.3).

CHAPITRE I - SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

On peut constater à partir de ce diagramme d'équilibre que la phase β -NiAl est stable pour des concentrations en Al comprises entre 35 et 57 % atomiques suivant la température et entre 41 et 55 %at. à température ambiante (Fig. I.3). On remarque aussi qu'il ya une solubilité importante de l'aluminium dans le nickel (structure cubique à faces centrées), environ 15 % atomiques à 1100°C [26 -27].

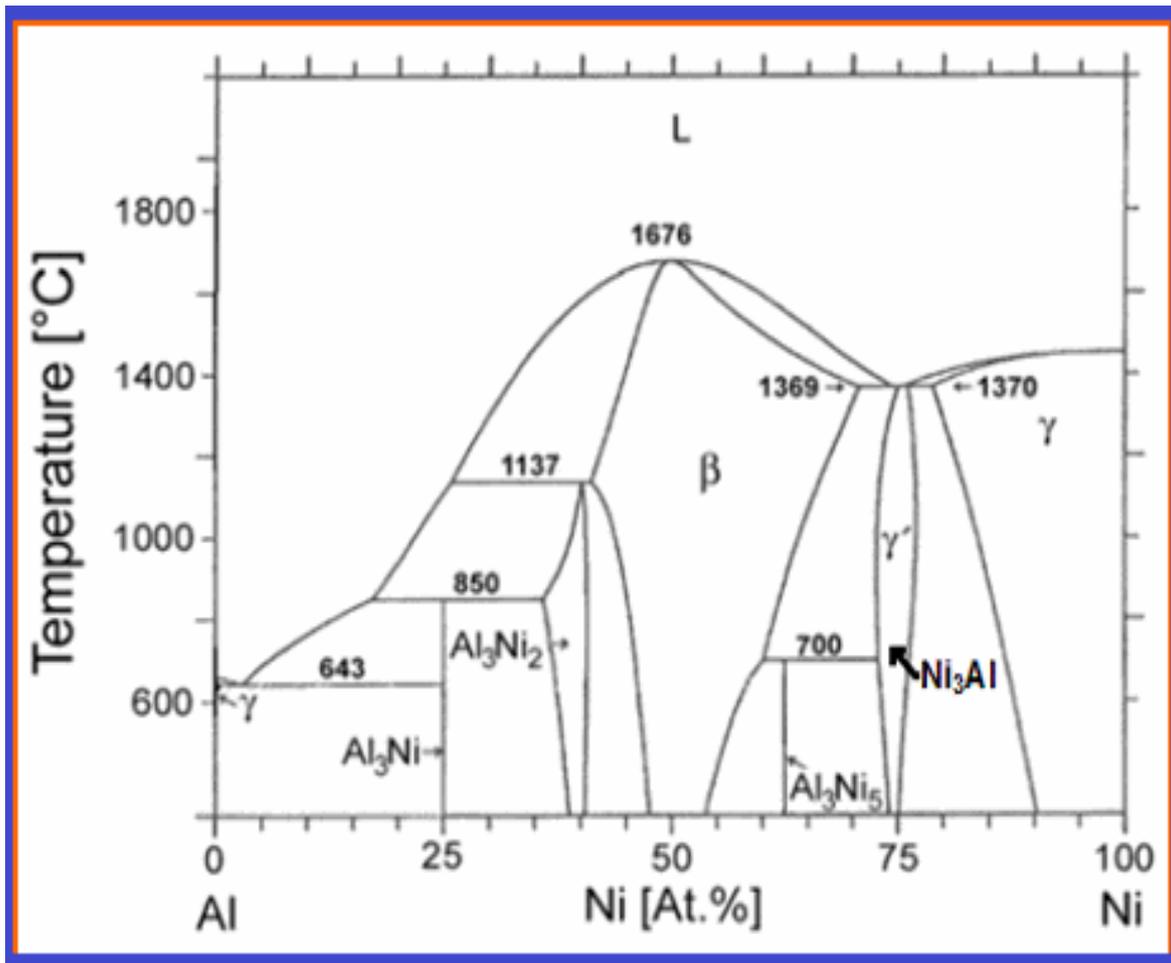


Figure I.3 : Diagramme de phases du binaire Ni-Al [24].

L'étendue du domaine de composition de la phase β -NiAl (de 45 à 60% atm de nickel) ainsi que sa température de fusion élevée (1638°C) font de cet intermétallique un bon candidat pour les applications à haute température recherchées.

1. Ni₃Al γ : Le domaine de stabilité de cette phase s'étend entre 75,5 et 77 % at. De nickel, à la température ambiante. Elle a une structure cubique simple. C'est une phase de consolidation importante dans les superalliages, qui peut être expliqué par

CHAPITRE I - SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

une croissance de la contrainte mécanique due à l'augmentation de la température jusqu'à 600 °C.

2. NiAl β : le domaine de stabilité de cette phase s'étend entre 43 et 65 % at. de nickel à 1100°C, C'est un composé intermétallique de structure simple (Fig .I.4). Son point de fusion élevé 1600°C et sa très bonne résistance à l'oxydation à haute température, expliquent l'intérêt qu'elle suscite en tant que revêtement sur les superalliages à base de nickel.

3. Ni₅Al₃ : cette phase est stable jusqu'à 700°C, température à laquelle cette phase subit une décomposition péritectoïde. Ce composé intermétallique a une structure orthorhombique.

4. Ni₂Al₃ : son domaine d'existence est relativement étroit, en dessous de 850°C, il est compris entre 36,3 et 40,8 % at. de nickel. Elle a une structure hexagonale du type D513, cette aluminure subit une décomposition péritectique à 1133°C.

5. NiAl₃ : cette phase est stable jusqu'à 854°C, subit une décomposition péritectique à cette température. Elle a une structure orthorhombique,

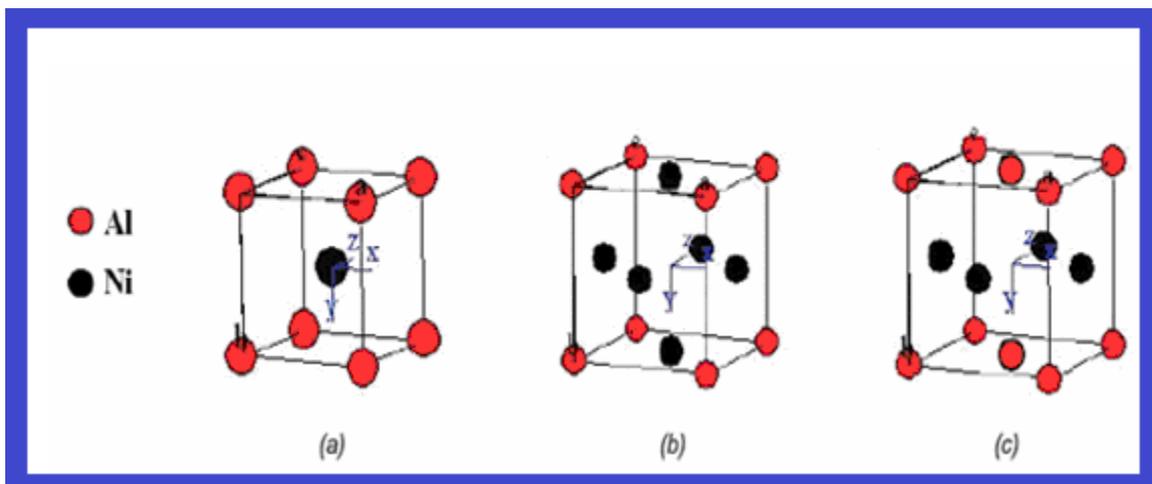


Figure I.4 : Structures cristallographiques des phases. (a) NiAl - B2 (b) Ni₃Al - L12 (c) NiAl - L10

La diffusion simultanée de des atomes de titane et d'aluminium conduit à la formation d'une série d'intermétallique Fe_xAl_y et Fe_xTi_y, conformément aux diagrammes d'équilibre respectifs (Fig.I.5 et Fig.I.6)

CHAPITRE I - SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

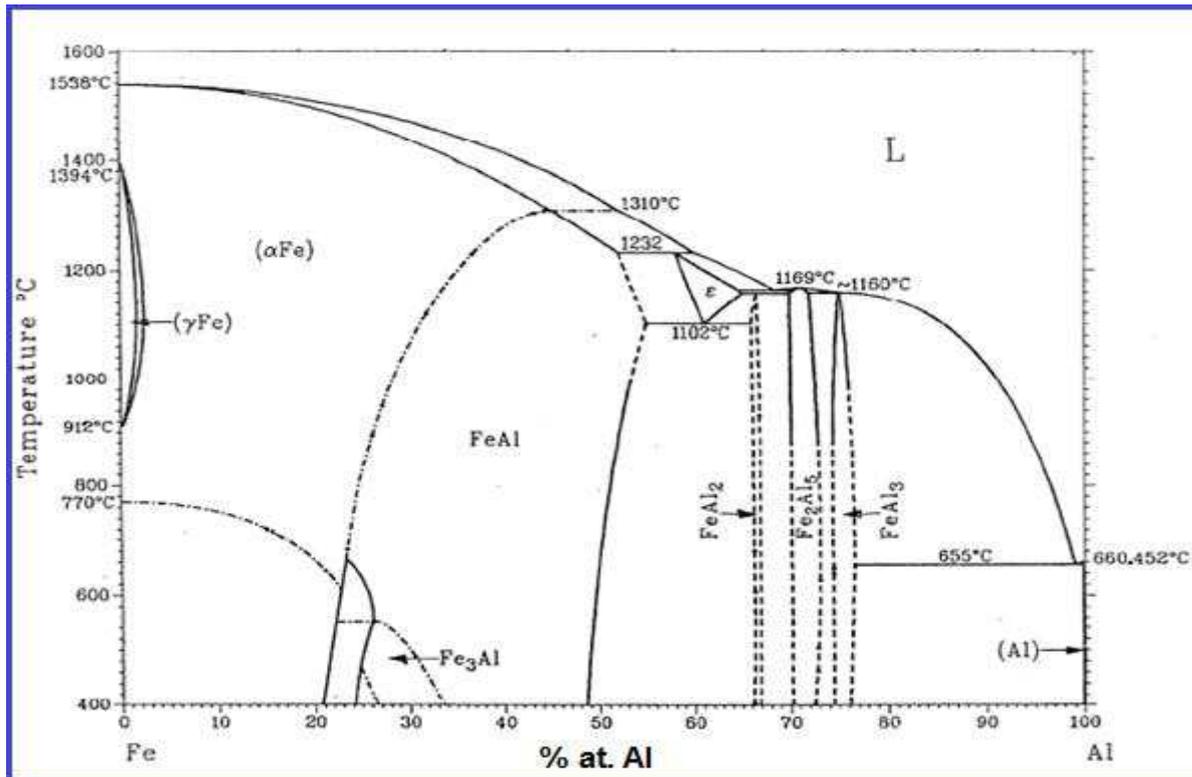


Figure. I.5 : Diagramme de phase Fe-Al [28].

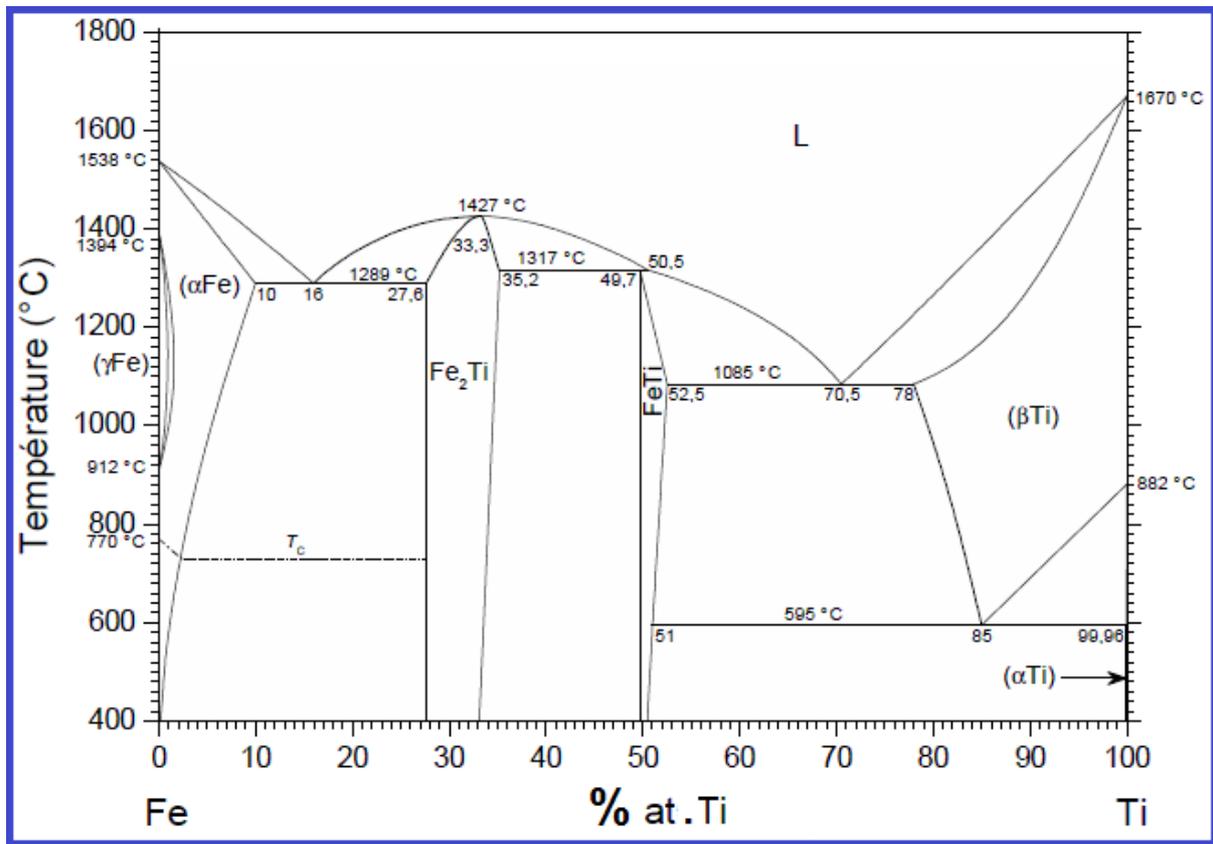


Figure I.6 : Diagramme de phases du système Fe-Ti, [29].

I.1.3. Les renforts

Les revêtements à base de nickel ont de vastes domaines d'application dans diverses industries ; L'incorporation d'une deuxième phase dure et réfractaire dans une matrice de composé intermétallique est parmi les stratégies approuvées pour le renforcement des propriétés des matériaux. Plusieurs travaux ont montré l'influence de diverses additions telles que SiC, Al₂O₃, TiB₂ et TiC sur le comportement à chaud, le comportement tribologique et l'oxydation cyclique des revêtements à base d'intermétalliques.

L'introduction de ces additions peut contribuer d'une façon efficace pour accroître la résistance à haute température, la résistance au fluage et l'obtention d'un bon compromis entre la ductilité et la dureté [30 – 32].

Cette amélioration des propriétés mécaniques peut être expliquée par la présence des précipités qui agissent en tant qu'obstacle au mouvement de dislocation dans la matrice métallique et améliore ainsi le durcissement du matériau. En outre, la présence de ces précipités peut limiter la croissance des joints de grains, pendant les traitements thermiques [33].

En général, les carbures sont employés comme renforts dans différents composites à matrice métallique (MMCs) à cause de leur résistance élevée, leur module d'élasticité élevé et leur bas coefficient de dilatation thermique [34].

Les carbures sont le résultat d'une combinaison du métal et du carbone. Les carbures ont des propriétés physiques et chimiques uniques. Ils se caractérisent par des duretés très élevées (la dureté du WC est de 2200 kg.mm⁻²) et des points de fusion très élevés (3680°C). L'acquisition de ces diverses propriétés fait des carbures un bon candidat pour les applications technologiques.

Les revêtements dont les carbures présentant une bonne mouillabilité avec la matrice métallique montrent en général un meilleur comportement tribologique dans les essais de bille-disque. La prépondérance de cette propriété des revêtements projetés par plasma n'est pas la dureté du revêtement, mais la force d'interface carbure-matrice [35].

I.1.3.1. Carbure de tungstène WC

Le carbure de tungstène (WC) cristallise dans l'hexagonale simple ou compact avec empilement de plans alternatifs de tungstène W et de carbone selon la direction

(001) dans la position de la structure compacte (Fig I.7). Le carbure de tungstène est l'un des carbures les plus durs [36].

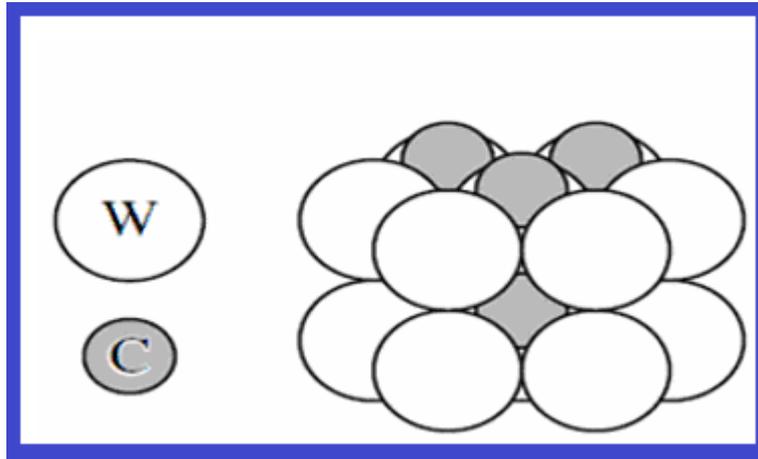


Figure I.7 : Structure cristalline hexagonale du carbure de tungstène [36]

Le carbure de tungstène se présente sous deux formes, La phase δ -WC et La phase β -W₂C. La phase δ -WC est stable à la température ambiante alors que La phase β -W₂C est stable au-dessus de 1250 °C. La phase W₂C se caractérise par une microdureté de 3000 Kg/mm² par contre celle de WC est 2400 Kg/mm². Malgré la dureté élevée de W₂C, le WC démontre généralement le meilleur comportement parce qu'il est moins fragile que W₂C [37].

Les revêtements obtenus par projection thermique, des carbures de tungstène avec liant métallique tel que le Co, Ni ou du Co-Cr ont attiré beaucoup d'attention à cause de leur excellente combinaison de résistance à l'usure et du comportement à haute température [38].

La projection plasma d'une poudre contenant le carbure de tungstène se traduit par une décarburation [38 - 39]. Cette décarburation s'accompagne par la formation de W₂C ou de W. La présence de ces phases dans un revêtement entraîne en général la dégradation des propriétés mécaniques. Ceci peut-être expliqué par la perte d'adhésion inter-lamellaire et la fragilité de la phase W₂C.

I.1.3.2. Carbure de Titane TiC

Le carbure de titane appartient à la famille des carbures de métaux de transition du groupe IV. C'est un composé semi-métallique, il cristallise dans le système cubique à faces centrées (cfc) du type NaCl (Fig. I.8).

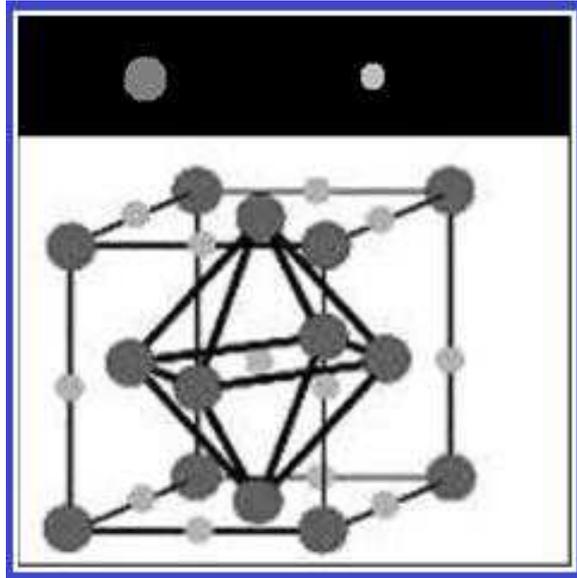


Figure I.8 : Structure cristalline du carbure de titane TiC

Le carbure du titane présente également un degré de liaisons covalentes et de liaisons ioniques. Sa dureté élevée peut être expliquée par son caractère covalent, alors que la conductivité électrique et thermique peut être commentée par leur caractère métallique [40].

En plus de sa dureté élevée, le carbure de titane se présente comme un matériau réfractaire possédant [41 – 42], un point de fusion élevé, une stabilité chimique et thermique élevée, un faible coefficient de frottement et une bonne résistance à l'usure [43]. Compte tenu de ses propriétés intéressantes, le carbure de titane est utilisé comme renfort pour le développement des composites à matrice métallique (MMC).

Les revêtements à base de nickel contenant le carbure de titane sont des solutions alternatives pour les problèmes d'usure et de corrosion. Suite à leur stabilité à haute température, leur faible coefficient de dilatation thermique, leur dureté élevée et leur faible densité, ces revêtements peuvent être utilisés dans un environnement de vapeur [21-22,44].

Comparativement au cermet WC-Co, Le cermet TiC-Ni est un bon candidat pour la conception des revêtements à cause de sa bonne résistance à l'usure corrosive. En outre le carbure de titane offre une ténacité nécessaire pour le revêtement fonctionnant sous des charges plus élevées et demeure stable jusqu'à 1100°C, pour des applications à haute température [35].

I.1.3.3. Carbure de silicium (SiC)

Le carbure de silicium (SiC) est extrêmement rare à l'état naturel, il est le résultat de la combinaison du silicium et du carbone et il possède deux formes polymorphes :

- le α -SiC a une structure hexagonale et il est thermodynamiquement stable au-dessus de 2000°C.
- le β -SiC a une structure cubique à faces centrées pour des températures inférieures.

Le carbure de silicium présente beaucoup d'avantages, on peut citer :

- une dureté élevée (2500-2800 kg.mm²).
- un point de fusion très élevé (>2700°C).
- sa disponibilité dans une large variété de formes qui s'étendent du monolithique aux filaments monocristallins qui font de lui un bon candidat dans diverses applications telles que les tubes d'échangeur de chaleur et les éléments de chauffe dans les fours, les moteurs thermiques... etc. [45]
- une excellente résistance au choc thermique dû à son coefficient de dilatation linéaire faible.
- une conductivité thermique élevée.

Toutes ces caractéristiques rendent le carbure de silicium approprié aux applications mécaniques et tribologiques à hautes températures.

Dans un environnement d'oxydation, le carbure de silicium se recouvre d'une couche de SiO₂ partiellement hydraté qui protège la surface contre l'usure. J. Takadoum [1] et E. Ercenk et al., [46] ont enregistré la dissociation du SiC et la formation d'un film amorphe protecteur à base de la silice suite à l'oxydation de SiC lors de la projection plasma de poudre à base de basalte avec additions de SiC.

Une attention particulière a été enregistrée à l'élaboration des revêtements ZrB₂-SiC obtenu par projection plasma. Ces revêtements ont montré un grand intérêt pour les applications aérospatiales où les propriétés de résistance aux produits chimiques et de résistance mécanique à très hautes températures sont demandées. Les effets positifs des additions SiC sont attendus sur la résistance à l'oxydation du ZrB₂, avec une large gamme de températures de travail dans des environnements oxydants. La teneur de ZrB₂ est limitée à cause de la formation, en présence d'oxygène à haute température, de ZrO₂ et de B₂O₃ volatils. L'addition de SiC a été

prouvée pour modifier la cinétique d'oxydation de la céramique et de limiter sensiblement la volatilisation de l'oxyde de bore [47].

Selon J.C Lee et al. [48] l'exposition du SiC au-dessus de 800 °C à l'air, favorise la formation de la silice (SiO₂) sur la surface du SiC selon la réaction suivante.



D.B. Lee et al. [32] ont étudié l'oxydation de Ni₃Al-SiC préparé par métallurgie des poudres entre 1273 K et 1473 K à l'air. Ils ont constaté une amélioration de la résistance à l'oxydation isotherme. Les phases formées après oxydation étaient α-Al₂O₃ et SiO₂ avec et sans NiAl₂O₄.

S.M Hashemi et al. [31] ont projeté par plasma une poudre Ni-Al-SiC contenant 12% de SiC obtenu par mécanosynthèse sur un substrat en acier au carbone. Les résultats ont montré que les revêtements obtenus sont composés des phases telles que : NiAl, Ni₂Al₃, Ni, SiC, NiO et Al₂O₃. Avec absence totale de la silice.

I.1.3.4. Oxyde de magnésium MgO

L'oxyde de magnésium a une structure cubique à faces centrées, sa densité théorique est de 3,58 g/cm³, sa température de fusion est de 3073 K et sa conductivité thermique est de 30 W/m K à 773 K [49] ce qui en fait de lui un bon matériau réfractaire.

Vu ses propriétés exceptionnelles (thermique, optiques, électriques et chimiques), l'oxyde de magnésium (MgO) présente un potentiel important pour une utilisation dans une large gamme d'application.

E.Lay et al. [50] ont étudié les cermets à base de Ni avec addition de MgO obtenu projection plasma. Ce cermet est utilisé comme matériau pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) dispositifs prometteurs pour la génération de l'électricité. Les solutions solides NiO MgO présentent une bonne stabilité thermique. La conductivité et la dilatation thermique sont les paramètres les plus importants pour l'appréciation de la contrainte thermique. M. Nakamichi et al. [51] ont constaté que la conductivité thermique d'un revêtement Al₂O₃-MgO obtenu par projection plasma est diminuée d'environ 50% comparativement à celle obtenue par frittage. Cet écart dans la conductivité thermique peut être influencé par la distribution des pores. Pour MgO-Al₂O₃ fritté, les pores ont une distribution presque uniforme, tandis que ceux du

revêtement $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ projeté par plasma présentent une distribution hétérogène à cause de la structure lamellaire.

I.2. Techniques d'élaboration des revêtements

I.2.1. Revêtement par cémentation en caisse

En 1914, Allison et Hawkins sont les premiers à réaliser des revêtements d'aluminium sur le fer et l'acier par le procédé de cémentation en caisse [52]. La cémentation en caisse est une technique dérivée de la méthode de dépôt chimique par voie gazeuse CVD. Son avantage réside dans sa capacité à revêtir d'une façon homogène et facile les substrats de forme complexe.

La cémentation en caisse consiste à introduire le substrat à revêtir dans une caisse contenant un mélange de poudres appelé "cément". L'ensemble est placé sous atmosphère à gaz inerte, réducteur ou sous vide, puis la caisse est chauffée à une température comprise entre 600 à 1300°C pendant quelques heures. Le cément génère alors un mélange gazeux qui réagit avec le substrat en y dissolvant l'élément chimique souhaité. Le mélange de poudre se compose de :

- ❖ une poudre métallique (Cr, Al, Si, Fe, Mo, ou combinaison de ces éléments) dont la composition conditionne la nature chimique des couches déposées sur le substrat.
- ❖ un halogénure (NaF , NH_4Cl , NaCl) agissant comme activateur. Les halogénures favorisent le transport des espèces métalliques en phase gazeuse du mélange pulvérulent vers le substrat.
- ❖ une poudre inerte qui permet d'éviter le frittage de la poudre (par exemple Al_2O_3) [53].

I.2.1.1. Aspects cinétiques du procédé de pack-cémentation

La figure I.9 récapitule les différentes étapes intervenant dans le processus de formation du revêtement par cémentation en caisse :

1. Les molécules d'halogénure d'aluminium (par exemple) diffusent en phase gazeuse vers la surface du revêtement à travers la zone appauvrie en Al.
2. Adsorption de l'élément de l'alliage donneur du gaz halogénure à l'interface gaz/revêtement.
3. Diffusion à l'état solide de l'aluminium par le revêtement vers l'interface revêtement/substrat

4. Croissance de la phase de revêtement à l'interface revêtement / substrat
5. La désorption de produits volatiles formés lors de la réaction chimique de l'interface de gaz/revêtement.
6. Diffusion en phase gazeuse de l'halogène à travers la couche limite vers la phase gazeuse [52, 54-55].

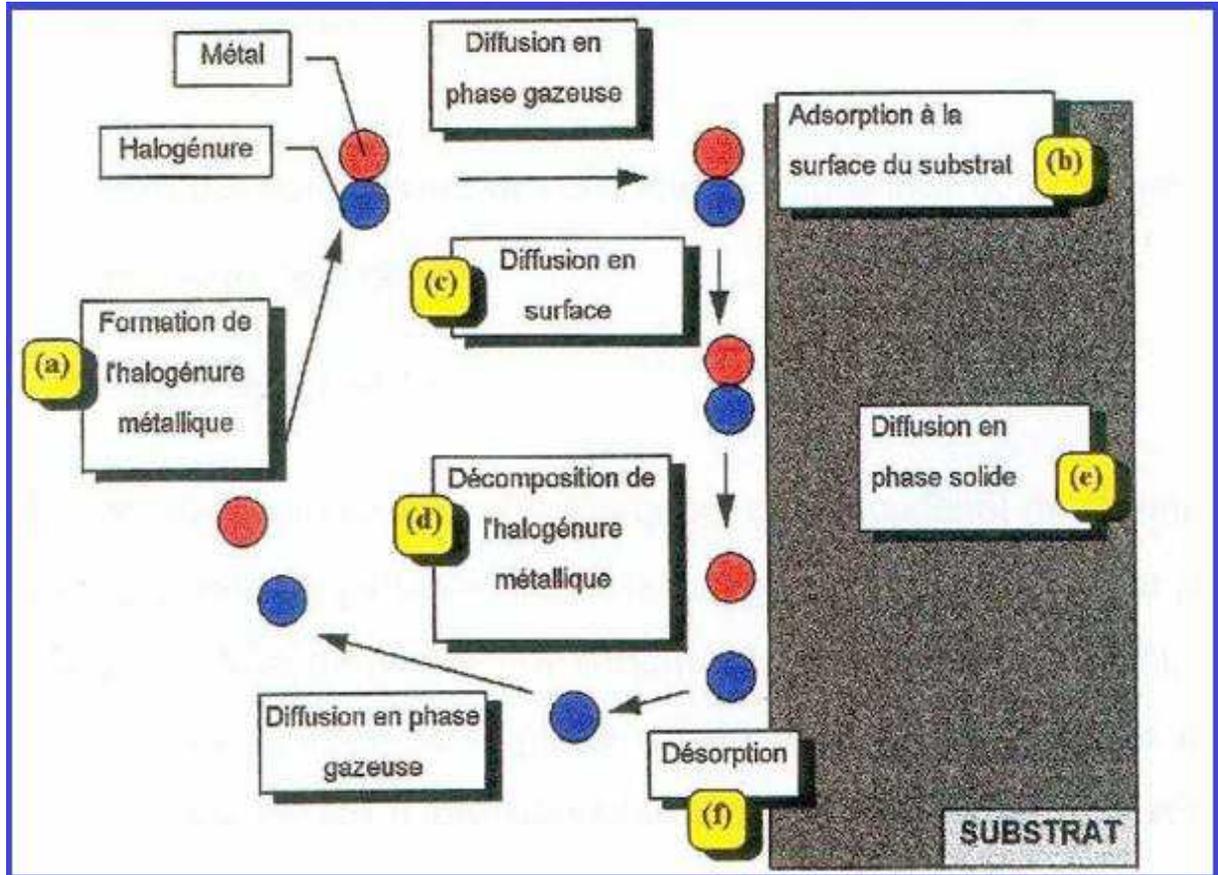


Figure I. 9 : Processus mis en jeu lors de la cémentation activée [53].

On peut dire que ces étapes sont dépendantes car la diffusion des produits volatils formés est influencée par la diffusion en phase gazeuse des réactifs.

I.2.1.2. Formation du revêtement et sa structure

Le revêtement obtenu par le procédé de cémentation en caisse résulte de l'inter diffusion entre les éléments constituant le substrat et les éléments composant le mélange de poudre.

L'élaboration des revêtements est régie par plusieurs paramètres qui contrôlent la formation du revêtement dont la composition de la poudre, la

CHAPITRE I - SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

température et la durée du processus. Ces paramètres commandent particulièrement les flux de diffusion, qui déterminent la structure finale du revêtement.

La figure I.10 explicite les réactions chimiques principales se déroulant dans une caisse de cémentation. Pour une meilleure compréhension de ces réactions, nous proposons l'exemple de l'aluminisation d'un substrat par NH_4Cl .

Au cours de l'augmentation de la température, l'activateur sublime puis se dissocie. L'ensemble du processus repose sur la formation d'halogénures gazeux selon la réaction suivante:



Les activateurs d'halogénure réagissent avec les éléments métalliques dans le mélange de poudre et forment une série d'halogénures métalliques volatils tels que AlCl , AlCl_2 , AlCl_3 et Al_2Cl_6 avec une répartition de la pression partielle caractéristique qui est déterminée par leur stabilité thermodynamique.

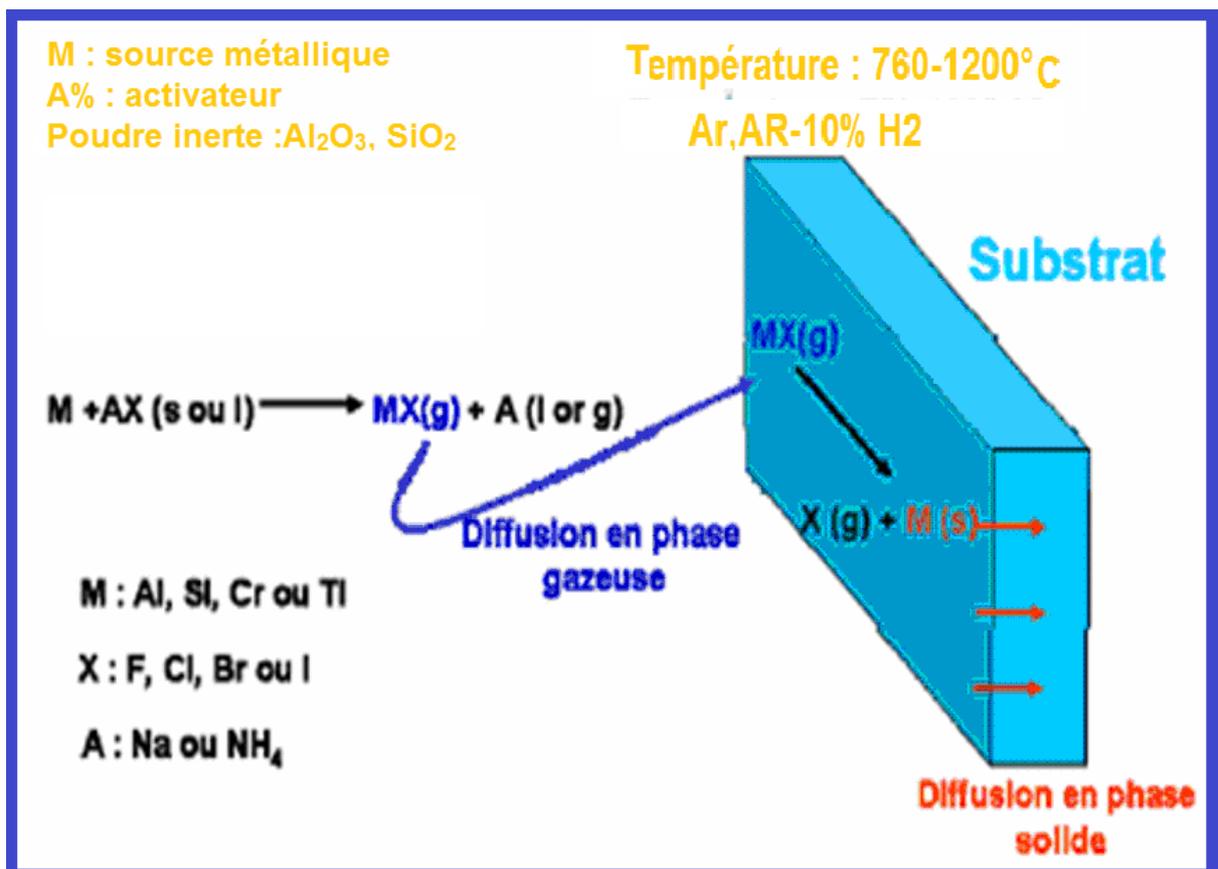
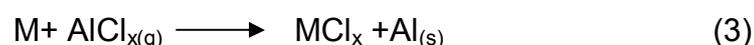


Figure I.10 : Procédé de cémentation en caisse [52].

les paramètres gouvernant l'élaboration des revêtements tels que la composition de mélange de poudre, le type d'activateur, la température, la pression, et le type d'environnement inerte ou réducteur influencent la stabilité thermodynamique des halogénures gazeux par leurs pressions partielles formées [09].

Le mécanisme d'apport de l'aluminium à la surface du substrat ainsi que l'adsorption et la décomposition des halogénures peuvent être décrits par les réactions suivantes :



Dans le cas de la déposition d'aluminium, l'halogénure principal formé à faible température est AlCl_3 (g), alors qu'à haute température, l'activité d' AlCl (g) devient plus élevée.

Une fois, les molécules d'halogénure sont formées, diffusent à travers la phase gazeuse jusqu'à la surface du substrat (par exemple du fer), où ils s'adsorbent et se décomposent. Dès que l'aluminium est libre, il peut diffuser à la surface du substrat suite aux réactions précédentes. La prédominance de ces réactions dépend d'abord de la stabilité des halogénures gazeux impliqués. Le dépôt se forme en particulier suite aux réactions de dismutation (2) [52].

I.2.2. Revêtement par projection plasma

Différentes techniques d'élaborations des revêtements sont utilisées pour déposer un matériau à la surface d'une pièce pour en changer les propriétés de surface. Parmi les techniques les plus utilisées : l'électro-dépôt, les dépôts chimiques, l'immersion dans un bain de métal en fusion, les dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur (PVD et CVD) et la projection thermique.

Ces diverses techniques trouvent un large domaine d'application tel que la résistance à la l'usure, à la corrosion, la décoration ou la réalisation de dépôts à propriétés physiques spécifiques (électrique, magnétique, thermique, etc.) [56]. La figure I.11 montre les différentes techniques utilisées avec des épaisseurs obtenues en fonction des plages des températures de substrat atteintes en cours de procédé.

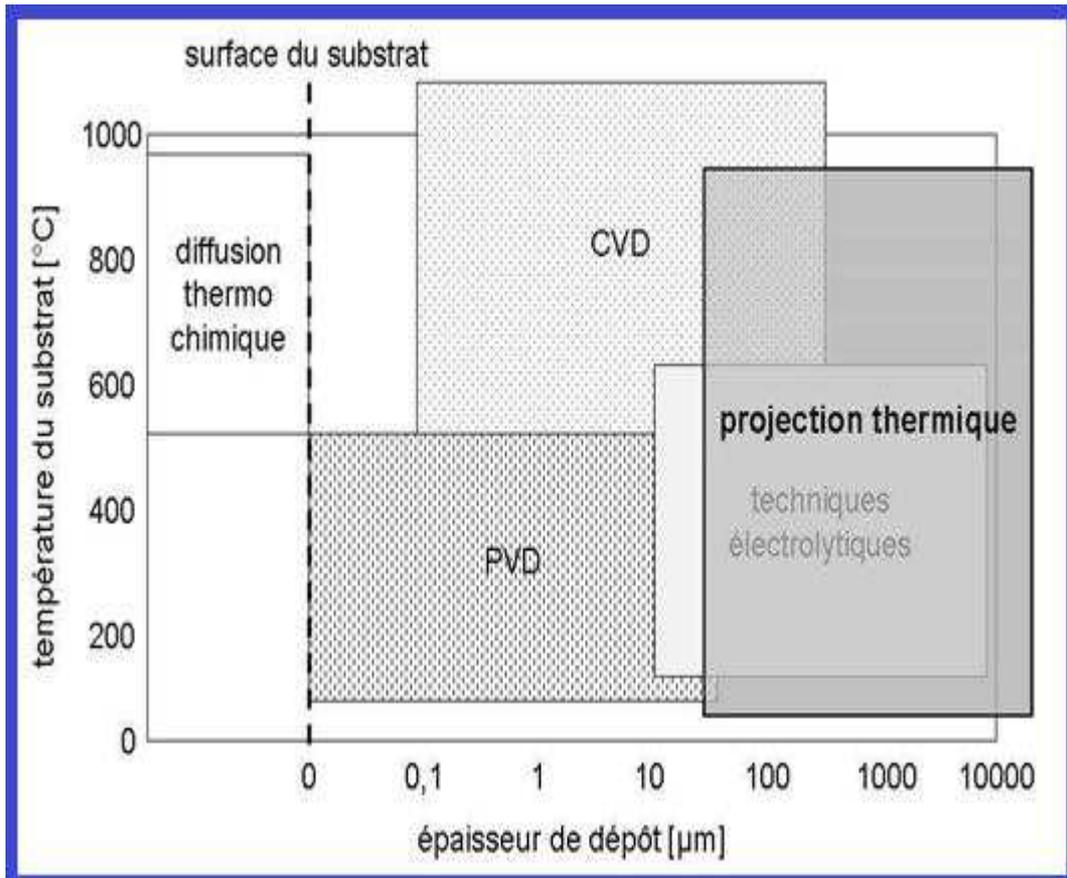


Figure I.11 : Epaisseurs de dépôts et température de substrat en fonction de la technique utilisée [56].

La projection thermique fait partie des techniques de traitement de surface par voie sèche les plus répandues. Elle recouvre des domaines d'application très larges, du simple zingage pour les infrastructures métalliques (ponts), aux applications de plus haute technologie comme dans les moteurs à réaction d'avion.

Les techniques d'élaboration des revêtements par projection thermique ont été développées et optimisées depuis plusieurs années. Particulièrement la projection par plasma permet en raison des températures de projection élevées l'utilisation d'un très grand nombre de matériaux.

La projection plasma est une technique souple, rentable et fiable pour beaucoup de problèmes industriels. Cette technique présente beaucoup d'avantages tels que la productivité élevée pour les revêtements épais plus de 100 µm et la bonne applicabilité pour un éventail de matériaux revêtus [17].

La projection par plasma permet la réalisation des revêtements avec des matériaux de différentes natures : métalliques, alliages métalliques, céramiques, cermets, ou encore des polymères. Ces matériaux sont véhiculés dans le jet de

plasma sous forme pulvérulente (particules de taille inférieure à 100 μm environ) grâce à un injecteur et à un gaz porteur [57]. Ces particules fondues ou semi-fondues sont accélérées dans le foyer plasmagène pour être déposées sur un substrat préalablement préparé. Les dépôts obtenus par projection thermique résultent des empilements successifs de gouttelettes de matériau fondu ou à l'état pâteux. La structure ainsi formée est du type lamellaire.

Une torche plasma se caractérise par une importante vitesse de jet (vitesse $< 2\,400\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), des températures de gaz pouvant atteindre 14000K, une conductivité thermique élevée (fonction des gaz plasmagènes) confère au jet plasma une bonne capacité à transférer la chaleur et une viscosité importante autour de 10 000 K [58].

I.2.2.1. Fonctionnement d'une torche plasma d'arc soufflé

La torche plasma d'arc soufflé, est constituée de deux électrodes. Une cathode à extrémité conique en tungstène thorié (2% en masse de thorine). Une anode en cuivre très pure avec un insert en tungstène, servant le plus souvent de tuyère. L'ensemble est refroidi par une circulation d'eau sous pression jusqu'à 2 MPa, afin d'évacuer la quantité de chaleur dissipée [59 - 61].

La figure I.12 présente le principe de fonctionnement de la projection plasma d'arc soufflé qui peut se décomposer en quatre phases importantes.

- La première phase est la génération de la source thermique.
- L'injection des poudres dans le jet de plasma via un fluide porteur et leur dispersion au sein de l'écoulement.
- L'accélération et le chauffage des particules par le milieu gazeux dans le jet plasma se fait grâce aux interactions plasma-particules.
- L'impact des gouttes sur le substrat où elles s'étalent et se solidifient, formation du revêtement par empilement des lamelles.

Chaque phase est critique du point de vue de la construction du dépôt. Cela nécessite par conséquent une très bonne compréhension des mécanismes et des phénomènes intervenant durant la projection.

Le démarrage d'une torche plasma, se fait par claquage d'une décharge électrique haute tension (5-10 kV) et haute fréquence (quelques MHz) entre la pointe de la cathode et l'anode. L'arc électrique est ensuite entretenu par un courant, sous faible tension et forte intensité (Fig. I.13).

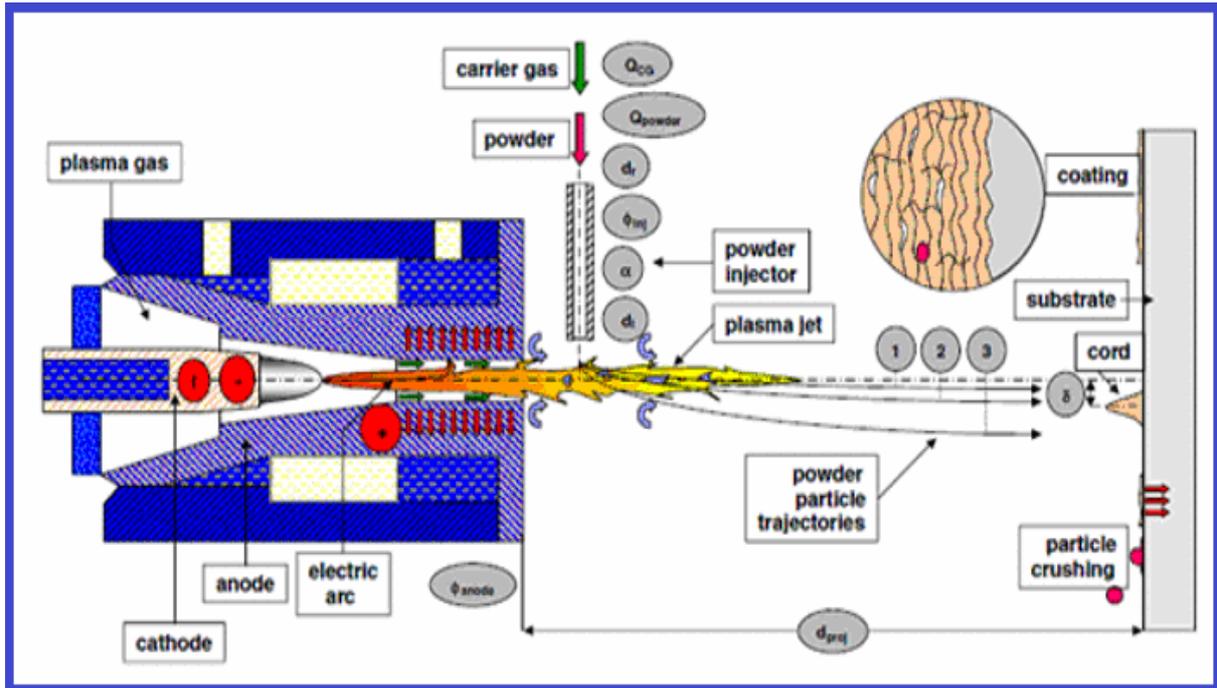


Figure I.12 : Schéma de principe de la projection par plasma d'arc soufflé [62].

La partie du gaz chauffée par effet joule forme un volume de gaz ionisé ou plasma appelé colonne d'arc. Cette colonne d'arc quitte la torche en formant un dard ou cœur du jet [61 -63].

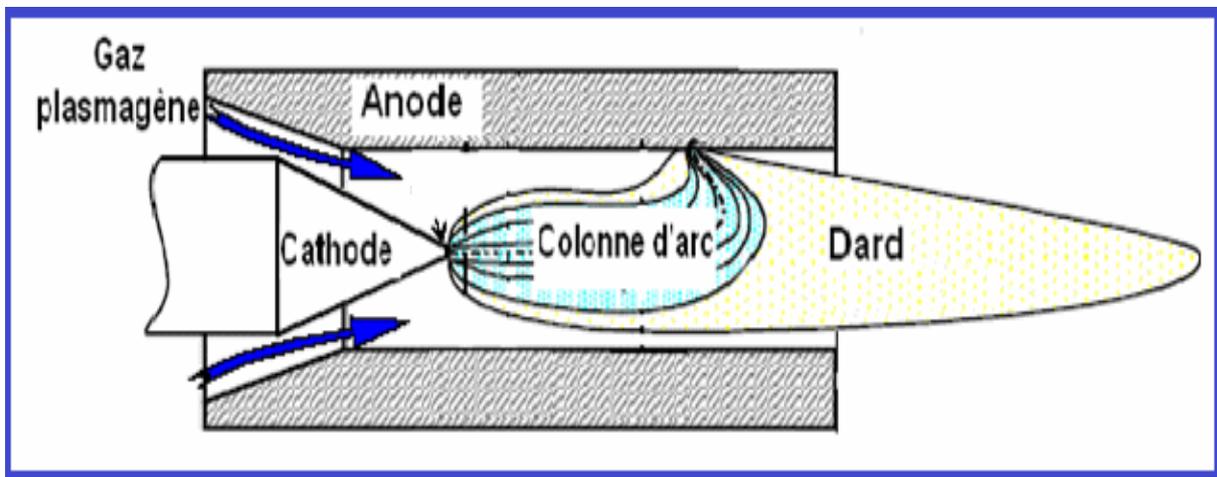


Figure I.13 : Développement d'un arc dans une tuyère d'après [64]

Les jets de plasma d'arc atteignent des températures s'étendant de 8000 K à 15000 K pour des enthalpies massiques de l'ordre de 104 kJ/kg à 108 kJ/kg. Les gaz quittent la torche animés de vitesses de l'ordre de 500 à 2500 m/s [65 – 66].

Le traitement thermique des particules, leur vitesse et leur température de surface peuvent être influencés par les fluctuations du pied d'arc. De plus, l'écoulement

« piston » ainsi généré participe à l'entraînement de l'atmosphère ambiante (Fig. I.12) [67].

La figure I.14 schématise le contact entre l'écoulement du jet plasma et l'air libre. La différence de température entre les gaz chauds de la torche plasma et l'air libre environnant entraîne la création d'anneaux de vortex autour du dard qui coalesce et favorise l'engouffrement en aval des gaz froids dans le plasma.

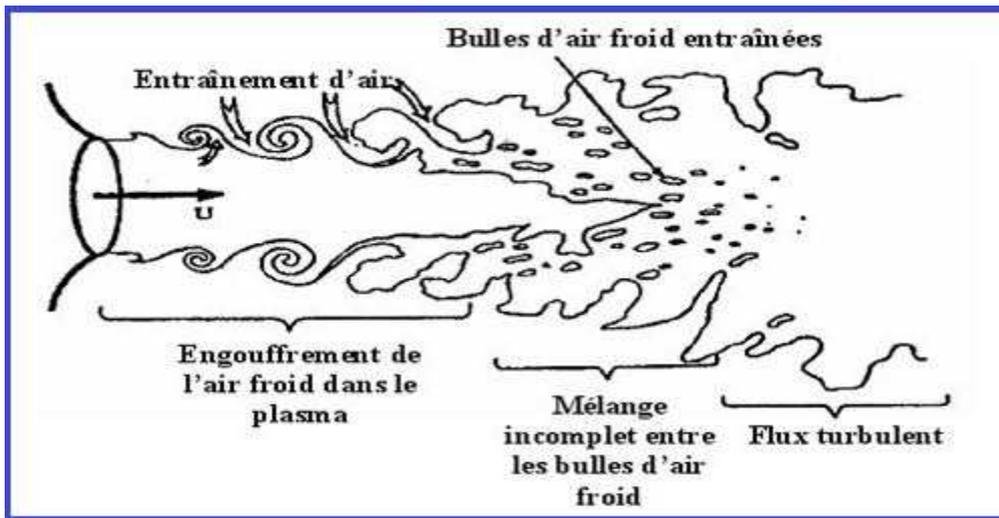


Figure I.14 : Phénomène d'engouffrement de l'air dans un jet plasma d'après [64].

L'entraînement de l'air froid au cœur du plasma favorise la formation des bulles d'air qui peuvent entraîner un refroidissement du jet par dissociation de l'oxygène à 3500 K et un refroidissement en vol des particules [67 -71].

I.2.2.2. Composition du jet de plasma

Le jet de la projection plasma se compose de l'argon, l'azote, l'hélium, l'hydrogène et l'air. Pour assurer un bon traitement des particules dans le jet plasma, un choix des débits et de la nature des gaz plasmagènes est capital. En général, le choix du gaz de plasma est limité aux gaz inertes pour les torches plasma utilisant des cathodes en tungstène,

Généralement, les mélanges gazeux utilisés sont l'argon et l'hydrogène. L'utilisation du mélange hydrogène-argon a pour effet d'augmenter la conductivité thermique du plasma et d'améliorer le transfert thermique plasma-particules.

Pour assurer la fusion complète des poudres céramiques réfractaires, dans le jet plasma, l'utilisation des mélanges argon-hydrogène s'avère indispensable. Cependant, la teneur en hydrogène doit être limitée car l'érosion des électrodes

devient très importante. Pour des raisons de stabilité de fonctionnement des torches, le pourcentage d'hydrogène dans le mélange excède rarement 30% en volume.

Par sa forte viscosité, l'hélium apporte aux jets plasmagènes Ar/He des températures plus homogènes et plus faibles avec des vitesses de particules inférieures à celles des plasmas Ar/H₂.

Actuellement, l'utilisation des gaz ternaires du type Ar/He/H₂ apporte un meilleur compromis de viscosité/ conductivité thermique, ce qui a pour effet d'augmenter sensiblement les rendements de projection de 20 à 30 % (Fig I.15) [72].

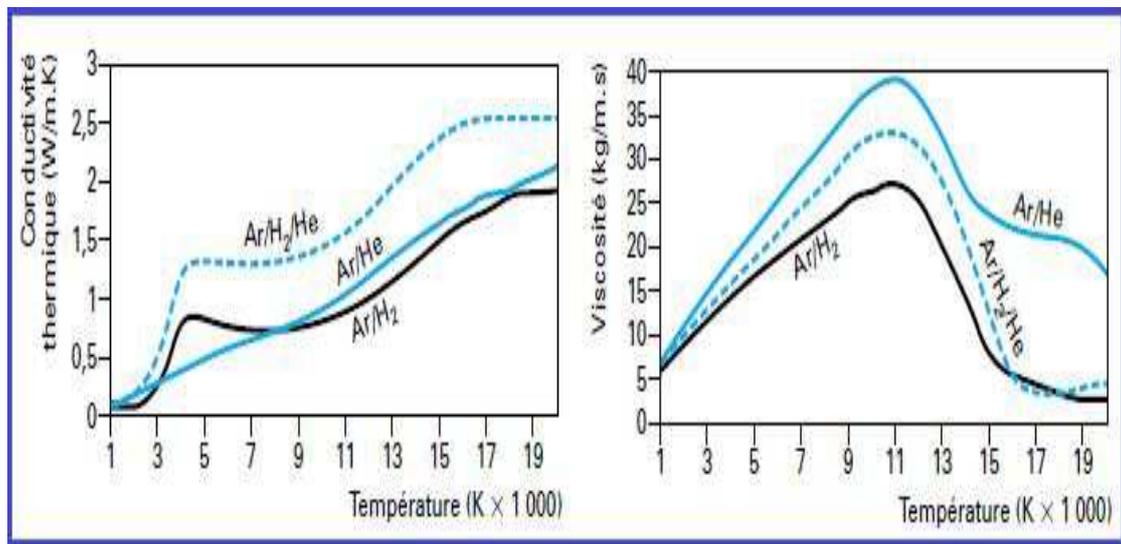


Figure I.15 : Évolution de la viscosité et de la conductivité thermique en fonction de la température [72].

I.2.2.3 Différentes étapes de l'oxydation

L'oxydation des particules est un phénomène inévitable, durant la projection plasma sous atmosphère ambiante (APS). Ce phénomène résulte de l'entraînement de l'air froid par le jet de plasma quittant la tuyère et diffuse au cœur du jet. L'oxydation peut influencer de manière significative la composition de phase, la microstructure et les propriétés des revêtements. La présence d'oxydes dans les revêtements peut améliorer certaines propriétés telles que la résistance à l'usure ou la résistance sous charge de compression. Comme leur présence peut aussi dégrader d'autres propriétés.

La compréhension des mécanismes d'oxydation est donc nécessaire pour la maîtrise et le contrôle de la microstructure des revêtements et par conséquent leurs propriétés. Le taux et la dispersion des oxydes dans le revêtement influence d'une

manière significative les propriétés des revêtements. En général, les oxydes métalliques se trouvant aux frontières de lamelles peuvent affecter d'une manière significative la liaison inter-lamellaire alors que les particules d'oxyde dispersées dans les lamelles peuvent également renforcer les lamelles.

a- Oxydation des substrats

La projection plasma (APS) peut provoquer l'oxydation de la surface des substrats métallique. La formation d'oxydes à la surface du substrat peut influencer les propriétés des revêtements, essentiellement l'adhésion au substrat.

b- Oxydation des particules en vol

Trois types de réactions chimiques durant le séjour des particules dans le jet plasma sont distingués.

- **L'interaction gaz-solide** : elle se produit dès la sortie des particules de l'injecteur et avant leur fusion dans le jet. Le taux d'oxydation est presque négligeable dans cette zone du fait de l'absence d'oxygène (quantité très faible), du temps court, et de la température des particules relativement basse [68].
- **L'interaction gaz-liquide des particules fondues** : ce type d'interaction se produit au cœur du jet. Les particules fondues sont sujettes à une cinétique d'oxydation plus élevée. La quantité et la nature des oxydes formés dépendent de la diffusion de l'oxygène depuis la surface vers le cœur des particules, de la quantité d'oxygène, du temps de séjour des particules et des cinétiques des réactions d'oxydation.
- **L'interaction gaz-vapeur autour des particules fondues** : la vaporisation de particules résulte des flux thermiques importants ($>10^8 \text{ Wm}^{-2}$) dans le jet plasma. L'évaporation des particules se traduit par une diminution du rendement de dépôt et peut induire des défauts de microstructure.
- **Oxydation entre passes successives** : l'élaboration du revêtement se produit par empilement successif des lamelles. Les particules écrasées sur le substrat subissent un refroidissement très rapide (entre 10^6 et 10^8 K.s^{-1}). Lors de leur refroidissement, les lamelles sont exposées aux gaz chauds du jet plasma. Généralement, l'oxydation des lamelles se poursuit jusqu'au second passage devant la torche [64].

I.2.2.4. CONSTRUCTION DES DÉPÔTS

Les revêtements obtenus par projection plasma, sont constitués par empilements successifs de particules écrasées sur un substrat préalablement préparé. Le revêtement se caractérise par une structure lamellaire. Ce mode de construction génère des porosités, des fissurations inter et intra lamellaires dont les conséquences peuvent être préjudiciables aux propriétés d'usage.

La structure lamellaire des dépôts dépend essentiellement des mécanismes d'étalement des particules fondues sur le substrat, du contact des lamelles avec le substrat et entre elles ainsi que des paramètres liés au substrat (nature, rugosité, température, chimie de surface...) [60]. Une bonne compréhension des mécanismes gouvernant l'écrasement des particules est donc indispensable.

a. Ecrasement des particules sur le substrat

L'écrasement des particules se déroule en trois étapes essentielles (Fig. I.16):

- ❖ Impact initial.
- ❖ Étalement de la particule
- ❖ Refroidissement et solidification de la particule.

L'impact des particules entraîne leur déformation et leur aplatissement sous forme de lamelles. Cet étalement est lié au transfert de l'énergie cinétique en travail de déformation visqueuse et en énergie de tension de surface [67 -73].

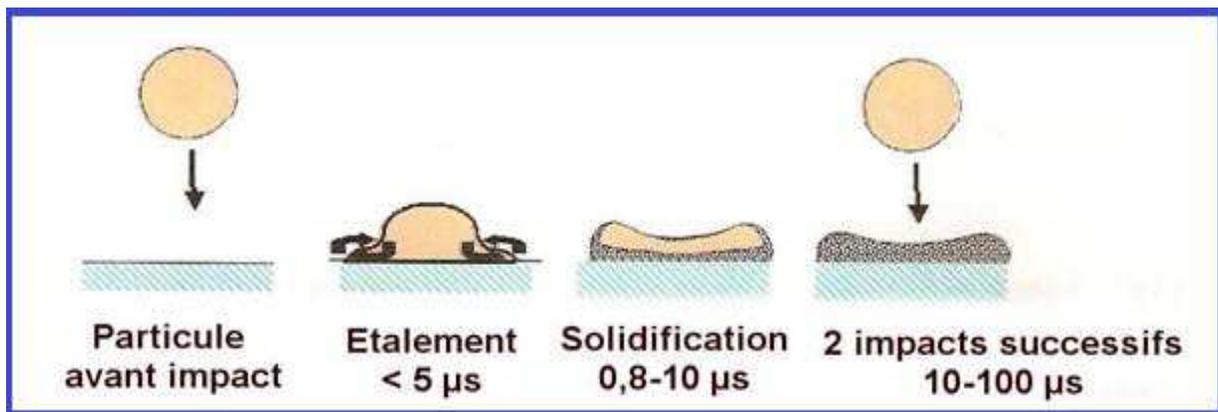


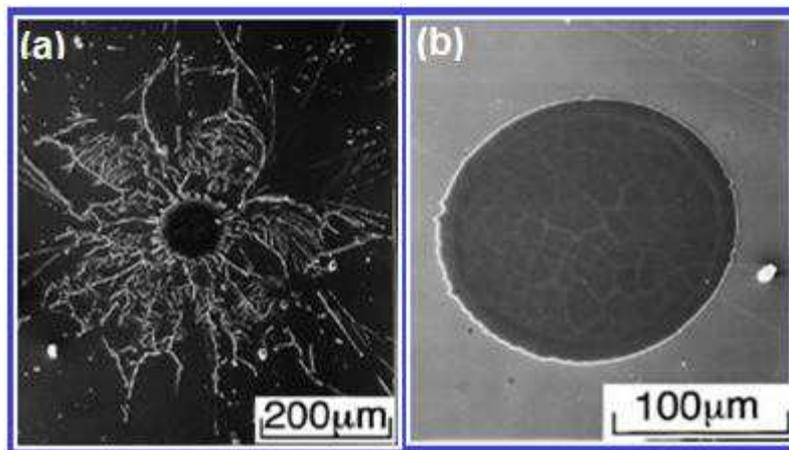
Figure I.16 : Temps caractéristiques de formation de lamelle en projection conventionnelle [73].

L'étalement des particules projetées par plasma est influencé par plusieurs paramètres : la température, la rugosité et les propriétés thermiques de substrat, de l'effet de la mouillabilité de particule sur le substrat, la mouillabilité dépend des

CHAPITRE I - SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

caractéristiques du substrat (rugosité, porosité, composition chimique, état cristallin,...) [67]

L. Bianchi et al. [74] ont remarqué que la température de préchauffage du substrat a une forte influence sur la qualité de l'étalement de la particule, et par conséquent sur la microstructure des revêtements. Ils ont montré que les lamelles formées suite à la projection de la zircone sur un substrat chauffé environ 100°C prennent une morphologie «éclaboussée», tandis que les lamelles obtenues par la projection de la zircone sur un substrat chauffé au-dessus de 300°C prennent une forme circulaire (Fig.I.17) [73, 75-76].



a) Structure fragmentée b) Structure en forme de disque

Figure I.17 : Deux morphologies caractéristiques d'étalement de particules à l'impact sur un substrat inox : (a) en dessous de la température ambiante. (b) au dessus de la température de transition (400°C) (estimée dans ce cas aux alentours de 260°C) [77].

La morphologie des lamelles est décisive pour la qualité (adhérence et autres propriétés) du revêtement, notamment la porosité et la rugosité du revêtement.

Les lamelles avec une structure fragmentée produisent des revêtements poreux avec une faible force d'adhérence [76].

b. Empilement des lamelles et construction des dépôts

Les applications des industries mécanique, aéronautique et médicale exigent au revêtement de présenter une bonne adhérence au substrat ainsi qu'une bonne cohésion (adhérence entre les lamelles déposées). Ces deux caractéristiques sont liées à la qualité de contact entre les différentes lamelles empilées et à l'architecture du dépôt. Le revêtement obtenu par projection plasma est un empilement successif des lamelles. La microstructure des revêtements réalisés et leurs propriétés

dépendent essentiellement des mécanismes d'étalement des particules fondues sur le substrat, de sa cinétique de refroidissement et de solidification et du contact des lamelles avec le substrat et entre elles [78]. La formation des lamelles est contrôlée, d'une part, par leur vitesse d'impact, leur taille, leur état de fusion, leur viscosité et leur état chimique, et d'autre part, par des paramètres propres au substrat: sa nature, son état de surface, la couche d'oxyde formée à la surface des substrats métallique, sa température, sa réactivité de surface [79].

Le mode de construction des revêtements par projection thermique génère des défauts tels que : pores, fissurations inter lamellaire (microfissuration), fissures intra lamellaires (microfissuration), zones de contact plus ou moins parfaites aux interfaces lamelle-lamelle et lamelle-substrat, rugosité de surface, dont la présence peut être préjudiciables aux propriétés des revêtements.

I.3. Dégradation des revêtements

La ruine et la dégradation des revêtements surviennent soit par écaillage soit par fissuration de la couche de céramique. Les mécanismes accompagnant les phénomènes d'oxydation à haute température comme les dégradations liées aux impacts de particules et aux dépôts d'oxydes en surface des pièces, les changements de phase dans le revêtement, les instabilités mécaniques et la cinétique d'oxydation, jouent un rôle important dans la durée de vie des revêtements et peuvent être responsables de l'échec prématuré de ces systèmes.

I.3.1. La fatigue thermique

La fatigue thermique a été définie par D.A. Spera (1976) comme étant une dégradation graduelle et fissuration du matériau par chauffage et refroidissement cyclique, durant lesquels la dilatation libre est partiellement ou totalement entravée. Le phénomène de fatigue thermique se rencontre dans beaucoup de domaines industriels tels que les centrales nucléaires [80], l'aéronautique, le ferroviaire, dans les procédés de mise en forme des matériaux, et certains composants comme les aubes de turbine [81-82]. Il est donc important de prendre en considération ce phénomène dès la conception.

Le choc thermique se définit comme l'endommagement par fissuration des composants soumis à des variations rapides de température. Ces écarts en température causent des changements incompatibles dans les dimensions d'un

CHAPITRE I - SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

matériau. Ce qui conduit à l'apparition des fissures dans les zones de concentration de contrainte. Le choc thermique peut être aggravé par des coefficients de dilatation thermique élevés entre la surface et le cœur d'une pièce qui induisent des contraintes importantes.

D.A. Spera (1976) classe la fatigue thermique en deux sous-domaines bien distincts : la fatigue thermomécanique et la fatigue sous contraintes d'origine thermique. Dans la fatigue thermomécanique, les entraves à la dilatation libre sont externes et des phénomènes de fluage sont présents, tandis qu'elles sont internes dans la fatigue sous contraintes d'origine thermique (Fig.I.18).

En général, l'application des séquences de chauffage et de refroidissement à la surface du matériau peut induire des gradients de température dans la structure à cause de la conductivité thermique du matériau. La présence du gradient de température et des coefficients de dilatation thermique importants induit des contraintes mécaniques d'origine thermique dans la structure.

Le chauffage d'une pièce favorise l'apparition des contraintes de compression dans la couche externe suite au chauffage rapide

Au cours du chauffage d'une pièce, la couche externe est soumise à des contraintes de compression par le métal froid sous-jacent suite au chauffage rapide. Les gradients thermiques induits par le chauffage sont suffisamment importants pour produire une plastification. Au refroidissement, la surface du matériau se met en traction et une déformation plastique peut apparaître.

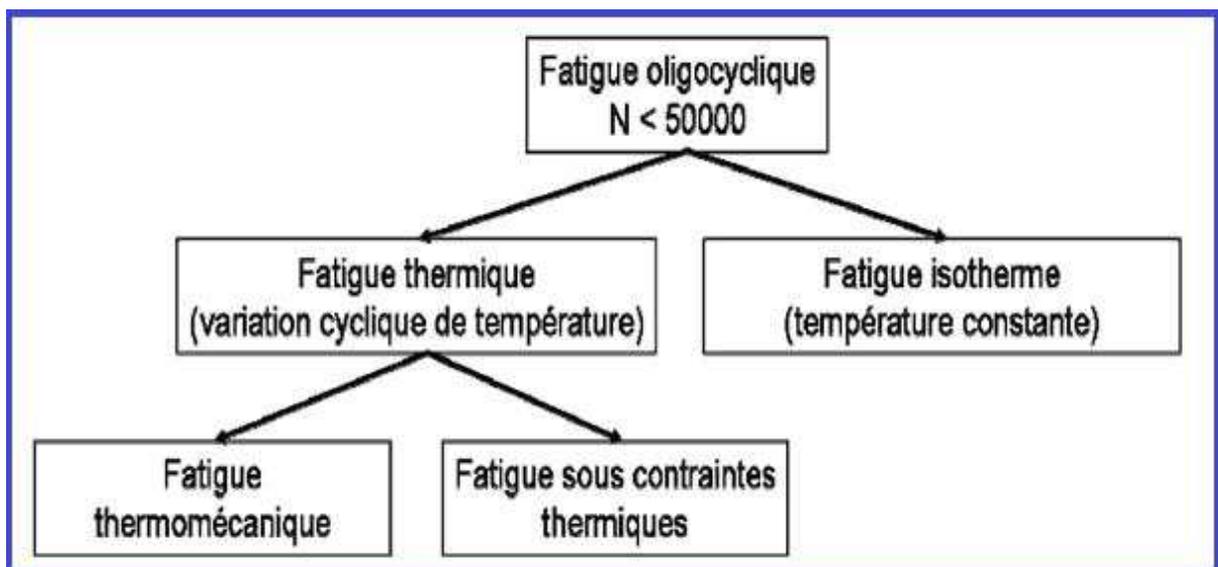


Figure 1.18 : Classification des différents types de fatigue oligocyclique selon D.A. Spera (1976) [83].

La répétition des séquences des cycles thermiques entraîne des déformations du matériau [84].

I.3.1.1. Paramètres d'endommagement par fatigue thermique

L'endommagement par fatigue thermique peut être influencé par plusieurs paramètres.

Y. Wang et al. [85] ont trouvé une bonne concordance entre les résultats d'essai de choc thermique, la dureté et le module élastique des revêtements NiAl contenant CeO₂. Ils ont enregistré une amélioration de la résistance au choc thermique et des propriétés mécaniques des revêtements NiAl contenant des additions de CeO₂. L'amélioration des propriétés mécaniques des revêtements peut être expliquée par les ajouts de ceria, qui se sont localisés soit aux frontières de lamelles (splat) ou à l'interface entre le revêtement et le substrat [86].

Malm et al. [87] ont réalisé une série d'essais pour étudier l'effet de l'état de surface sur le comportement en fatigue thermique d'un acier AISI H13. Ces auteurs ont montré que les surfaces rugueuses favorisent l'apparition des fissurations plus denses. De plus, la rugosité peut changer l'état de contraintes, entraînant ainsi une orientation préférentielle des fissurations [88].

La conductivité et la dilatation thermique sont des paramètres importants dans le processus de fatigue thermique. Un meilleur transfert de chaleur, avec des amplitudes des gradients thermiques réduits assurent une conductivité thermique (λ) élevée. De même, un faible coefficient de dilatation thermique (α) réduit les écarts entre la dilatation de revêtement et le substrat, et diminue ainsi les contraintes induites par la structure.

D'autres paramètres peuvent influencer le comportement en fatigue thermique tels que : l'état de contrainte résiduelle, la vitesse, et le milieu refroidissement [88].

I.3.1.2. Mode d'écaillage

La figure I.19 présente deux modes d'écaillage possible d'un revêtement. L'écaillage du revêtement est la conséquence de la perte d'adhérence entre le substrat et le revêtement : L'endommagement d'un revêtement présentant une forte énergie d'adhérence cause l'apparition de fissures de cisaillement. Ces dernières, en

se développant au sein de la couche, se propagent et coalescent pour créer ensuite une écaille. Une fois l'écaille est formée, elle peut être éjectée du substrat. On parle alors de « wedging ».

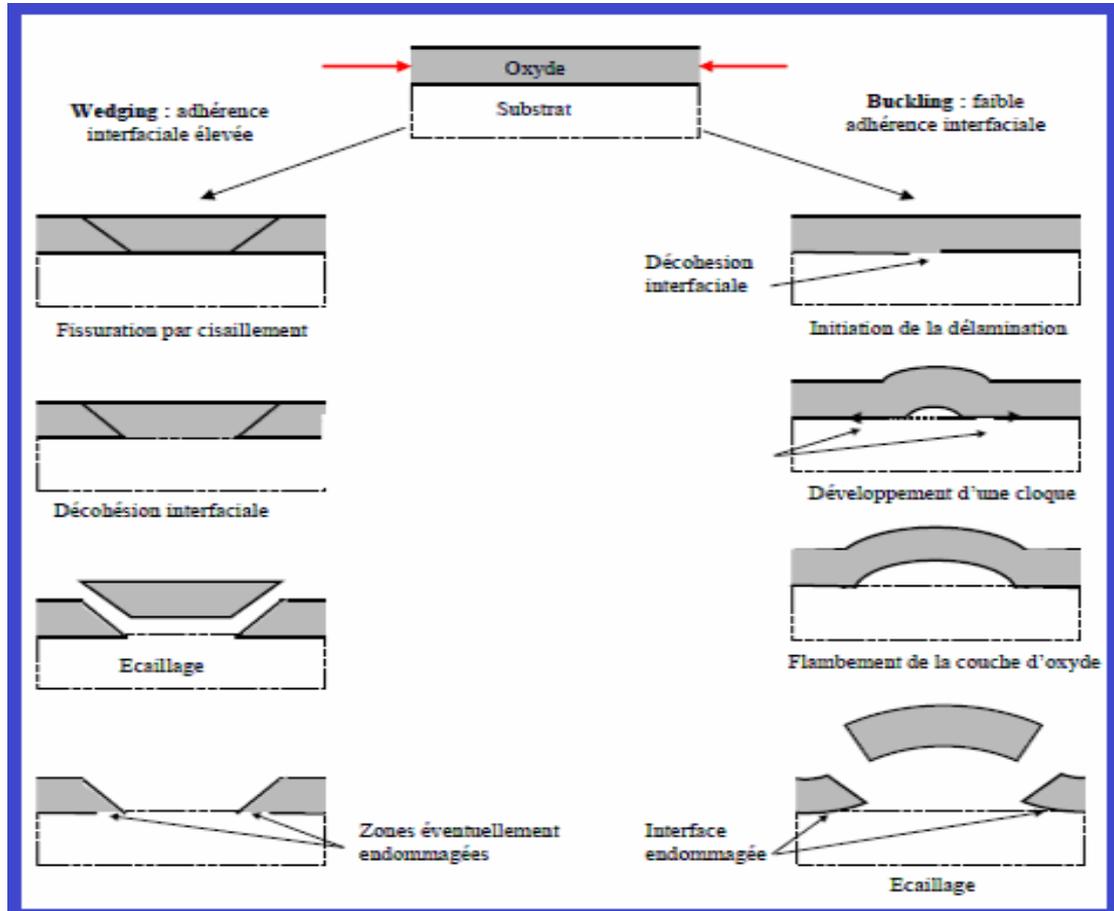


Figure I.19 : Modes d'écaillage [90].

Cependant, pour un revêtement présentant une faible énergie d'adhérence, ce qui peut être due à la présence de vides, une décohésion se produit entre le revêtement et le substrat, donc une cloque se forme, s'agrandit (si la décohésion se poursuit) et mène à l'écaillage par flambement (cloquage).

Plusieurs phénomènes ont été proposés pour expliquer l'écaillage de la couche d'oxyde : la formation de cavités et/ou la ségrégation du soufre à l'interface métal/oxyde, ou bien encore le développement et la croissance de contraintes thermiques.

La différence des coefficients de diffusion des éléments d'alliage favorise la formation de flux de lacunes dans l'alliage qui peut ensuite coalescer et constituer

des cavités. Ce mécanisme de formation de cavités est similaire à la formation de pores lors de l'inter diffusion (d'effet Kirkendall).

La croissance cationique de l'oxyde est un autre mode possible de formation de pores. Le mécanisme de formation de pores par effet Kirkendall lors de l'oxydation des alliages NiAl a été reporté par M.W. Brumm [89].

La croissance des oxydes génère des contraintes de compression, principalement due à la différence du volume entre l'oxyde et le métal. Ces contraintes résultent de la différence des coefficients de dilatation thermique de l'oxyde et du métal lors du refroidissement. Une fois, les contraintes de compression dépassent une certaine valeur critique, peuvent être accommodées par différents mécanismes de relaxation comme la fissuration, le cloquage, l'écaillage ou encore par déformation plastique de la couche d'oxyde (rumpling) [91]. Ses différents phénomènes conduisent à la perte provisoire ou définitive du caractère protecteur de la couche d'oxyde.

Si la croissance de l'oxyde est contrôlée par diffusion cationique de l'aluminium et anionique de l'oxygène, la formation de l'oxyde aux joints de grains de l'oxyde est possible et peut ainsi produire des contraintes internes dans la couche [92].

1.3.2. Comportement en oxydation

La dégradation des matériaux métalliques soumis à des atmosphères agressives est un phénomène inévitable.

L'oxydation est le mode de corrosion sèche le plus couramment rencontré dans les moteurs, chaudières et réacteurs etc. La maîtrise et la compréhension de réactions gaz-solide peut contribuer à l'amélioration de la résistance à la corrosion et garantir une durée de vie satisfaisante des matériaux à haute température [93].

La tenue en oxydation des alliages réfractaires Ni-Al et Ti-Al repose, sur la formation d'une couche protectrice d'alumine (Al_2O_3) dans laquelle la vitesse de diffusion du métal et de l'oxygène est assez lente pour garantir une vitesse de corrosion acceptable. Pour que la couche d'alumine assure une protection satisfaisante du revêtement, il faut qu'elle présente une bonne adhérence au revêtement, avoir une vitesse de croissance lente, présente des coefficients de dilatation proches de l'alliage de base et avoir des coefficients de diffusion faibles.

Les mécanismes d'oxydation aux différentes températures doivent être bien compris pour limiter de manière efficace la dégradation des métaux par oxydation.

I.3.2.1 Mécanisme d'oxydation

La formation d'une couche d'oxyde protectrice limite davantage l'oxydation des composés intermétalliques destinés à travailler à hautes températures. Une couche d'oxyde doit satisfaire les conditions suivantes pour qu'elle soit entièrement protectrice:

- une stabilité thermodynamique dans tous les domaines de températures et de pression d'emploi.
- la vitesse de corrosion doit être la plus lente possible pour que la couche d'oxyde soit continue et dense.
- la couche d'oxyde doit avoir une bonne adhérence à l'alliage et doit résister à la fragmentation.
- l'aptitude de la couche d'oxyde de se renouveler.

Dans les conditions isothermes, les couches de Cr_2O_3 sont protectrices jusqu'à 1000-1100 °C, les couches de Al_2O_3 jusqu'à 1400 °C et celles de SiO_2 jusqu'à environ 1700 °C. La formation de ces couches protectrices contribue à l'amélioration de la durée de vie à des températures supérieures à 550 °C, en garantissant une vitesse de corrosion acceptable, cependant dans les conditions d'oxydation cyclique la tenue de ces couches peut être sensible à l'écaillage [94].

I.3.2.2 Stabilité thermodynamique des produits d'oxydation

La stabilité thermodynamique des oxydes par rapport à la température et à la pression de l'oxygène est présentée par le diagramme simplifié d'Ellingham (Fig.I.20). La stabilité thermodynamique se définit comme la variation de l'enthalpie libre molaire avec la température absolue. L'oxyde de magnésium est l'oxyde le plus stable, vient ensuite l'alumine.

En présence de l'oxygène, l'oxydation de l'aluminium est inévitable, même lorsqu'il est présent en petite quantité dans un alliage [95].

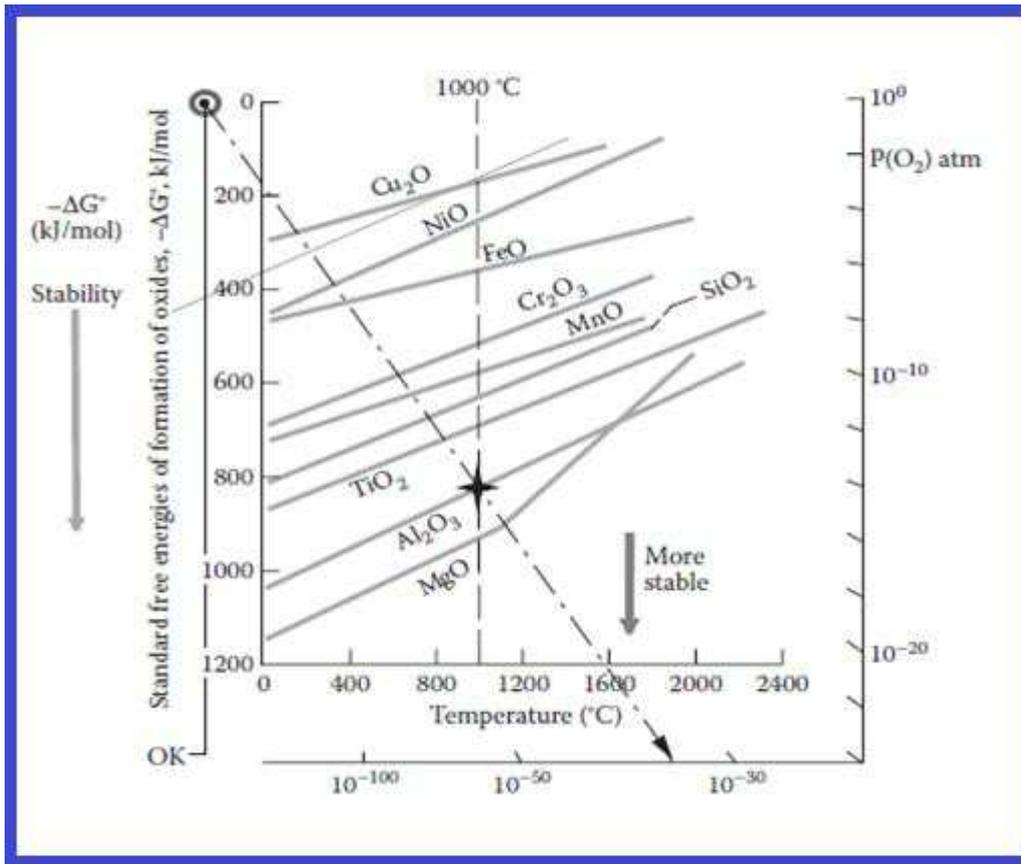


Figure I.20 : diagramme Ellingham modifié montrant la stabilité thermodynamique relative (énergie libre de formation) de différents oxydes [95].

I.3.2.3. Cinétique de croissance des couches d'oxyde

Bien que la thermodynamique prédise quels types d'oxydes sont le plus stable, la cinétique d'oxydation fournit des informations à propos des mécanismes de croissance de la couche d'oxyde, identifient les phases qui prédominent pour une condition spécifique ainsi que le taux de consommation matérielle une fois que ces formes de phases sont stables. Elle diffère selon que la couche d'oxyde est poreuse ou compacte. Les principales lois de la cinétique de la formation d'oxyde sont présentées par la figure I.21.

Les régimes cinétiques les plus fréquemment rencontrés dans les applications pratiques sont : logarithmique, parabolique et linéaire.

Comme, le mécanisme de croissance des couches d'oxyde est contrôlé par diffusion. La croissance des couches d'oxyde est le plus souvent représentée par une loi parabolique

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \times t$$

($\Delta m/S$) est la variation de masse par unité de surface,

Où :

Δm : gain de la masse dû à l'oxydation

la K_p := constante parabolique de régime

t : durée d'exposition.

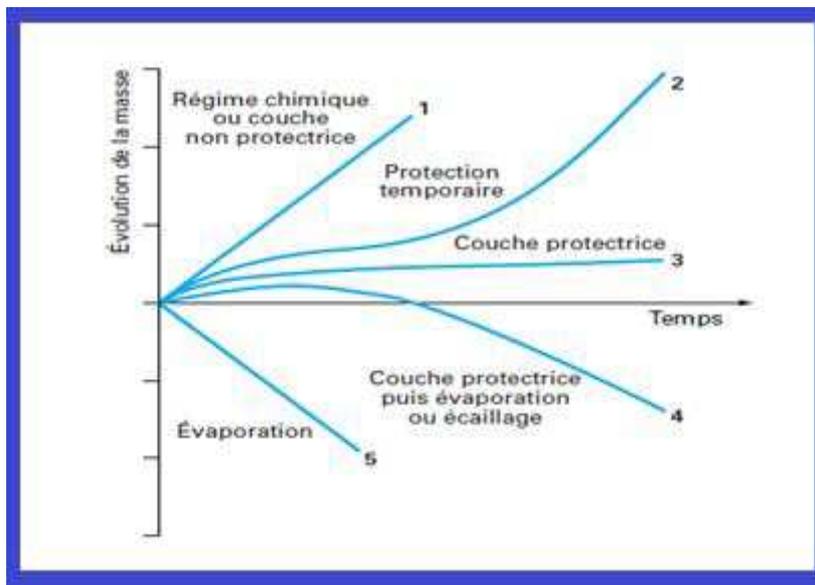


Figure I.21 : Divers types de lois cinétiques de corrosion à haute température [94].

I.3.2.4. Morphologie et croissance de la couche d'oxyde

La figure I.22 présente le comportement en oxydation de l'alliage NiAl qui se caractérise par trois régions.

- **Région I** : cette région apparaît pour des teneurs en aluminium inférieur à 6% (Al < 0-6% en poids), les produits d'oxydation de NiAl sont Al_2O_3 et $NiAl_2O_4$ internes et NiO externes.
- **Région II** : on rencontre cette région pour des teneurs en aluminium compris entre 6 et 17% (6 < Al < 17 % en poids), la forme de l'oxyde externe est Al_2O_3 , mais avec l'exposition continue, un appauvrissement en aluminium se produit dans la zone adjacente à la couche d'oxyde. Dans la zone appauvrie, le

CHAPITRE I - SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

résultat global est la formation d'un mélange de NiO, NiAl₂O₄ spinelle formé par la combinaison de NiO et Al₂O₃.

- **Région III** : pour une teneur en aluminium supérieur à 17% (Al>17% en poids), on constate la formation de l'oxyde Al₂O₃, en raison de la quantité suffisante de l'aluminium [91].

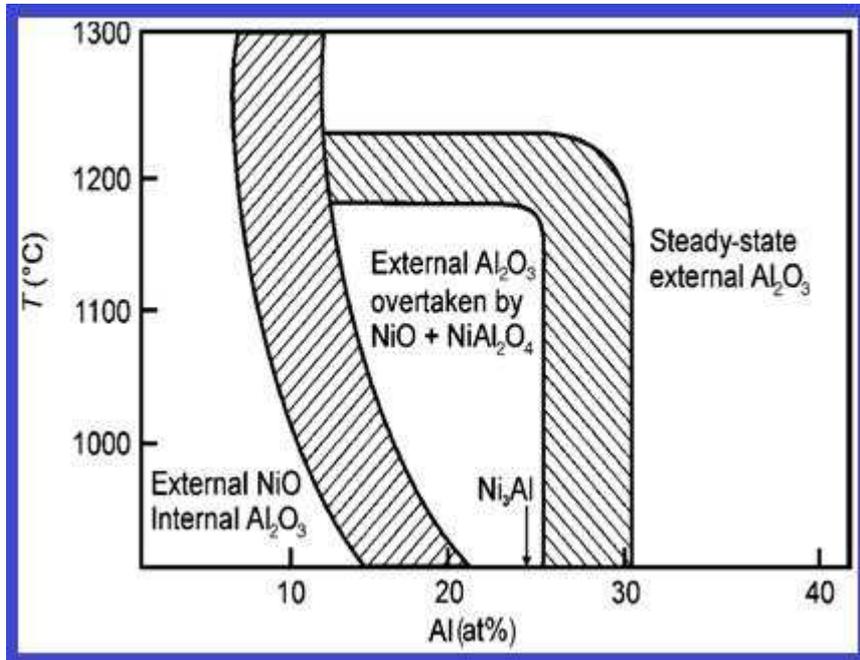


Figure I.22 : Influence du pourcentage de l'aluminium sur l'oxydation des alliages binaires Ni-Al [96].

En raison, de l'écart important entre l'enthalpie libre de formation de NiO à 1100°C (-468 kJ/mole) et l'enthalpie libre de formation d'Al₂O₃ (-1676 kJ/mole) l'oxydation de NiAl conduit généralement à la formation de l'alumine.

Lors de l'oxydation de β -NiAl, l'alumine est susceptible d'apparaître sous différentes formes. L'état le plus stable correspond à la phase alpha α -Al₂O₃, mais l'alumine se forme d'abord dans sa phase γ ou θ . Les transformations de phases sont irréversibles et la séquence de succession est la suivante :



Ces phases métastables se forment à basse température ou durant les premiers instants de l'oxydation. La transformation de phase de θ -Al₂O₃ à α -Al₂O₃ s'accompagne d'une réduction du volume d'environ 10%. Généralement, cette transformation entraîne l'apparition de fissuration dans la couche d'oxyde.

I.3.2.5. Énergie élastique stockée dans la couche d'alumine

L'énergie stockée au sein des couches d'alumine résulte essentiellement des contraintes thermiques. L'expression théorique de ces contraintes est comme suit :

$$\sigma_{thermique} = \frac{(\alpha_{Al_2O_3} - \alpha_{\beta-NiAl}) \cdot \Delta T \cdot E_{Al_2O_3}}{1 - \nu_{Al_2O_3}}$$

$E_{Al_2O_3}$: Module d'Young de la couche d'alumine,

$\alpha_{Al_2O_3}$ et $\alpha_{\beta-NiAl}$: Les coefficients de dilatation thermique de l'alumine et de β -NiAl.

ΔT : Changement de température.

$\nu_{Al_2O_3}$: Coefficient de Poisson.

Les contraintes thermiques ont pour origine la différence de dilatation thermique entre l'alumine ($\sim 9 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$) et son substrat ($\sim 15 \cdot 10^{-6} \cdot K^{-1}$ pour β -NiAl) [26].

I.3.2.6. Formation de cavités à l'interface métal / oxyde

L'écart important entre les constantes de diffusion du nickel ($2.6 \cdot 10^{-17} m^2/s$) et de l'aluminium ($2.1 \cdot 10^{-19} m^2/s$) dans les aluminures de nickel à $1223^\circ K$ a comme conséquence l'apparition d'un flux de lacunes à l'interface métal/oxyde. La condensation de ce flux de lacunes entraîne la formation de cavités interfaciales (Figure I.23). L'apparition de ces cavités contribue à la diminution de l'énergie d'adhérence de l'interface [97].

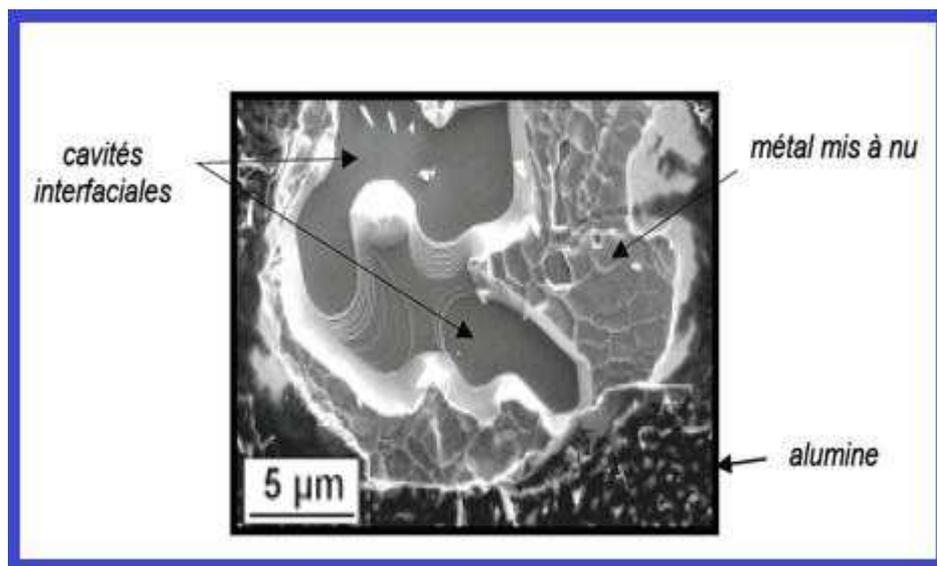


Figure I.23 : Cavités à l'interface alumine/(Ni,Pt)Al après 15 h d'oxydation à $1100^\circ C$. (Zone écaillée) [26].

En outre, des décollements localisés d'oxyde peuvent être à l'origine de nouvelles cavités. Ces décollements peuvent être expliqués par la différence de coefficient de dilatation thermique existant entre le substrat métallique ($14 \text{ à } 16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et la couche d'oxyde ($8 \text{ à } 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Cette différence génère des contraintes thermiques perpendiculaires à l'interface au sommet des zones convexes, qui provoquent des décollements de la couche d'oxyde (Fig. I.24) [98 -99].

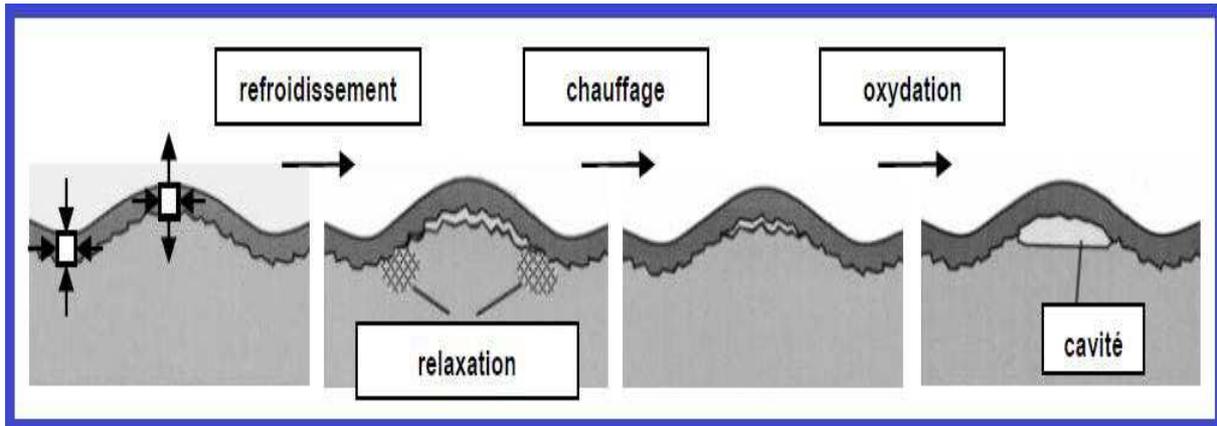


Figure I.24 : Principe de formation de cavités interfaciales par décollement de la couche d'oxyde en oxydation cyclique [10].

I.3.3. Transformation de phase dans le revêtement

I.3.3.1. Transformation de phase : $\beta\text{-NiAl} \longrightarrow \gamma'\text{-Ni}_3\text{Al} \longrightarrow \gamma\text{-Ni}$

L'oxydation et l'intédiffusion du revêtement avec le superalliage sont les deux mécanismes responsables de la diminution de la concentration en aluminium des revêtements protecteurs. La transformation de la phase initiale $\beta\text{-NiAl}$ en $\gamma'\text{-Ni}_3\text{Al}$, puis en $\gamma\text{-Ni}$ entraîne l'appauvrissement du revêtement en aluminium et l'enrichissement en nickel, ces transformations peuvent s'accompagner par des variations importantes de volume. Ce qui induit des contraintes dans le système et par la suite conduire à la formation de fissures et donc à la ruine du système [97].

I.3.3.2. Transformation de phase de TiAl

De nombreux travaux ont été effectués au sujet de la résistance à l'oxydation des alliages à base de TiAl, ainsi que l'amélioration de leur résistance à l'oxydation par ajout des éléments d'alliage. L'oxydation des aluminures de titane est un phénomène très complexe du fait de la nature des oxydes pouvant se former. Le mécanisme d'oxydation se caractérise par une compétition entre la formation des oxydes de titane et d'aluminium. Comme les domaines de stabilité des oxydes de

titane et d'aluminium sont très proches en énergie, donc, il est très difficile d'oxyder l'un ou l'autre élément. Cela vient du fait que le titane et l'aluminium ont presque la même affinité pour l'oxygène. A haute température, la cinétique d'oxydation des alliages à base de TiAl dans l'air ou en présence de l'oxygène suit une loi quasi parabolique. L'oxydation d'un alliage TiAl à 900°C sous air a été réalisée par Lang et Schütze [100] (Fig I.25).

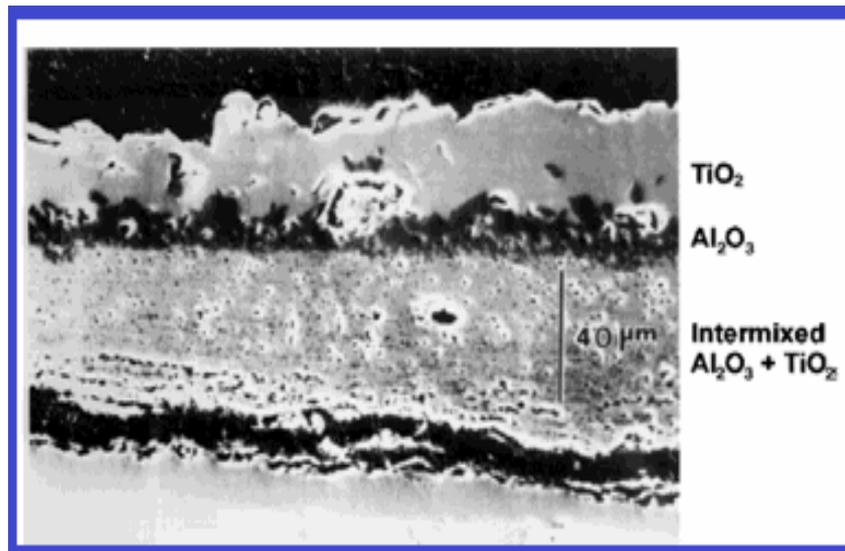


Figure I.25 : Micrographie MEB montrant une coupe transversale du revêtement Ti3Al après oxydation à 900 ° C pendant 165 h en 1 atm d'O₂ [91].

Les différents mécanismes proposés par ces auteurs sont résumés par la figure I.26. **Phase I** : dans cette phase, le gain de masse est très rapide et la couche d'oxyde formée à la surface se compose d'un mélange de TiO₂ et d'Al₂O₃.

Selon Mu-Rong Yang et al. [101] et R. W. BEYE et al. [102] l'oxydation des alliages TiAl débutent par la formation de TiO₂, après, il y a formation concomitante de TiO₂ et d'Al₂O₃ suite à la formation des anions d'oxygène qui vont diffuser selon des mécanismes lacunaires au sein du rutile vers l'interface substrat/rutile. La prolongation de l'oxydation, favorise la formation de l'alumine car il est thermodynamiquement plus stable que le rutile. La consommation accrue de l'aluminium conduit à l'apparition d'une zone riche en titane (apparition de la phase NCP (New Cubic Phase)) et l'appauvrissement en aluminium de la matrice située au-dessous de l'interface substrat/oxyde. Dans la NCP, l'activité du titane est supérieure à celle de la matrice γ -TiAl. Le titane devient donc plus réactif et il se forme davantage de rutile sous la couche mixte d'oxydes.

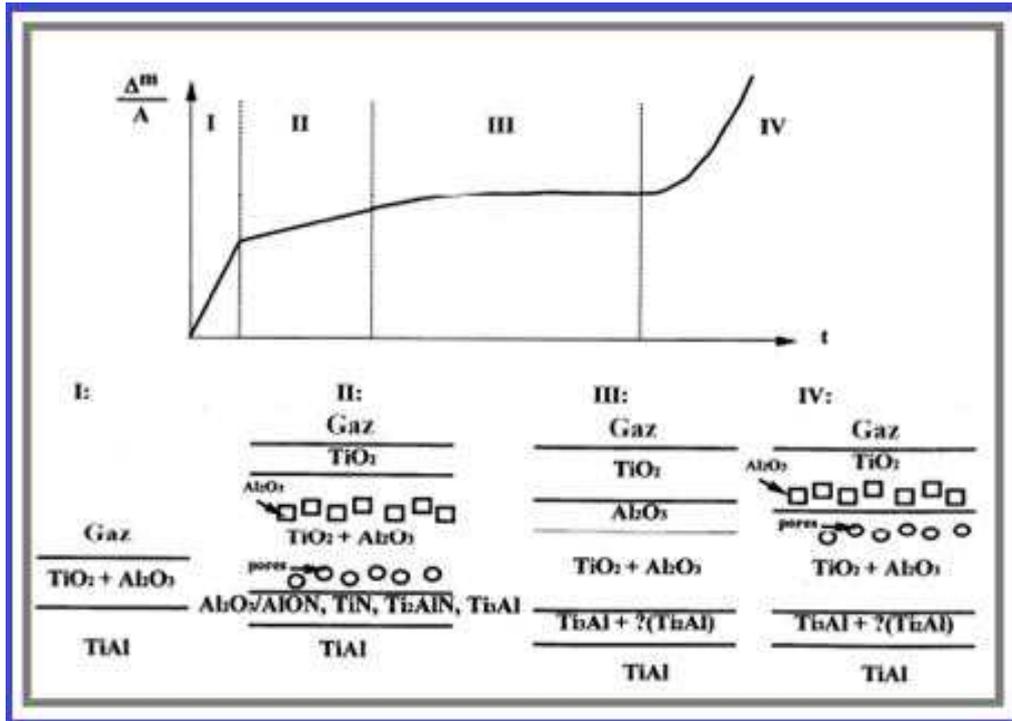


Figure I.26 : Evolution dans le temps de la structure de la couche d'oxyde en relation avec la cinétique d'oxydation des TiAl [10].

Phase II : cette phase se caractérise par une cinétique d'oxydation décroissante. La couche d'oxyde se compose d'une couche externe de TiO_2 suivie d'une couche d'oxydes mixtes $TiO_2 + Al_2O_3$, contenant une zone riche en Al_2O_3 et une zone poreuse à l'interface oxyde/substrat.

Phase III : une oxydation prolongée, favorise la formation d'une barrière d'alumine (suite à l'oxydation prolongée) par coalescence des particules d'alumine et l'enrichissement progressif en Al_2O_3 dans la partie externe de la zone d'oxydes mixtes.

Phase IV : pour des temps d'oxydation importants, la couche d'oxyde devient épaisse, fragile et de moins en moins adhérente au substrat. En outre, les contraintes liées à la différence des coefficients d'expansion thermique entre les différents oxydes formés et l'alliage engendrent des fissures à la surface de l'échantillon qui se développent progressivement sur toute la surface. La décohésion de la couche d'oxyde du substrat rend la diffusion de l'aluminium et du titane vers l'extérieur difficile. Par contre, la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur se rend facile suite à la présence des fissures, d'où l'accroissement de la cinétique d'oxydation.

I.3.4. Généralités frottement, usure

I.3.4.1. Tribologie

Le processus tribologique est un phénomène très complexe. La tribologie traite des problèmes de contact, de frottement, d'usure et de lubrification. Pour une meilleure compréhension du processus tribologique, il est important d'étudier et d'analyser séparément les différents effets tribologiques: les effets mécaniques (à l'échelle macro et micro), les effets chimiques et le transfert de matières.

Le processus tribologique résulte du déplacement de deux matériaux l'un par rapport à l'autre. Au cours du temps, le processus tribologique favorise des transformations dans le matériau et entraîne des changements géométriques.

Le frottement peut être défini comme la résistance au mouvement due aux interactions des solides en contact. Le frottement n'est pas une propriété intrinsèque du matériau, il dépend de plusieurs paramètres du système tribologique.

Le coefficient de frottement est influencé à la fois par des conditions de glissement externes et des altérations internes dans la zone de contact. Parmi les conditions de glissement externes on peut citer : la charge d'essai, la vitesse de glissement, l'environnement, la température et la géométrie des surfaces de glissement. Les dommages internes dans la zone de contact de glissement peuvent être provoqués par la génération de débris et la détérioration cyclique de la surface, le transfert de métal et la formation de débris dans les processus de glissement [102 -104].

I.3.4.2. Mécanismes de frottement

Amontons et coulomb [105] étaient les premiers à proposer le mécanisme du frottement. Coulomb stipule que le frottement peut être attribué à l'interaction mécanique des aspérités des surfaces, cette théorie d'interaction a été abandonnée puisqu'un vrai frottement devrait inclure des mécanismes de dispersion d'énergie.

Bowden et Tabor [106] ont étudié les causes et les mécanismes de frottement par glissement de deux métaux. Ces auteurs ont constaté que les phénomènes qui se produisent au cours du contact des deux surfaces sont considérablement influencés par la pression exercée. Ces pressions développées au niveau des jonctions causent une adhérence entre ces dernières qui doivent être cisailés. La force de cisaillement des jonctions est la principale cause du frottement entre ces

surfaces. Ainsi Bowden et Tabor considèrent que la force de frottement F_f est la somme de deux forces :

$$F_f = F_a + F_d$$

F_a : force de cisaillement jonctions adhérentes.

F_d : force nécessaire pour fournir l'énergie de déformation [107 – 108].

I.3.4.3. Concept de troisième corps

Dans le but d'expliquer le comportement d'un contact en frottement M. Godet, [109] et R. Berthier [110] ont élaboré le concept de troisième corps. Ils ont défini le troisième corps comme l'ensemble des éléments qui s'intercale entre les deux premiers corps. L'introduction de cette notion aide à la compréhension des phénomènes liés au frottement.

La nature des particules détachées influence considérablement le frottement par glissement. Elles peuvent être piégées entre les deux surfaces et peuvent augmenter de manière significative le coefficient de frottement suite au labourage. D'autres particules peuvent également rouler, en favorisant la réduction du coefficient de frottement. Alors que d'autres particules réagissent avec l'atmosphère environnante et s'oxydent selon leurs réactivités en présence d'oxygène [105].

I.3.4.4. Différents type d'usure

L'usure se définit comme la perte progressive de matériau causée par le contact des surfaces en mouvement relatif.

L'usure est un phénomène universel qu'on le rencontre dans une large variété des situations de glissement, de roulements ou d'impact d'un corps sur un autre.

L'usure résulte de l'émission de débris avec perte de masse, de cotes, de forme, et s'accompagne de transformations physiques et chimiques des surfaces.

Les mécanismes de dégradation des matériaux par usure peuvent, en théorie, se produire simultanément, certains étant prépondérants par rapport à d'autres en fonction du tribosystème étudié. Ces phénomènes sont classés selon plusieurs familles dont les principales sont :

- **Usure par adhésion** : se caractérise par la création micros-contacts entre les matériaux antagonistes. L'usure par adhésion se manifeste par des transferts de matières d'une surface à l'autre et peut en se généralisant produire le grippage, voire la soudure des composants.

- **L'usure par abrasion** : ce type d'usure intervient entre un corps dur et un corps plus mou en contact et en mouvement l'un par rapport à l'autre. Le corps le plus mou se déforme plastiquement, avec ou sans enlèvement de matière, par le corps dur. Ce mécanisme d'usure fait intervenir dans les premiers instants uniquement les deux corps antagonistes, devient plus rapide avec la formation du troisième corps (Fig. I.27). Des sillons et des stries formés parallèlement à la direction de déplacement par les aspérités du corps le plus dur sont bien visibles à l'issue de ce type d'usure.

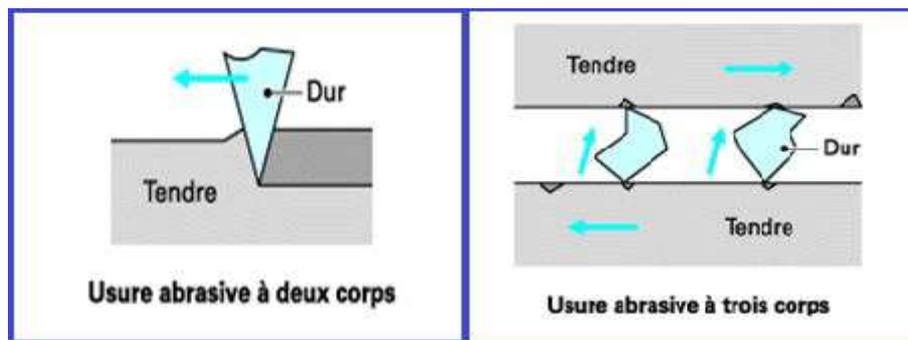


Figure I.27 : Usure abrasive à 2 et 3 corps [111].

Usure par érosion : ce type d'usure est le résultat des impacts successifs de particules solides contenues dans un fluide en mouvement et qui viennent heurter une surface solide. Ce phénomène va être discuté en détail dans les paragraphes qui suivent [112].

I.3.4.5. Usure par érosion

L'usure par érosion se manifeste dans des installations techniques telles que, les turbines à vapeur et à jet, les pipelines et les vannes utilisés dans le transport de la suspension de la matière, le lit fluidisé et les systèmes de combustion [113].

L'érosion se définit comme la dégradation par perte de poids d'un matériau sous l'impact de particules abrasives véhiculées par un fluide. L'érosion est influencée par plusieurs paramètres :

(i) les conditions de l'environnement : l'angle d'impact, la vitesse des particules, la température, l'impact de particules par unité de temps et la présence d'agents corrosifs.

(ii) Les propriétés des particules : la taille, la forme, la densité et la dureté des particules.

(iii) les propriétés de surface : la topologie, la rugosité, le niveau de stress et la dureté etc [44,114].

I.3.4.6. Mécanisme usure par érosion

Les mécanismes par lesquels le matériau se dégrade par érosion peuvent être ductile ou fragile. Des cibles métalliques se dégradent en général par le mécanisme ductile, tandis que, les verres, les céramiques et les matériaux durs se dégraderont par le mécanisme fragile (Fig .I.28).

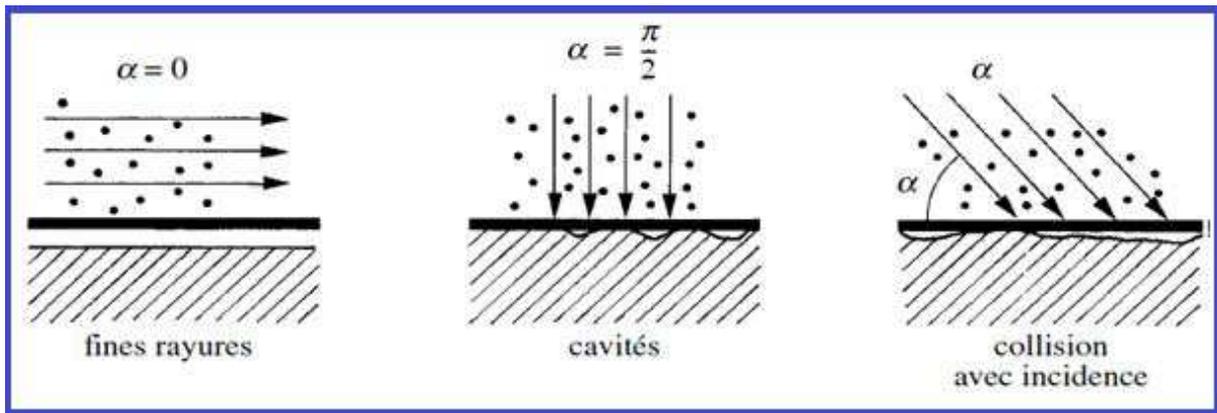


Figure I.28 : Mécanismes de l'érosion d'une surface par des particules solides contenues dans un fluide en mouvement [115].

Comportement fragile : généralement, le comportement fragile se caractérise par une perte maximale du matériau à angles d'impact élevé, ce mécanisme d'érosion se produit par fissuration et écaillage de la surface du matériau.

Comportement ductile : ce comportement est caractérisé par la perte maximale à bas angles d'impact. Presque la plupart des revêtements métalliques s'éroderont par ce mécanisme [116].

Des études ont montré que les propriétés des revêtements obtenus par projection plasma telle que la porosité, la taille des lamelles, la composition chimique des phases, la dureté, etc ont une influence sur la résistance à l'usure par érosion des revêtements [44].

S.B. Mishra et al. [113] stipulent que les matériaux soumis à l'érosion subissent une déformation plastique au départ. Suite aux impacts répétés, des ruptures sont possibles grâce à la propagation des fissures inter lamellaires et à travers le réseau de microfissures. Comme les lamelles étant faiblement liées, d'importants fragments de matière peuvent être éjectés à chaque impact de particules. Le labourage se produit donc par l'impact des particules de sable et des

lèvres ou des crêtes sont formées au bord des rainures. Ces lèvres sont ensuite fracturées ou enlevées des rainures à cause de l'érosion subséquente.

I.3.5. Comportement tribologique de NiAl et TiAl

De nombreuses études portent sur des revêtements composites pour des applications tribologiques. L'incorporation des particules dans une matrice métallique peut modifier non seulement la microstructure de la matrice, mais peut contribuer aussi à l'amélioration de ses propriétés mécaniques et tribologiques. Cependant, il existe d'autres paramètres qui influencent sensiblement les propriétés tribologiques du revêtement composite tel que l'orientation, la taille, le module d'élasticité, la dureté et la ténacité des particules insérées dans la matrice [105].

De récentes recherches ont été consacrées au comportement tribologique du revêtement NiAl, ils ont montré que ces revêtements possèdent d'excellentes propriétés tribologiques.

B. Movahedi [33] a étudié le comportement mécanique et tribologique des revêtements NiAl renforcé par Al_2O_3 -13% TiO_2 obtenus projection plasma. B. Movahedi a signalé que la présence des nanoparticules d' Al_2O_3 -13% TiO_2 améliore sensiblement la dureté et contribue à des modifications significatives de la résistance à l'usure avec un faible coefficient de frottement.

S. Zhu et al. [117] ont montré l'effet bénéfique de l'ajout du métal réfractaire Cr (Mo) au NiAl. Ils ont enregistré une amélioration des propriétés mécaniques et tribologiques à haute température. Les résultats obtenus montrent que NiAl présente un coefficient de frottement élevé et un taux d'usure à des températures élevées, alors que l'incorporation de Cr (Mo) non seulement augmente les propriétés mécaniques, mais aussi améliore les propriétés tribologiques à haute température. L'ajout de ZnO à la matrice NiAl a contribué à l'amélioration de la résistance à l'usure à 1000°C, tandis que l'addition de CuO dans une matrice NiAl a montré des performances autolubrifiantes et de meilleures propriétés tribologiques à 800 ° C.

Long He et al. [118] ont étudié l'effet de l'addition des particules de WC et de CeO_2 sur la matrice de NiAl. Les résultats montrent que le revêtement composite WC/ CeO_2 /NiAl contient les phases suivantes NiAl, WC, W_2C , γ - (Fe, Ni), CrB, Cr_{23}C_6 , et Al_3Ni_2 CeNi_5 . Les particules CeO_2 et WC présentent des effets synergiques de renforcement (amélioration de la microstructure par réduction de la taille moyenne de grain du revêtement, augmentation de la microdureté et la ténacité). En raison de

l'effet antiusure des particules de WC et de la microstructure raffinée induite par les particules de CeO₂, le revêtement composite WC/CeO₂/NiAl présente d'excellentes propriétés tribologiques. Le coefficient de frottement et la dégradation par usure des revêtements composites augmentent dans l'ordre croissant avec l'augmentation de température,

Généralement, les alliages de titane se caractérisent par de bonnes propriétés de résistance à la corrosion et de bonnes propriétés mécaniques. Tandis que, leurs propriétés tribologiques sont médiocres, à cause de leur faible dureté de surface, ce qui limite leur emploi dans des systèmes où les propriétés tribologiques sont demandées. L'incorporation d'une phase résistante à l'usure du type céramique aux alliages de titane peut améliorer ses propriétés tribologiques [112].

La porosité et la rugosité peuvent affecter les propriétés des revêtements et notamment les propriétés tribologiques.

La porosité est parmi les paramètres qui peuvent influencer sensiblement les propriétés tribologiques des revêtements. La littérature souligne le rôle particulier et complexe de la porosité sur la résistance à l'usure. Cependant, ce rôle n'est pas bien clarifié et controversé, probablement de la forte dépendance des effets de la porosité sur les conditions d'essai tribologiques.

Le pourcentage de la porosité et la forme des pores jouent un rôle capital sur la résistance à l'usure par glissement à sec des aciers Fe-C-Mo obtenus par frittage. La réduction de la porosité entraîne une amélioration significative de la résistance à l'usure par glissement [119].

En cas d'usure lubrifiée, la présence de porosités peut être avantageuse, puisque les pores agissent comme réservoirs de lubrifiant et/ou des canaux de lubrification [120].

La rugosité joue un rôle essentiel puisqu'elle détermine l'aire effective de contact et donc la distribution des pressions superficielles. La rugosité est un paramètre du contact en frottement de grande importance. Elle influe sur le mode de contact et le comportement du milieu interfacial (troisième corps). En effet, la rugosité détermine l'aire effective de contact et donc la distribution des pressions superficielles [104].

**CHAPITRE II
MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériaux utilisés ainsi que les différentes techniques d'élaboration des revêtements pour cette étude à savoir la cémentation en caisse et la projection plasma. Il présente également les moyens expérimentaux utilisés afin d'évaluer la tenue des échantillons à l'oxydation, à la fatigue thermique, à l'érosion et au frottement. La dernière partie rassemble une description des techniques de caractérisation mises en œuvre lors de l'investigation des échantillons.

II.1. Matériaux

II.1.1. Présentation des substrats pour la projection plasma

Le choix du substrat est très important vu son influence sur la qualité des revêtements et leurs caractéristiques. Trois nuances d'aciers sont retenues pour cette étude : 55NCDV7, Z60CDV5 et 316L. Ils sont largement utilisés dans l'industrie, notamment à basse et moyenne température.

Avant projection, la préparation des substrats ($60 \times 25 \times 1.5 \text{ mm}^3$) est effectuée à l'aide d'une sableuse en utilisant de l'alumine de type corindon d'une granulométrie moyenne de $400 \mu\text{m}$ sous une pression de 3 bar. Les substrats ainsi préparés subissent un dégraissage et un nettoyage à l'acétone.

Après sablage, la rugosité de la surface des échantillons ainsi préparés est généralement comprise entre 08 et 09 μm .

Trois échantillons en acier inoxydable ont été revêtus préalablement par une couche de nickel par pulvérisation cathodique. Un dispositif spécial a été conçu afin d'assurer la projection de la poudre sur tous les échantillons placés sur un cylindre en rotation. Le mouvement transversal de la torche garantit un revêtement d'épaisseur uniforme.

II.1.2. Présentation des substrats pour la cémentation en caisse

Les substrats métalliques préconisés pour la cémentation en caisse sont les aciers 316L et Z60CDV7. Ils se présentent sous la forme d'une plaque de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ de surface et 2 mm d'épaisseur.

Les échantillons sont polis avec papier SiC # 600. L'état de surface obtenu présente une rugosité favorisant l'adhérence des dépôts ultérieurement déposés.

Après cela les échantillons sont nettoyés aux ultrasons dans un bain d'acétone puis dans un bain d'éthanol.

II.1.3. Poudre de départ pour la projection plasma

Le matériau de base choisi pour réaliser les revêtements composites par projection plasma est un alliage de nickel et d'aluminium (Ni5Al), connu pour ses bonnes propriétés de résistance à haute température et à l'usure. Cette poudre est fournie par Sulzer Metco

Les mélanges de poudres étudiés sont constitués de poudre à base de Ni5Al avec une granulométrie $-90+45 \mu\text{m}$ et des additions de WC, TiC, SiC, MgO (Tab. 1). On envisagera l'influence de ces additions sur le comportement du revêtement. Les mélanges ont été étuvés préalablement à 80°C pendant 08 heures afin d'éliminer toute trace d'humidité.

Tableau II.1 : Compositions en poids des revêtements.

| Revêtements | NiAl | NiAl+5% Pds TiC | NiAl+5% Pds WC | NiAl+5% Pds SiC | NiAl+5% Pds MgO |
|-------------|------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| Code | NA | NA5T | NA5W | NA5S | NA5M |

II.1.4. Poudre de départ pour la cémentation en caisse

Les poudres utilisées pour l'élaboration des revêtements par cémentation en caisse sont à base de ferro-titane. Ces poudres sont obtenues par broyage mécanique. La composition chimique de la poudre utilisés est 40%Ti, 30% Al , 20% Fe plus des résidus

II.2. Procédés d'élaboration des revêtements

II.2.1. Projection plasma

Les revêtements ont été réalisés par projection plasma avec un équipement du type F4-HB SULZER METCO dont les conditions de projection sont données par le tableau 2. Le principe de la projection plasma a été décrit au chapitre I. Nous avons utilisé un mélange Argon-Hydrogène, comme gaz plasmagène. Les conditions de projection sont données par le constructeur.

Un dispositif spécial a été conçu afin d'assurer la projection de la poudre sur tous les échantillons placés sur un cylindre en rotation. Le mouvement transversal de la torche garantit un revêtement d'épaisseur uniforme.

Tableau II.2. Paramètres de projection plasma des revêtements.

| Paramètres de projection | Valeur |
|--------------------------|---------|
| Intensité de courant | 600 A |
| Tension | 70 V |
| Pression Ar | 4,8 Bar |
| Pression H ₂ | 7,5 Bar |
| Distance projection | 140 mm |

II.2.2. Cémentation en caisse

La cémentation en caisse est une technique de revêtement par diffusion chimique (CVD) assez facile à mettre en œuvre. Elle est bien connue et utilisée dans différents domaines industriels notamment dans le domaine du traitement des surfaces des matériaux réfractaires ou semi-réfractaires destinés à travailler dans des milieux agressifs à des températures élevées. Il s'agissait de traiter les pièces devant fonctionner dans les parties chaudes de la turbine par un ciment aluminisant. La procédure de réalisation du traitement est la suivante : Une fois les échantillons préparés, ils sont enfouis dans un creuset contenant un mélange de poudre composé de 45% en masse d'alumine, 50 % en masse de ferro-alliage et 05% en masse de NH₄Cl comme illustré par la figure II.1.

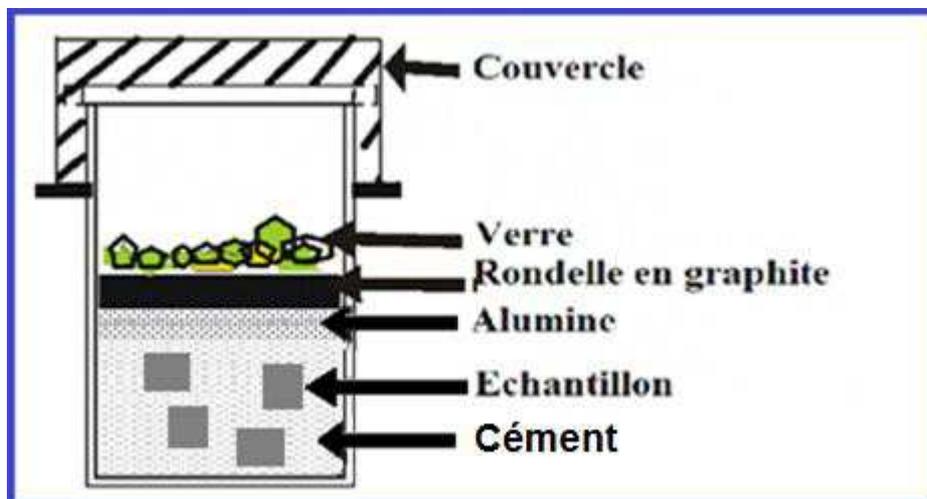


Figure II.1 : Dispositif de cémentation en caisse

Une bonne répartition du ciment autour de la pièce, confère au revêtement une homogénéité de composition avec une épaisseur uniforme. Chacune de ces poudres a un rôle bien défini : l'alumine est un agent inerte qui a pour rôle d'empêcher le frittage des poudres, NH_4Cl est un activateur thermique qui permet la mise en phase vapeur de l'aluminium sous la forme de chlorure d'aluminium AlCl_3 . Les échantillons sont portés à 1050°C pendant des durées de 4 h, 8 h et 12 heures. Après traitement, les échantillons sont retirés du ciment puis nettoyé minutieusement sous ultrasons après avec de l'éthanol, afin d'éliminer les traces éventuelles de ciment. Pour reconnaître les échantillons un code a été proposé en se basant sur le temps de traitement et la nuance du substrat (Tab .II.3).

Tableau II. 3 : Codification des revêtements cimentés

| Nuance du substrat | Temps de traitement | | |
|--------------------|---------------------|----------|-----------|
| | 4 heures | 8 heures | 12 heures |
| Z 60CDV7 | C 4 Z | C 8 Z | C 12 Z |
| Inox : 316 L | C 4 I | C 8 I | C 12 I |

II.3 Techniques expérimentales

II.3.1 Essai de fatigue thermique

Pour tester la résistance à la fatigue thermique, les échantillons élaborés ont été soumis à des cycles de chauffage et de refroidissement. Le schéma du banc d'essai de fatigue thermique est présenté par la figure II.2. L'éprouvette de dimensions $60 \times 05 \times 1,5 \text{ mm}^3$ est chauffée par effet Joule suite au passage d'un courant, alors que son refroidissement se fait à l'air libre. Un régulateur-programmateur permet de fixer les limites maximales et minimales de la température au cours du chauffage et de refroidissement. Les éléments du montage permettent d'assurer un chauffage de 100°C à 800°C en quelques secondes pour créer un gradient de température suffisant entre les couches superficielles du revêtement et le cœur de l'éprouvette. Le refroidissement de l'éprouvette de 800°C à 100°C s'effectue à l'air libre.

L'échantillon est chauffé rapidement par le biais d'un générateur. La température est mesurée par le thermocouple du type K à réponse rapide. Quand la température maximale du cycle est atteinte (800°C), le régulateur électronique donne

le signal au disjoncteur qui coupe le courant, le générateur s'arrête, l'éprouvette se refroidit à l'air libre, une fois la température minimale est atteinte (100°C), le régulateur reconnecte le circuit et le générateur se met en marche pour un nouveau cycle commence.

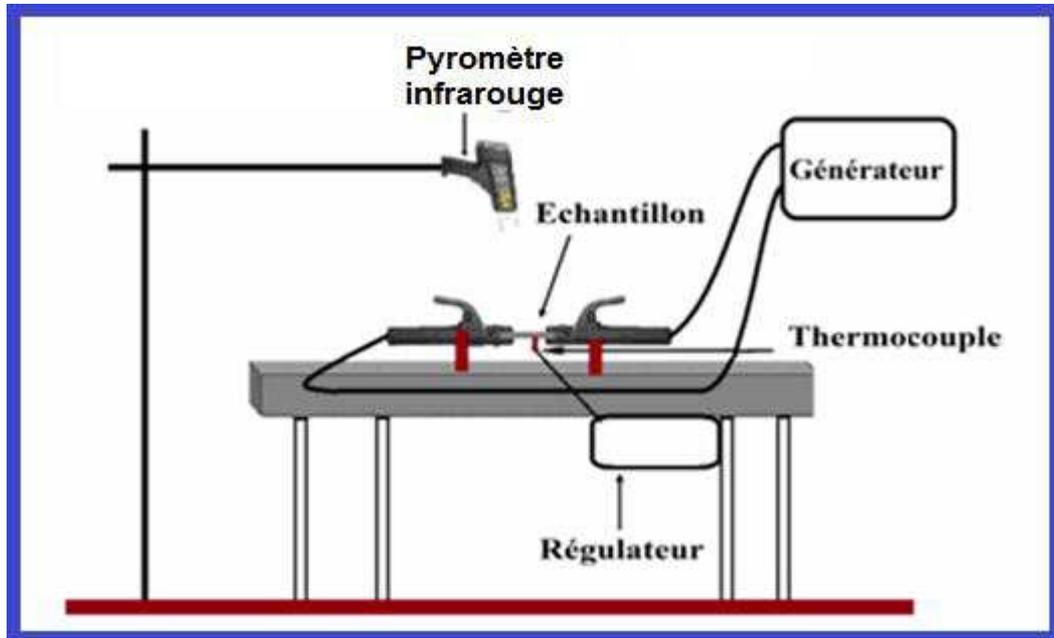


Figure. II.2 Vue générale du banc d'essai de fatigue thermique.

Un pyromètre infrarouge est placé juste au-dessus de l'échantillon pour améliorer la sensibilité des mesures d'une part et connaître plus précisément l'étendue du chargement thermique en surface d'autre part. L'apparition des premières fissures ou l'écaillage de revêtement ont été adoptés comme critères d'appréciation de l'endommagement du revêtement. La surface des échantillons est ainsi examinée visuellement par une loupe après chaque cycle.

II.3.2. Test d'oxydation

L'étude du comportement à l'oxydation a été réalisé sur les échantillons ayant subi un revêtement de cémentation en caisse, ceci est effectué dans le but déterminer les cinétiques de croissance des couches d'oxydes formés à chaque température (200°C, 400°C, 600°C, 800°C, 1000°C). L'essai consiste à suivre la variation de la masse d'un échantillon sous atmosphère oxydante. La variation relative de la masse est obtenue après avoir pesé l'échantillon après chaque temps de maintien à température choisie.

En se basant sur les tests déjà réalisés de la cinétique d'oxydation, et en analysant les courbes de la cinétique d'oxydation, il s'est avéré que la température d'oxydation isotherme choisie est 800°C.

L'étude du comportement à l'oxydation isotherme a été menée par oxydation au four pour des durées de 24 heures, 48 heures ; 72 heures.

Les échantillons ont été portés à la température d'essai (800°C) par chauffage continu et ont été maintenus à cette température pendant toute la durée des essais. Après, les échantillons sont refroidis au four jusqu'à la température ambiante avant d'être récupérés pour les différentes analyses.

Les caisses de cémentation en caisse destinées à l'élaboration des revêtements ne favorisent pas l'obtention des échantillons de fatigue thermique de dimensions 60 x 05 x 1,5 mm³. C'est pour cette raison, on a adopté les tests d'oxydation au lieu la fatigue thermique

II.3.3. Essai d'érosion

Les tests d'érosion ont été menés à température ambiante et en imposant trois angles d'incidence 30°, 60° et 90° entre le flux des particules en sable et la surface des échantillons à éroder. Celle-ci est soigneusement placée sur une surface plate afin d'assurer des mesures appropriées (Fig. II.3), L'érosion des échantillons est évaluée par la perte en masse au centre des échantillons, soit la région la plus soumise à l'érosion.

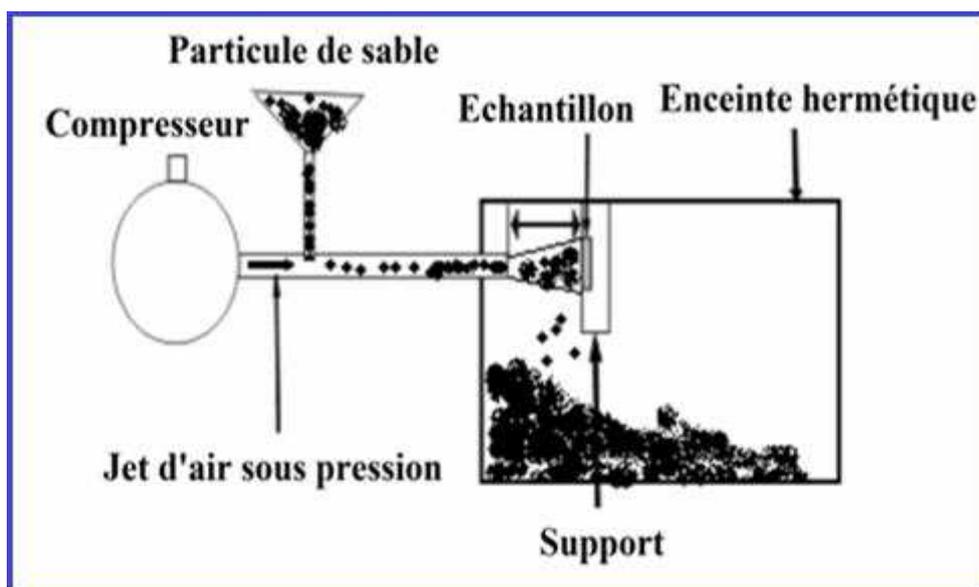


Figure II.3 : Vue simplifiée du dispositif d'érosion.

La taille des particules du sable est de l'ordre de 54 μm et la pression de l'air utilisé est de 2 bars. La perte de masse des échantillons en fonction de la masse du sable permet de déterminer le taux d'érosion des revêtements. Ainsi, avant chaque essai les échantillons sont nettoyés en acétone, séchés, pesés à une précision de 0,001 g en utilisant une balance électronique du type KERN PCB. Les échantillons sont érodés sur le banc d'essai et pesés après consommation de 100 g de sable, dans le cas des revêtements obtenus par projection plasma et après consommation de 50 g dans le cas des revêtements réalisés par cémentation en caisse. L'opération est renouvelée 3 fois

II.3.4. Test d'usure

Le comportement tribologique des revêtements étudiés a été évalué par la mesure du coefficient de frottement. Les essais tribologiques ont été effectués à l'aide d'un tribomètre du type CSM instruments bille-disque. Le principe de l'essai consiste à faire frotter une bille d'alumine de 6 mm de diamètre sur un échantillon mis en rotation, sous une charge normale de 5 N et avec une vitesse de 11,31 cm/s. L'essai d'usure a été réalisé à température ambiante. La distance de 200 m est retenue pour que le coefficient de frottement ait le temps de se stabiliser, et avoir une usure plus prononcée.

II.4. Caractérisation des revêtements

II.4.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation couramment employée en science des matériaux. La DRX est basée sur le phénomène de diffraction d'un rayonnement électromagnétique sur les plans cristallins d'un matériau.

Les structures cristallines des poudres de départ et des revêtements ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) sur un diffractomètre du type Philips PANalytical X'Pert PRO utilisant un rayonnement Cu-K α .

Le domaine d'angles de diffraction 2θ parcouru va de 10° à 90° par pas de $0,03^\circ$, avec un temps d'acquisition de 4 s. Les données sont traitées à base des fichiers JCPDS permettant d'identifier les phases cristallisées.

La présence d'une phase nécessite l'identification d'au moins trois de ces pics caractéristiques, alors que sa prédominance est indiquée par ceux les plus intenses. Cette technique permet d'accéder à diverses informations relatives à la structure cristallographique d'un matériau, l'orientation des grains, leur dimension moyenne, leur état de contrainte, nous nous limiterons dans notre étude à l'identification des phases.

Le principe de la méthode est basé sur la loi de Bragg qui établit la relation entre la distance des plans inter-réticulaires de mêmes indices de Miller (indices hkl), l'angle d'incidence, la longueur d'onde du rayonnement X et l'ordre de diffraction. Cette relation est illustrée par l'équation de Bragg

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

avec : d_{hkl} , la distance entre 2 plans consécutifs d'indice de Miller hkl,
 θ , l'angle de d'incidence,
 λ , la longueur d'onde du rayonnement,
 n , l'ordre de diffraction.

II.4.2. Microscopie électronique

La microscopie électronique a été mise à profit pour l'étude des microstructures. Pour les revêtements obtenus par projection plasma, les observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées sur des échantillons sans attaque et avec attaque avec solution à l'acide oxalique à 4%.

Le microscope électronique utilisé est de type Quanta 250 se trouvant à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines et Métallurgie de Annaba (ENSMM),

L'observation des échantillons cimentés a été réalisée au niveau d'unité de recherche appliquée en sidérurgie et métallurgie URASM du complexe sidérurgique d'Annaba par microscopie électronique à balayage du type ZEISS EVO ma25. Un détecteur EDS est relié au MEB permettant de faire des analyses chimiques de surface, qualitatives et quantitatives

Analyse d'image

L'appréciation de la porosité des revêtements a été rendue possible grâce à l'analyse d'image à l'aide du logiciel image J sur des microstructures sans attaque. L'analyse d'image permet l'étude des échantillons à l'échelle microscopique. Les

deux grands types d'utilisations sont l'analyse quantitative et la reconnaissance. Dans le premier cas, c'est l'exploitation de données numériques, portant aussi bien sur la taille, la densité, la couleur, la forme des objets ou l'organisation des structures, qui est primordiale. Dans le second cas, c'est l'identification des formes qui est essentielle. Les formes peuvent être identifiées soit à partir de mesures, comme en analyse quantitative, soit à partir de transformations d'images suivies uniquement d'un dénombrement pour tester la présence ou non de la figure recherchée, l'analyse quantitative étant alors très réduite. A chaque application correspond un programme d'analyse d'images, qui comporte quatre étapes essentielles :

- acquisition de l'image,
- sélection des zones d'intérêt,
- mesures,
- interprétation des résultats.

La méthode d'analyse d'image a été appliquée pour la mesure de la porosité et de la teneur en oxyde dans la structure des revêtements.

II.4.3 Dureté

Les mesures de la microdureté des dépôts ont été effectuées sur des coupes polies avec un indenteur de type Vickers et une charge de 50 g appliquée pendant 30 secondes. L'appareillage utilisé est un duromètre du type Shumadzu équipé d'un pénétrateur en diamant.

Pour les revêtements obtenus par projection plasma, traités en série de 25 mesures a été réalisée pour chaque revêtement.

Des profils de dureté ont été tracés pour les échantillons traités en caisse.

II.4.4 Rugosimètre

Cinq mesures de rugosité ont été réalisées à l'aide d'un rugosimètre du type MITUTOYO SurfTest SJ-301 suivant la direction de tir.

CHAPITRE III-RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, sont présentées les microstructures de deux revêtements étudiés : revêtements par projection plasma et revêtements par cémentation en caisse.

L'étude de ces deux types de revêtements a révélé qu'ils présentaient une microstructure complexe, constituée notamment de différentes phases affectant le comportement, à l'oxydation, à la fatigue thermique, à l'usure et à l'érosion.

Dans le cas des revêtements obtenus par projection plasma, l'influence des additions sur la microstructure a été nettement mise au jour. Le rôle des microstructures ainsi obtenues sur la résistance à l'usure des dépôts projetés plasma a été élucidé.

Pour les revêtements obtenus en utilisant la cémentation en caisse, le lien entre le temps de traitement et la microstructure des revêtements a été établi. L'influence de la microstructure et de l'état de surface sur le comportement à l'oxydation, le comportement tribologique (frottement, érosion) a été discutée.

III.1. Etude du revêtement obtenu par projection plasma

III.1.1. Etude microstructurale des revêtements

III.1.1.1. Résultats d'analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La figure III.1 présente les diffractogrammes de la poudre de départ et du revêtement NA obtenu par projection plasma. La poudre se compose d'une phase majoritaire qui est le nickel, et d'une phase minoritaire l'aluminium. Par contre, le spectre de diffraction du revêtement révèle la présence de deux principaux constituant le nickel (α -Ni) et l'intermétallique L_0 (NiAl). Ces deux phases (α -Ni) et NiAl ont été déjà identifiées comme phases principales dans le revêtement Ni5Al par S. Deshpande et al. [121] et B. Movahedi [33].

Cependant, aucun pic de l'aluminium n'a été détecté. Une partie de cette phase a été transformé en intermétallique, et l'autre partie a été oxydée avec formation de l'alumine. Les oxydes Al_2O_3 et NiO identifiés dans tous les revêtements élaborés sont dus au phénomène d'oxydation en vol lors de la projection plasma.

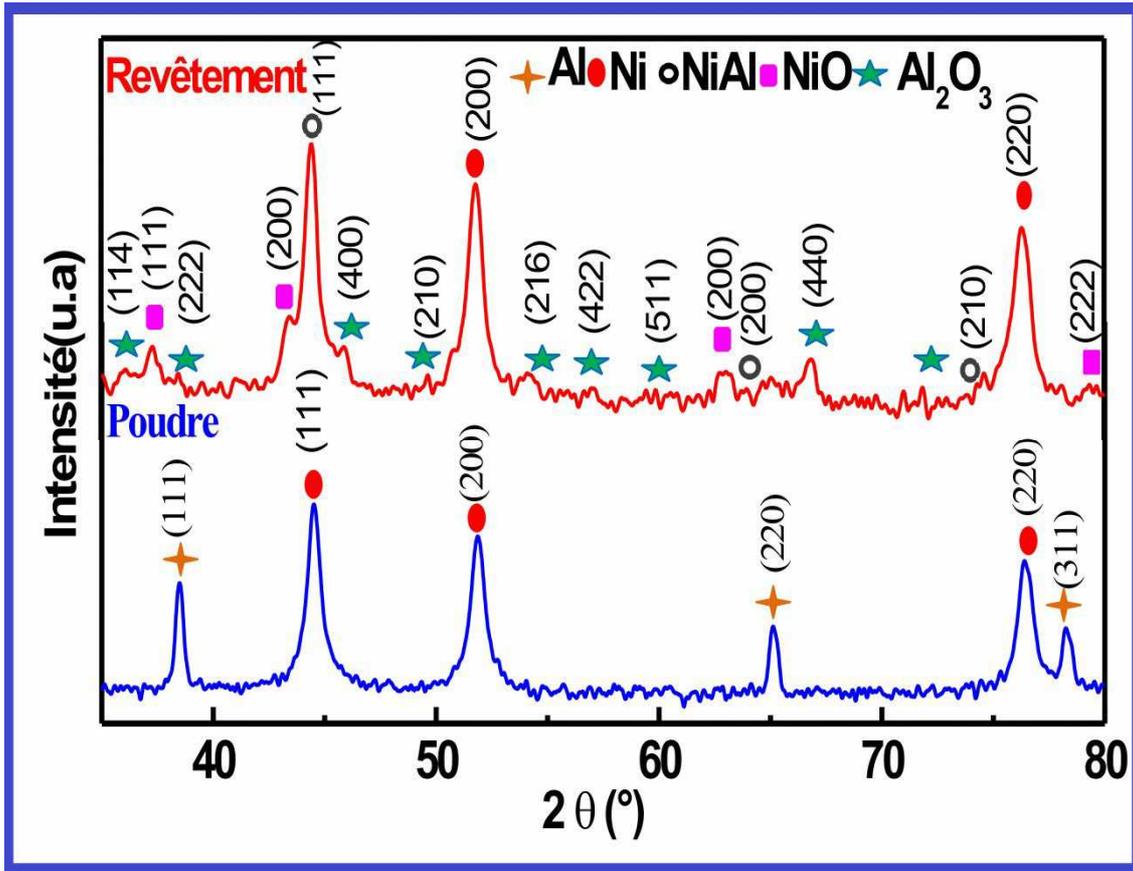


Figure III.1 : Spectres de diffraction X de la poudre et du revêtement NA.

Bien que révélé par des travaux précédents [122] le composé intermétallique de nickel Ni_3Al n'a pas été trouvé, dans notre cas. L'oxydation des composés intermétalliques de $NiAl$ au cours de la projection plasma est un phénomène inévitable, cette dernière peut affaiblir le lien entre les particules, ce qui se traduit par une chute de la dureté et d'autres caractéristiques du revêtement.

Pour le revêtement NA5T contenant 5% Pds TiC , aucune interaction entre le carbure de titane et l'intermétallique Ni_5Al n'a pu être détectée par diffraction des RX. Comme on peut le constater sur la figure III.2, les résultats confirment ceux de C. Bin et al. [123]. On retrouve les principaux pics, c'est-à-dire les pics de Ni , $NiAl$ en plus des pics de TiC . NiO et Al_2O_3 ont été identifiés comme dans le cas précédent.

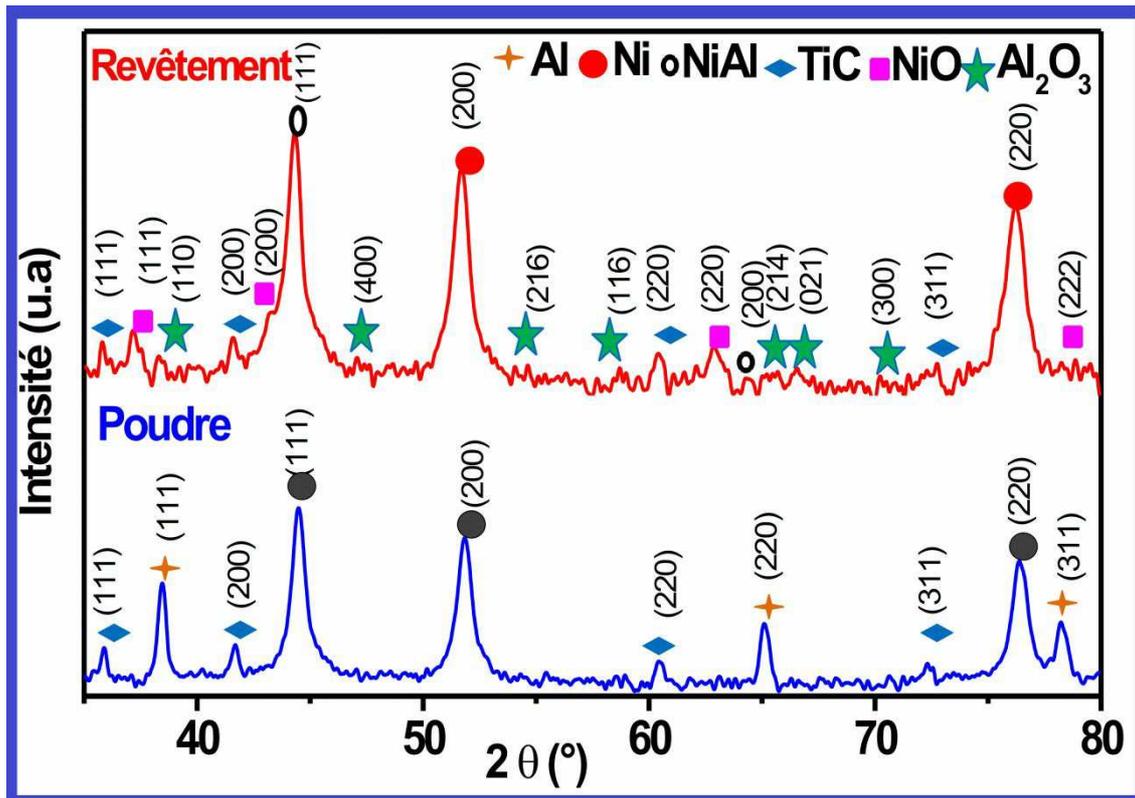


Figure. III.2 : Spectres de diffraction X de la poudre et du revêtement NA5T.

Les spectres de diffraction des rayons X de la poudre et du revêtement NA5W sont présentés par la figure III .3. La poudre se compose de Ni, Al, WO_3 et WC. L'analyse par diffraction des RX du revêtement NA5W révèle la présence des pics de α -Ni et Ni_3Al en tant que phases principales. L'intermétallique Ni_3Al , comme sa température de fusion est élevée [124] pourrait améliorer sensiblement la tenue à haute température du matériau. Dans notre cas le pic de W_2C confirme un début de décarburation du monocarbure de tungstène, phénomène observé préalablement [125].

Les figures III.3, III .4, et III.5 montrent les diffractogrammes des revêtements de NA5W, NA5S, NA5M. Les pics de α -Ni et NiAl ont confirmé le caractère prédominant de ces phases dans la structure des revêtements étudiés.

Cependant, les résultats des analyses par diffraction des RX du revêtement NA5S contenant le carbure de silicium ont prouvé la présence de la silice SiO_2 . Les pics de SiC n'ont pas pu être identifiées sur le spectre.

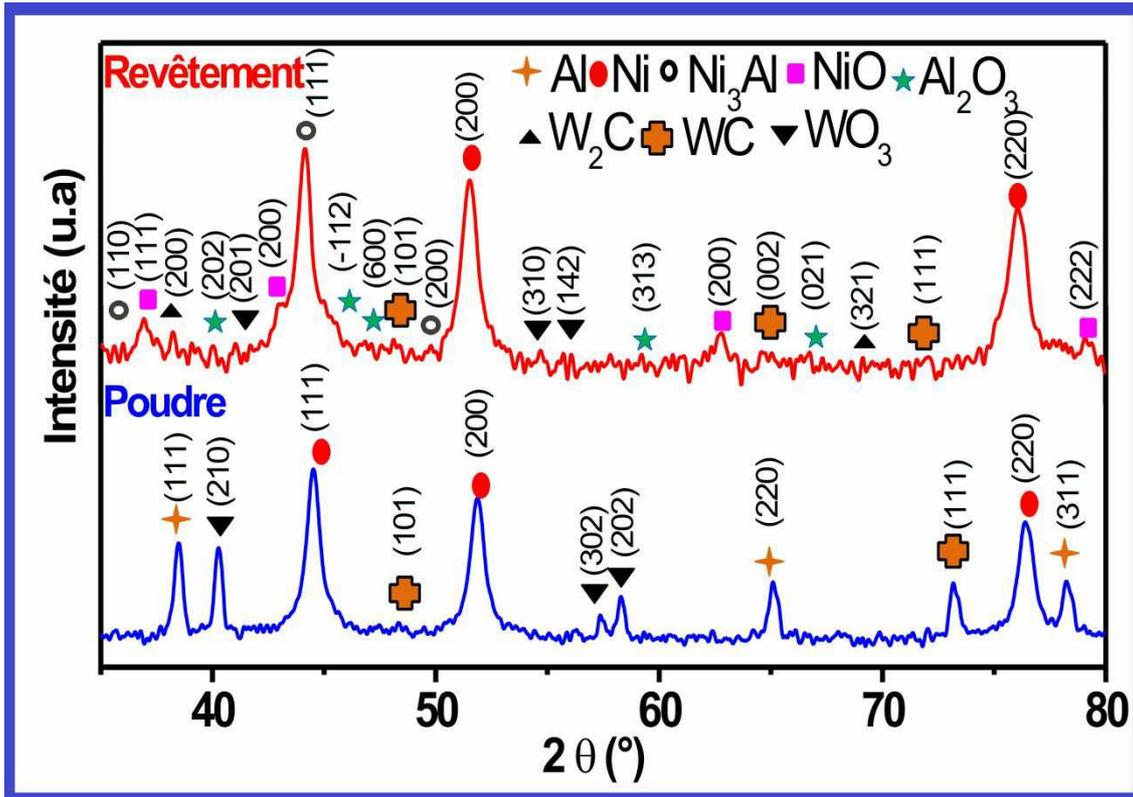


Figure III.3 : Spectres de diffraction X de la poudre et du revêtement NA5W.

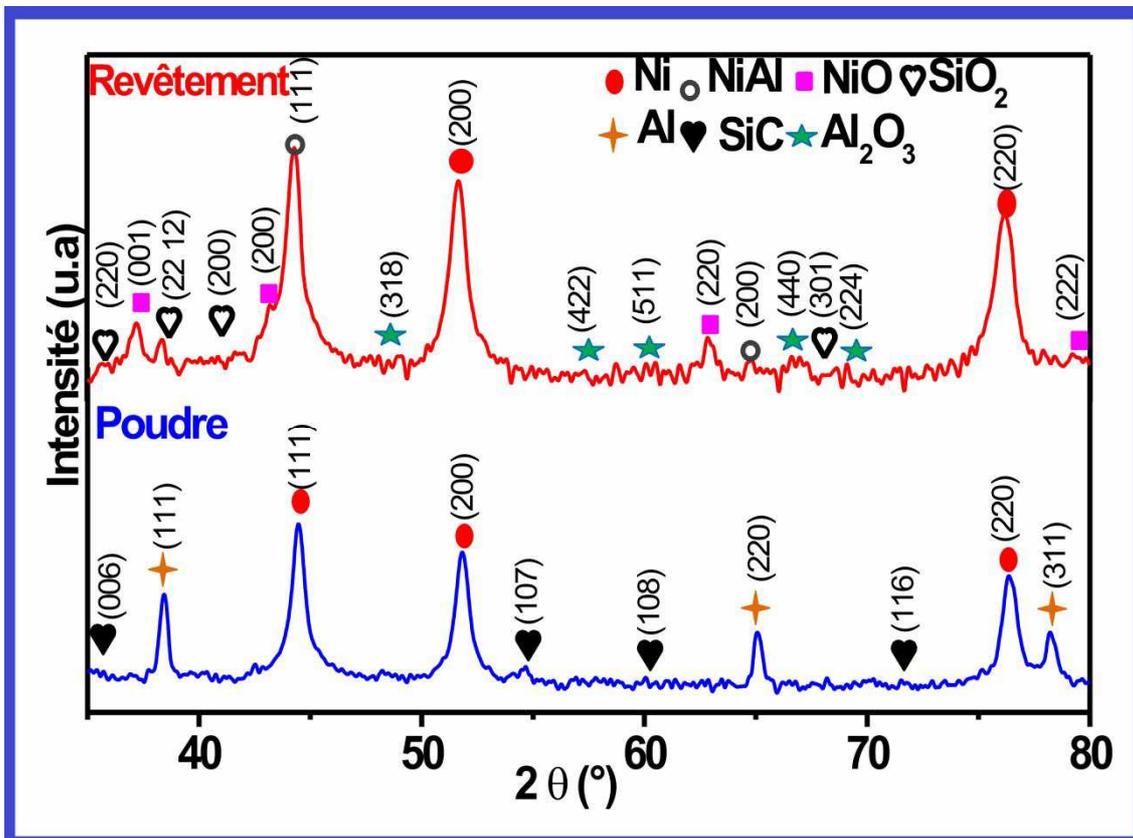


Figure III.4 : Spectres de diffraction X de la poudre et du revêtement NA5S.

Probablement, du fait de leur fusion dans le foyer du plasma et leur oxydation lors de l'envole vers l'objectif à revêtir. De ce fait, le SiC est probablement entouré d'une couche amorphe de SiO₂

Ces observations ont été rapportées par E. Ercenk et al. [126] qui stipule que le carbure de silicium est entouré par une phase vitreuse (SiO₂). Ces mêmes résultats ont été révélés par Bartuli et al. [47].

La figure III.5 montre le diffractogramme de la poudre et du revêtement NA5M contenant 5% Pds de MgO. L'ajout de MgO dans la poudre de NiAl entraîne l'apparition d'une nouvelle phase spinelle, issue de l'interaction entre le produit de l'oxydation de l'aluminium et la magnésie.

L'oxydation de l'aluminium au cours de la projection engendre la formation d'Al₂O₃



L'alumine réagit à son tour avec MgO, pour former le spinelle selon la réaction :

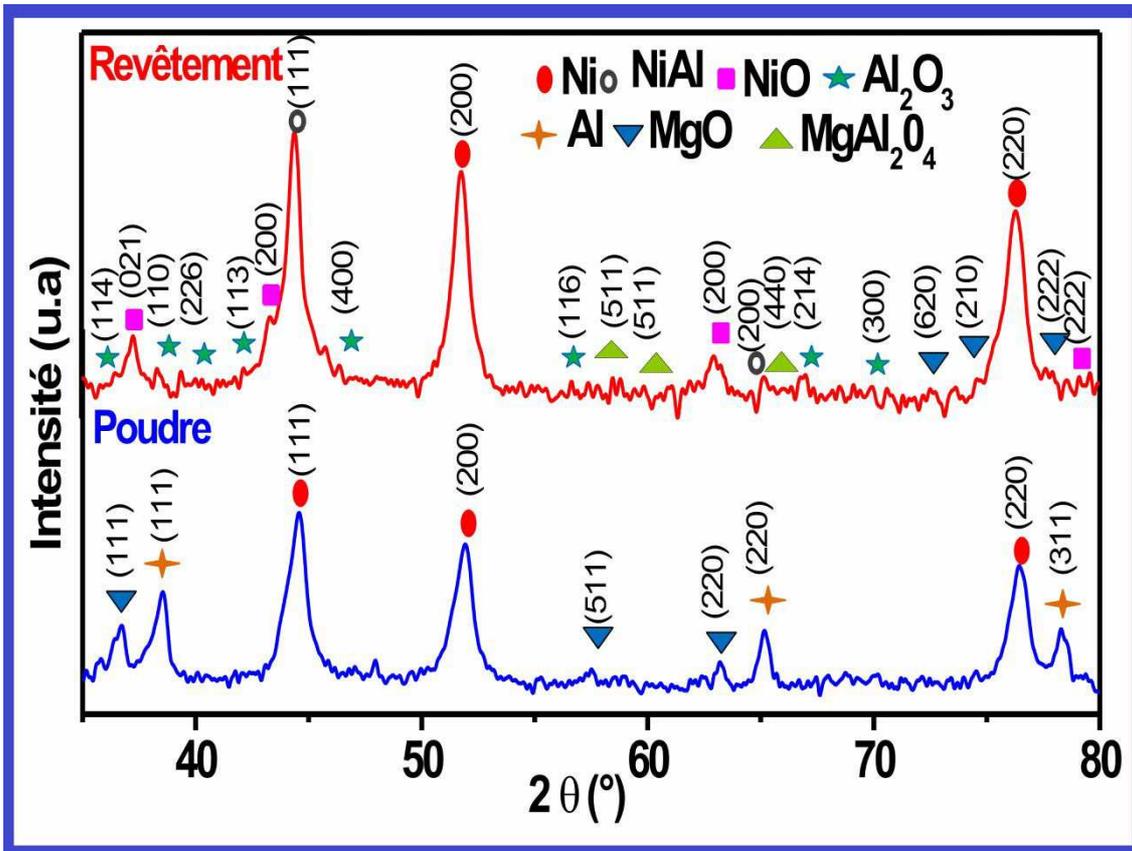
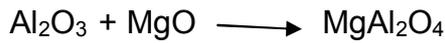


Figure III.5 : Spectres de diffraction X de la poudre et du revêtement NA5M.

III.1.1.2. Microstructure des revêtements

Les microdéfauts dans les revêtements, tels que les pores, les microfissures et les particules non fondues sont le produit de différentes sources, selon les paramètres de projection thermique. Par exemple, les gaz emprisonnés dans la masse métallique sont à l'origine de la formation d'une porosité fermée. D'autre part, le rétrécissement des lamelles lors de la solidification peut être considéré comme une source de fissuration [123].

Les morphologies des revêtements à base de NiAl avec différentes additions de TiC, WC, SiC et MgO sont présentées par la figure III.6. On peut constater que les particules sont solidifiées rapidement de l'état fondu formant des régions aplaties, améliorant la liaison interlamellaire. Des fissures et des cavités sont mises au jour entre les couches déposées. Quelques régions de microsoudure à l'interface de revêtement-substrat sont également observées attestant que l'adhérence substrat-revêtement n'est pas uniforme.

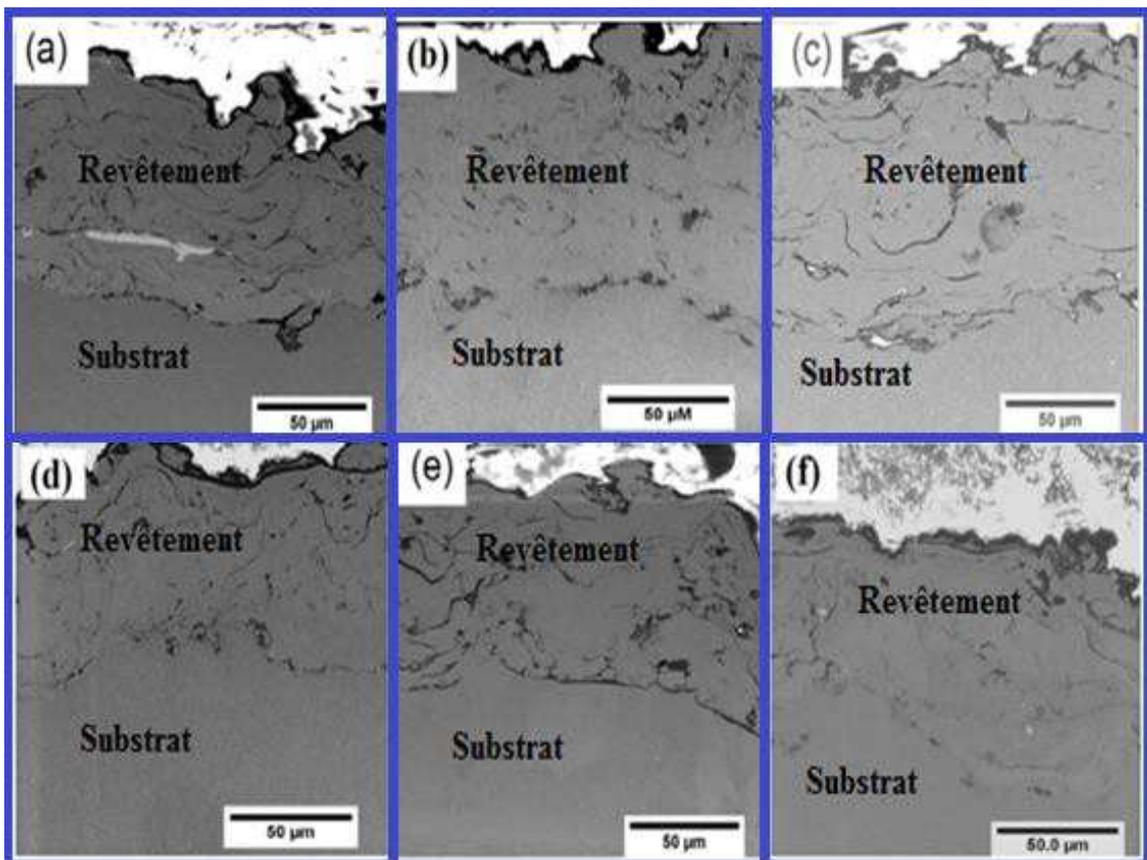


Figure III.6 : Microstructures des revêtements. (a)NA, (b) NA5T, (c)NA5W, (d) NA5S, (e) NA5M, (f) NA5T avec une couche de nickel.

Ces images mettent en évidence des inclusions d'oxydes (sombre) dans la phase métallique (claire) et une quantité de défauts inter et intra lamellaires dans le revêtement (Fig.III 6).

L'interface entre le substrat et le revêtement joue un rôle important quant à l'adhérence de revêtement. Des cavités ont été révélées le long de l'interface substrat-revêtement et cela pour toutes les compositions, ce qui pourraient altérer la tenue des revêtements.

Des fissures le long de l'interface substrat-revêtement dues probablement à la disparité du coefficient de dilatation thermique des substrats et des matériaux des revêtements, conduiraient à un abaissement de l'adhérence.

L'interface des revêtements déposés sur des substrats en acier inoxydable recouverts préalablement d'une couche de nickel par pulvérisation cathodique est moins affectée par ce défaut de l'interface substrat-revêtement (Fig. III.6f).

La porosité du revêtement a été estimée par traitement de l'image à l'aide du logiciel image J. La figure III.7b montre une image typique des pores résultant de l'application de cette méthode. Cette image est obtenue par la fonction seuillage, la fraction de dimension des particules a été estimée grâce à la fonction «analyse des particules ». L'appréciation de la porosité des dépôts par traitement d'images montre un pourcentage important des pores de petite taille.

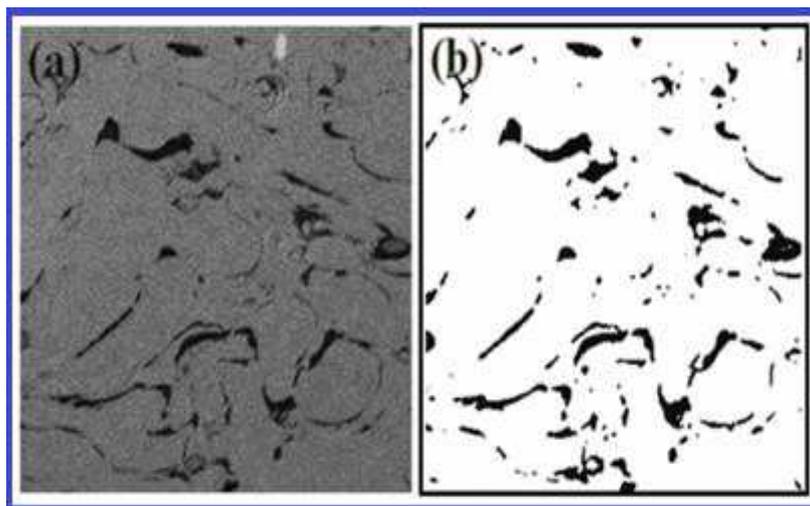


Figure III.7 : Images typique du revêtement. (a) avant analyse par image J. (b) avec analyse par imageJ.

La figure III.8 présente la distribution de grandeurs des pores des dépôts en fonction de leur pourcentage. Nous constatons que les tailles de pore des revêtements ont la distribution continue dans l'intervalle considéré.

L'allure générale des distributions des grandeurs des pores des revêtements sont semblables. En analysant ces distributions, certaines remarques peuvent être soulignées. La présence d'un pourcentage important des petites porosités (aire < 0,01 μm^2) dont la forme est proche de la sphère. On note aussi une porosité de forme irrégulière mais avec un faible pourcentage. Cependant des différences évidentes dans la distribution des grandeurs des pores sont enregistrées. Dans le cas du revêtement NA 65,68 % des pores ont une taille inférieure à 0.01 μm^2 alors que ce taux ne dépasse pas 44,04% dans le cas du revêtement NA5S.

Les revêtements NA et NA5M ont presque le même pourcentage de pores de l'ordre de 7,8% pour des tailles de pores qui se situent entre 0.05 et 0.1 μm^2 , alors que celle du revêtement NA5S est de 32,36 % pour le même intervalle. Nous pouvons retenir aussi que le revêtement NA5M a une porosité cumulative importante de 41,84 %, pour tous les pores dont les tailles dépassent 0,1 μm^2 , alors que celle du revêtement NA est de 26,46 % et celle du revêtement NA5W est seulement 16,7 %. En fait, L'existence d'un pourcentage important des microfissures et des micropores peut évidemment améliorer les propriétés mécaniques, telles que la dureté [127].

La porosité totale de ces revêtements se situe dans l'intervalle 0.92-2.98%, les valeurs obtenues de porosité sont acceptables.

Le taux d'oxydes dans les dépôts d'acier a été apprécié grâce au traitement de l'image décrit précédemment, les résultats sont rassemblés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Teneur en oxydes des différents revêtements.

| Type de revêtements | NA | NA5T | NA5W | NA5S | NA5M |
|---------------------|------|------|------|------|------|
| % oxyde | 2.49 | 1.46 | 1.92 | 1.82 | 4.24 |

On remarque une évolution significative du taux d'oxydes en fonction de la nature de l'addition. Le revêtement NA5T montre une faible quantité d'oxydes, comparé au revêtement de base NA, par contre le revêtement NA5M contient plus d'oxydes.

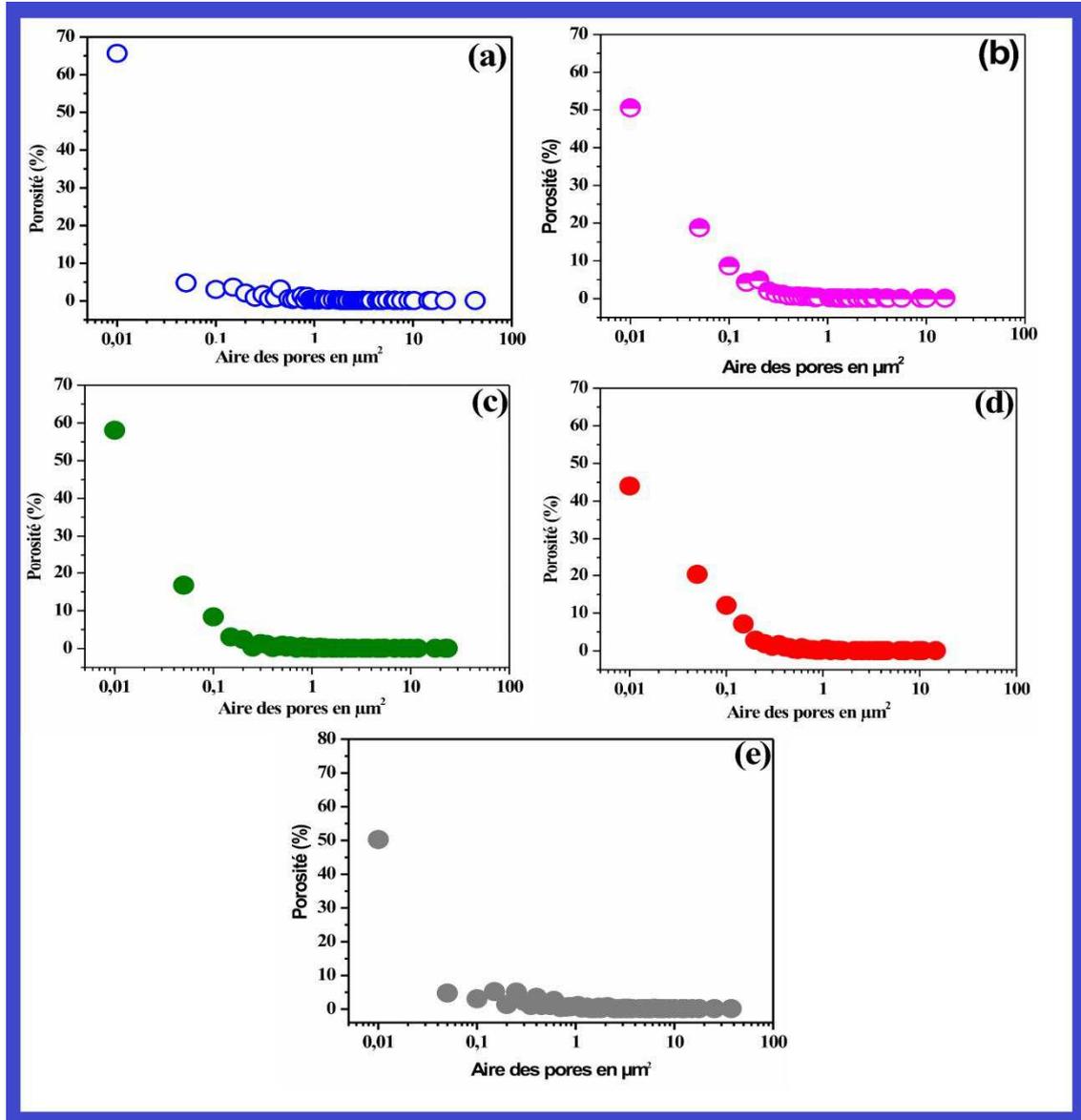


Figure III.8 : Distribution de la surface des pores en fonction de leur pourcentage. (a) revêtement NA, (b) revêtement NA5T, (c) revêtement NA5W, (d) revêtement NA5S. (e) revêtement NA5M.

La figure III.9 montre que le revêtement NA5M est le plus poreux. La microstructure est plus grossière et comporte des pores en grande quantité. Par contre, le dépôt NA5S comporte moins de pores.

III.1.1.3. Dureté des revêtements

Les résultats des mesures de la microdureté et le pourcentage de la porosité des dépôts des cermets de différentes compositions sont présentés par la figure III. 9. On remarque une légère amélioration de la dureté des dépôts contenant des carbures par rapport au dépôt de référence NA. Les valeurs de dureté des revêtements varient dans la gamme de 151-396 Hv. Le revêtement NA5W contenant 5%WC présente la dureté Vickers la plus élevée avec une valeur moyenne de 396 Hv50 dépassant celle du revêtement de base NA de 38%. Les ajouts de carbures contribuent donc à l'amélioration de la dureté des revêtements.

On peut noter l'effet positif des additions de carbures sur la dureté des revêtements d'où on constate l'amélioration de la dureté des revêtements contenant des carbures de TiC, WC, SiC par rapport au revêtement de référence NA. La porosité dégrade généralement les propriétés mécaniques des matériaux. Une teneur importante en défauts (fissures,porosité) conduit à une altération des caractéristiques mécaniques [128], ce qui conforte nos résultats.

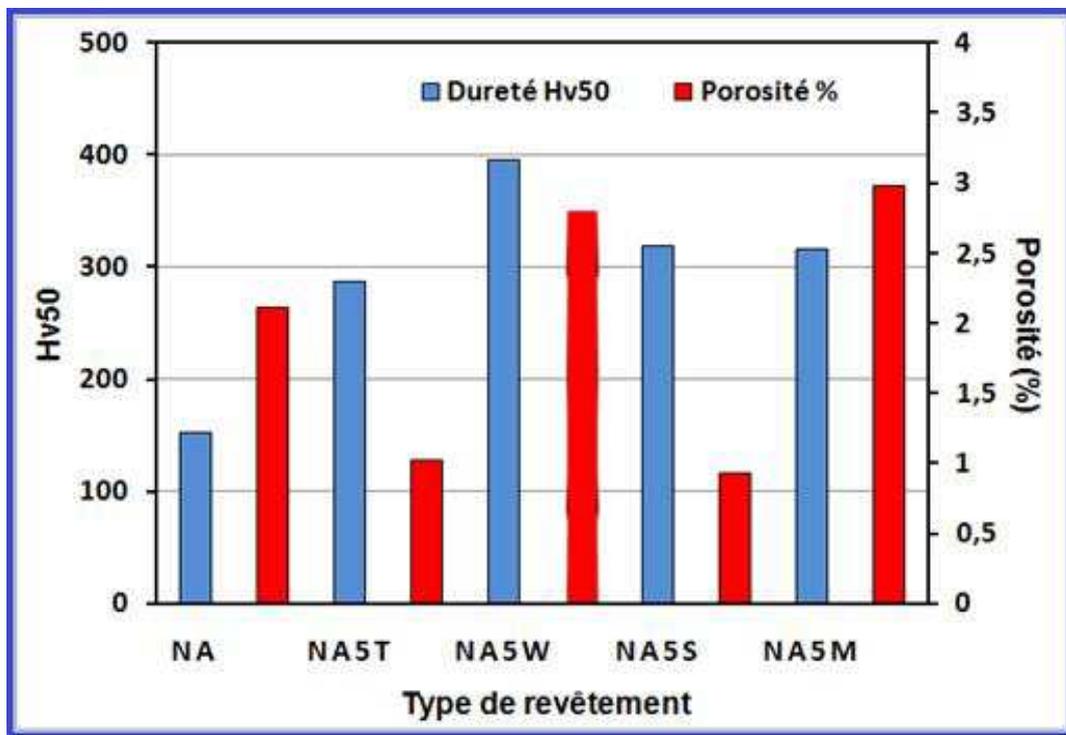


Figure III.9 : Histogrammes comparatifs illustrant l'influence des additions sur la microdureté et la porosité des revêtements.

L'influence de la porosité sur ces propriétés dépend de la taille de pore et de leur morphologie. En général, L'augmentation de la porosité a comme conséquence la diminution de la dureté de revêtement.

III.1.2. Comportement tribologiques des revêtements

III.1.2.1. Coefficient de frottement

Le comportement tribologique des revêtements étudiés est étroitement lié à leur composition. La figure III.10 présente les courbes de variations du coefficient de frottement des revêtements NA, NA5T, NA5W, NA5S et NA5M en fonction de la distance de glissement lorsque le test est réalisé avec une bille en Al_2O_3 , sous une charge normale de 5N et à température ambiante. Tous les échantillons montrent une évolution similaire du coefficient de frottement, caractérisée comme une augmentation initiale, suivie par un état d'équilibre due à l'usure d'aspérités et de la formation des débris. De ce fait, la présence de ces particules réduit la surface de contact de la surface réelle entre les couches de revêtement et la bille en alumine ce qui en conséquence diminue la valeur du coefficient de frottement. Ces observations confortent celles faites par M. Jafari et al. [129]. Ce phénomène semble plus marqué dans le cas du revêtement NA5W qui après seulement 20 M de glissement engendre la formation des premiers débris. Le coefficient de frottement moyen du revêtement NA5W est de 0,6 avec cependant une grande dispersion dans les valeurs expérimentales.

Dans le cas du revêtement NA, ne contenant d'additions, le coefficient de frottement augmente d'abord rapidement avec la distance parcourue, qui correspond en réalité à un rodage intense caractérisé par une usure élevée. Au-delà, on observe une diminution progressive et par la suite une stabilisation, après 60 M de glissement. Le revêtement NA a le plus bas coefficient de frottement moyen de l'ordre de 0,42 en comparaison avec les autres revêtements. On enregistre surtout une grande dispersion dans les valeurs des revêtements NA5M et NA5W. Le coefficient de frottement du revêtement de composition NA5T présente peu de fluctuations en comparaison avec les autres revêtements.

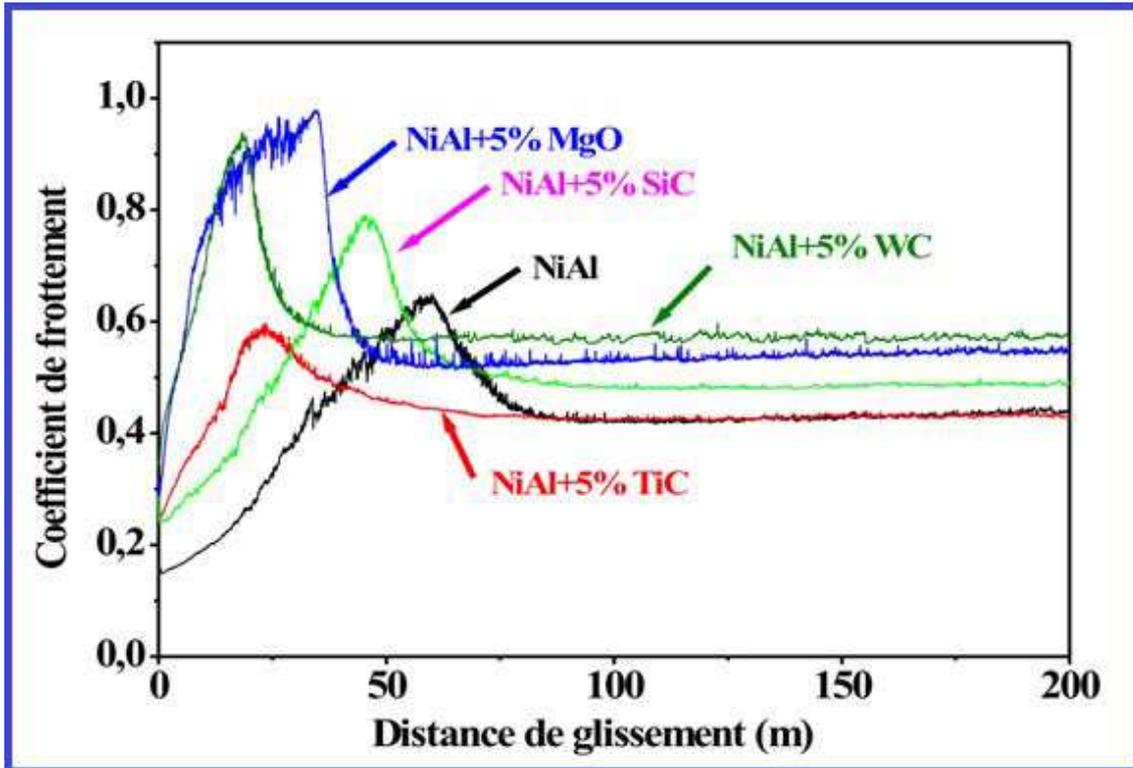


Figure III.10 : Evolution du coefficient de frottement des revêtements en fonction de la distance de glissement.

Le revêtement NA5W possède le coefficient de frottement plus élevé, ceci est probablement dû à sa dureté relativement élevée. On peut aussi expliquer la valeur élevée du coefficient de frottement du revêtement NA5M, par la présence d'oxydes de MgO dont la mouillabilité par le nickel et ces alliages demeure très faible ($\Theta = 152$) [130]. Ceci pourrait être l'explication à la fréquence de la formation de débris et de leur élimination dans un processus cyclique plus long en comparaison avec les autres revêtements.

III.1.2.2. Analyse des traces d'usure par microscopie électronique à balayage

Pour une meilleure compréhension du frottement et des mécanismes d'usure des revêtements étudiés, les surfaces usées des revêtements ont été examinées par microscopie électronique à balayage. Les micrographies des surfaces usées pour les revêtements NA, NA5T, NA5W, NA5S et NA5M obtenus par projection plasma nous permettent de révéler le mécanisme de dégradation prédominant. L'observation des microstructures montre que les

revêtements accusent une déformation plastique locale illustrée par des traces d'usure, des sillons et des éraflures d'usure. La charge appliquée à la bille cause un effet abrasif sur la surface des revêtements.

La composition chimique des revêtements étudiés influence sensiblement la déformation plastique des revêtements lors de l'essai d'usure. Les particules dures rayent facilement la surface et accélèrent l'usure. On peut clairement observer les éraflures provoquées par la bille en alumine.

La surface usée du revêtement NA présente un faciès plus lisse comparé à la surface du revêtement non dégradé du fait du frottement et de l'usure (Fig. III.11). En outre, on note la présence de fissures transversales par rapport à la direction de glissement, du fait que la bille en Al_2O_3 utilisée possède une dureté plus élevée que celles des revêtements étudiées.

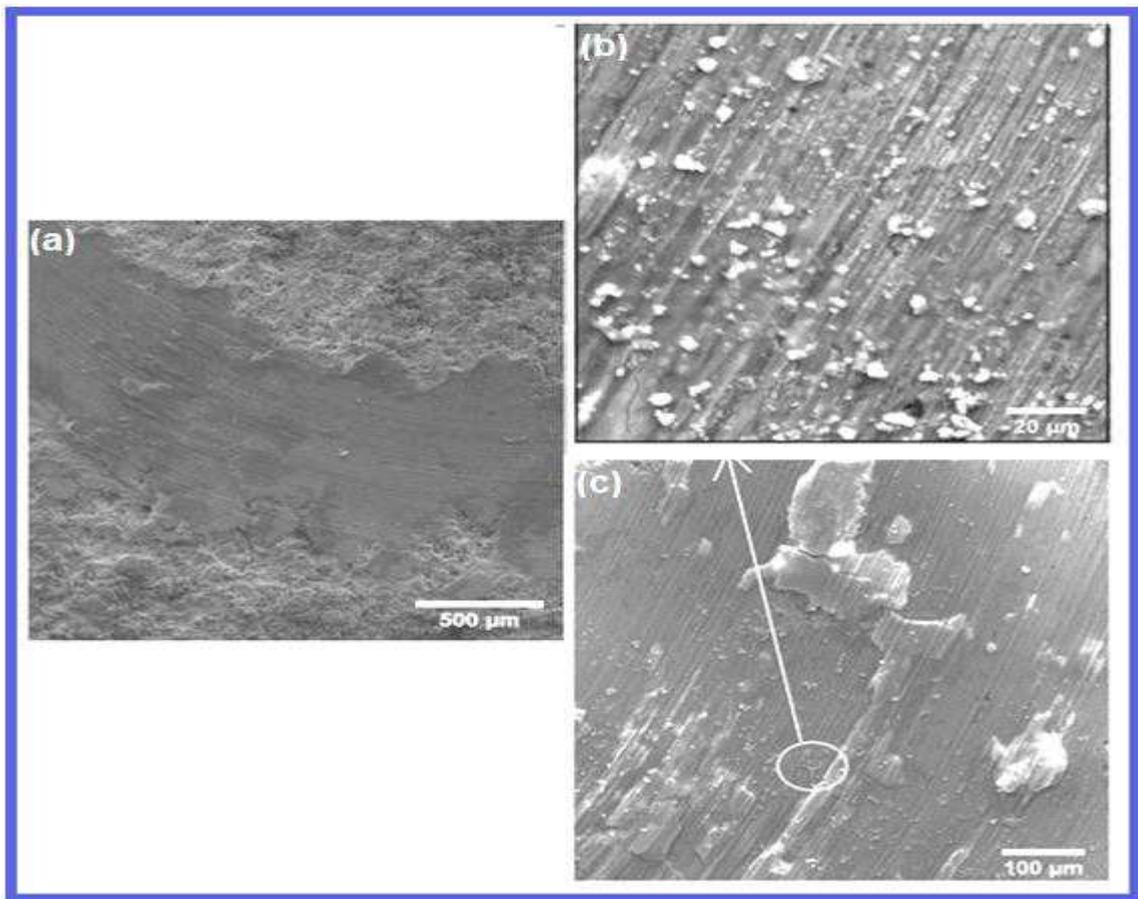


Figure III.11 : Traces d'usure obtenues sur le revêtement NA après test de frottement.

Ainsi, au début du processus de frottement et sous la pression de la charge appliquée, les aspérités dures de la bille pénètrent dans la surface du

revêtement et enlèvent les parties les plus douces, conduisant à la formation d'une surface rugueuse représentée sur la figure III.11. Une partie peut être donc retenue sur la surface usée rugueuse, sous l'effet de la contrainte cyclique en cours de frottement, alors qu'une autre partie du revêtement est détachée et se transforme en débris d'usure et répartis le long de la direction de glissement.

La microstructure de la surface usée du revêtement contenant MgO (Fig.III.12) montre une usure adhésive liée à la déformation plastique de la surface du revêtement. Les images révèlent des particules écaillées dues à l'usure des couches du revêtement. Comme souligné précédemment, les revêtements obtenus par projection plasma ont une structure lamellaire caractéristique de ce type de revêtement. Pendant le glissement, les couches sont déformées plastiquement et par la suite séparées de la surface.

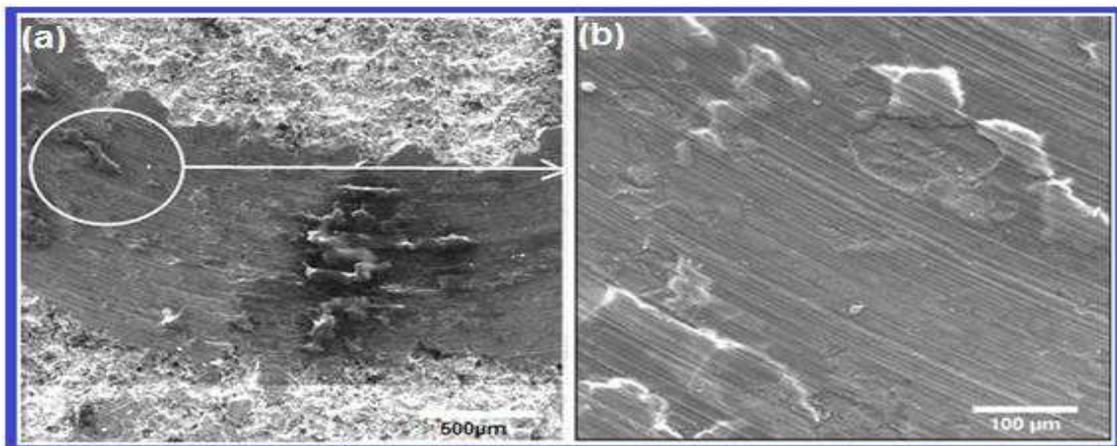


Figure III.12 : Traces d'usure obtenues sur le revêtement NA5M après test de frottement.

Pendant que l'essai continu, les couches adhérentes sont graduellement enlevées de la surface du revêtement suite au glissement répété.

Considérant que ce revêtement souffre également d'oxydation, la présence de la phase Al_2O_3 diminue l'adhérence de ces couches du revêtement; d'où un arrachement des couches plus facile de la surface du revêtement. Il en résulte des dommages plus graves pour le revêtement.

La dureté élevée du revêtement NiAl+5%WC augmente la résistance à l'écoulement du revêtement et empêche ainsi sa déformation, donc la nucléation et la propagation de fissure sont réduites ou éliminées et le

décollement des particules par usure n'aura par conséquent pas lieu (Fig. III.13). En outre, un autre point vue peut être évoquée selon lequel le système offre une résistance à l'usure améliorée, du fait de la physico-chimie extérieure du revêtement. Ainsi la présence de WO_3 peut être considéré comme une lubrification et diminue le coefficient de frottement et évite l'usure adhésive. Ceci a été déjà évoqué dans de précédents travaux [131].

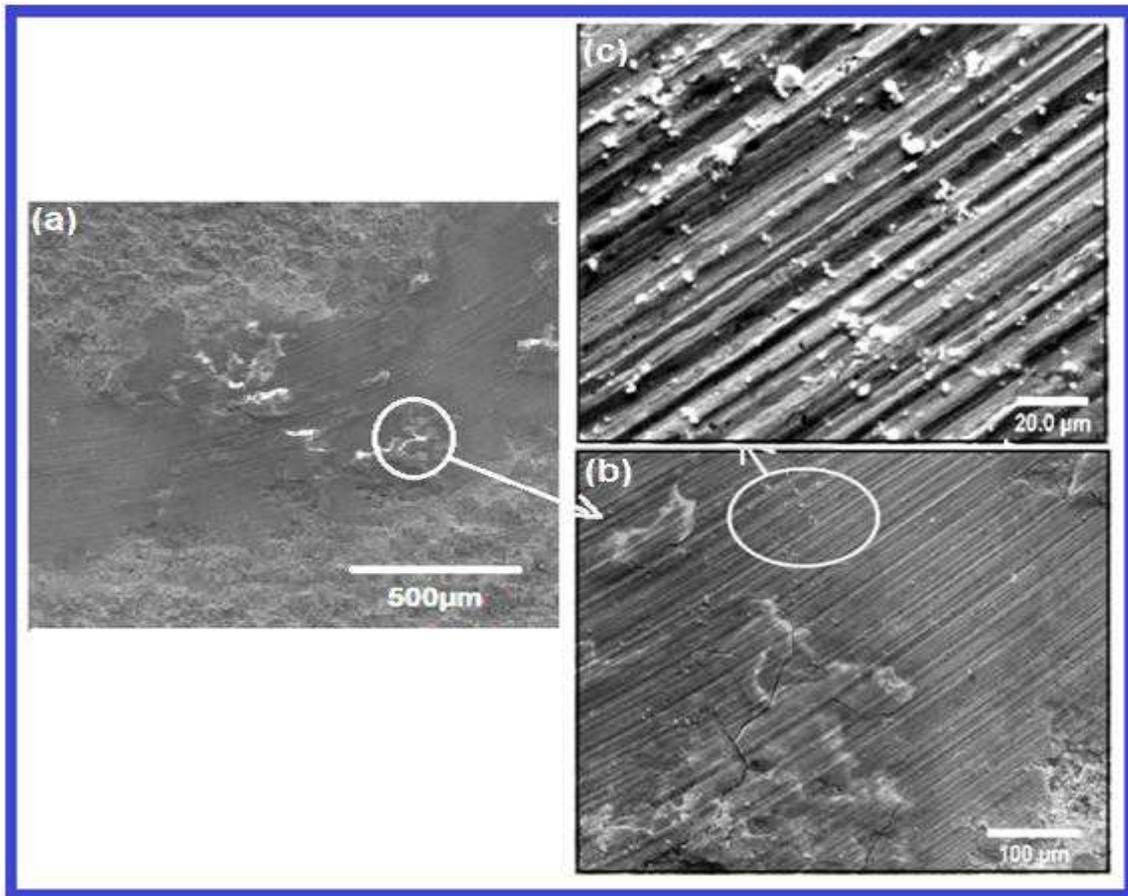


Figure III.13 : Traces d'usure obtenues sur le revêtement NA5W après test de frottement.

La surface usée présente des détachements et des éraflures continues et discontinues (Fig. III.13). Ceci pourrait être provoqué par action de micro découpage et de cisaillement de la surface dure de la bille Al_2O_3 à la surface du revêtement. En outre, la température instantanée locale à l'interface entre le revêtement NA et la bille de Al_2O_3 peut être suffisamment haute pour ramollir les aspérités en contact et causer leur déformation sous l'effort initial de contact. La déformation plastique à l'interface pourrait contribuer aussi à l'atténuation de la fatigue de contact et donc de réduire l'usure du couple de

frottement. Cependant, avec l'application de la charge, les débris résultants de l'usure ou troisième corps pourraient labourer le revêtement et provoquer le détachement d'autres particules du revêtement et engendraient ainsi une dégradation plus sévère. Ce qui se traduit par une élévation du coefficient de friction (Fig. III.10). Les fluctuations de coefficient de frottement du revêtement NA5W et NA5M dans le processus de frottement de rodage (Fig.III.10) confirment cette hypothèse.

Les stries formées sont plus fines que celles formées sur les autres revêtements. La surface usée du revêtement NA5T montre des signes de déformation plastique, des fractures de fatigue, ceci est le résultat, d'une part, des débris d'usure détachés du revêtement et de la bille qui agit comme particules abrasives conduisant à une usure par abrasion. D'autres part, l'effort cyclique a comme conséquence la rupture par fatigue du revêtement.

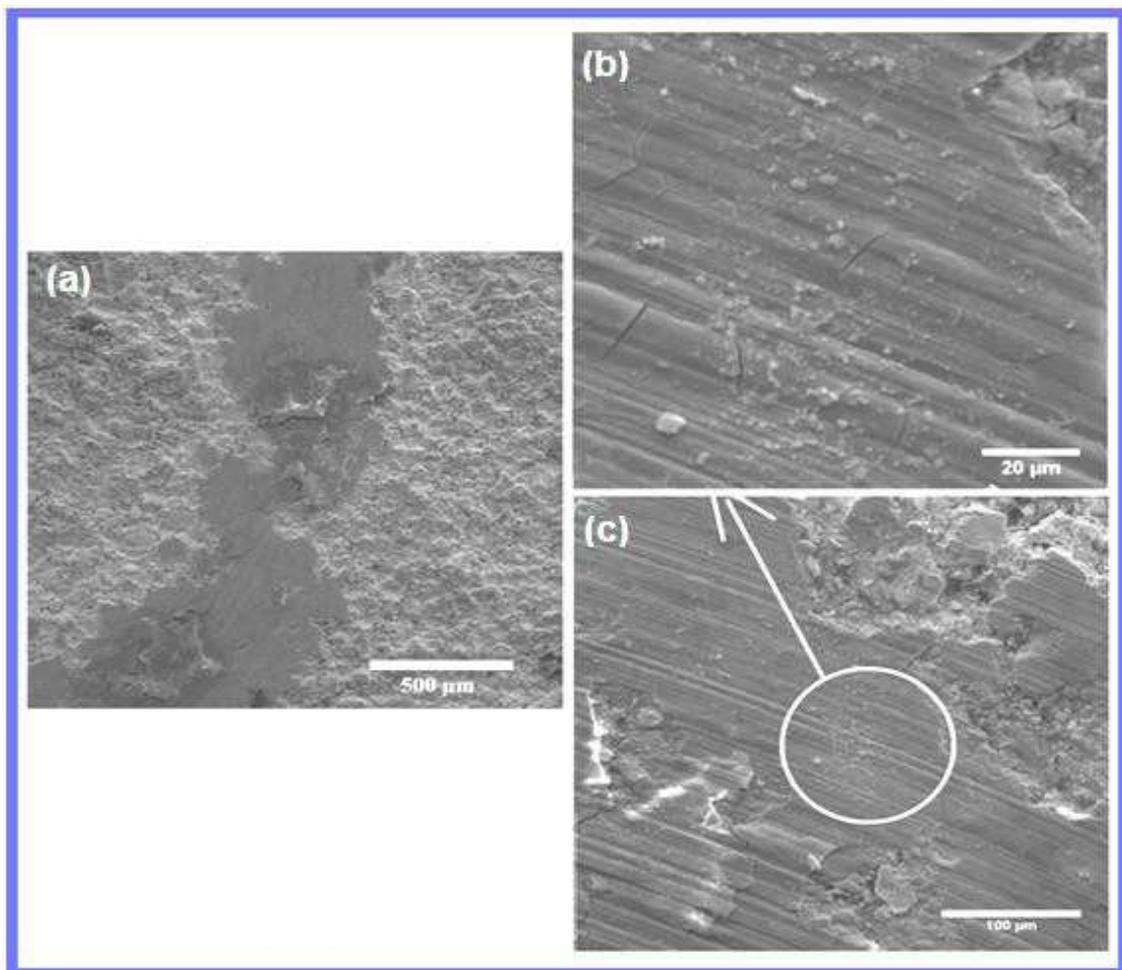


Figure III.14 : Traces d'usure obtenues sur le revêtement NA5T après essai de frottement. (a) : trace d'usure, (b) et (c) débris.

En outre, il semble que le mécanisme de dégradation du revêtement est dominé par une fracture de fatigue et l'usure par abrasion, bien que la déformation plastique ait pu également avoir un rôle important comme on le constate sur la figure III.14 [132]. La déformation plastique à l'interface a pu contribuer pour soulager l'effort de contact et par conséquent réduire l'usure par de frottement.

La surface usée du revêtement NA5S présente de profondes rainures formées sur la piste d'usure, Des débris d'usure et de cavités ont été nettement observés sur la surface de ces échantillons (Fig. III.15). En outre, l'observation détaillée de l'échantillon usé met au jour des déformations plastiques locales illustrées par des sillons et des jonctions adhésives.

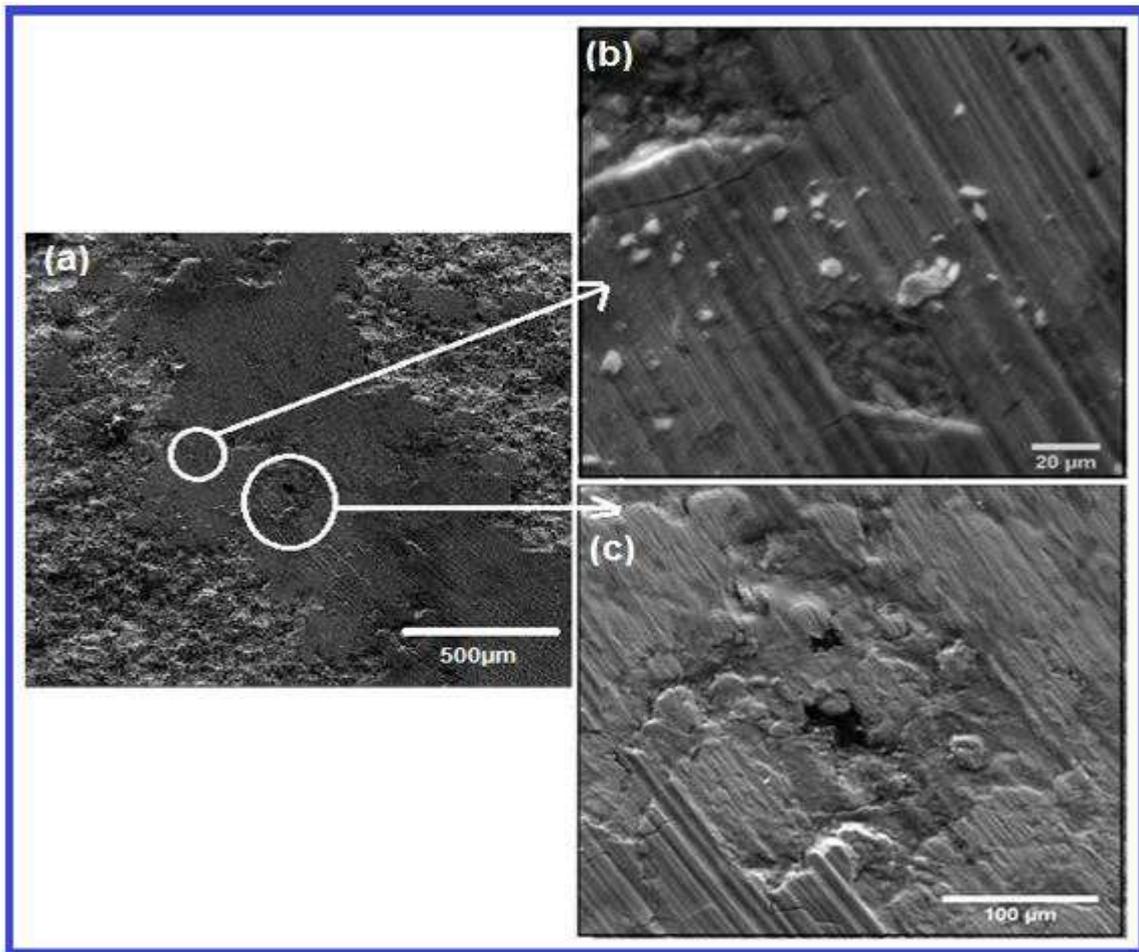


Figure III.15 : Traces d'usure obtenues sur le revêtement NA5S après essai de frottement. (a) : trace d'usure, (b) et (c) débris

III.1.2.3. Résultats des tests d'érosion

L'érosion des revêtements obtenus par projection plasma de structure lamellaire se produit par l'effritement des lamelles extérieures résultant de l'impact des particules abrasives. La dégradation du revêtement lors du test d'érosion se fait principalement par la propagation des fissures le long des interfaces, c.-à-d., la liaison d'interface entre les lamelles. Par conséquent l'érosion des revêtements sera régie par l'interface et l'épaisseur de lamelle. Ainsi, l'analyse des faciès d'usure par érosion révèle que les mécanismes responsables de la perte de matière sont les mêmes pour tous les revêtements. La fragmentation, la formation de lèvres et le détachement de plaquettes sont les principaux mécanismes d'usure des revêtements.

L'érosion des revêtements à structure lamellaire obtenus par projection plasma se produit par la dégradation des lamelles extérieures suite à l'impact des abrasifs.

La figure III.16 montre l'effet de la masse cumulative d'éroder sur la perte en masse des revêtements pour trois angles d'incidence 30°, 60° et 90°. À partir de cette figure, on constate qu'il y a deux régions distinctes pour tous les revêtements. La première région correspond à une perte progressive de masse, où la pente de la courbe illustrant la perte de la masse par érosion est importante. Par ailleurs, nous pouvons remarquer, que l'amplitude de la dégradation ou perte de masse est d'autant plus marquée dans la première région en raison de la présence d'une rugosité forte. Dans La seconde région, la pente de la courbe d'érosion devient pratiquement constante.

Pour de faible angle d'impact, Le taux d'érosion augmente dramatiquement, ceci peut être expliqué par le comportement ductile du revêtement qui se caractérise par une faible résistance.

Nous pouvons noter à partir de cette figure que la dégradation du revêtement NA est plus intense et continue pour les deux angles d'incidence 30° et 90°. Les pertes de masse sont plus importantes que dans le cas d'autres angles.

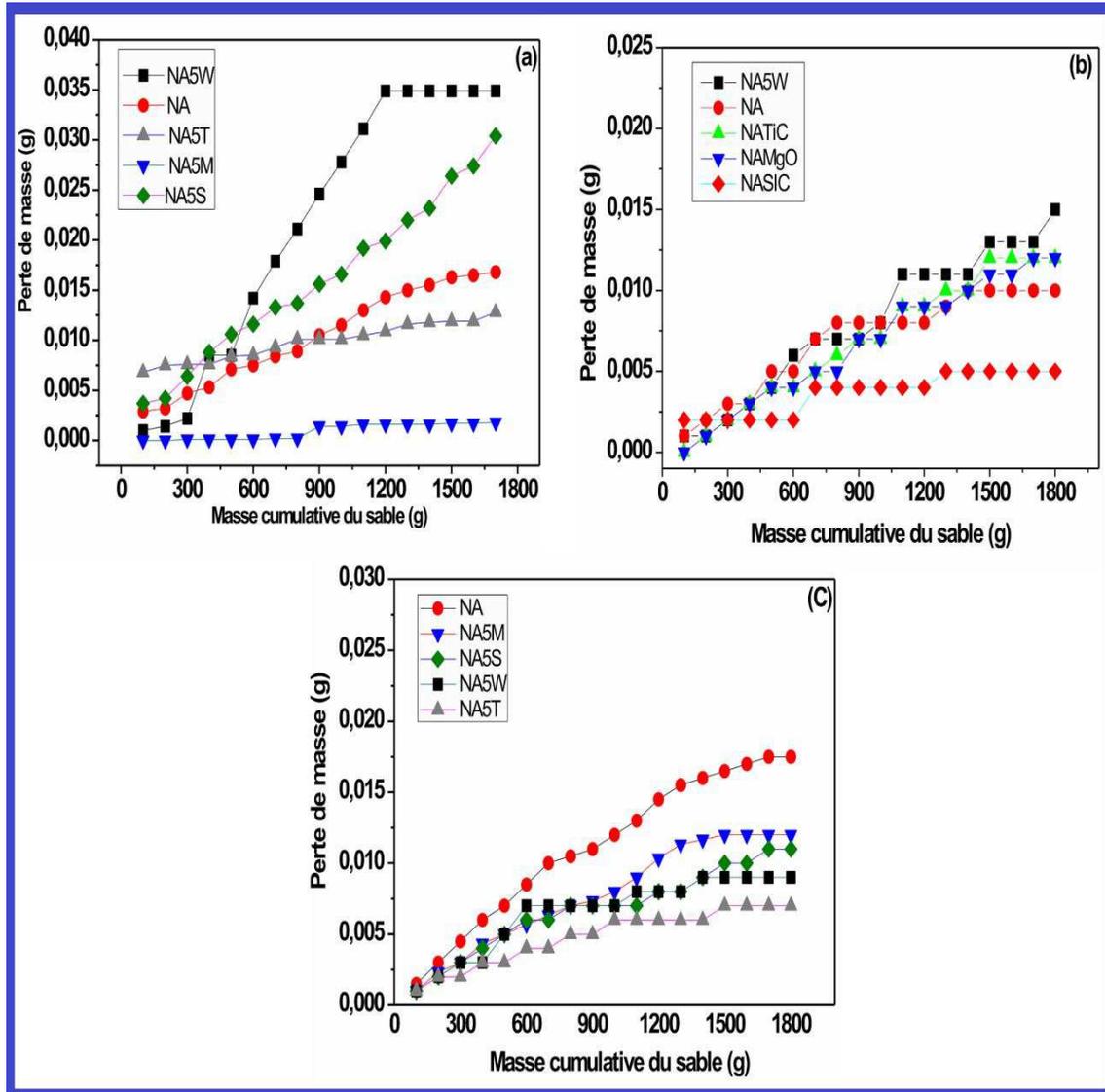


Figure III.16 : Évolution de la perte de masse des revêtements en fonction de la masse de sable projeté (a) : 30°, (b) : 60°, (c) : 90°

La figure III.17 montre l'effet de l'angle d'impact (30 °, 60 ° et 90 °) sur le taux d'usure par érosion des revêtements étudiés. On constate que le taux d'érosion à un angle d'impact de 30 ° est le plus élevé. Ce qui nous emmène à conclure que les revêtements étudiés présentent un comportement ductile. Ces résultats sont en accord avec celle de A. Ninham [133] et J. A. Hearley et al. [134]. S.B. Mishra et al. [113] rapportent que les revêtements à base d'aluminures de nickel présentent un comportement ductile. La résistance à l'érosion du revêtement NA5T à un angle d'impact de 90 ° est à peu près trois (03) fois plus élevée qu'à 30 ° d'angle d'impact.

A partir de la figure III.17, on peut constater que le revêtement NA5W présente le taux d'érosion le plus élevé pour un angle de 30°.

D'après les figures III.9 et III.17, on peut remarquer que la dureté ne favorise pas la résistance à l'érosion et par conséquent le taux d'érosion. Ces observations ont été confirmées par S.B. Mishra et al. [135] et Takeda et al. [136] qui ont signalé que la dureté ne contribue pas directement à l'amélioration de la résistance à l'érosion.

A un angle d'incidence de 90°, le revêtement de base NA sans addition accuse un taux d'érosion maximal comparé aux autres revêtements. Ainsi, la résistance à l'érosion du revêtement NA5T et NA5W est améliorée d'environ deux fois par rapport au revêtement de base.

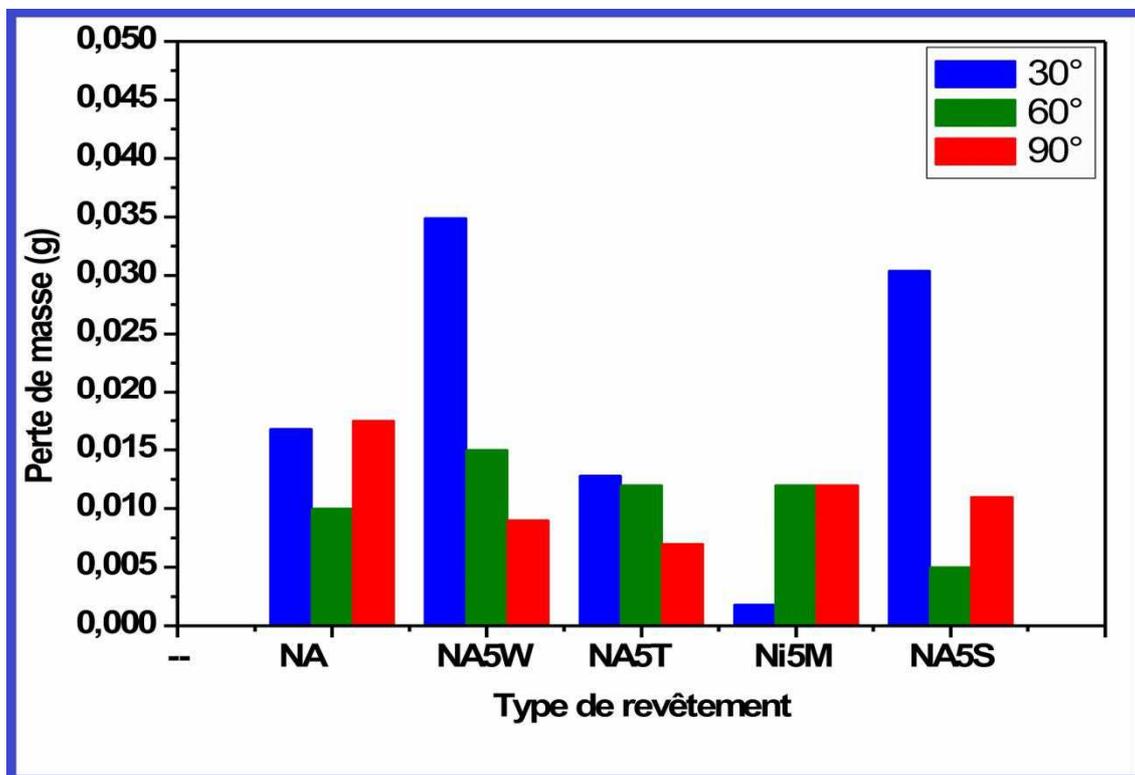


Figure III.17 : Histogrammes comparatifs du taux d'érosion des revêtements.

Pour un angle d'incidence 90°, les figures III.16 et III.17 montrent que le taux d'érosion des revêtements NA5W et NA5M est le plus élevé, cela peut être dû au pourcentage élevé de la porosité de ces deux revêtements. Ce qui est en accord avec les résultats de V. Fervel et al [131], qui rapportent que plus la porosité du revêtement est élevée, plus il est facile d'ébrécher des morceaux de

la surface exposée par les particules d'éroder, plus le taux d'érosion est important. Des résultats semblables ayant trait à la porosité des revêtements de barrière thermique en céramique ont été également rapportés par Davis et al. [137].

Le façonnage de la surface par les particules de silice, commence d'abord par la formation de sillon, qui, par répétition des impacts des particules dures, engendre l'apparition de plaquettes fortement déformées. Ces mêmes zones se dégradent par la suite, sous l'effet des particules.

Certains travaux stipulent que l'énergie cinétique des particules peut favoriser d'une façon significative le chauffage de la surface du revêtement, ce qui d'une part peut engendrer la fermeture des fissures pendant l'érosion, et d'autre part, une partie de cette énergie est stockée dans le revêtement sous forme de dislocations et d'autres imperfections cristallines [113-114, 138].

Une analyse des faciès montre qu'après érosion, la surface des revêtements est plus régulière, Ceci est confirmé par la diminution de la rugosité (Ra), comme le montre le tableau III.2.

Tableau III.2 : Rugosité Ra avant et après le test d'érosion.

| Revêtements | Rugosité Ra (μm) avant érosion | Rugosité Ra (μm) après érosion |
|-------------|---|---|
| NA | 9,17 | 1,99 |
| NA5T | 8,28 | 2,12 |
| NA5W | 9,34 | 1,78 |
| NA5S | 8,58 | 1,97 |
| NA5M | 8,84 | 2,15 |

III.1.2.4. Analyse de faciès d'usure par microscopie électronique à balayage

L'impact répété des particules solides cause l'érosion et la dégradation du revêtement. Le mécanisme d'enlèvement du matériel de la surface du revêtement par érosion peut avoir un caractère ductile ou fragile.

Généralement, le processus de dégradation de l'état ductile est caractérisé par un maximum de perte aux bas angles d'impact et la plupart des revêtements métalliques s'éroderont selon ce mécanisme [113]. Le processus de dégradation de l'état fragile s'accompagne par un maximum de perte aux angles à impact élevé, l'érosion se produit alors par fissuration et ébrèchement du matériel extérieur. L'érosion du revêtement obtenu par plasma ayant une structure lamellaire se produit par effritement de lamelle extérieure résultant de l'impact des particules abrasives. En conséquence, l'érosion du revêtement est régit donc par la propagation des fissures le long des interfaces, entre les lamelles qui peuvent être identifiées comme étant une région faible.

La microstructure MEB des surfaces érodées du revêtement NA5T obtenus par projection plasma sont présentées par la figure III.18. Ces microstructures illustrent bien l'effet de l'angle d'impact sur le mécanisme d'érosion du revêtement étudié.

L'analyse des microstructures du revêtement érodé à faible angle d'incidence (30°), nous permet de constater la présence des cavités de taille importante, des lèvres et des entailles irrégulières. A incidence normal, les microstructures révèlent des zones presque aplatie avec des lèvres surélevées.

La figure III.18 a et b présente des microstructures MEB du revêtement érodé à incidence normal. Cette figure montre que la surface érodée du revêtement contient des fissures et une morphologie ébréchée ainsi que des cavités et des lèvres. Les lèvres sont formées autour du cratère (figures III.18 a et b). La perte de masse s'est produite par un mécanisme de fissuration et d'ébrèchement des morceaux rompus et détachés. L'aspect des surfaces érodées indique également que les fissures se produisent dans les directions de moindre résistance produisant ainsi des débris d'usure.

A incidence normale, la morphologie de la surface érodée au bord indique que la défaillance est due à l'érosion de sable et au façonnage. La rupture au niveau des lèvres (Fig.III.18a) jeu un rôle dominant. La surface du revêtement soumis à l'érosion subit au début une déformation plastique et suivie d'un détachement des plaquettes à partir de la surface. Le labourage

sous l'effet de la déformation plastique se produit suite à l'impact des particules, et se traduit par l'apparition de lèvres ou les arêtes aux rives des cannelures.

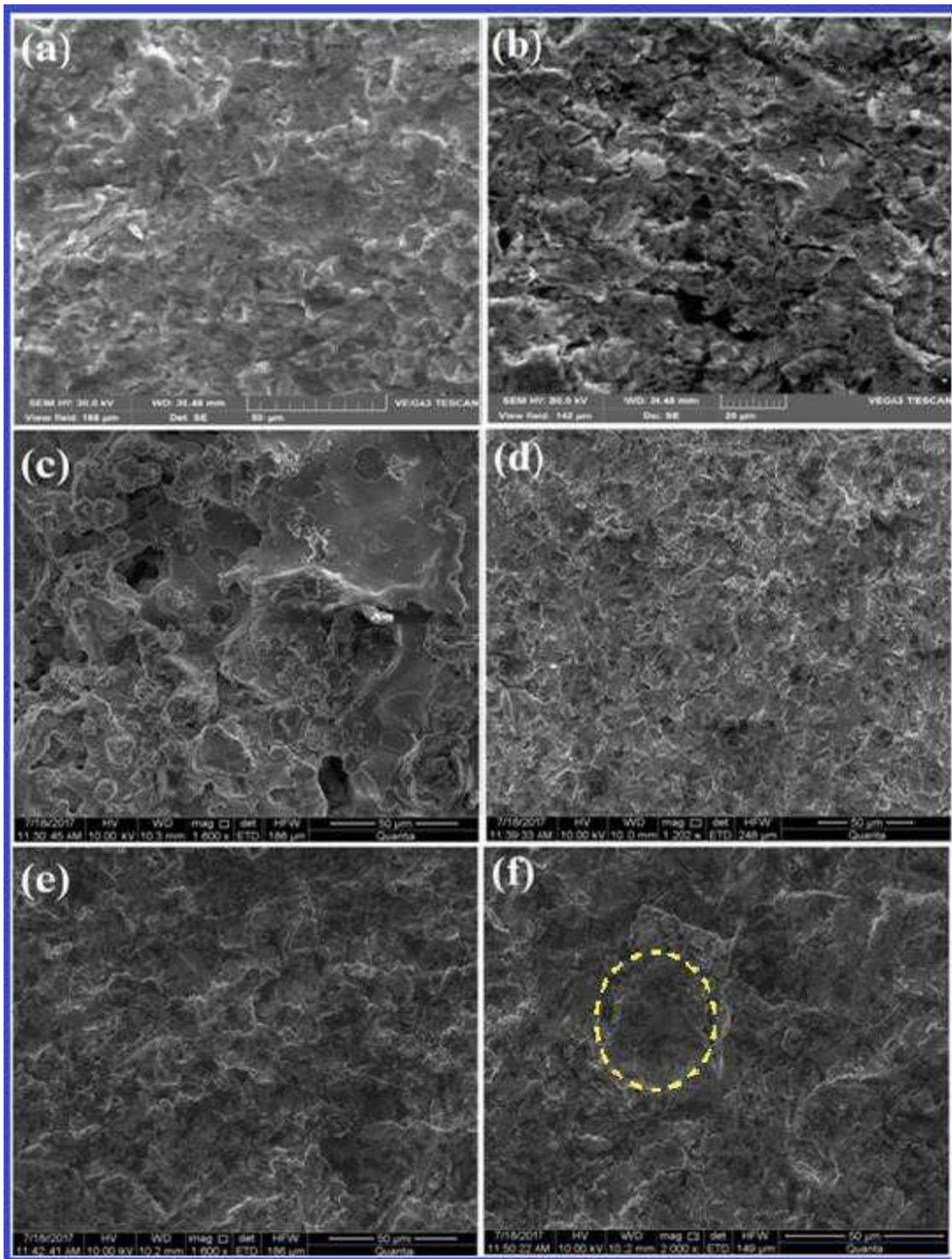


Figure III.18 : Morphologie de la surface du revêtement NA5T après érosion. a) bord de la surface érodée à 90°. (b) milieu de la surface érodée à 90°. (c) bord de la surface érodée à 60°. (d) milieu de la surface érodée à 60°. (e) bord de la surface érodée à 30°. (f) milieu de la surface érodée à 30°.

Des grandes fosses sont alors visibles (Fig.III.18 a) montrant que des plaquettes solides ont été retirées de cette région. En raison de l'impact répété des particules, beaucoup de cavités sont formées.

La surface au centre de la zone érodée semble par contre être aplatie, suite à une déformation plastique intense. Le labourage de la surface par impact de particules aura pour résultat la formation de cannelures. Il est évident que les impacts répétés par des particules dures de silice a comme conséquence l'apparition de lèvres fracturées ou retirées des rainures suite à une érosion ultérieure, le résultat sera alors des plaquettes fortement déformées et retirées. (Fig.III.18b). Une telle extrusion du matériau aurait pu se produire dans la matrice à liaison douce, phénomène susceptible de se produire dans le mode d'érosion ductile. Ainsi, des entailles et des cratères sont également formés en raison de l'impact de particules à incidence normale.

Au faible incidence ($30^\circ, 60^\circ$) (Figure III.18 c, d, e et f), on note la présence des cavités de taille importantes comparativement à un angle normal. Qui peut être attribué à la plus grande force de cisaillement généré à un angle d'impact inférieur.

Le revêtement soumis à l'érosion subit une déformation plastique, de ce fait, le façonnage se produit suite aux impacts répétés des particules de silice avec formation de plaquettes et des cavités. Des lèvres et des crêtes sont ainsi produites au bord des cavités.

L'exposition continue du revêtement au jet de particules, contribue au détachement et à l'extrusion des plaquettes avec formation des lèvres. Aux faibles incidences, les lèvres sont formées à la fin de la sortie des particules du cratère .L'extrusion des plaquettes semblent être le mécanisme responsable de la perte de masse par érosion. Un tel mécanisme a été décrit par Bellman et Levy [139].En outre, un mécanisme d'érosion ductile des revêtements à base d'intermétalliques NiAl a été observé également par Hearley et al. [134] et S.B. Mishra et al. [113].

La surface au centre de la zone érodée semble être plus déformée. Les cavités sont moins importantes, plus profonde et de taille un peu importante. Les lèvres sont dues au fait que la densité des particules est plus intense au

centre qu'au bord du revêtement, ce qui favorise l'enlèvement facile de la matière.

Un schéma global récapitulant les mécanismes probables de la dégradation des dépôts plasma lors des tests d'érosion a été proposé (Fig.III.19).

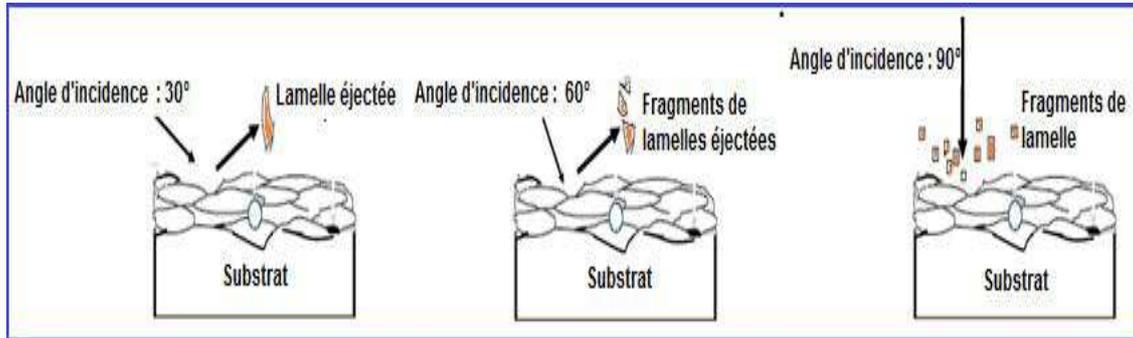


Figure III.19 : Schéma récapitulatif du mécanisme d'érosion des revêtements obtenus par plasma.

III.1.3. Comportement à la Fatigue thermique

Le comportement en fatigue thermique des revêtements peut être lié à leur microstructure et à la nature des phases qui les constituent mais surtout par leur coefficient de dilatation thermique. Afin de garder son efficacité de protection, le revêtement doit présenter une résistance à la fatigue thermique et à la dégradation par écaillage, c'est-à-dire il ne doit pas être sensible à la fissuration. Ainsi, les substrats revêtus sont soumis à une fatigue thermique, dans l'intervalle de température de 20 - 800°C.

On note à premier abord que le meilleur comportement en fatigue thermique a été enregistré sur le revêtement NA5W contenant le WC.

En fait, l'aptitude à la dilatation thermique conditionne la contrainte thermique résultant de la disparité du coefficient de dilatation thermique (CDT) entre le revêtement et le substrat qui peut ainsi mener à la dégradation. Les écarts dans les valeurs du (CDT) peuvent donc être responsables de l'échec du revêtement.

La figure III.20 présente les résultats des essais de fatigue thermique des revêtements étudiés. L'effet de la composition chimique du substrat sur la tenue à la fatigue thermique peut être expliqué en termes de disparité du (CDT). Ainsi, le substrat en acier inox et le revêtement NA ayant relativement

la même composition chimique n'engendre qu'une faible disparité de (CDT). Par contre, dans le cas des aciers Z60CDV7 et le 55NCDV7 l'écart entre les (CDT) est élevé. Par conséquent, les contraintes thermiques qui en résultent sont probablement concentrées dans l'interface entre le revêtement et le substrat. Avec l'exposition des échantillons aux cycles thermiques, ces efforts conduisent à la nucléation et la propagation de fissures dans le revêtement.

On peut également mettre au jour l'effet d'une sous-couche de nickel déposée préalablement sur le substrat sur le comportement du revêtement à base de NiAl. On peut noter qu'en présence de ce dépôt de nickel le revêtement présente une meilleure résistance à la fatigue thermique, comparé au revêtement NA sans dépôt de nickel. Les revêtements à base de NiAl avec sous couche de nickel se dégradent après 285 cycles thermiques. Les revêtements sans sous couche de nickel sont détérioré au bout de 101 cycles.

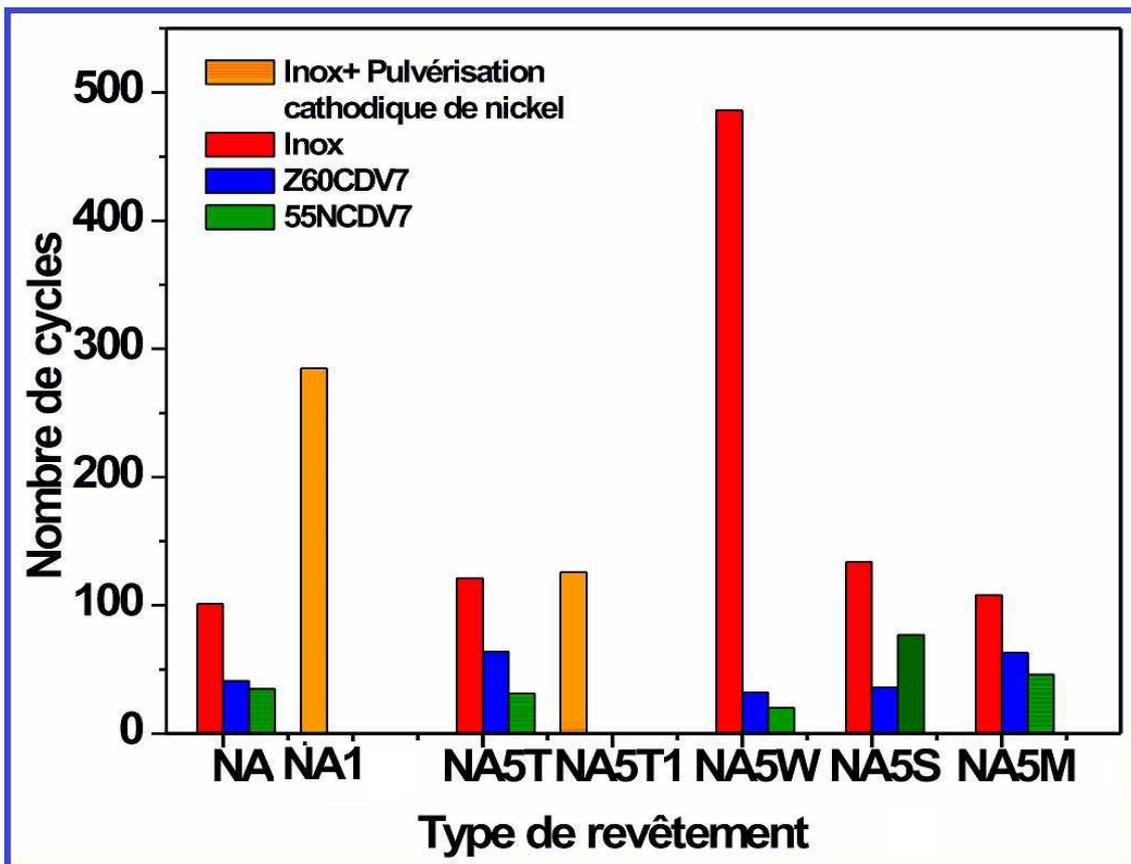


Figure III.20 : Histogramme comparatif montrant le comportement en fatigue thermique des revêtements réalisés sur les aciers inox (316L), Z60CDV7 et le 55NCDV7.

Les photographies des échantillons après l'essai de fatigue thermique sont présentées par la figure III.21. L'endommagement de presque tous les revêtements commence à partir des bords de l'échantillon puis se propage aux zones adjacentes. Ce cheminement est dû aux conditions extrêmes de chauffage et de refroidissement et à la singularité des contraintes thermiques aux bords de l'échantillon.

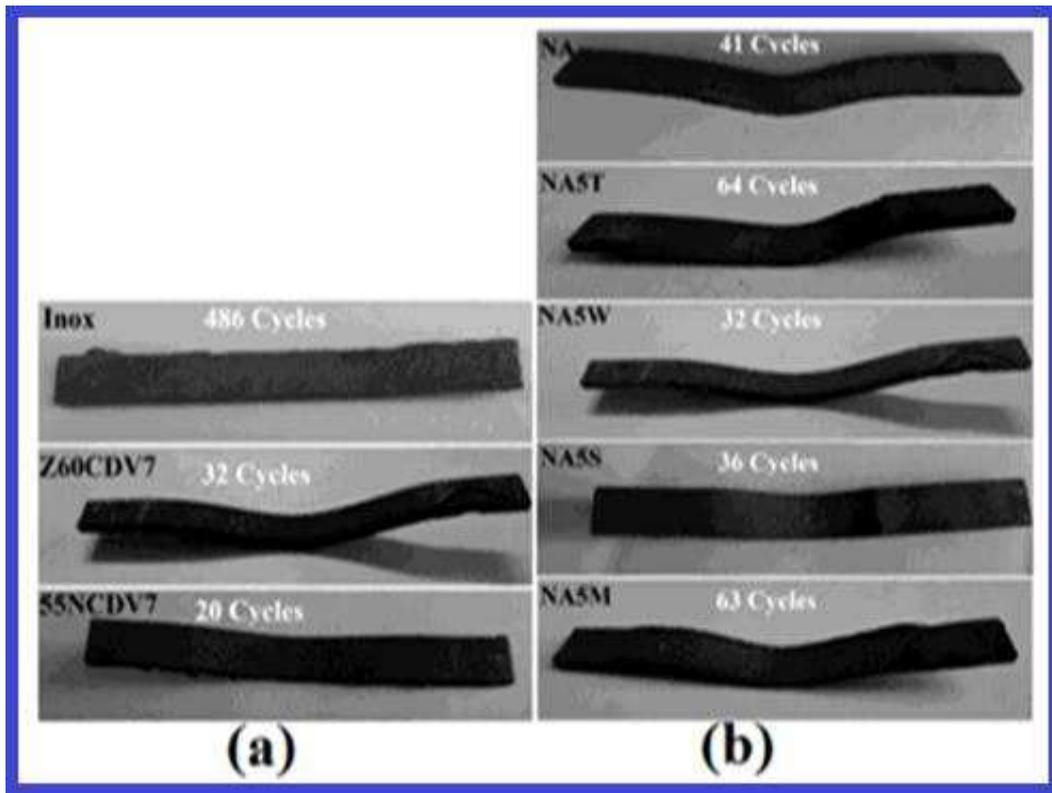


Figure III.21 : État des échantillons revêtus après l'essai de fatigue thermique. a : Revêtement NA5W sur différents substrats, b : Revêtements étudiés réalisés sur substrat Z60CDV7.

III.1.3.1. Analyse par DRX des revêtements après fatigue thermique

Au cours des essais de fatigue thermique, des changements de phases sont inévitables comme le prouvent les spectres de DRX. La comparaison des diffractogrammes des revêtements NA, NA5T, NA5W, NA5S et NA5M, après les tests de fatigue thermique, montre qu'à premier abord, tous les diffractogrammes ont la même allure avec les mêmes constituants. Cependant, d'après les pics des phases détectées par DRX les intensités sont différentes.

La figure III.22 présente les diffractogrammes du revêtement NA après fatigue thermique. On peut constater que la tendance générale de l'évolution de phases dans les revêtements NA1 (avec sous couche de nickel) et NA (sans sous couche de nickel) est similaire. On peut donc conclure que la sous couche de nickel n'a pas une influence directe sur la nature de phases formées au cours des essais de fatigue thermique.

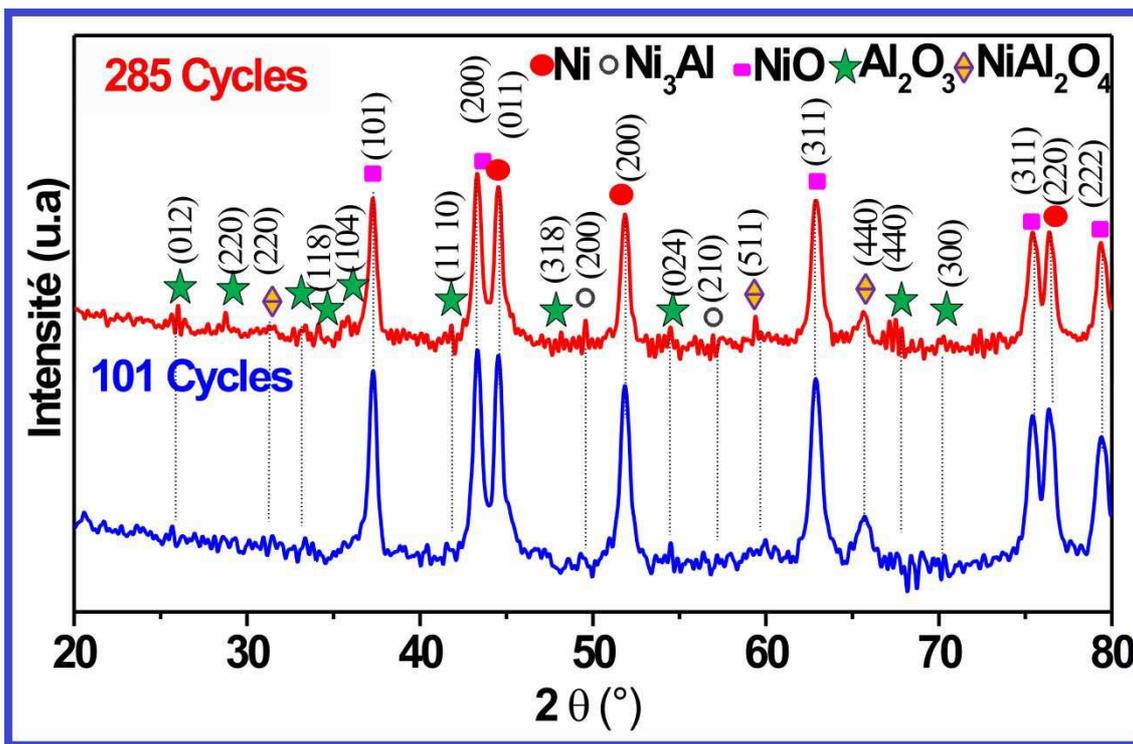


Figure III.22 : Spectre de diffraction X du revêtement NA après fatigue thermique.

Le spectre de diffraction du revêtement révèle l'apparition de NiO, Al₂O₃, NiAl₂O₄ et du nickel (α -Ni). On note cependant une évolution qualitative due à l'effet du maintien lors de l'essai de fatigue pendant lequel il y a diffusion de nickel et transformation d'intermétallique NiAl et Ni₃Al. Un appauvrissement progressif de NiAl en aluminium modifie le rapport atomique Al /Ni, ce qui pourrait expliquer l'apparition d'intermétallique Ni₃Al plus riche en nickel. A notre avis, la dégradation des revêtements au cours des essais de fatigue thermique est due à La transformation de NiAl à Ni₃Al causant inévitablement des changements de volume et des contraintes de traction au sein du revêtement.

Les spectres de diffraction du revêtement NA5T avec ou sans couche de nickel sont présentés par la figure III.23. On enregistre une réaction de TiC avec l'oxygène de l'air et l'apparition de TiO₂ au cours des essais de fatigue thermique. L'ajout de TiC n'a pas un effet positif sur la résistance en fatigue thermique, car on constate la ruine du revêtement NA5T1 (avec sous couche de nickel) après seulement 126 cycles. Ce résultat pourrait être expliqué par l'expansion du volume du revêtement associée à la transformation de TiC en TiO₂ qui produit probablement un état de contraintes peu favorable à la fatigue thermique. D'autre part, la formation de molécules de CO lors de l'oxydation de TiC pourrait, à notre avis, aggraver la dégradation du revêtement suite à la formation des macropores.

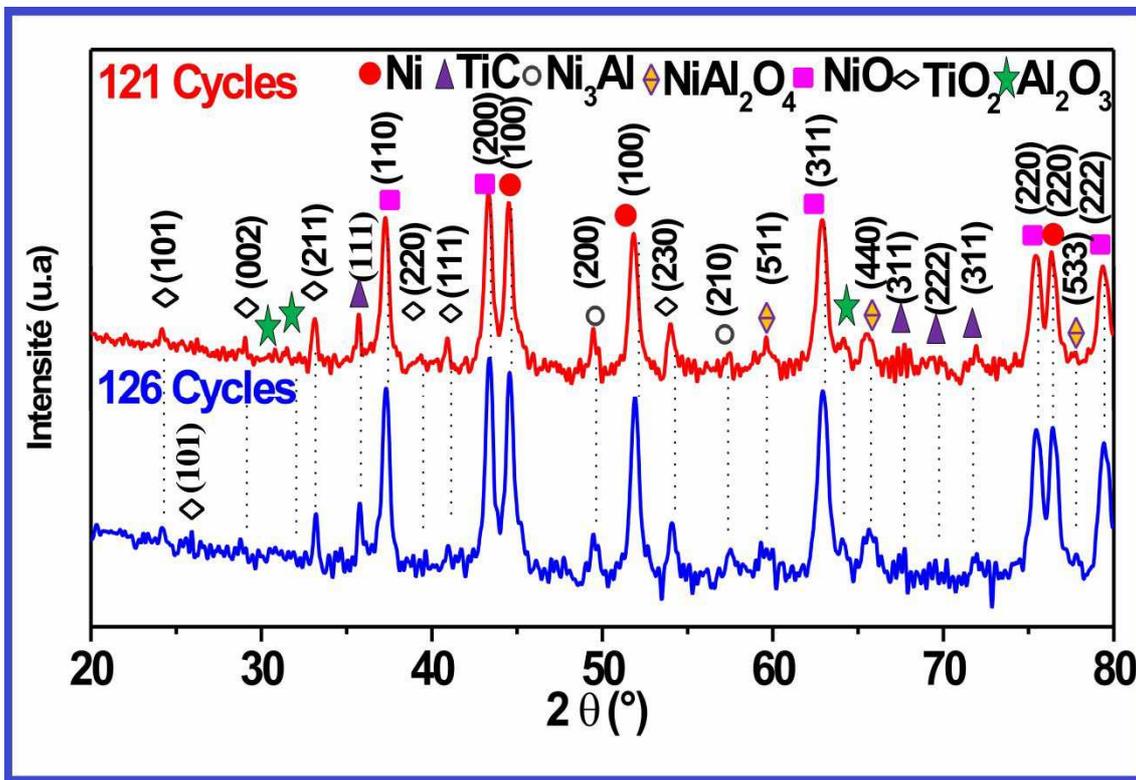


Figure III.23 : Spectre de diffraction X du revêtement NA5T après fatigue thermique.

En outre, l'apparition de TiO₂ ralentirait la formation et la croissance d'une couche uniforme et stable d'alumine. Cette éventualité a été envisagée lors des travaux de Songlan Yang et al. [140].

Les spectres de diffraction des rayons X du revêtement NA5W contenant le carbure de tungstène sont présentés par la figure III.24. Ce revêtement déposé sur un acier inoxydable, sur Z60CDV7 ou sur l'acier 55NCDV7 révèlent les mêmes phases. Cependant, l'intensité du pic de la phase NiO pour le revêtement NA5W déposé sur un acier inoxydable, s'avère légèrement plus élevée que celles des pics de NiO observés sur ces revêtements déposés sur Z60CDV7 et 55NCDV7.

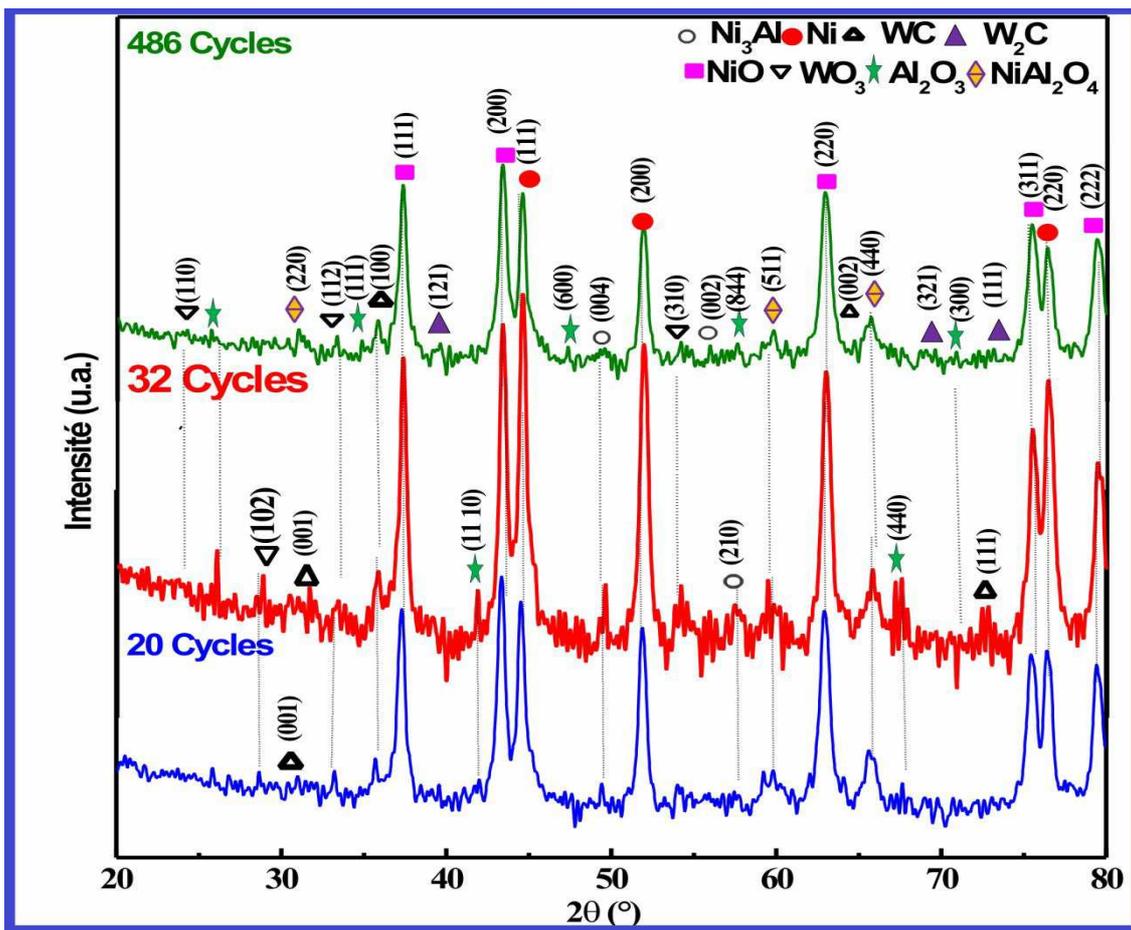


Figure III.24 : Spectre de diffraction X du revêtement NA5W après fatigue thermique.

La figure III.25 présente le spectre de diffraction du revêtement NA5S contenant SiC. Le spectre indique la présence SiO₂, ce qui pourrait expliquer sa stabilité durant tous les cycles de fatigue thermique.

L'effet des ajouts de MgO est bien visible par la figure III.26 montrant le spectre diffraction du revêtement NA5M, Le comportement en fatigue thermique du revêtement NA5M est similaire à celui du revêtement de base, Ce qui

permet de conclure qu'à premier abord l'ajout de MgO n'a pas un effet notable sur le comportement en fatigue thermique, du fait qu'ils ont presque la même durée de vie.

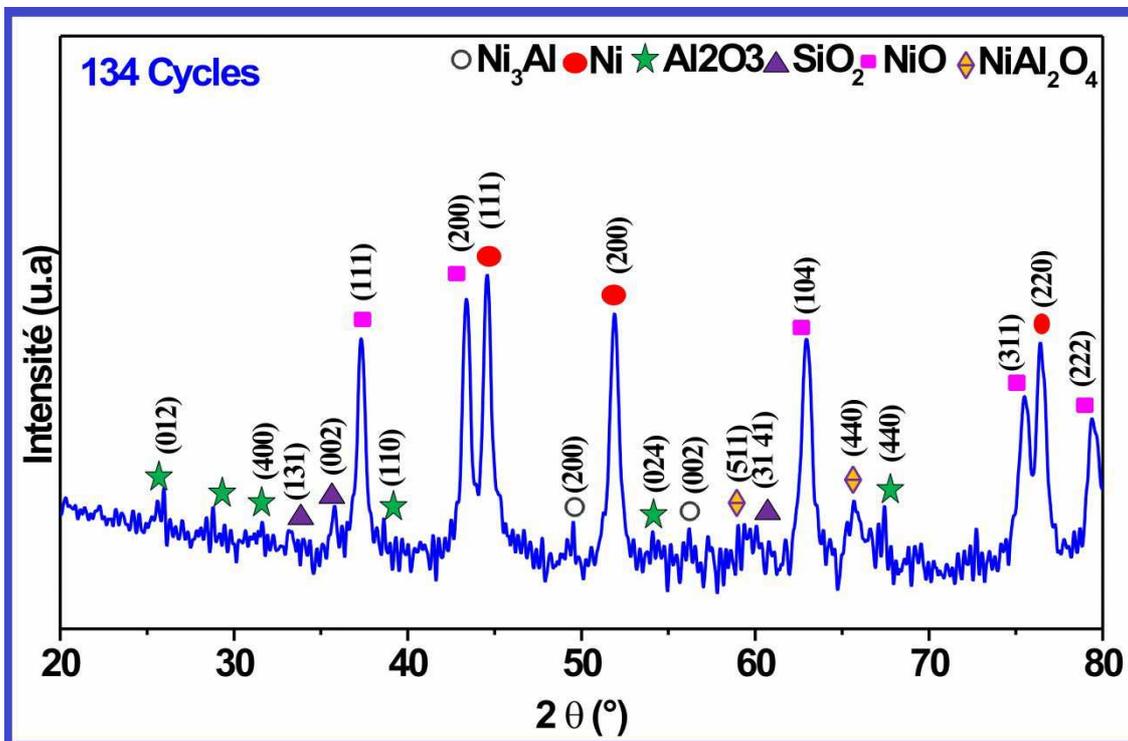


Figure III.25 : Spectre de diffraction X du revêtement NA5S après fatigue thermique.

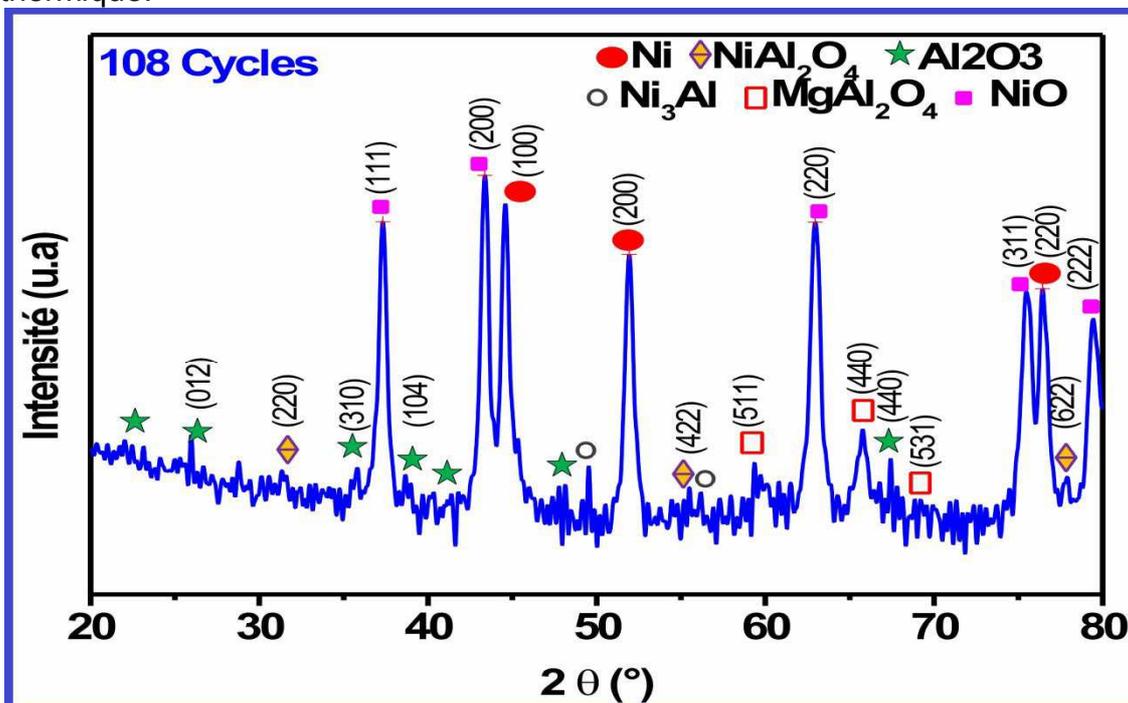


Figure III.26 : Spectre de diffraction X du revêtement NA5M après fatigue thermique.

III.2. Etude du revêtement obtenu par cémentation en caisse

III.2.1. Etude microstructurale des revêtements

III.2.1.1. Microstructure des revêtements réalisés sur acier fortement allié Z60CDV7

Les figures III.27, III.28 et III.29 montrent des images MEB de la coupe transversale des revêtements d'aluminures de titane réalisés sur l'acier Z60CDV7 avec un maintien de 4 h, 8h et 12 heures.

Le ciment utilisé est composé en masse d'un mélange de 50% de ferro-titane (40% Ti, 30% Al et 20% Fe) (donneur), 45% d' Al_2O_3 (diluant inerte) et 05% NH_4Cl (agent activant). Le traitement est réalisé dans une caisse an acier réfractaire 1050°C .

Pour cerner la nature des phases formées, une analyse EDS a été pratiquée sur la coupe des revêtements, afin de quantifier les éléments en présence. Plusieurs mesures EDS ont été réalisées au niveau des revêtements. Les diagrammes fournis par les mesures EDS ont permis de détecter la présence des éléments fer, chrome, titane, molybdène, aluminium.

❖ Cémentation pendant une durée de 4 heures

L'analyse de la microstructure du revêtement montre la présence de deux couches d'épaisseur d'environ $100\ \mu\text{m}$ (Fig.III.27). Une couche externe de faible épaisseur, dense et compacte. Une couche interne d'épaisseur plus importante, contenant des fissures et des précipités.

L'analyse par EDS du bord du revêtement (environ $10\ \mu\text{m}$) montre qu'il est plus riche en oxygène qu'au cœur. Les phases situés à cette profondeur ont quant à elles une quantité d'oxygène inférieur à la matrice mais sont beaucoup plus riches en titane.

A environ $20\ \mu\text{m}$ du bord de l'échantillon (spectre2), l'enrichissement en titane est bien plus marqué : environ 89 % en poids contre 24% pour le spectre 1 et environ 0,3 % pour le spectre 3. Il est important de noter que le revêtement est également plus pauvre en fer en surface (spectre 1 et 2).

Pour les précipités se trouvant à cette profondeur (voir spectre 4), l'enrichissement en fer est le plus marqué ($\approx 80\% \text{ atm}$), on note aussi la présence de

l'aluminium, titane, chrome, molybdène dont le pourcentage atomique est 12.5, 1.5, 5.7, 1.0 respectivement.

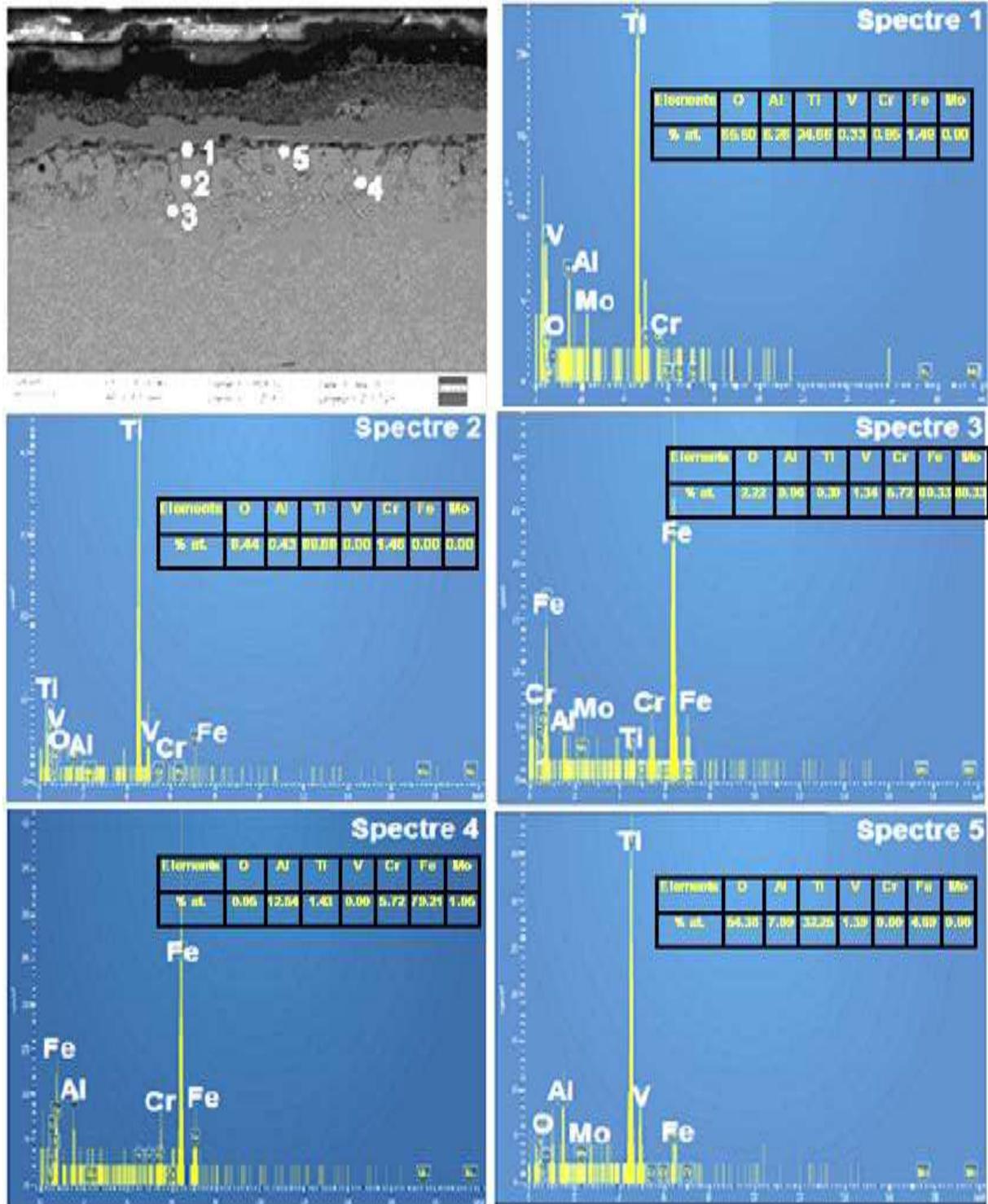


Figure III.27: microstructure MEB avec analyse EDS du revêtement C4Z.

Le précipité dont le spectre 5, se trouve enrichi en titane ($\approx 32\%$ atm). L'oxygène marque le pourcentage le plus important (54.38% atm). En outre on note la présence

de l'aluminium, fer, vanadium dont le pourcentage atomique est 7.09, 1.39, 4.89 respectivement.

❖ **Cémentation pendant une durée de 8 heures**

La figure III.28 présente la micrographie en coupe transverse du revêtement obtenu sur l'acier Z60CDV7 à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB).

Le revêtement est généralement composé d'une zone externe d'une épaisseur moyenne de 20 μm , contenant des pores de petite taille, suivie d'une couche interne de 100 μm .

Les analyses EDS montrent qu'au bord du revêtement (spectre 1), la couche est enrichie en oxygène, avec une précipitation majeure tant d'aluminium que du titane.

Pour la zone médiane (spectre 3), le pourcentage atomique de titane augmente progressivement vers la zone intérieure. En se rapprochant du substrat, le pourcentage massique du fer augmente (spectre 4). Des précipités en contraste gris bien marqué, sont observés au niveau de cette zone, montrant un enrichissement en fer (52% atm) et en oxygène (34% atm) (spectre 2) (Figure III.27).

❖ **Cémentation pendant une durée de 12 heures**

Le revêtement est composé de deux couches distinctes (Fig.III.29). Une couche externe poreuse et de faible épaisseur. Une couche interne plus épaisse contenant des pores de taille importante et des précipités. L'analyse EDS de la couche externe a souligné la richesse en oxygène avec 91% atm (spectre 1), ce qui nous emmène à conclure que cette couche correspond bien à un oxyde. La teneur en titane est particulièrement élevée (26.00 % atm) dans la partie médiane du revêtement (spectre3) et chute brutalement au niveau de l'interface revêtement/substrat (spectre 5). En outre, On note que la teneur en fer augmente progressivement en allant du bord de revêtement jusqu'au substrat.

Le revêtement d'aluminure de titane possède une microstructure et une composition chimique à cœur et de surface qui diffèrent selon le temps de maintien. Ces résultats sont confirmés par A. Thevand et al. [141] qui ont également réalisé une aluminisation haute activité sur du nickel pur. L'épaisseur du revêtement semble être influencée par le temps de maintien. D'où on note une augmentation de l'épaisseur des revêtements en fonction du temps. On enregistre l'évolution de la teneur d'oxygène en fonction du temps de maintien. En effet, la température et le

temps de traitement favorisent la formation des oxydes. La formation d'Al₂O₃ est favorisée par rapport à celle de TiO₂ comme il a été montré dans l'étude menée par Li Chen et al. [142].

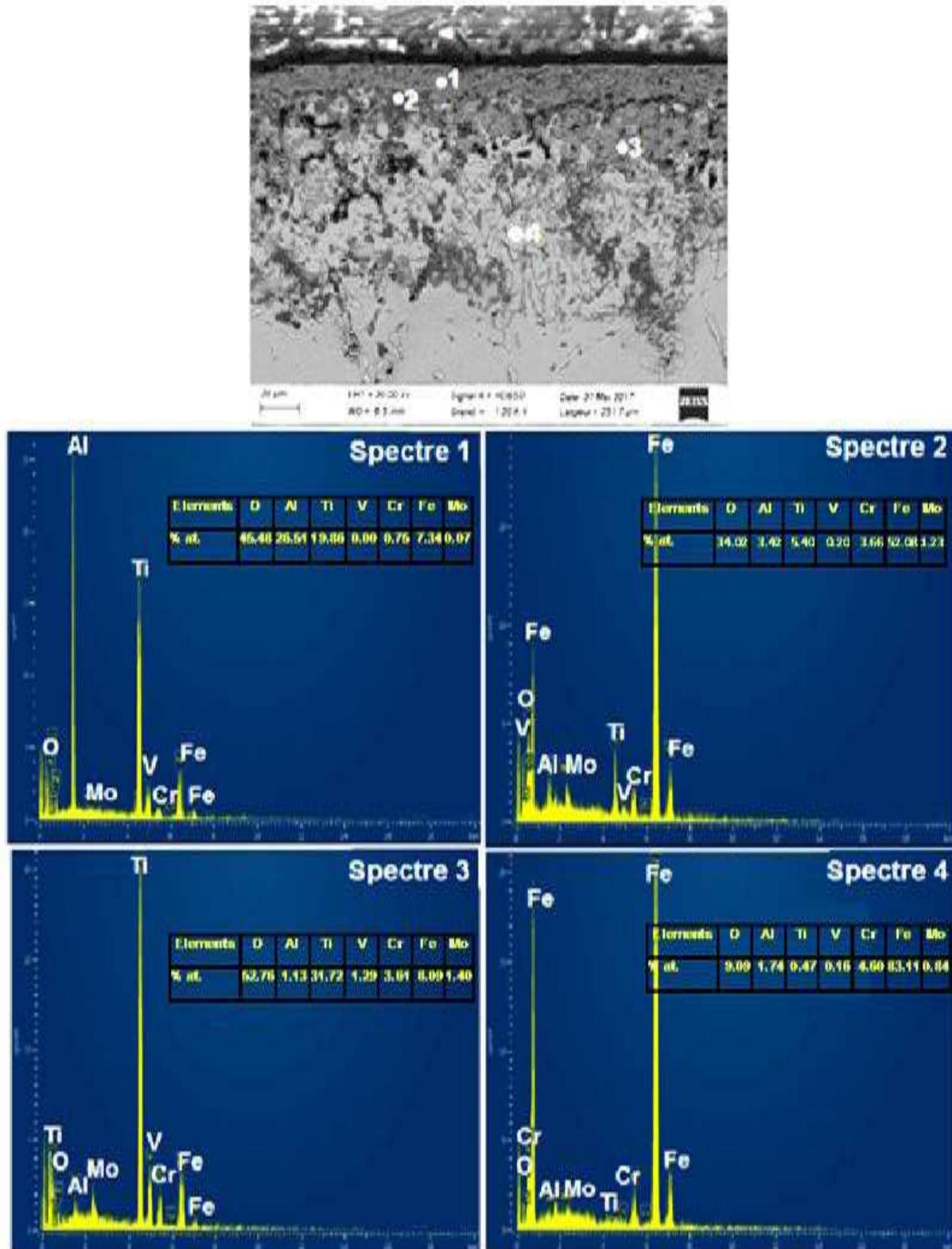


Figure III.28 : microstructure MEB avec analyse EDS du revêtement C8Z.

CHAPITRE III- RESULTATS ET DISCUSSION

Pour des temps de maintien de 4h et 8h, la teneur en titane est particulièrement élevée (24 atm.% et 19 atm.% respectivement) dans la couche externe et chute brutalement pour un temps de maintien de 12h.

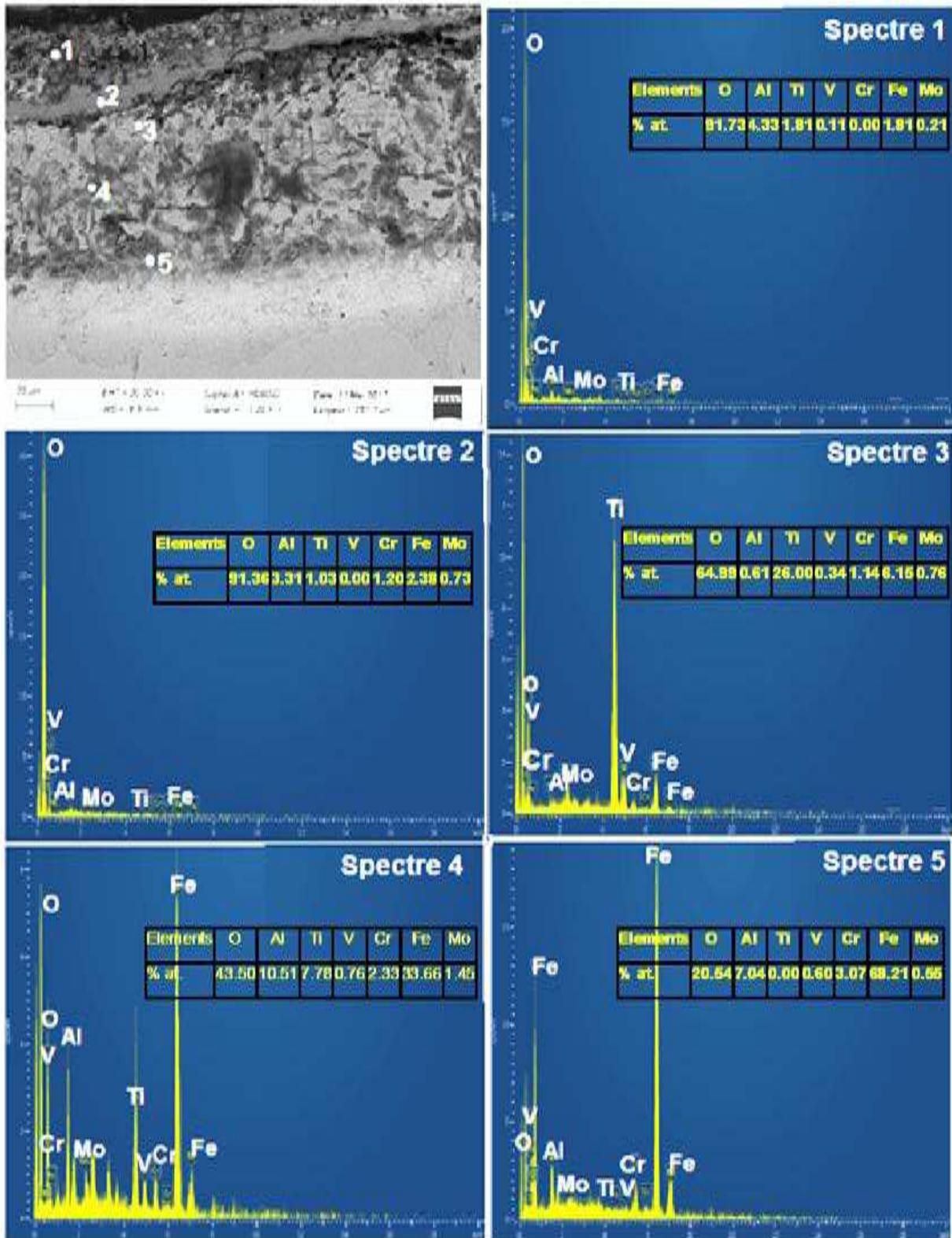


Figure III.29 : microstructure MEB avec analyse EDS du revêtement C12Z.

Par contre, dans la partie médiane, la profondeur de diffusion de titane augmente également avec le temps de traitement. A une distance de 20 μm de la surface, la teneur en titane est de 89 atm.%, 31 at.% et 26 at.%, pour un maintien de 4, 8 et 12 h respectivement.

III.2.1.2. Microstructure des revêtements réalisés sur acier Inoxydable

Les micrographies MEB des figures III.30, III.31 et III.32 montrent des coupe transverses des échantillons revêtus pendant des durées de 4h, 8h et 12 h de traitement de cémentation à 1050°C sur un acier inoxydable. L'épaisseur du revêtement croît en fonction de l'augmentation du temps.

A premier abord, on peut distinguer que les microstructures résultantes se composent de deux couches distinctes : une couche externe de faible épaisseur et une couche interne d'épaisseur un peu importante. En effet, la cohésion entre les différentes phases constitutives semble parfaite.

Les conditions d'élaboration de ces revêtements sont les mêmes que ceux des revêtements déposés sur l'acier fortement allié Z 60CDV5 déjà cité.

❖ Cémentation pendant une durée de 4 heures

Le revêtement obtenu est composé d'une zone externe d'une épaisseur moyenne de 13 μm , contenant des précipités riches en éléments tel que l'aluminium (37 atm.%), le titane (21 atm.%), le fer (16 atm. %), et en oxygène (13 atm.%) (spectre2), et des pores de petite taille, suivie d'une zone interne de 100 μm d'épaisseur. La surface du revêtement est rugueuse, irrégulière et poreuse (Fig. III.30).

La couche externe est composée de deux sous couche. On observe une couche formée de grain à structure colonnaire montrant un enrichissement en aluminium (38 atm.%), en titane (18 at.%), en oxygène (19 atm.%) et en fer (15 atm.%) (spectre 3). La zone adjacente est moins épaisse et ne contenant pas de précipités. A l'interface de la couche externe et de la couche interne, des précipités riches en titane (53 atm. %) ont été observés et ne présentant aucune trace d'oxygène (0,0 atm.%) spectre 3). La couche interne est homogène, compacte, et ne contenant pas de porosité. Des précipités fins et bien répartie sont observés.

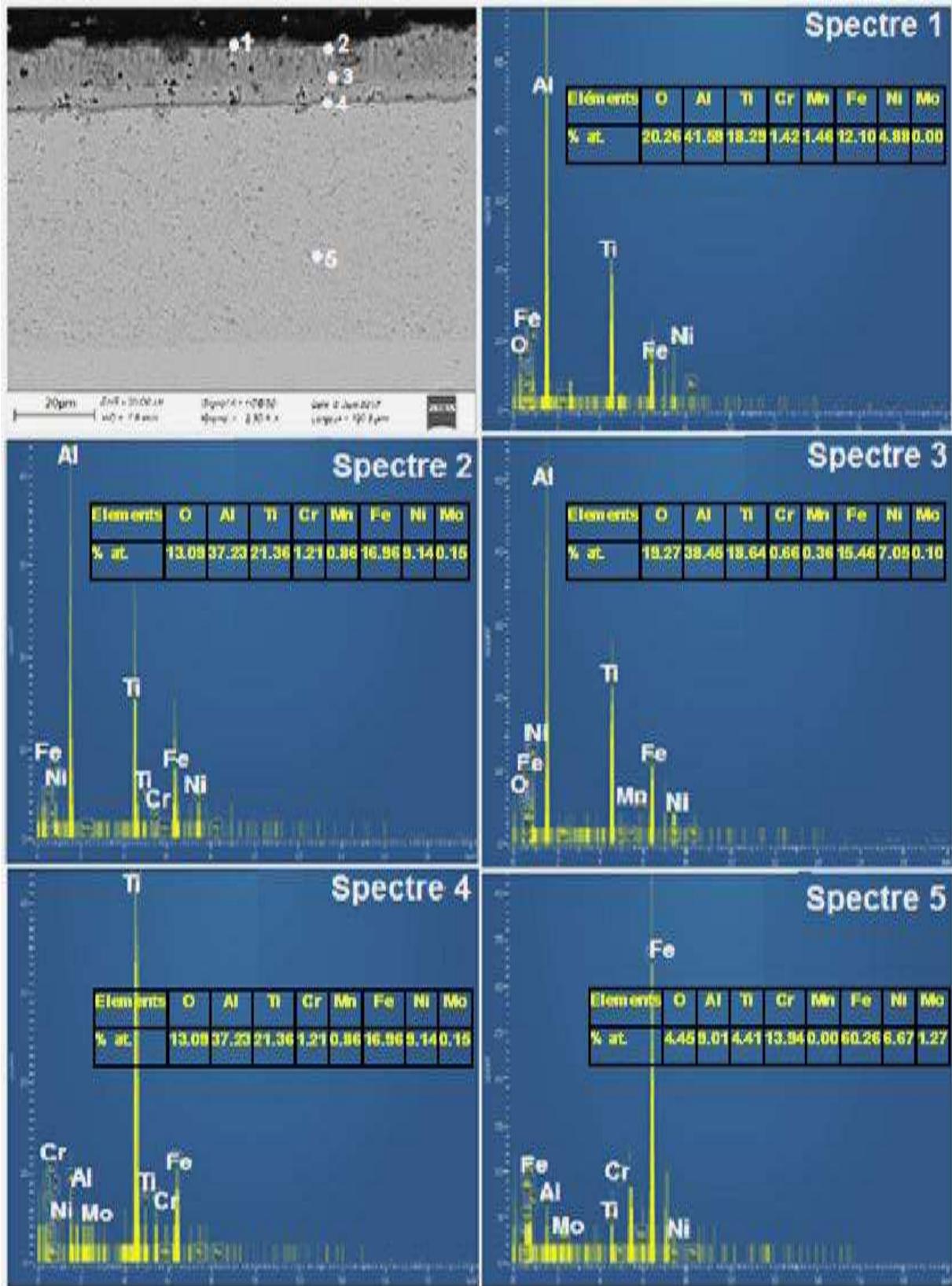


Figure III.30 : microstructure MEB avec analyse EDS du revêtement C4I.

❖ Cémentation pendant une durée de 8 heures

La figure III.31 présente une coupe transverse, observée par microscopie électronique à balayage, du revêtement obtenu pour un maintien de 8h. Deux couches poreuses distinctes sont observées de 100 µm d'épaisseur.

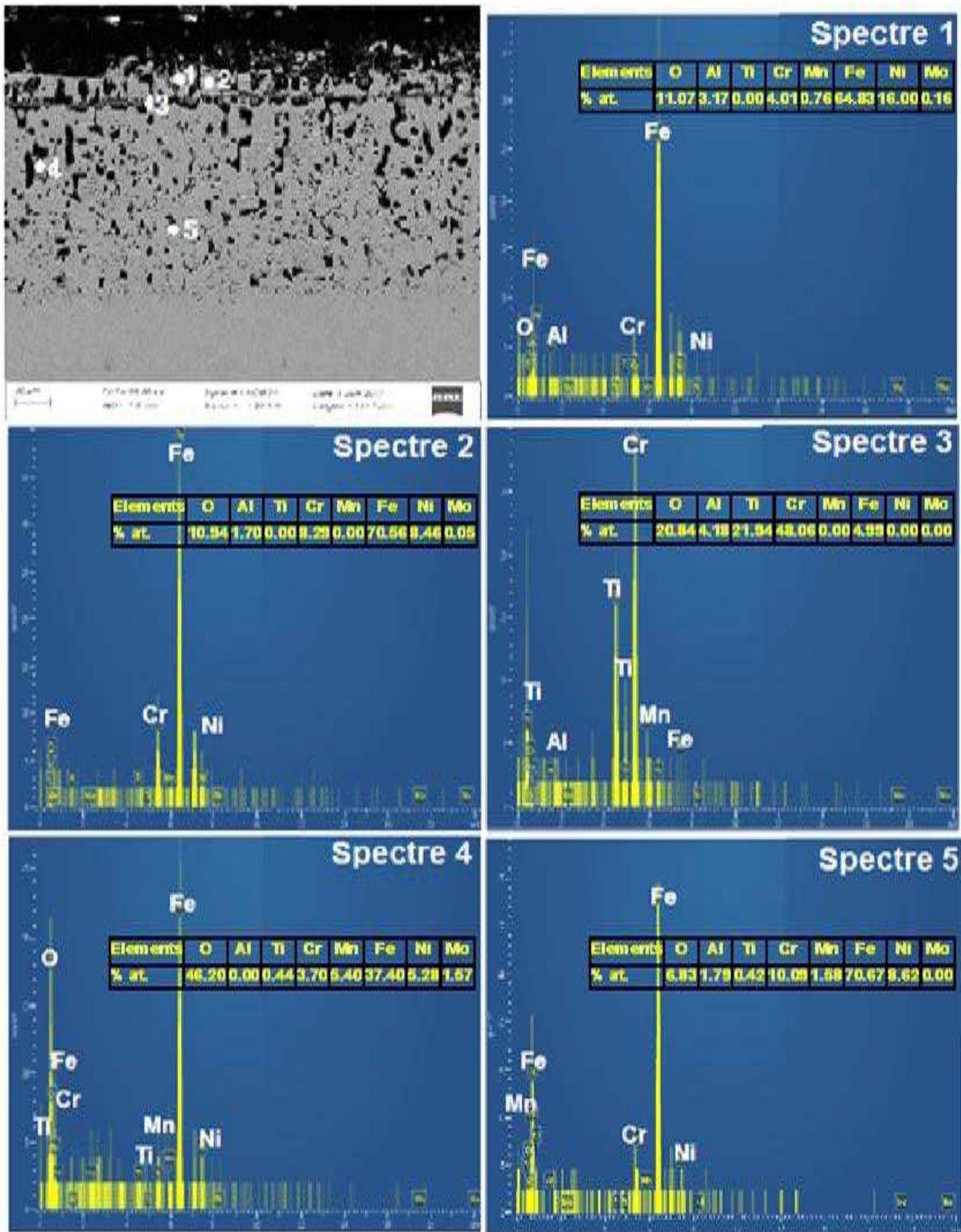


Figure III.31 : microstructure MEB avec analyse EDS du revêtement C8I.

Une couche extérieure fine, irrégulière, poreuse et enrichie en fer avec un pourcentage atomique important de 64.83%.atm (spectre1). On remarque l'augmentation de la teneur en fer et la diminution de la teneur en oxygène comparativement au revêtement obtenu pour 4 heures de traitement.

A l'interface entre la couche externe et la couche interne de précipité sous forme de ruban d'une largeur d'environ 02 μm de contraste gris bien marqué, sont observées. L'épaisseur de la couche interne est environ 80 μm . On note une structure poreuse

L'analyse EDS, de cette couche (spectre 2) montre que le revêtement contient un pourcentage atomique important en fer (70 %.atm), 10 %.atm de Cr, 8 %.atm de Ni, 1.7 %.atm d'Al. La microstructure révèle une précipitation plus prononcée des particules de contraste un peu foncé

❖ **Cémentation pendant une durée de 12 heures**

La coupe transverse de l'échantillon traité avec maintien de 12 heures est présentée sur la figure III.32 Deux couches sont observées dans le revêtement : une couche externe avec un contraste sombre. A environ 3 μm du bord de l'échantillon, une analyse EDS montre que la composition de cette couche est variable. La teneur en aluminium est majoritaire (70 %. atm.) puis elle diminue sensiblement jusqu'à une teneur de 41 %.atm (spectre 4). Des précipités sous forme de ruban se trouvant à l'interface, entre la couche interne et la couche externe, de composition : 35 %.atm d'oxygène, 28 %.atm d'aluminium, 13 %.atm de titane et 17 %.atm de fer (spectre 5). La couche interne de contraste gris clair d'environ 90 μm d'épaisseur, riche en fer (75 %.atm) et contient des précipités de compositions variables. L'enrichissement en aluminium des précipités est par contre bien plus marqué environ 83 % atm (spectre11) contre 3% atm (spectre 13) pour la matrice environnante. D'autres types de précipités riches en fer (65 %.atm) (spectre 9) ont été observés.

Les revêtements d'aluminure de titane se caractérisent par une microstructure et une composition chimique à cœur et de surface qui diffèrent selon la composition chimique sur lequel il est déposé.

Deux mécanismes peuvent intervenir au cours d'un traitement de cémentation en caisse. La diffusion dans la phase gazeuse et la diffusion dans la phase solide. La croissance du revêtement est généralement contrôlée par ce dernier mécanisme.

CHAPITRE III- RESULTATS ET DISCUSSION

La formation des revêtements étudiés semble se produire par un processus de diffusion.

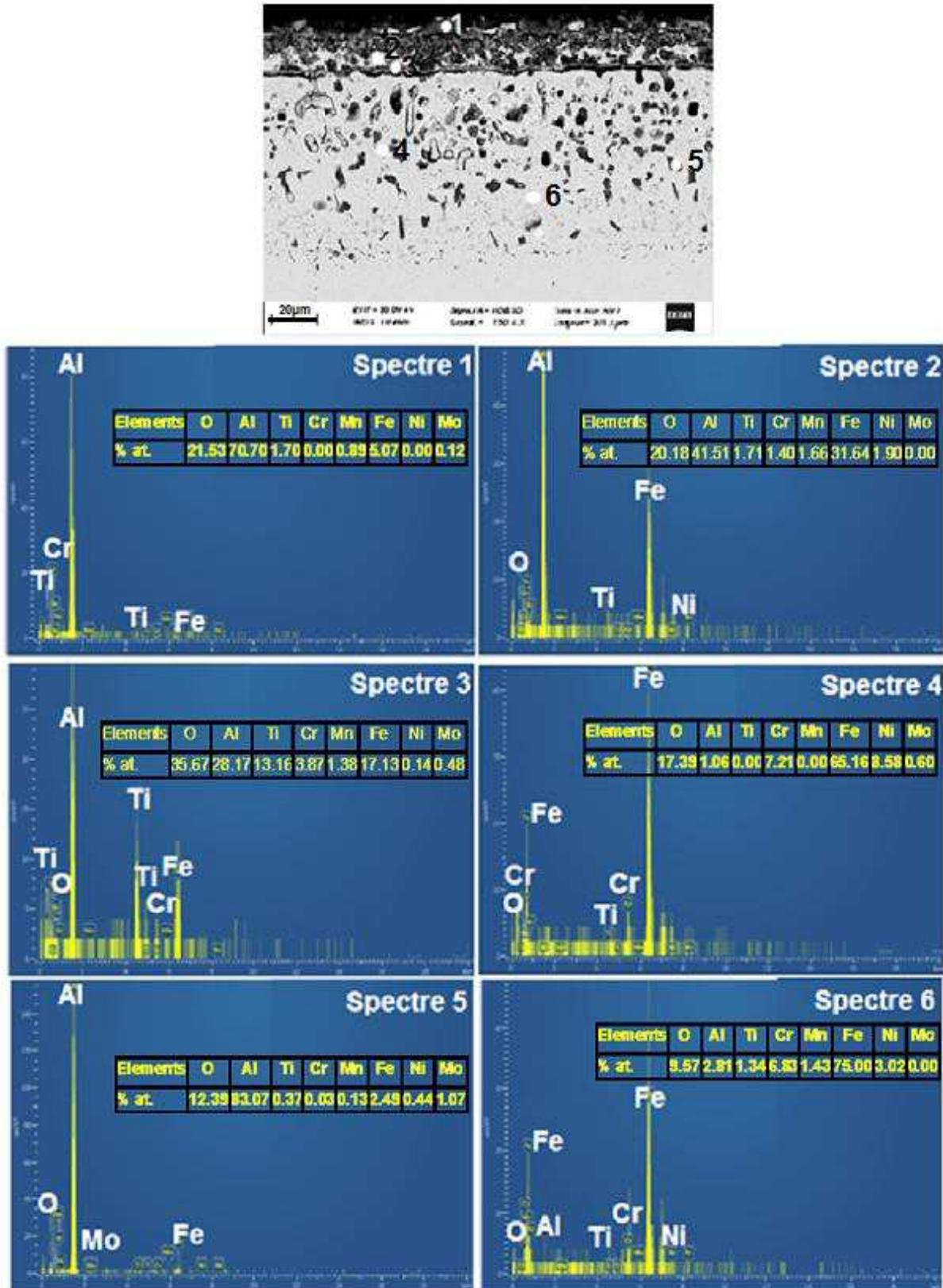


Figure III.32: microstructure MEB avec analyse EDS du revêtement C121.

La figure III.33 illustre, d'une part, l'influence du temps de cémentation sur l'épaisseur cémentée et, d'autre part, le rôle de la composition du substrat sur la profondeur de la couche cémentée.

D'une manière générale, l'épaisseur du revêtement augmente progressivement avec la durée de cémentation jusqu'à atteindre un maximum aux environs de 8 h, puis au-delà de cette valeur, le temps de maintien n'a aucune influence sur l'épaisseur du revêtement. En revanche, l'épaisseur du revêtement est influencée considérablement par la nature du substrat.

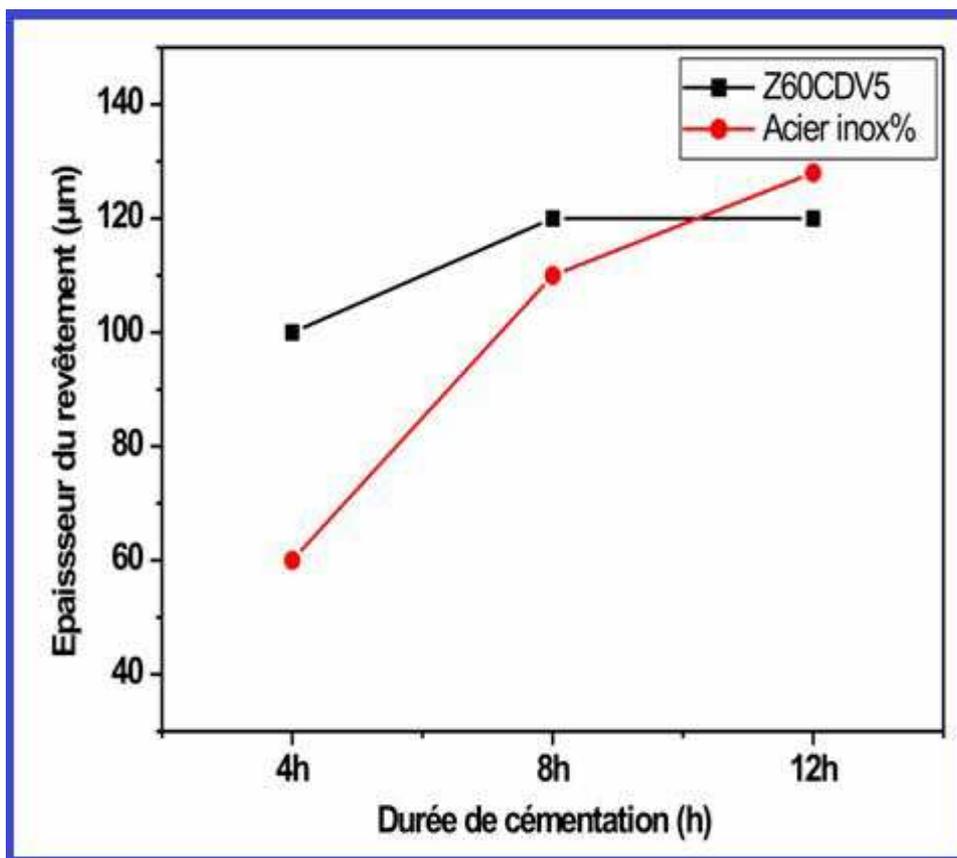


Figure III.33 Variation de l'épaisseur des revêtements en fonction de la durée de cémentation pour les deux nuances d'acier.

L'acier fortement allié (Z60CDV5) est plus favorable à la pénétration de l'aluminium et du titane que l'acier inox (316).

Il semble que la présence des éléments d'additions dans l'acier inox tel nickel, molybdène freine la diffusion de l'aluminium et du titane à travers le substrat et par conséquent réduit l'épaisseur du revêtement.

Les microstructures obtenues sont la conséquence de la prédominance de la diffusion de l'aluminium et du titane vers l'intérieur en fonction de l'augmentation de

la durée de maintien de cémentation. Cette prédominance est la conséquence de la température plus élevée (1050 °C). La teneur de l'aluminium dans le revêtement peut être expliquée par la plus faible activité d'aluminium dans le ciment.

En revanche, la diffusion du fer, et du nickel vers l'extérieur l'emporte en raison de la température plus élevée (1000 à 1200°C) [143].

Pour les revêtements déposés sur l'acier inox, la présence des pores à l'interface entre la couche externe du revêtement et la zone de diffusion interne est la conséquence de la diffusion du nickel vers l'extérieur et de la diffusion de l'aluminium vers l'intérieur. Cette explication conforte celles faites par C.Lopez et al. [144].

En outre, la diffusion du nickel vers l'extérieur entraîne une contraction du volume correspondant à l'alliage transformé, ce qui se traduit par une épaisseur inférieure à celle de l'alliage Z 60CDV5 [145].

III.2.1.3. Analyse par diffraction des rayons X des revêtements déposés sur acier inox

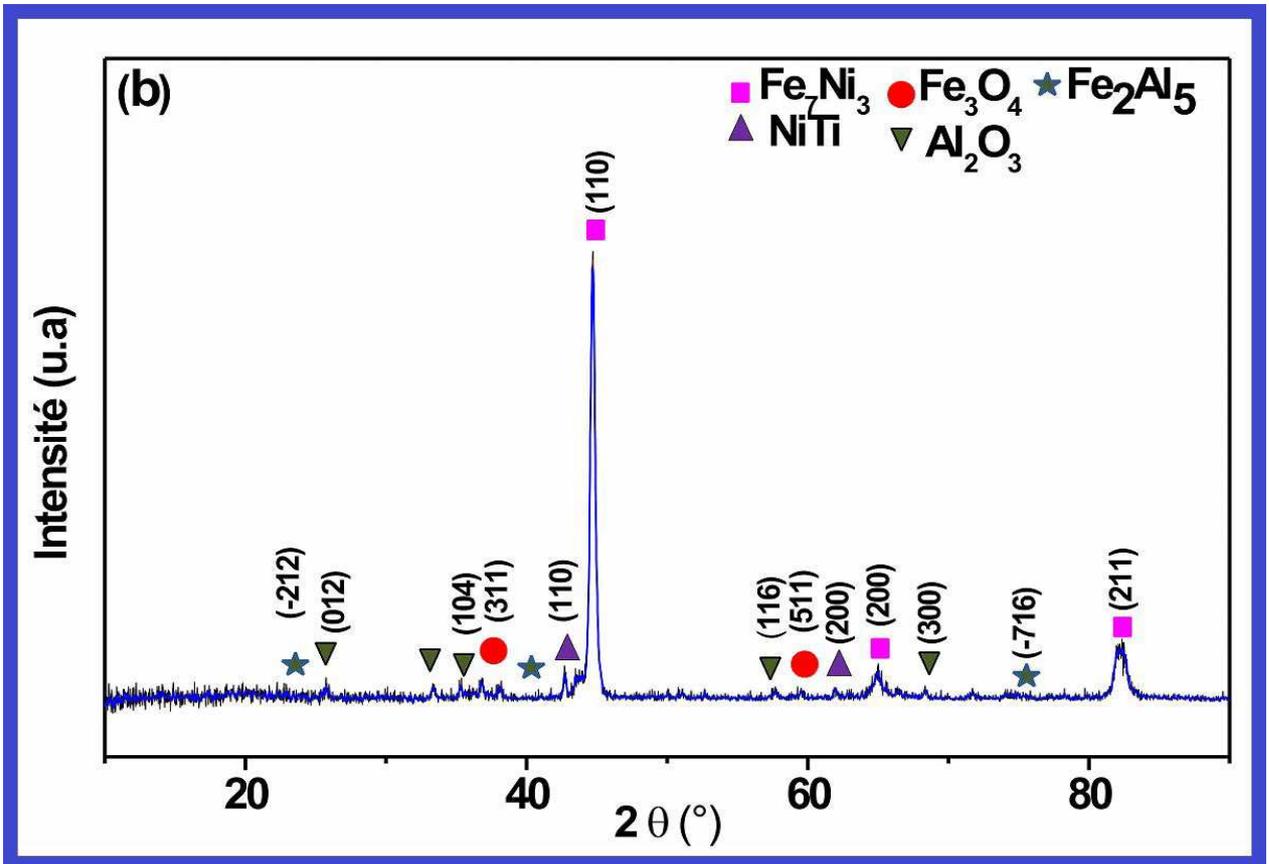
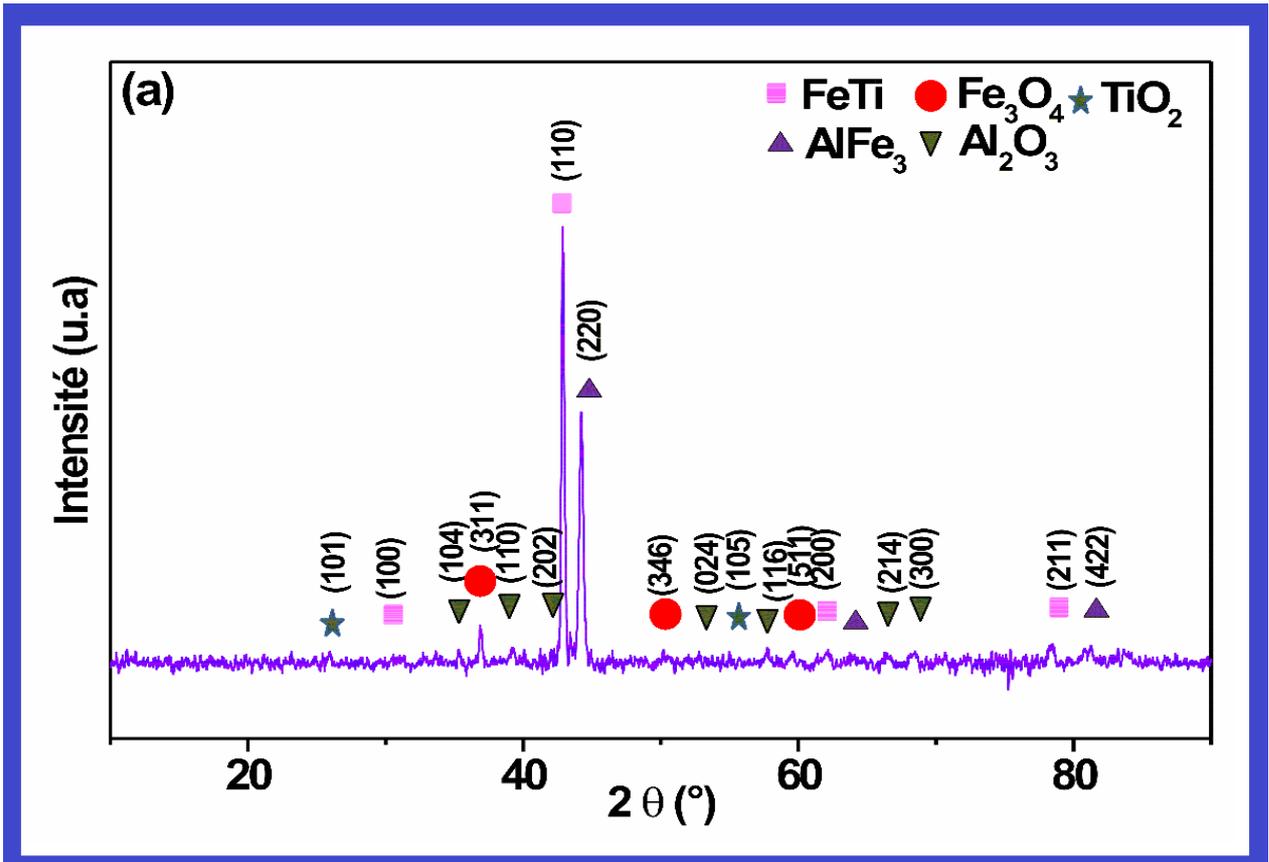
La figure III.34 présente les diffractogrammes des revêtements obtenus par cémentation en caisse sur un acier en inox pour des temps de maintien 4h, 8h et 12 heures. Pour un temps de maintien de 04 heures, le spectre de diffraction du revêtement révèle la présence de deux principaux constituants FeTi et FeAl₃.

La phase FeAl₃ a été déjà identifiée comme phase principale des revêtements aluminisés par Z.D. Xiang et al. [146].

Quand le temps de traitement augmente, les phases FeTi et FeAl₃ disparaissent. Pour des temps de cémentation de 08 h et de 12 heures, les analyses par diffraction à rayons X montrent la formation majoritaire d'intermétallique Fe₇Ni₃.

La présence de cette phase nous conduit à penser que le processus de croissance du revêtement retenu est contrôlé par la diffusion externe du nickel de l'alliage. Ceci a été décrit par Duret et Pichoir [147].

Les oxydes Al₂O₃, TiO₂, Ti₃O₅ et Fe₂O₃ identifiés dans tous les revêtements élaborés sont dus au phénomène d'oxydation lors de la cémentation en caisse.



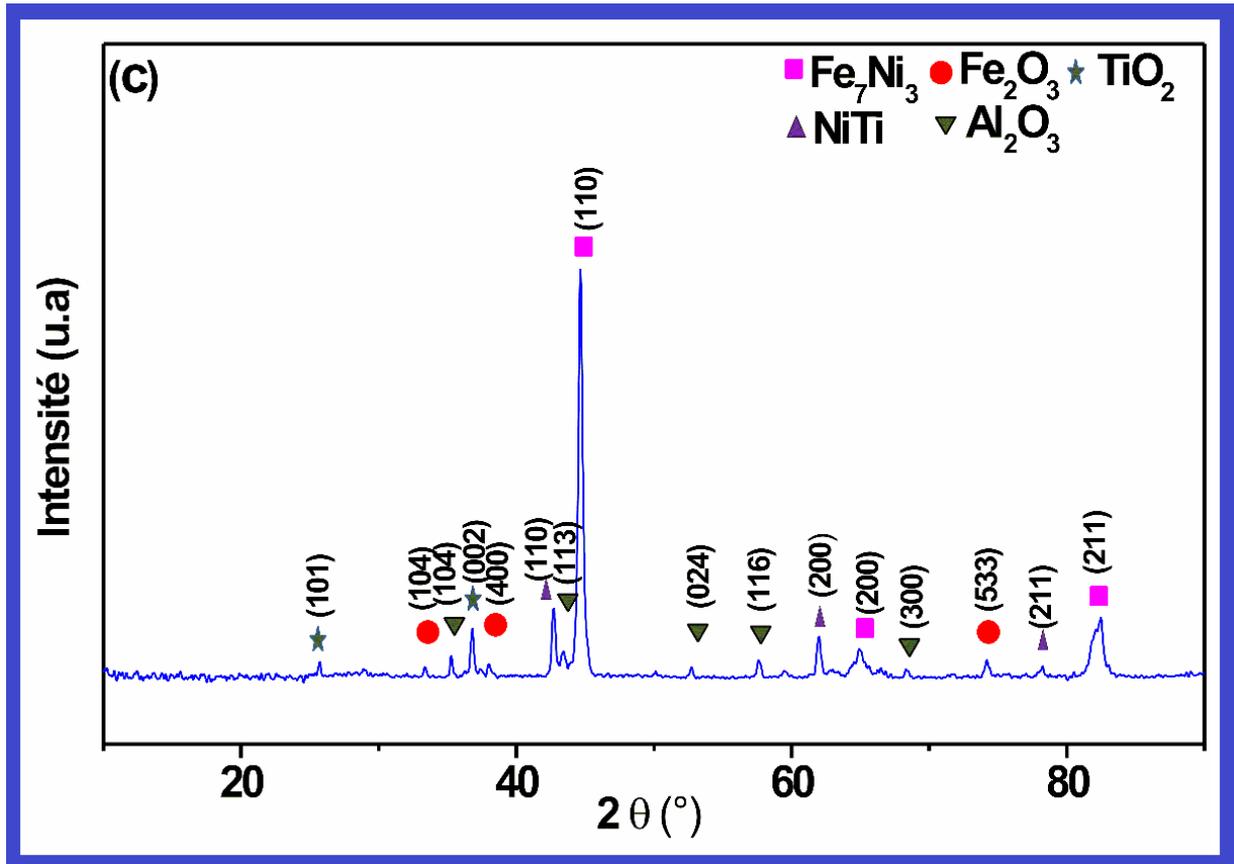


Figure.III.34 : Spectres de diffraction X des revêtements déposés sur acier inox. (a) 04 heures, (b) 08 heures, (c) 12 heures

III.2.1.4. Analyse par diffraction des rayons X des revêtements déposés sur acier fortement allié Z 60CDV5

La figure III.35 présente les diffractogrammes des revêtements obtenus par cémentation en caisse sur un acier fortement allié Z 60CDV7 pour des temps de maintien 4h, 8h et 12 heures.

Pour un temps de maintien de 04 heures, les analyses par diffraction à rayons X révèlent la présence de deux phases majoritaires FeTi et FeAl. En outre, on y observe la présence de Al_2Ti , Al_3Ti , TiO_2 , Cr_{23}C_6 et TiC avec des pics de faibles intensités.

Le dépouillement des spectres de diffractions obtenu lors de l'analyse du revêtement C8Z a permis de mettre en évidence la présence de phases majoritaires Al_2Ti , Fe_2Al_5 , TiC, TiO_2 , Cr_{23}C_6 .

De principales phases FeAl_3 et Al_3Ti sont mis en évidence pour un temps de maintien de 12 heures. De plus, on note la présence de TiC, Fe_3O_4 , FeTi, Fe_2Al_5 et Al_2O_3 .

Les intermétalliques tels que Fe_3Al et FeAl présentent une résistance remarquable à l'oxydation et à la corrosion à haute température [148].

On remarque l'apparition des pics du carbure de titane sur les spectres de diffraction pour les différents temps de maintien.

L'apparition de TiC est due à la diffusion simultanée du carbone de substrat vers le revêtement et du titane vers le revêtement. La figure III.35b montre que l'intensité des pics de carbures de titane et de carbure de chrome est d'autant plus importante que le temps de maintien est élevé. On constate toutefois que la précipitation semble plus avancée après un traitement de cémentation de 8 heures, cela est dû à l'augmentation de flux de diffusion du carbone vers le revêtement.

L'apparition des carbures de titane TiC peut être expliquée sur la base des considérations physico-chimiques et thermodynamiques.

Les paramètres de traitement de cémentation tels que la température s'effectuant à 1050°C et le temps de traitement variables, influencent considérablement la diffusion des éléments. La diffusion des éléments d'insertion demeure importante, particulièrement en présence d'un élément carburigènes comme le titane.

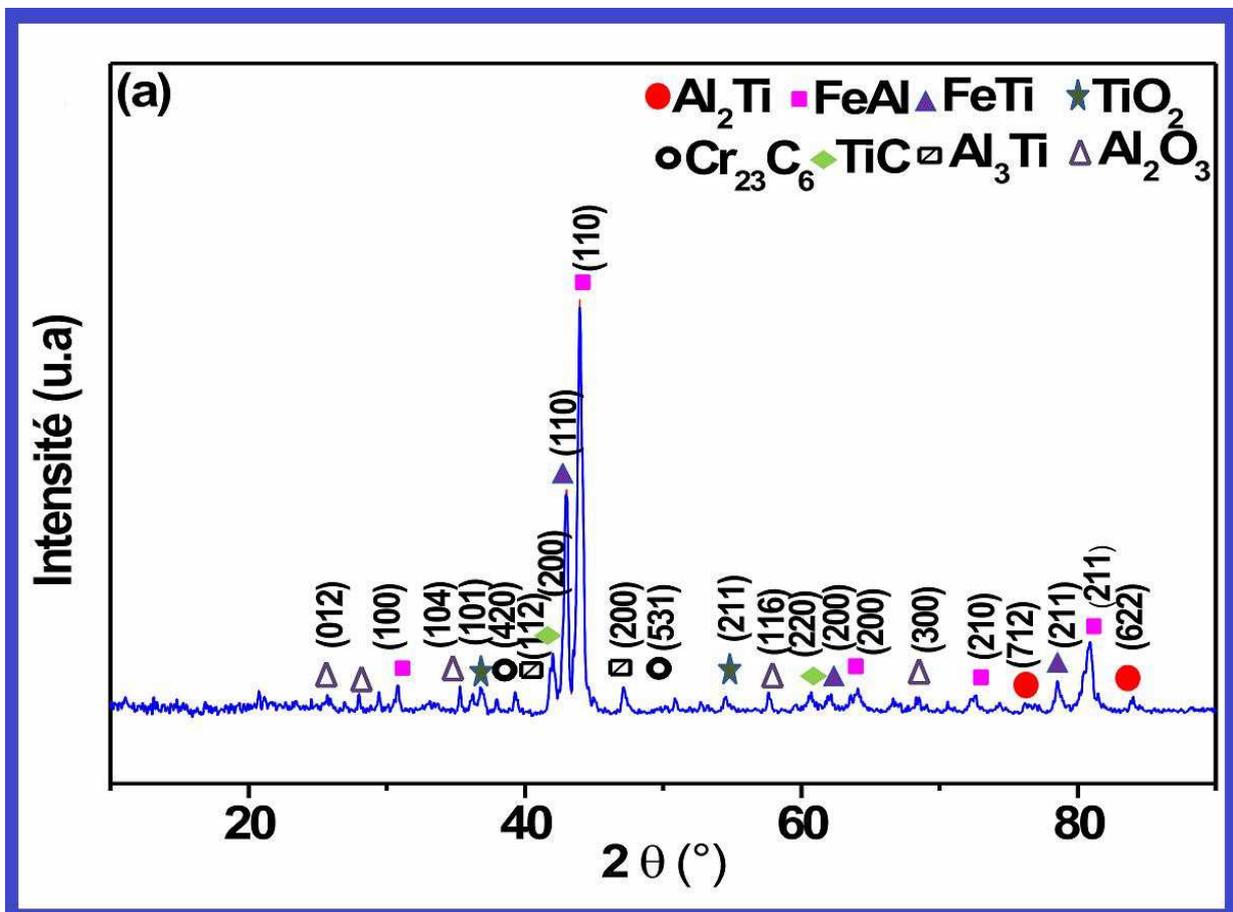
Nous pensons que le carbure de titane se forme suite à la diffusion du carbone de substrat vers le revêtement. Comme le traitement de cémentation est réalisé à 1050°C , une quantité importante de carbone se trouve libérer, en insertion dans le fer. Cette diffusion de carbone est favorisée par l'effet de taille (le carbone ayant le plus petit rayon atomique) par conséquent, le carbone diffuse facilement dans le titane. D'autre part, le titane présente une grande affinité au carbone.

Les oxydes TiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3 dont la présence est irrémédiable vue la grande affinité du titane, de l'aluminium et du fer à l'oxygène.

On note l'absence des pics de carbure de chrome, pour une durée de traitement de cémentation de 12 heures. D'une part, il se peut que la fraction volumique de ces carbures soit trop faible pour qu'elle puisse être détectée au cours de l'analyse RX. D'autre part, les pics correspondant aux carbures de chrome n'ont pas été pris en considération car leurs nombre se trouvent inférieurs à trois pics. En outre, on peut expliquer l'absence de pic de phase de chrome suite à la consommation de ce dernier. Des études sur des alliages Fe-Cr ont révélé la formation de l'oxyde stable Cr_2O_3 à haute température. Lorsque la température est

supérieure ou égale à 1000°C, l'oxyde stable Cr_2O_3 se transforme en oxyde CrO_3 qui se volatilise [148].

La cémentation en caisse se compose principalement de deux étapes : une étape de transport en phase gazeuse et une étape de diffusion dans le solide. Compte tenu du caractère spécifique de la diffusion dans les revêtements obtenus par cémentation en caisse. L'aluminium et le titane contenus dans le revêtement diffusent vers le substrat et le nickel ou le fer diffusent du substrat vers le revêtement ainsi que les éléments d'alliages contenus dans le substrat. Donc le substrat, près de l'interface revêtement/substrat, s'enrichit en aluminium et titane et s'appauvrit en nickel.



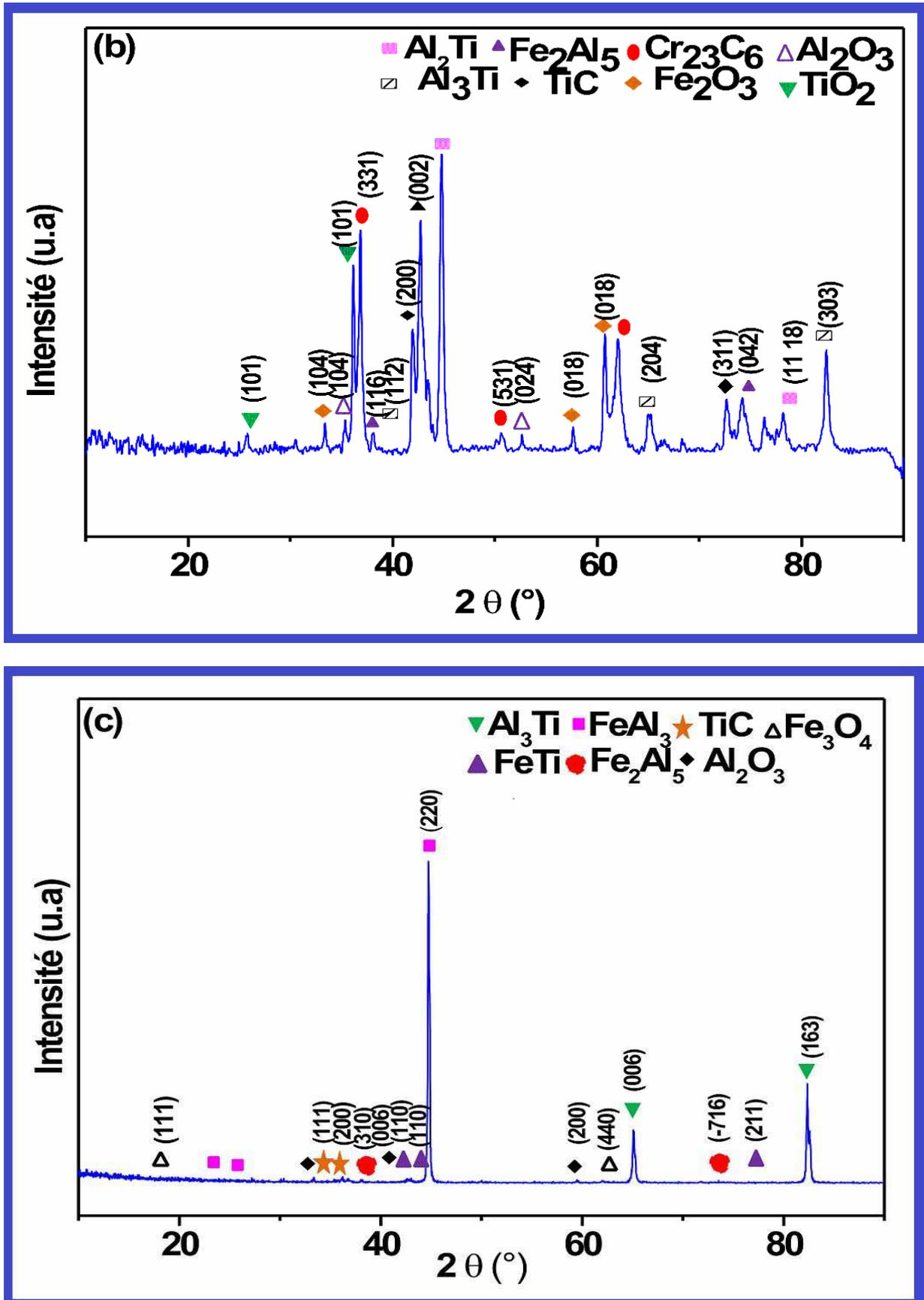


Figure.III.35 : Spectres de diffraction X des revêtements déposés sur acier fortement allié Z 60CDV5. (a) 04 heures, (b) 08 heures, (c) 12 heures.

III.2.1.5. Microdureté

Les profils de microdureté des échantillons de la nuance en inox et des échantillons de la nuance Z 60CDV5 revêtus des aluminures de titane à 1050°C durant 4 h, 8 h et 12 heures, sont présentés par la figure III.36 et la figure III.37.

A premier abord, on constate que tous les revêtements ont presque la même allure. On remarque une augmentation de la microdureté jusqu'à une valeur maximale, une décroissance relativement douce, puis une stabilisation.

Le traitement par cémentation en caisse améliore considérablement la dureté des aciers étudiés. Elle est plus importante pour l'acier fortement allié Z 60CDV5 que pour l'acier inoxydable.

La figure III.35, et la figure III.36 mettent en évidence l'influence du temps de traitement sur le niveau de dureté et ce en fonction des profondeurs des couches cémentées.

La dureté augmente avec le temps de cémentation, pour atteindre son maximum vers les 8 heures de cémentation et cela pour les deux nuances (Fig. III36, III37).

Il est bon de faire remarquer que la dureté dans les couches externes des revêtements déposés sur l'acier fortement allié (Z 60CDV5) peut diminuer et ce à cause de la présence des pores à la surface.

Cependant, des valeurs de la microdureté des échantillons revêtus sur l'acier Z60CDV5 et sur l'acier inox sont plus importantes au bord du revêtement. Cette augmentation peut être attribuée au rôle de phases dures précipités. Ce qui est en bonne accord avec les résultats de certaines études [149]. Ces auteurs ont attribué l'amélioration de la microdureté à la précipitation des phases d'aluminium de $[(Al_5Fe_2), (Al_3Fe)], [(FeAl_2O_4), (Fe_3Al), (\alpha-Al_2O_3)]$.

On note une augmentation de la microdureté avec le temps traitement. La dureté maximale de revêtement est obtenue pour une durée de 8 heures et elle est deux fois supérieure à celle du substrat en inox. Ceci est attribué à la formation du composé intermétallique à savoir le Fe_7Ni_3 pendant le processus de cémentation en caisse

L'amélioration de la dureté du revêtement déposé sur Z60CDV7 peut être attribuée à la formation des carbures de titane (TiC) qui présente une dureté très élevée (3000Hv).

Les résultats ci-dessus montrent que les valeurs de microdureté des revêtements étudiés sont relativement dispersées et que cette dispersion est plus importante dans la couche externe que dans la couche dense interne. Nous pouvons expliquer cette perturbation par la présence des alumines, de la composition chimique du substrat et de la porosité du revêtement.

La dureté des revêtements est beaucoup plus élevée que celle du substrat. Dans le cas des revêtements déposés sur l'acier inox, l'amélioration de la dureté du revêtement peut être attribuée à la formation du composé intermétallique Fe_7Ni_3 et plus précisément la phase Fe_2Al_5 qui se caractérise par dureté élevée. Pour les revêtements déposés sur l'acier Z60CDV7, l'amélioration de la dureté est due à l'effet combiné du composé intermétallique Ti-Al, Fe-Al et à la présence des carbures comme TiC. Ce dernier est généralement connu par ses avantages remarquables. Il s'agit notamment d'un point de fusion élevé, d'une faible densité, d'une haute dureté, d'une excellente résistance à l'usure, d'une grande stabilité thermique et d'une excellente résistance à l'oxydation à haute température.

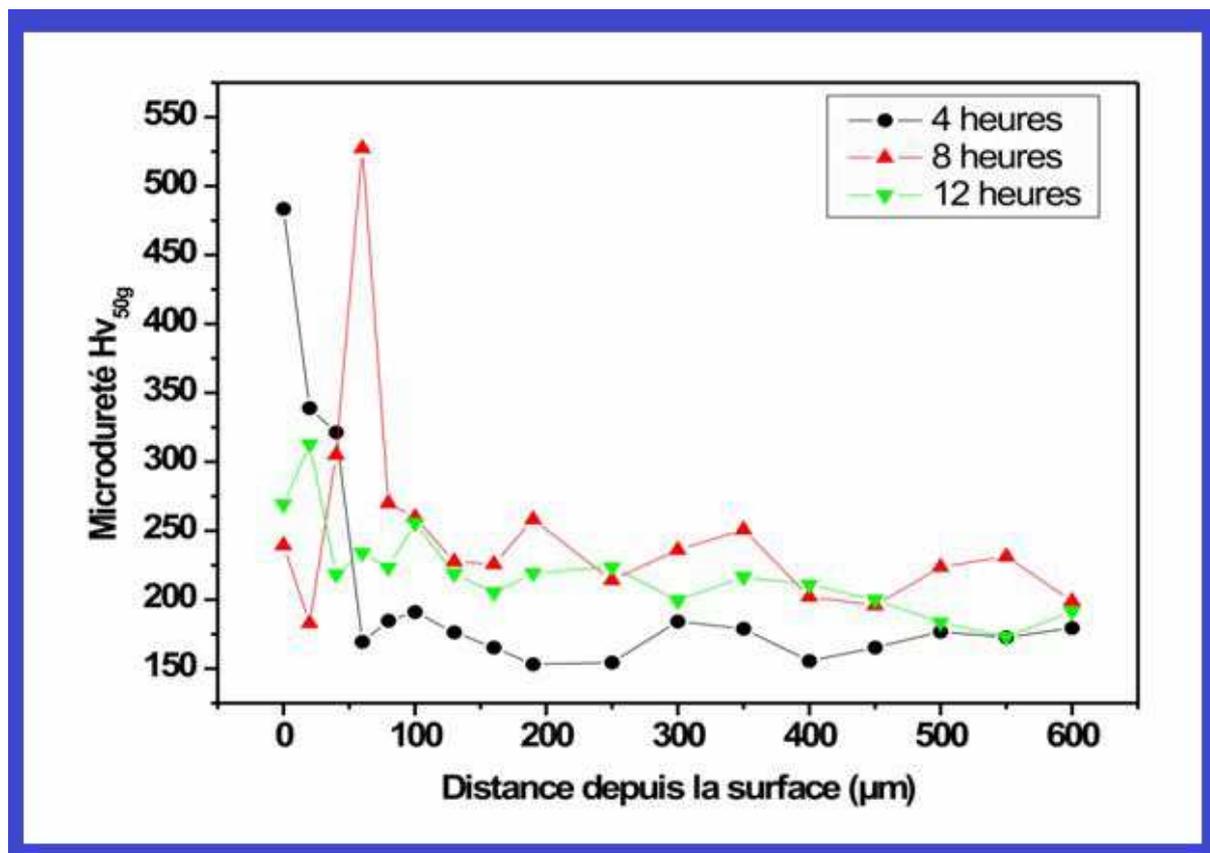


Figure III.36: Profil de microdureté des échantillons en inox revêtu en aluminure de titane pour différents temps de traitement.

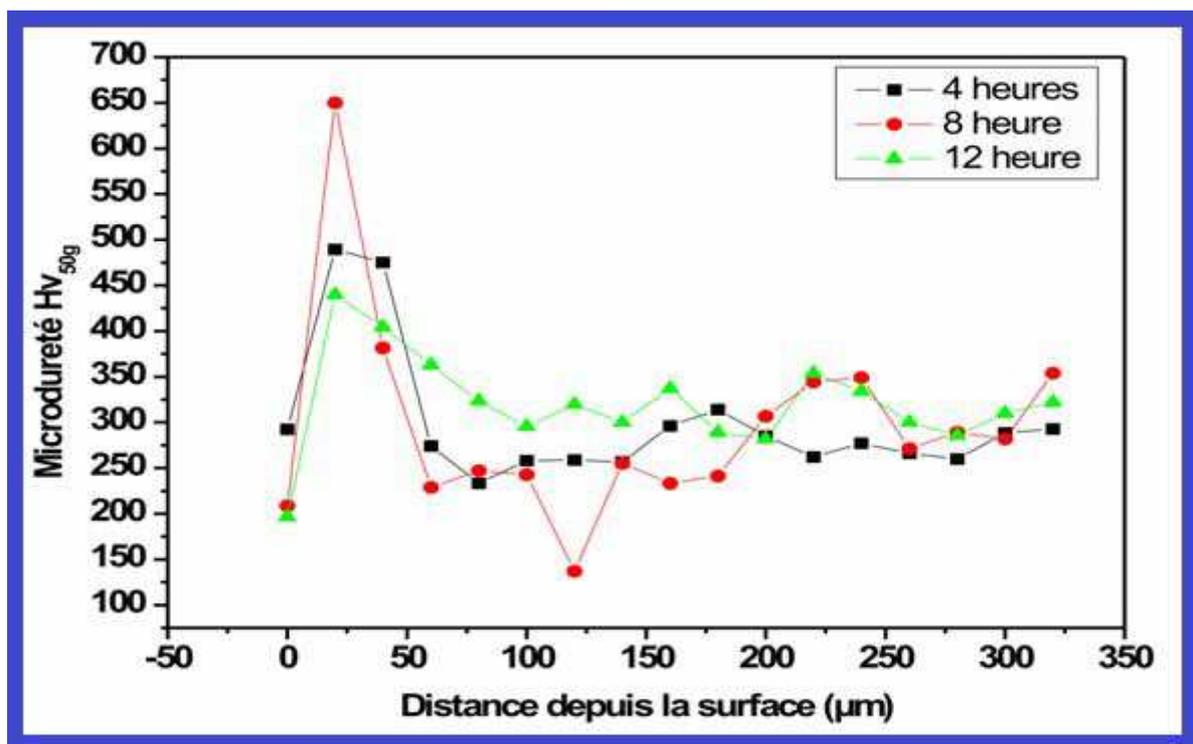


Figure III.37 : Profile de microdureté des échantillons en Z 60CDV5 revêtu en aluminure de titane pour différents temps de traitement.

III.2.2. Oxydation isotherme

Les tests d'oxydation ont été menés dans un four du laboratoire de notre département de métallurgie. Les échantillons ont été portés aux températures 200°C, 400°C, 600°C, 800°C et 1000°C sous air. Le test est d'une durée d'une heure après laquelle les échantillons sont récupérés et pesés à l'aide d'une microbalance afin de vérifier les changements de masse pour chaque échantillon, ces valeurs rapportées à la surface unitaire sont reportées sur les graphes de la figure III.38.

En se basant sur l'analyse des courbes issues des tests précédents. La température 800°C a été retenue pour les tests isothermes d'oxydation. Cette température rentre dans la gamme de température de service des matériaux revêtus dans l'aéronautique, notamment pour les aubes de turbines [15].

En général, les prises de masse de tous les échantillons restent très faibles, indiquant clairement un très bon comportement en oxydation.

Leur évolution en fonction de la température est indépendante. En effet, dans le cas des revêtements déposés sur la nuance Z 60CDV5 polie, la prise de masse des échantillons est généralement rapide dans les premiers moments d'exposition. Puis une fois que la couche d'oxyde est établie, la vitesse d'oxydation ralentit drastiquement.

Pour le revêtement déposé sur l'acier inox sablé, on note un gain de masse plus important par rapport aux autres revêtements (Figure III.38d).

On peut conclure que, tous les oxydes stables possibles peuvent se former au cours du régime transitoire, ainsi que les oxydes de transition, le régime stationnaire est, quant à lui, contrôlé par la croissance de l'alumine stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Les revêtements déposés sur l'acier inox poli, l'acier Z 60CDV5 sablé et l'acier inox sablé ont des cinétiques d'oxydation semblables. Le régime stationnaire n'a pas été atteint pour ces revêtements. Les oxydes formés sont peut être des oxydes transitoires.

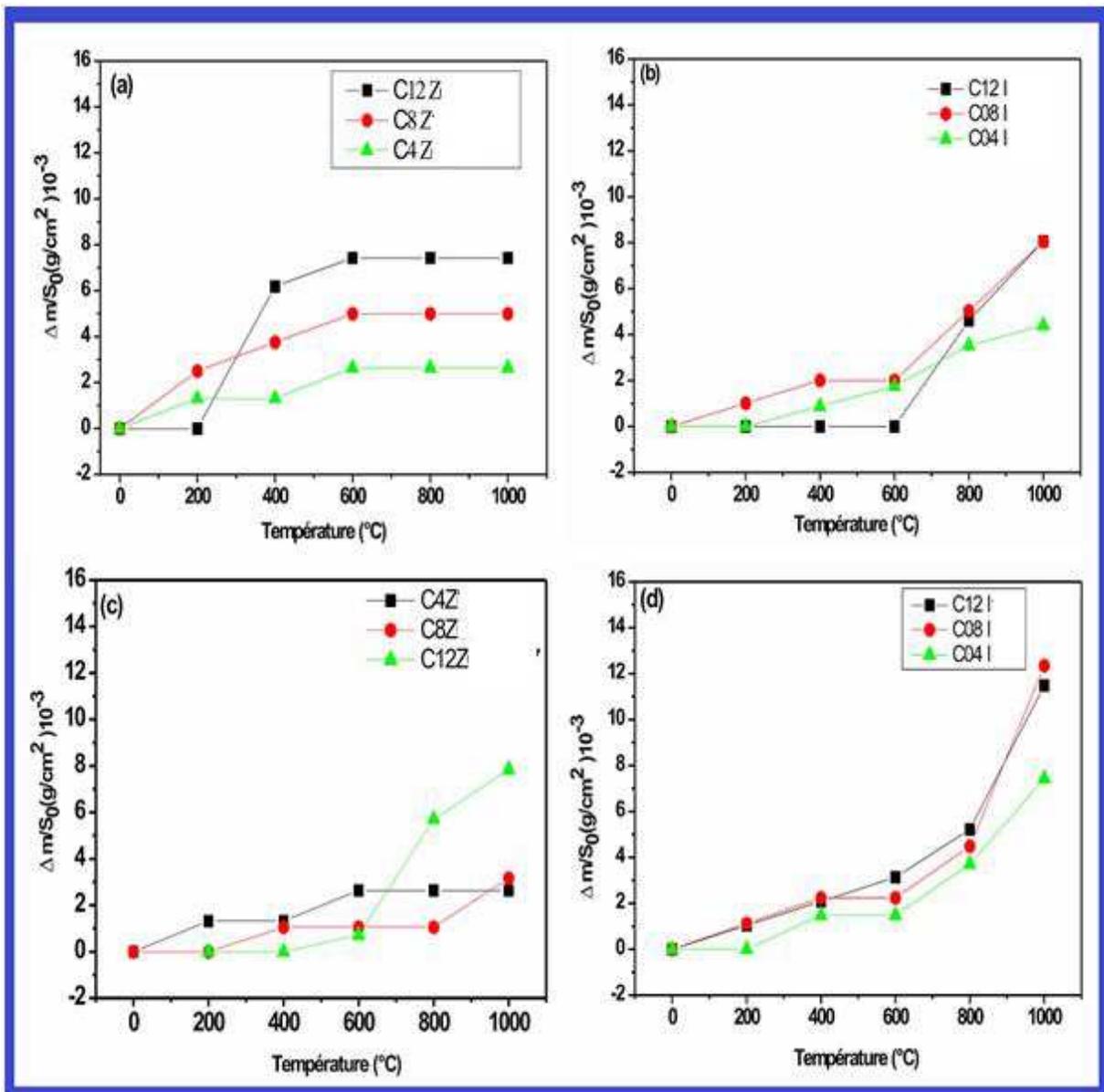


Figure III.38 : Cinétique d'oxydation des revêtements : a : Z60CDV 5 poli. B. INOX poli. c . Z60CDV5 sablé. d : INOX sablé.

Il semble, au vu de ces résultats, que le comportement en oxydation dépend de l'épaisseur et de l'état de surface des revêtements: pour une épaisseur minimale, l'oxydation ne conduit pas à une prise de masse importante. En général, pour des épaisseurs maximales, l'oxydation conduit à un gain de masse important.

L'effet de l'accroissement de l'épaisseur des revêtements apparaît donc primordial lors des cinétiques d'oxydation des revêtements. Quelle que soit la température, la croissance de la couche d'oxyde, dépend de la nature du substrat recouvert par le revêtement. Cet effet est lié à la composition chimique de la surface du revêtement qui, comme nous l'avons vu, est différente selon la composition chimique du substrat et du temps de traitement. En particulier, la présence de phases riche en aluminium, nickel, titane, chrome et fer à la surface du revêtement à un effet sur la nature des oxydes formés au cours de l'oxydation.

La figure III.39 présente les résultats des essais d'oxydation isotherme des revêtements étudiés. On peut également mettre au jour l'effet de l'état de surface et de la composition chimique du substrat sur le comportement en oxydation isotherme.

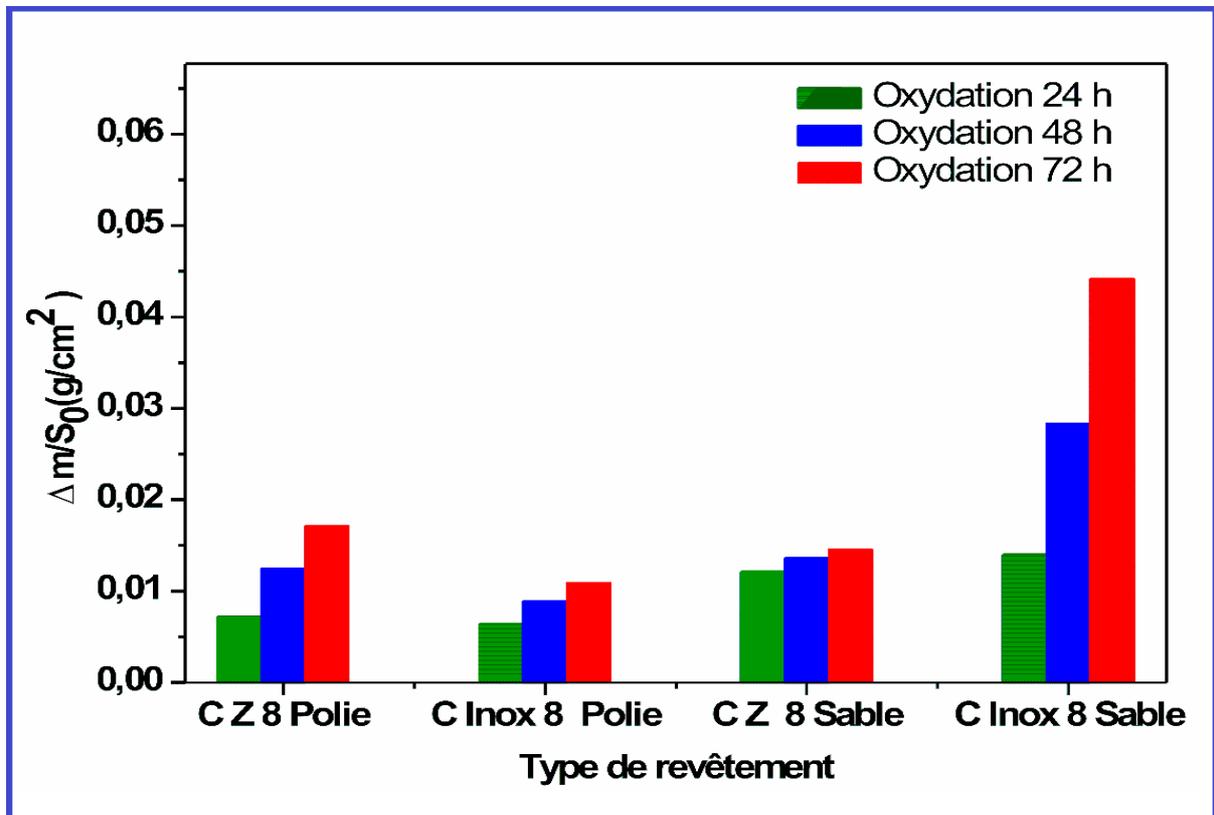


Figure III.39: Histogramme comparatif montrant le comportement en oxydation isotherme des revêtements réalisés sur les aciers inox (316L) poli, inox (316L) sablé, Z60CDV7 poli et le Z 60CDV7 sablé.

Le revêtement déposé sur l'acier inox poli présente un comportement cinétique bien meilleur que celui des autres revêtements.

Pour des durées d'oxydation de 72 heures, les prises de masses sont importantes. La nature du substrat, sur lequel est déposé le revêtement, a un effet sur le comportement en oxydation isotherme au cours du régime transitoire. En effet, la nature des oxydes formés dépend de la composition chimique des phases en contact avec l'atmosphère environnante, qui elle-même est fonction de la composition chimique du substrat.

III.2.2.1 Analyse par DRX des couches oxydées

Dans le but de suivre l'évolution microstructurale des revêtements étudiés au cours des essais d'oxydation, des spectres de diffraction X ont été pris pour différentes durées d'oxydation telles que le montrent les figures III.40, III.41 et III.42.

L'analyse par diffraction à rayons X du revêtement C8Z oxydé à 800°C pendant une durée de 72 heures, montre une évolution microstructurale du revêtement. Le diffractogramme obtenu est présenté par la figure III.39. On constate une atténuation de l'intensité des pics relative au carbure de titane (TiC) en raison de l'apparition de TiO₂. En outre, des transformations de phases peuvent se dérouler au cours de l'oxydation.

Les analyses réalisées par diffraction des rayons X montrent que l'alumine (α -Al₂O₃) et Fe₂O₃ sont les constituants majeurs des couches formées. Cependant, on observe également la présence de rutil TiO₂.

L'oxydation à 800°C a engendré une importante évolution du revêtement. Ainsi les phases Fe₂Al₅, Al₃Ti et Al₂Ti sont quasiment disparues et se sont transformées en FeAl₃ et Al₅Ti₂. Ceci témoigne soit d'un phénomène de rétrodiffusion de l'aluminium dans le substrat donc l'aluminium est entièrement consommé à l'interface interne ou soit d'un phénomène d'oxydation de l'aluminium donc l'apparition de l'alumine. L'intensité des pics correspondant aux phases d'oxydes de Fe₂O₃ et Al₂O₃ est en revanche élevée.

On note aussi la transformation de Cr₂₃C₆ en Cr₃C₂ et l'apparition de l'oxyde Cr₂O₃. Ainsi, ces revêtements présentent une meilleure résistance à l'oxydation en raison de la présence des éléments d'additions tels que le chrome, l'aluminium, le titane, etc.

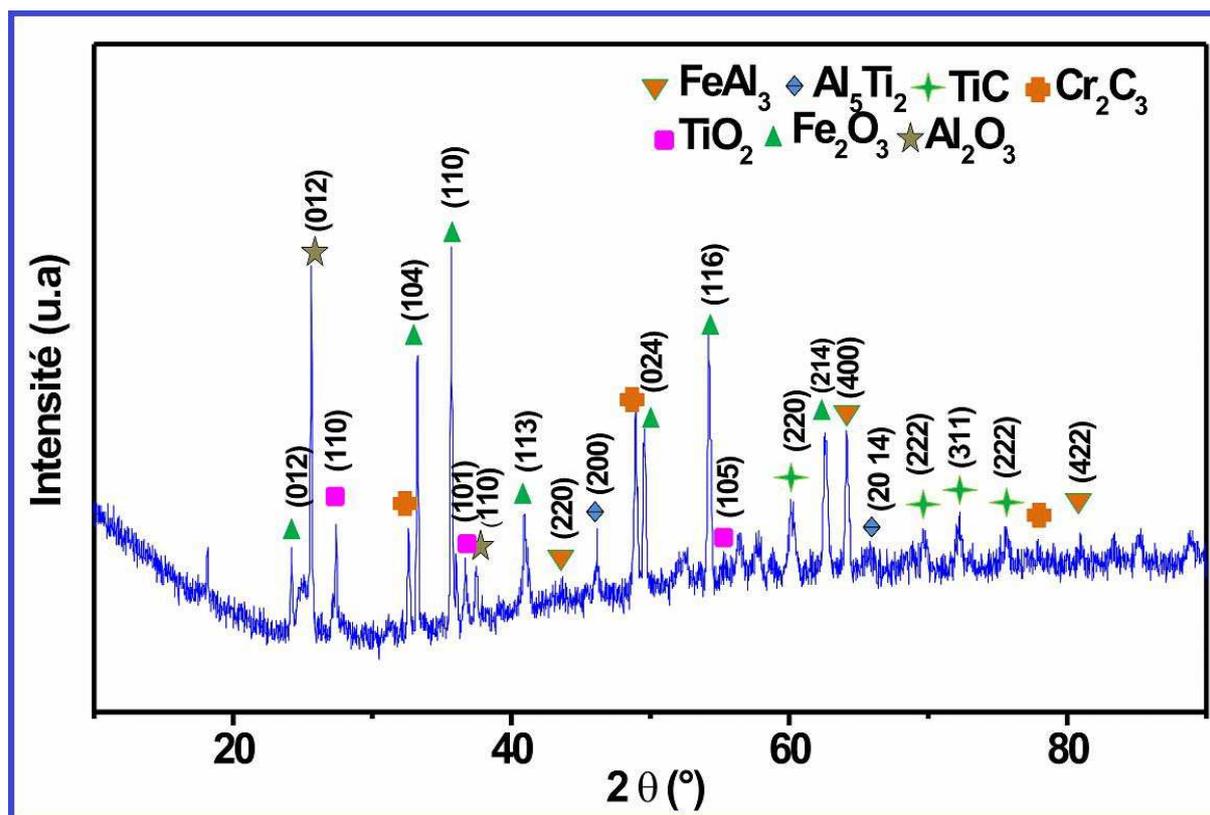


Figure III.40 : Spectres de diffraction X du revêtement C8Z oxydé à 800°C pendant 72 h.

La résistance à la corrosion des revêtements est due à la formation d'une couche de chromine (Cr_2O_3) et de l'alumine hautement protectrice à la surface, qui limite la diffusion de l'oxygène à travers le revêtement. Comme l'alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) est très stable à haute température, il serait bénéfique de renforcer son comportement à haute température par Cr_2O_3 .

L'excellente résistance des revêtements déposés sur Z 60CDV7 est attribuée à la formation d'oxyde de chrome qui fournit une très bonne protection contre la corrosion. Le chrome améliore la résistance à l'oxydation des revêtements C8Z en raison de la formation rapide de Cr_2O_3 par rapport au $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Les changements induits par le chrome suggèrent des conséquences importantes sur la formation d'oxyde protecteur des revêtements. D'une part, la présence du chrome dans le substrat favorise la diffusion de l'aluminium vers le revêtement et par conséquent la formation de l'alumine. D'autre part, la présence du chrome peut induire une oxydation transitoire qui agit comme retardateurs d'oxydation et facilite ainsi la nucléation de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [150 -151].

L'analyse des spectres de diffraction du revêtement C8Inox oxydé à 800°C pendant des durées de 24 heures et 72 heures, nous permet de remarquer que tous les diffractogrammes ont presque la même allure avec les mêmes constituants (Fig III.40, III.41). Cependant, d'après les pics des phases détectées par DRX les intensités sont différentes. Ceci prouve que les revêtements se composent des mêmes phases. La différence réside dans leurs proportions et leur composition chimique.

L'analyse par diffraction à rayons X des revêtements C8I oxydé à 800°C pendant une durée de 24 heures permet de mettre en évidence deux phases principales FeNi_3 et NiTiO_3 (Fig III.41). L'oxyde NiTiO_3 résulte de l'oxydation de la phase NiTi . En revanche, il n'y a aucun pic relatif à la phase NiTi . Le composé Fe_2Al_5 déjà identifié avant oxydation. On constate également la présence des phases Fe_3O_4 , NiO , FeNi , Al_2O_3 en petites quantités (des pics à intensité faible). La disparition de la phase Fe_7Ni_3 au profit de la formation de la phase FeNi_3 témoigne de l'oxydation du fer.

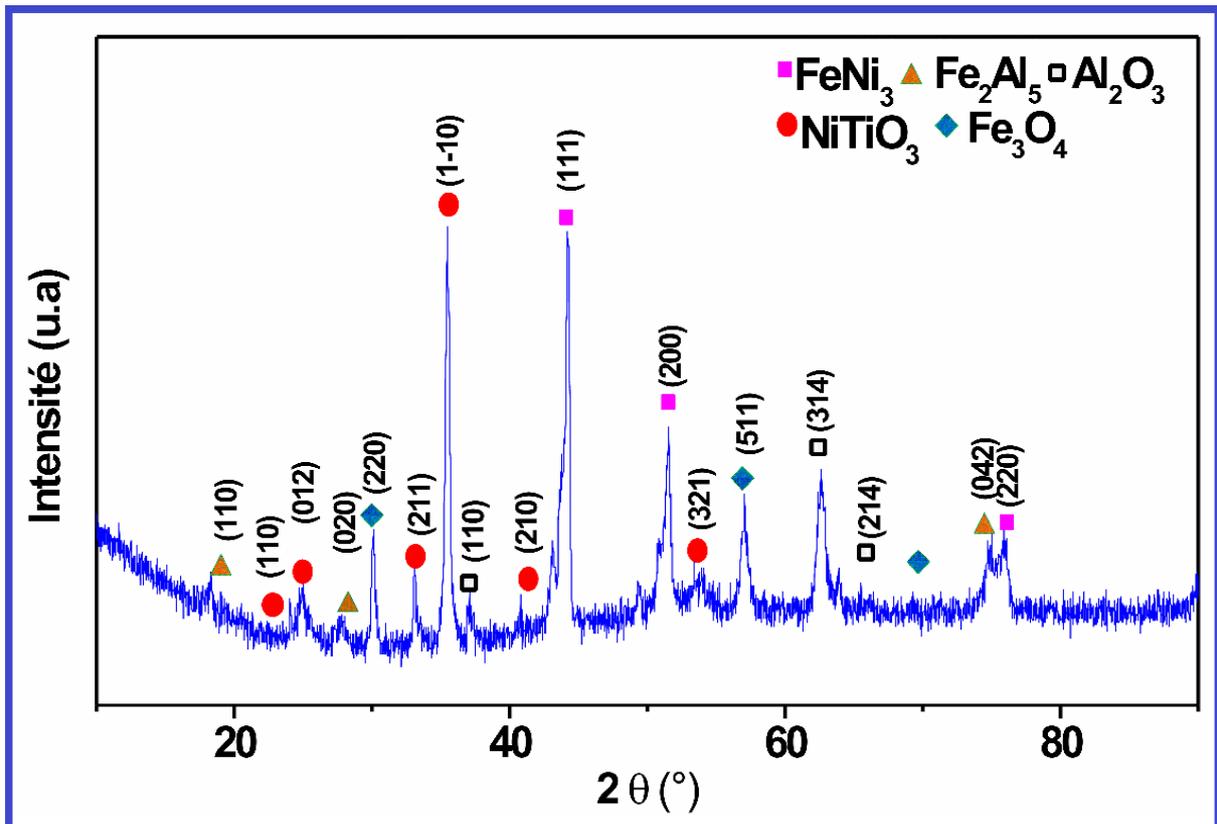


Figure III.41 : Spectres de diffraction X du revêtement C8I oxydé à 800°C pendant 24 h.

L'analyse par diffraction à rayons X du revêtement C8I oxydé à 800°C pendant une durée de 72 heures a permis de mettre en évidence deux phases principales FeNi et Fe₃O₄ (Fig III.42). En outre, Certains pics de faible intensité pourraient être mis en évidence : Fe₂Al₅, NiTiO₃, et FeNi₃.

Les pics caractéristiques de la phase Fe₂Al₅ et NiTiO₃ voient leur intensité diminuer quand le temps d'oxydation augmente. En revanche, l'intensité des pics des phases FeNi et Fe₃O₄ se trouve augmenter pour une durée d'oxydation de 72 heures.

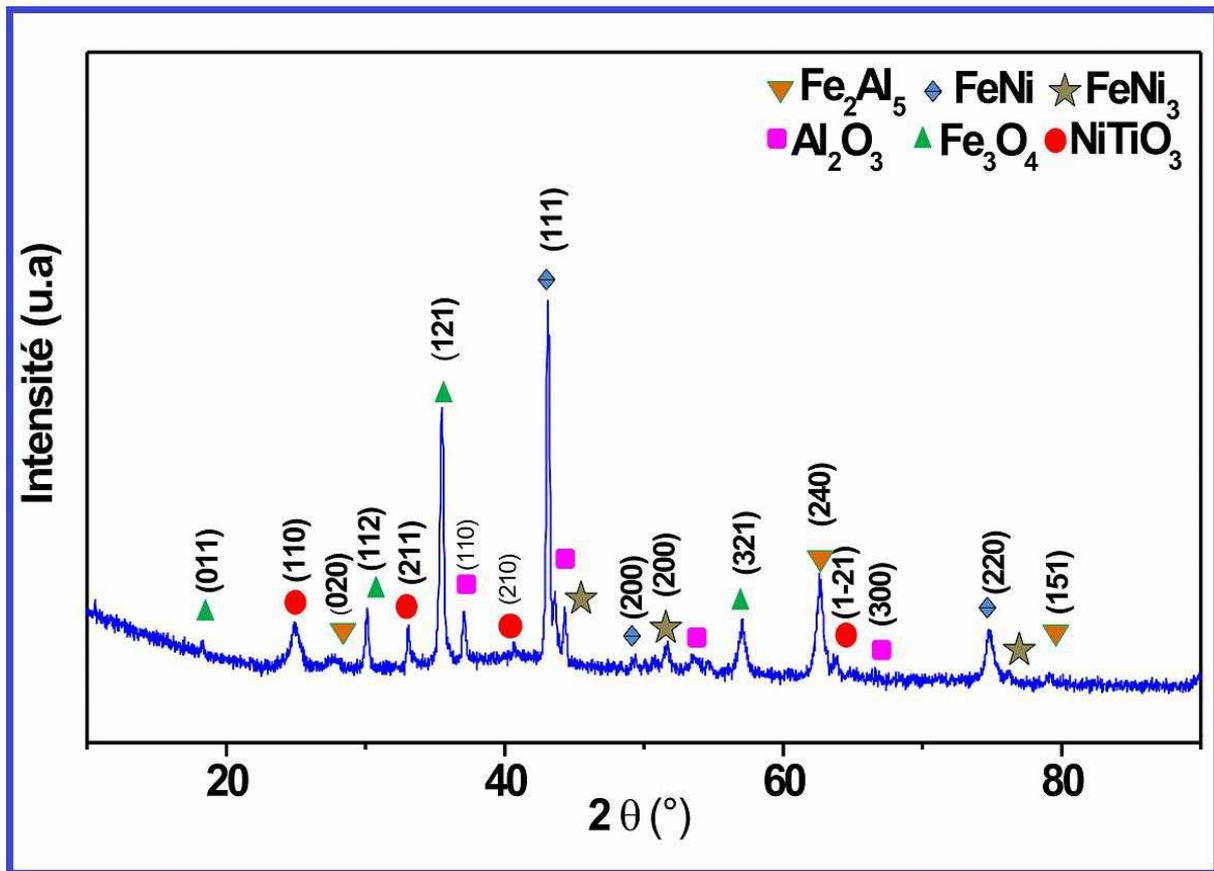


Figure III.42: Spectres de diffraction X du revêtement C8I oxydé à 800°C pendant 72 h.

Ainsi, la résistance à l'oxydation des substrats revêtus a augmenté en raison de la présence des éléments d'additions. La présence des composés intermétalliques ou des oxydes limite la diffusion rapide de l'oxygène à travers la couche du revêtement, empêchant ainsi l'oxydation du substrat.

Un autre facteur qui peut expliquer la forte résistance à l'oxydation des revêtements déposés sur l'acier fortement allié est la présence de pores. Les revêtements déposés sur l'acier inox semblent être plus poreux que les revêtements

déposés sur l'acier Z60CDV7. La présence de pores dans le revêtement facilite la diffusion de l'oxygène à travers ces défauts.

En fait, les intermétalliques Al-Fe sont plus efficaces que Al-Ti pour réduire la diffusion de l'oxygène [148].

Le caractère néfaste du titane sur la tenue à l'oxydation des revêtements d'aluminure a été signalé par J. M. N'gandu Muamba [152].

La substitution de l'aluminium par le titane entraîne une augmentation de la concentration de défauts dans la couche de l'alumine d'où un accroissement de la diffusivité cationique.

Le titane forme également des nodules de TiO_2 qui provoquent l'éclatement de la couche superficielle. Enfin des chevilles d'oxydes formés par le titane pénètrent profondément dans le revêtement favorisant la diffusion de l'oxygène [152].

III.2.3. Comportement tribologique des couches cémentées

III.2.3 .1. Coefficient de frottement

Les alliages de titane sont particulièrement sujets à l'usure par adhésion, c'est un mécanisme qui se produit par transfert de matières d'une surface sur l'autre pendant leur mouvement relatif, due à un processus de soudure en phase solide. L'usure adhésive des alliages de titane se reflète clairement dans le coefficient de frottement qui présente des fluctuations considérables tout au long de la période d'essai. Ce qui indique le comportement adhésif du "stick-slip" du titane et de ses alliages lors du glissement contre la plupart matériaux d'ingénierie. Ce comportement «stick-slip» est étroitement lié à la forte adhérence du titane. La zone de contact réel augmente d'abord avec l'augmentation de la force tangentielle par la croissance de la jonction et les deux surfaces restent en contact adhésif. Ensuite, lorsque la force appliquée dépasse la résistance adhésive, les ruptures de jonction et le «glissement» rapide des deux surfaces se produisent.

L'analyse des courbes des coefficients de frottement, met en évidence la présence d'une grande dispersion dans les valeurs du coefficient de frottement. On note la présence d'une large plage de dispersion de coefficient de frottement pour les revêtements déposés sur l'acier inox.

Cette grande fluctuation du coefficient de frottement est due à l'usure d'aspérités et à la formation des débris. J. Qu, et al. [153] stipulent que les fluctuations du coefficient de frottement sont attribuées aux ruptures simultanées et à la formation d'une fine couche entre la bille et le revêtement.

Lors des essais de frottement, des phénomènes de transfert des alliages de titane du revêtement vers la bille peuvent être envisagés. [154 – 156]. Cette tendance a été confirmée par l'analyse et l'examen morphologique de surface usée des alliages de titane par J. Qu, et al. [153]. Cependant, Long et Rack [157] ont signalé que la nature des phases composant l'alliage affecte le comportement de frottement des alliages de titane, et plus précisément conditionne l'état stationnaire du coefficient de frottement.

La figure III.43 présente l'évolution du coefficient de frottement des revêtements déposés sur l'acier inox pour les trois temps de traitement en fonction de la distance de glissement parcouru. Le test est réalisé avec une bille en Al_2O_3 , sous une charge normale de 5N et à température ambiante. Les courbes du coefficient de frottement montrent la même allure d'évolution, caractérisée par une petite période de rodage typique, suivi par une augmentation du coefficient de frottement vers l'état d'équilibre stationnaire final. L'état transitoire initial correspond au premier contact entre les aspérités des revêtements et la bille en alumine.

L'analyse des courbes des coefficients de frottement, met en évidence la présence d'une grande dispersion dans les valeurs du coefficient de frottement. On note la présence d'une large plage de dispersion de coefficient de frottement pour le revêtement C4I

Le coefficient de frottement du revêtement C4I polie débute à la valeur 0,33 durant une courte période de rodage. Cette période est suivie d'une augmentation vers des valeurs proches de 0,71. Ensuite l'usure devient plus sévère et le coefficient de frottement atteint des valeurs très élevées ~1 à 1,08.

Dans le cas du revêtement C8I, le coefficient de frottement débute à la valeur 0,5 durant une longue période de rodage. Au-delà, on observe une diminution progressive et par la suite une stabilisation. Le coefficient de frottement moyen du revêtement C8I est de 0,74 avec cependant une faible dispersion dans les valeurs du coefficient de frottement.

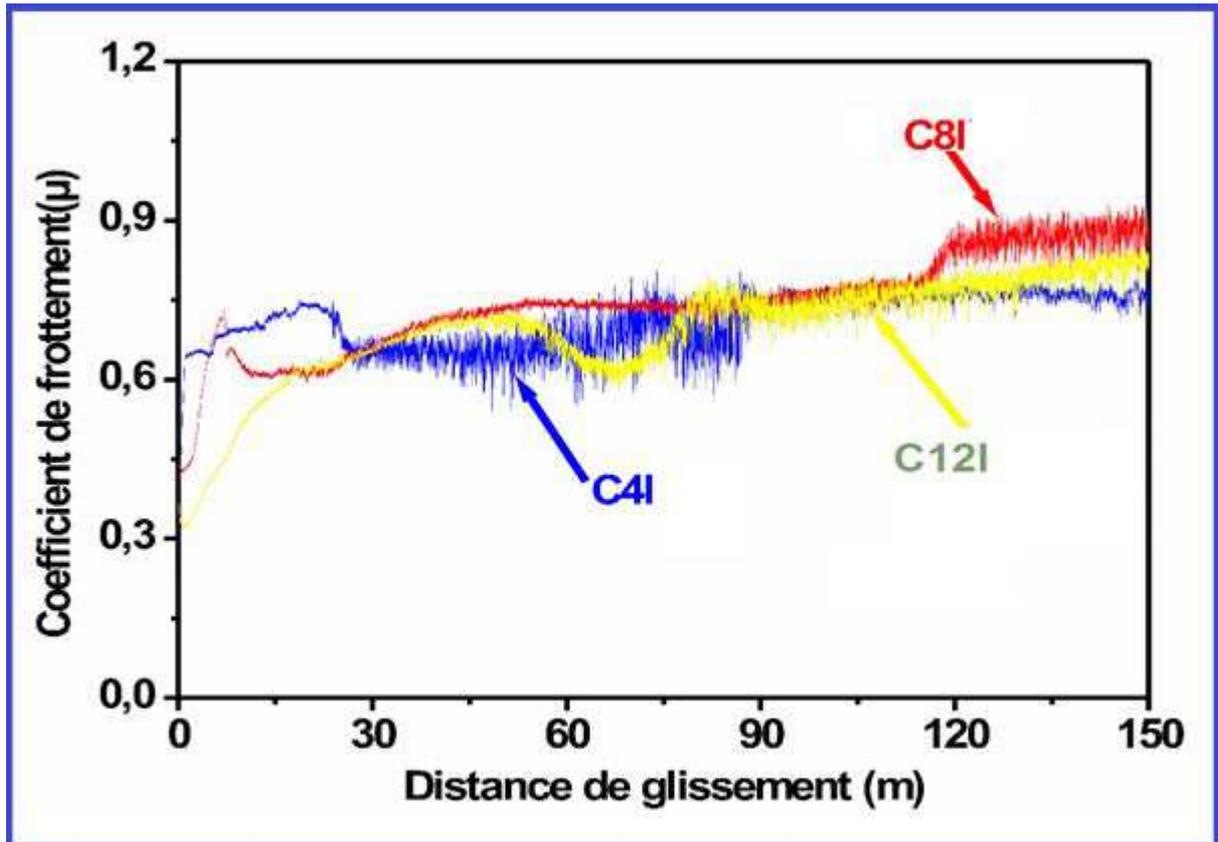


Figure III.43 : Evolution du coefficient de frottement des revêtements en fonction de la distance de glissement pour les revêtements déposés sur l'acier inox

Cependant, pour le revêtement C12I, le coefficient de frottement montre un comportement différent : il commence à 0,29 et augmente immédiatement vers des valeurs élevées. Le coefficient de frottement du revêtement de composition C12I présente un large domaine de fluctuations en comparaison avec les autres revêtements.

Le coefficient de frottement du revêtement C4Z débute par une valeur maximale de 0,97, puis diminue brusquement jusqu'à une valeur de 0,5. Après cette phase d'adaptation des surfaces, le coefficient de frottement augmente légèrement jusqu'à une valeur d'environ 0,6 et reste constant tout au long de l'essai(Fig.III.44). Pour le revêtement C8 Z, le coefficient de frottement augmente de 0,435 à 0,85. Au-delà de cette valeur, le coefficient de frottement tend à osciller pour enfin se stabiliser autour de 0,9.

Dans le cas du revêtement C12Z, le coefficient de frottement augmente d'abord rapidement avec la distance parcourue. Cette période de quelques centaines de cycles peut être envisagée comme la phase de rodage du système durant

laquelle les aspérités de surfaces sont éliminées. Après cette phase d'adaptation des surfaces, le coefficient de frottement augmente légèrement jusqu'à une valeur de 0,78 et reste constant tout au long de l'essai.

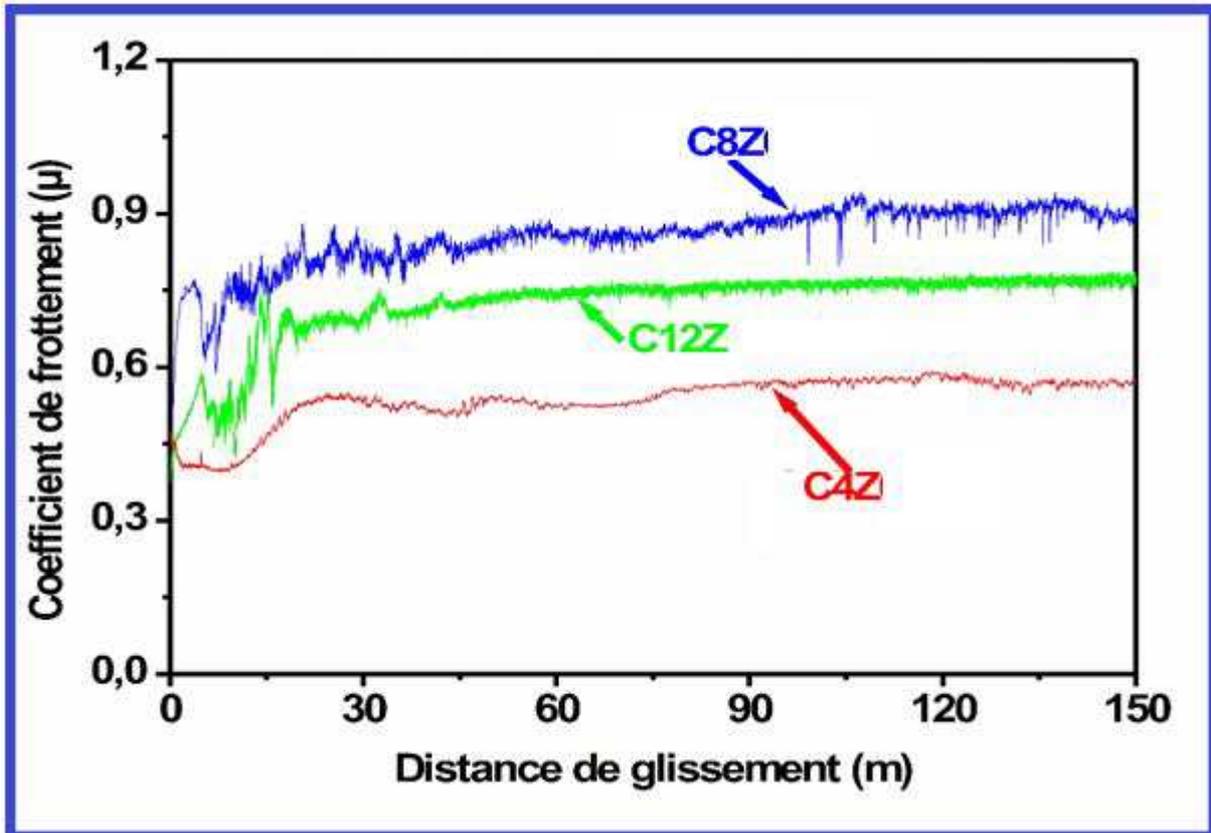


Figure III.44 : Evolution du coefficient de frottement des revêtements en fonction de la distance de glissement pour les revêtements déposés sur l'acier Z 60CDV7.

III.2.3.2. Analyse des traces d'usure par microscopie électronique à balayage

Pour mieux comprendre les mécanismes d'usure et du frottement des revêtements étudiés, l'analyse et l'examen des surfaces usées des revêtements par microscopie électronique à balayage s'avèrent indispensables. La figure III.45 présente les micrographies des surfaces usées du revêtement Z8I.

L'usure globale des échantillons est uniforme et plutôt douce. De fines rayures parallèles à la direction de frottement sont observées. D'autre part, et sur les bords de la piste d'usure, des stries plus larges, sont clairement visibles, indiquant un mécanisme d'usure par abrasion. Autrement dit, l'usure du revêtement est importante sur les bords de la piste d'usure pour conserver un fin liseré de revêtement tout le long de la piste. Les débris d'usures détachées du revêtement et de la bille agissent comme particules abrasives conduisant à une usure par abrasion. Lors des essais, des jonctions sont formés entre la bille et le revêtement. La rupture de ces liaisons

s'accompagne d'arrachements de matières. Certaines particules sont bloquées à l'intérieur du contact et sont broyées en une fine poudre qui se compacte à l'avant et à l'arrière de la bille. En outre, on note l'absence des fissures.

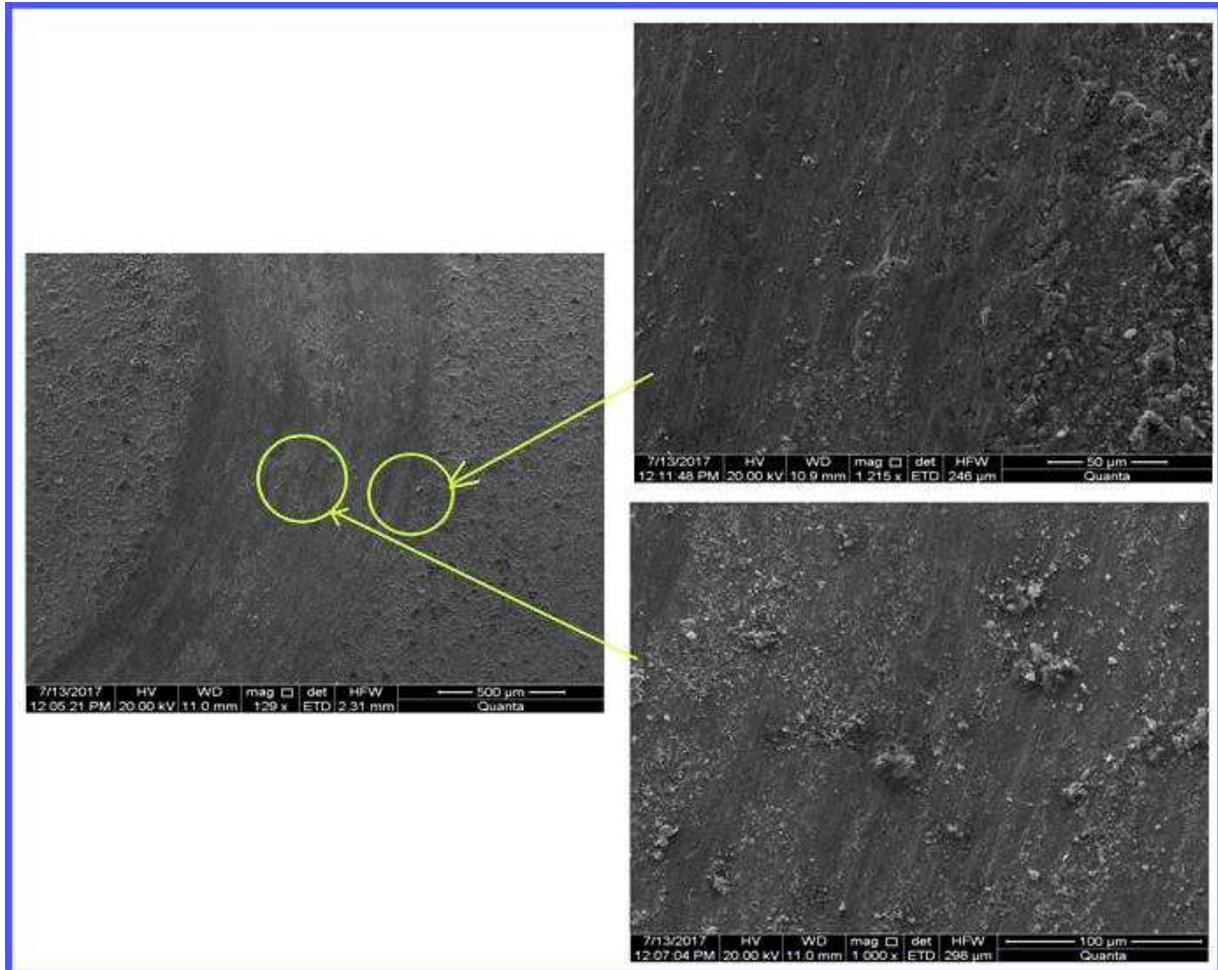


Figure III.45 : Traces d'usures des revêtements Z8I après test de frottements.

Les traces d'usure du revêtement C8Z sont présentées par la figure III.46. La surface usée du revêtement C8Z présente un faciès plus lisse comparé à celle du revêtement ZC8I. Cependant, un phénomène important de déformation plastique apparaît, illustré par des traces d'usure, des sillons et des éraflures d'usure. En plus, du phénomène de labourage considérable, on remarque la présence de débris sur les bords de la trace d'usure. Ces débris confirment la différence observée au niveau des sections d'usure sur les courbes de la figure III.44.

Les débris résultant de l'usure ou troisième corps pourrait labourer le revêtement et provoquer le détachement d'autres particules du revêtement et engendre une dégradation plus sévère. Ce qui se traduit par une élévation du coefficient de friction.

On peut mettre en évidence la présence des éraflures provoquées par la bille en alumine. Une observation attentive permet d'affirmer que l'usure a conduit à la formation de cavités.

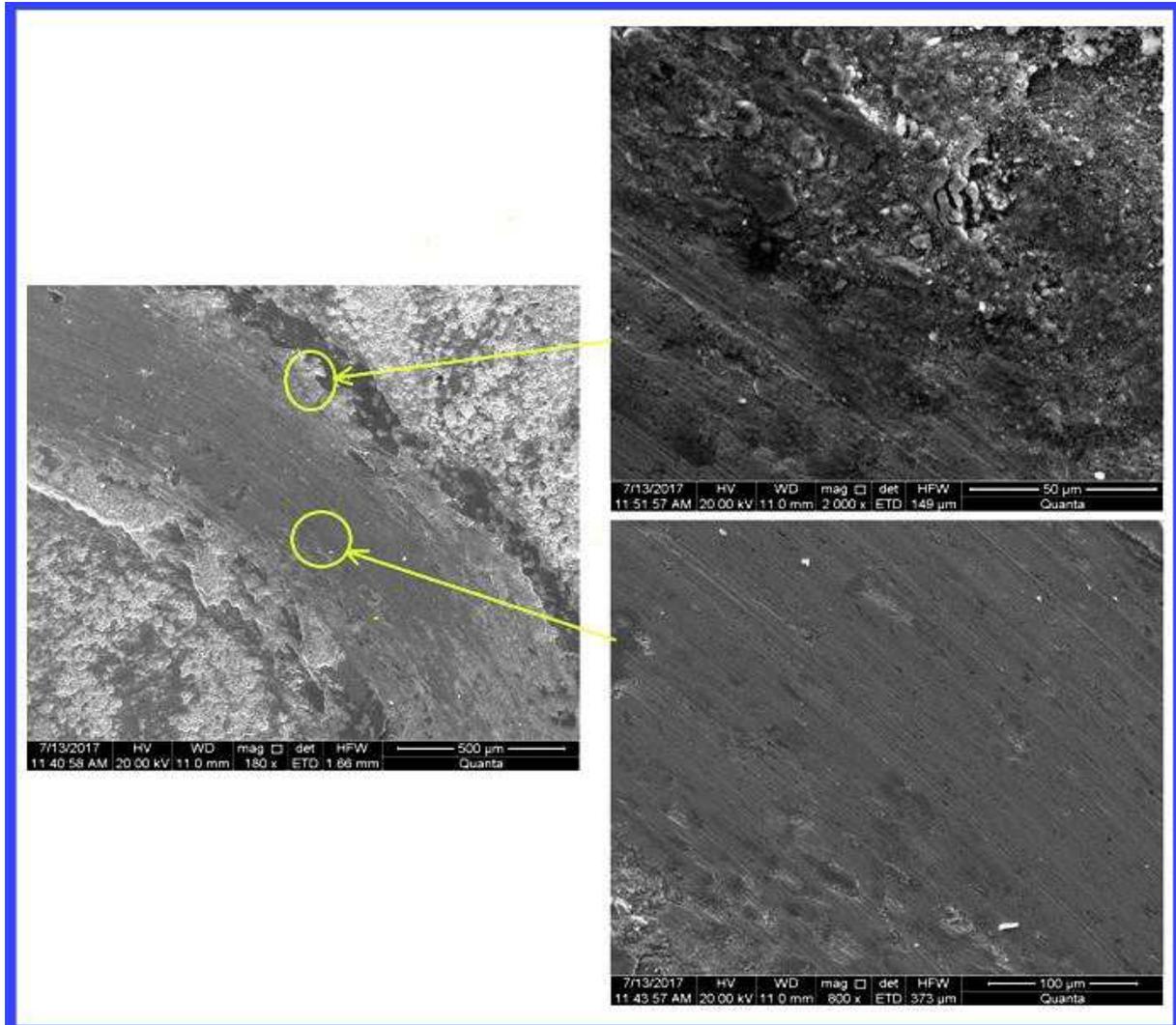


Figure III.46 : Traces d'usure du revêtement C8Z après test de frottement.

La surface du revêtement C8I se révèle lisses avec un labourage peu profond. Par contre, la surface du revêtement C8Z est facilement déformée et labourée. Cette différence est principalement due à la présence de carbures de TiC. Pendant l'usure par glissement à sec, les aspérités sur les surfaces métalliques sont en contact. La présence de la phase TiC dure augmente la capacité à résister à une déformation plastique. La déformation plastique sévère s'effectue suite au détachement des particules de TiC. Ainsi, lors du glissement, la charge appliquée est transférée sur des particules du carbure dur, ce qui facilite leur retrait de la matrice. La surface usée relativement lisse et présente des sillons et des rayures.

III.2.3.3. Comportement à l'érosion des revêtements

Les tests d'érosion ont été menés à la température ambiante et sous deux angles d'incidence 30° et 90° . La taille des particules du sable est de $54 \mu\text{m}$ et la pression de l'air utilisé est de 2 bars. Par ailleurs, deux états de surfaces ont été préconisés pour ces tests d'érosion : un état poli et un état sablé.

La figure III.47 montre l'effet de la masse cumulative d'érodeur sur la perte en masse des revêtements. On constate la présence de deux régions distinctes sous les deux angles d'impact 30° et 90° pour tous les revêtements

La première région correspond à une perte progressive de masse, où la pente de la courbe illustrant la perte de la masse par érosion est importante. Ceci peut être expliqué par la présence des aspérités développées qui sont facilement aplaties à la surface des revêtements. Dans la seconde région, la pente de la courbe d'érosion devient pratiquement constante.

Le taux d'érosion des revêtements étudiés augmente avec la diminution de l'angle d'incidence, et la valeur maximale du taux d'érosion apparaît à un angle de 30° . Ce qui nous permet de conclure que les revêtements étudiés se comportent de manière ductile.

Compte tenu de la différence de rugosité entre les deux revêtements, les résultats confirment l'influence de l'état de surface sur le taux d'érosion des revêtements (Fig.III.47). Pour les revêtements présentant une surface rugueuse, on enregistre une perte de masse importante comparativement aux surfaces lisses.

L'usure érosive est attribuée aux différents mécanismes de défaillance causés par l'impact des particules. Suite aux impacts successifs de l'impact, des contraintes élevées se créent pour une courte période. Les particules et la surface du revêtement se déforment élastiquement sous le contact hertzien. Une fois, les contraintes créées dépassent la limite d'élasticité du matériau, des dommages se produiront. Les matériaux ductiles se déforment plastiquement, tandis que les matériaux fragiles se fissureront. Comme les alliages à base de titane sont ductile, donc, sous l'effet des impacts successifs des particules, les revêtements en titane se déforment plastiquement [158].

Le mécanisme d'érosion est affecté par les propriétés mécaniques du revêtement et de la nature des particules, ainsi que les conditions d'érosion telle que la vitesse d'impact et l'angle d'incidence.

S. F. Wayne et S. Sampath [159] ont montré que le comportement à l'érosion est affecté par la dureté.

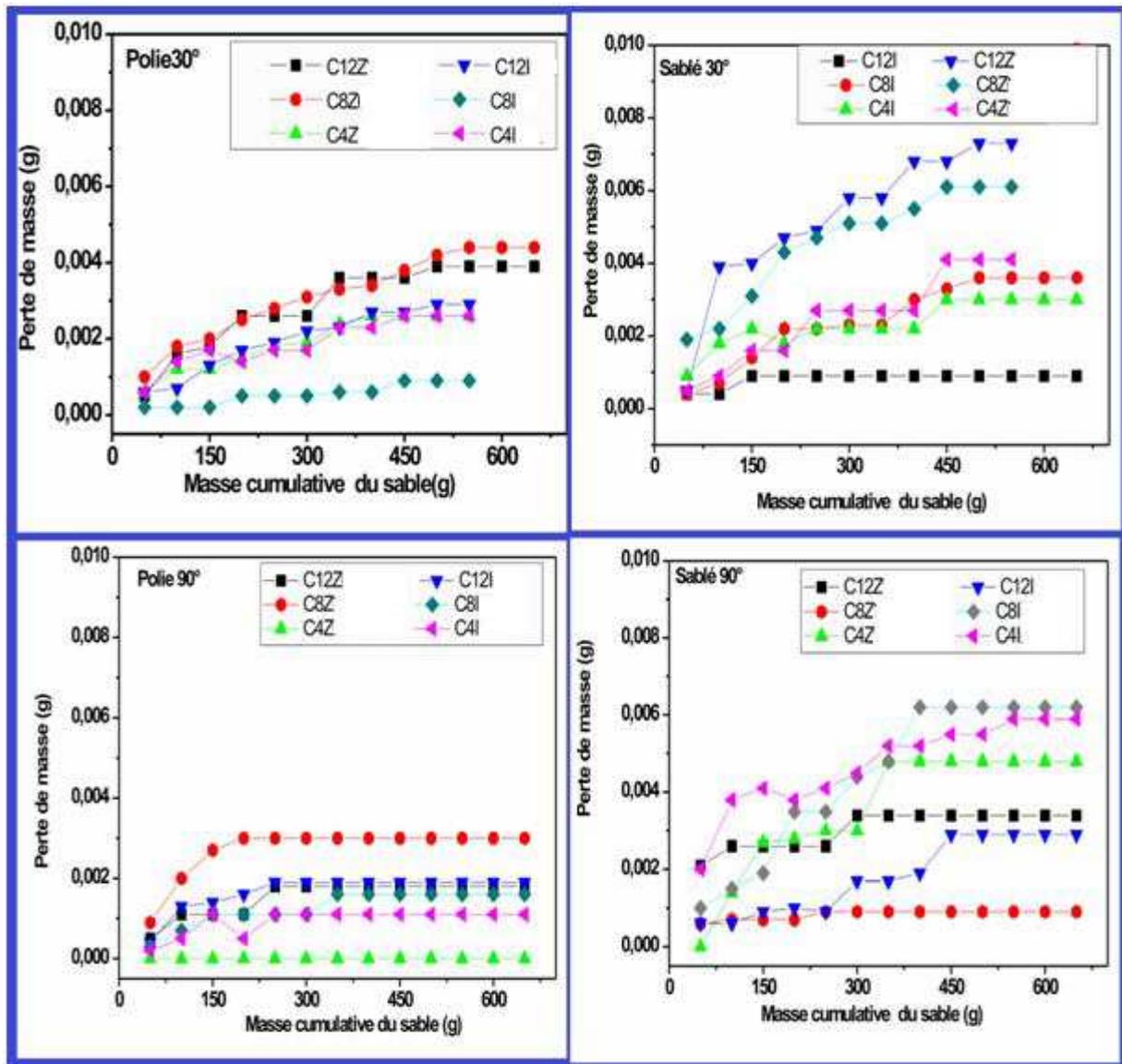


Figure III.47 : Évolution de la perte de masse des revêtements en fonction de la masse de sable projeté pour 90° et 30°

Les revêtements déposés sur l'acier Z60CDV7 se caractérisant par des duretés supérieures à celles des revêtements déposés sur l'acier inoxydable alors que leurs comportements à l'érosion paraît contradictoire. Les revêtements déposés sur l'acier inoxydable présentent une meilleure résistance à l'érosion par rapport à

celle des revêtements déposés sur l'acier Z60CDV7. Cette divergence peut être expliquée par la différence dans la ductilité des revêtements et / ou par la présence de pores.

Bien que les revêtements étudiés présentent un comportement ductile (Fig III.48), la différence des taux d'érosion à l'état d'équilibre à 30° et 90° paraît élevée et, par conséquent, On ne peut pas conclure à partir de la dépendance angulaire le mécanisme ductile ou fragile de l'érosion. Ceci a été évoqué par Hutchings et al. [160], Sundararajan et al. [161] que la dépendance angulaire de l'érosion n'est pas la seule caractéristique des matériaux. Donc le comportement des matériaux dépend des conditions d'érosion et, par conséquent, les termes ductile et fragile doivent être utilisés avec prudence.

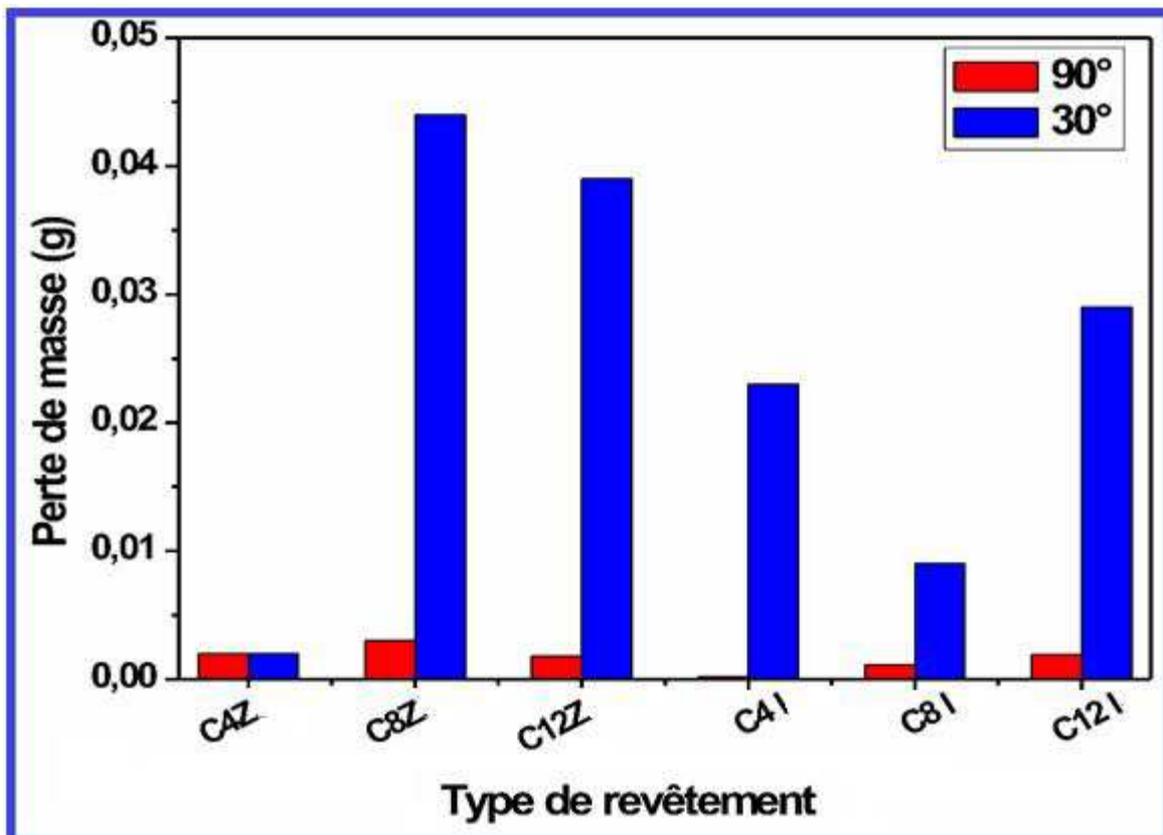


Figure III.48 : Histogrammes comparatifs du taux d'érosion des revêtements polis.

III.2.3.4 .Analyse de faciès d'usure par microscopie électronique à balayage

La morphologie des faciès des surfaces érodées peut aider à conclure si l'érosion se manifeste par un mécanisme ductile ou fragile.

Afin de comprendre le comportement et le mécanisme d'érosion des revêtements étudiés. Les surfaces érodées ont été étudiées par microscopie

électronique à balayage. Les figures III.49, III.50 illustrent des faciès des surfaces érodées des revêtements C8Z et C8I sous un angle d'incidence de 30°.

L'analyse des faciès d'érosion par microscope électronique à balayage montre que les mécanismes responsables de la perte de matière sont les mêmes pour tous les revêtements. La fragmentation, la formation de lèvres et l'extrusion de plaquettes constituent les principaux mécanismes d'usure des revêtements.

Les mécanismes majeurs d'érosion sont le mécanisme de détérioration par l'apparition de rayures et enlèvement de copeaux et le mécanisme d'apparition de fissures générant des enlèvements de matière sous forme de fragments. Suite aux impacts répétés des particules, les matériaux ductiles subissent une déformation plastique en premier lieu, puis on assiste à un phénomène de micro découpage et de micro labourage. On rencontre principalement ce mécanisme pour les matériaux ductiles aux impacts à angles aigus (15 et 30°). Les figures III.48 et III.49 illustrent parfaitement ces mécanismes.

Sous l'effet des impacts successifs de particules d'éroder, des cavités sont formées suite à l'extraction des plaquettes. En outre, de traces d'usure et des rayures sur les faciès d'usure provoquées par des mécanismes de micro labourage sont observées par la figure III.49 et III.50.

On enregistre la présence des zones à faciès plaquettes similaires à celle observée dans certains travaux [162]. La formation et l'extrusion de ces plaquettes par déformation plastique confirment le déroulement du mécanisme d'érosion ductile.

Les figures III.49 et III.50 montrent que les lèvres formées sur le revêtement C8Z sont importantes comparativement à celle du revêtement C8Inox. Cela signifie que le mécanisme de plaquette est plus prononcé dans le cas du revêtement C8Z que dans le cas du revêtement C8Inox. D'où la perte de masse par érosion est plus élevée. D'une part, l'analyse des faciès d'érosion des deux revêtements permet de distinguer la présence d'un nombre important de cavités au centre et au milieu qu'au bord de la zone érodée. D'autre part, la proportion des cavités présente dans le revêtement déposé sur l'acier Z60CDV7 semble être plus élevée que celle dans le revêtement déposé sur l'acier inox.

L'analyse de la dégradation par érosion des revêtements cermets, nous permet de distinguer le comportement des deux constituants principaux : la matrice

d'une part, et les céramiques d'autre part. Ainsi, l'observation des faciès met en évidence le caractère ductile de la déformation de la matrice.

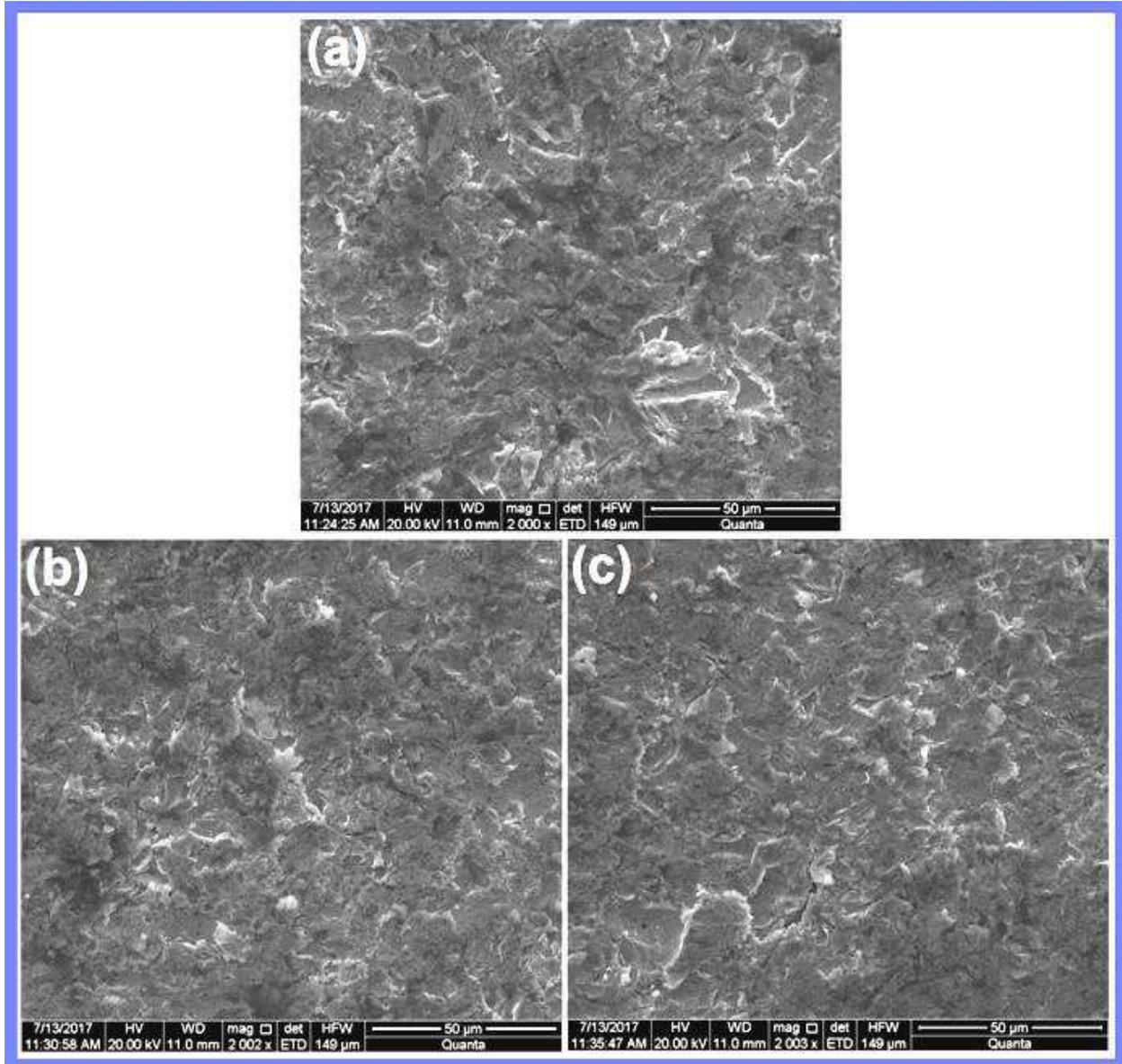


Figure III.49 : Morphologie de la surface du revêtement C8I après érosion à 30°. (a) bord de la surface érodée. (b) milieu de la surface érodée. (c) .centre de la surface érodée.

Les mécanismes d'érosion des cermets impliquent la déformation plastique de la matrice et la rupture fragile des grains de céramique [163]. Dans ce cas, le mécanisme d'érosion procède par la déformation plastique de la matrice en raison de sa résistance relativement faible. Il faut souligner que la dégradation de la matrice est liée à la résistance de la phase céramique. Une fois la matrice est endommagée, les grains de céramiques se trouvent exposés aux flux de particules des érodent. La dureté est considérée comme le principal facteur qui affecte le taux d'usure. Si la

dureté de la céramique dépasse celle de l'abrasif, les particules peuvent difficilement provoquer un écoulement plastique des céramiques.

Donc, l'énergie transmise à la surface dépend de son module élastique, si ce dernier est élevé, une déformation élastique de la cible moins importante se produit. Dans ces conditions, l'impact des particules abrasives peut provoquer une fatigue à faible cycle de la matrice et des grains de carbure. Ainsi, le module élastique est un paramètre encore plus important de résistance à l'usure que la dureté [164].

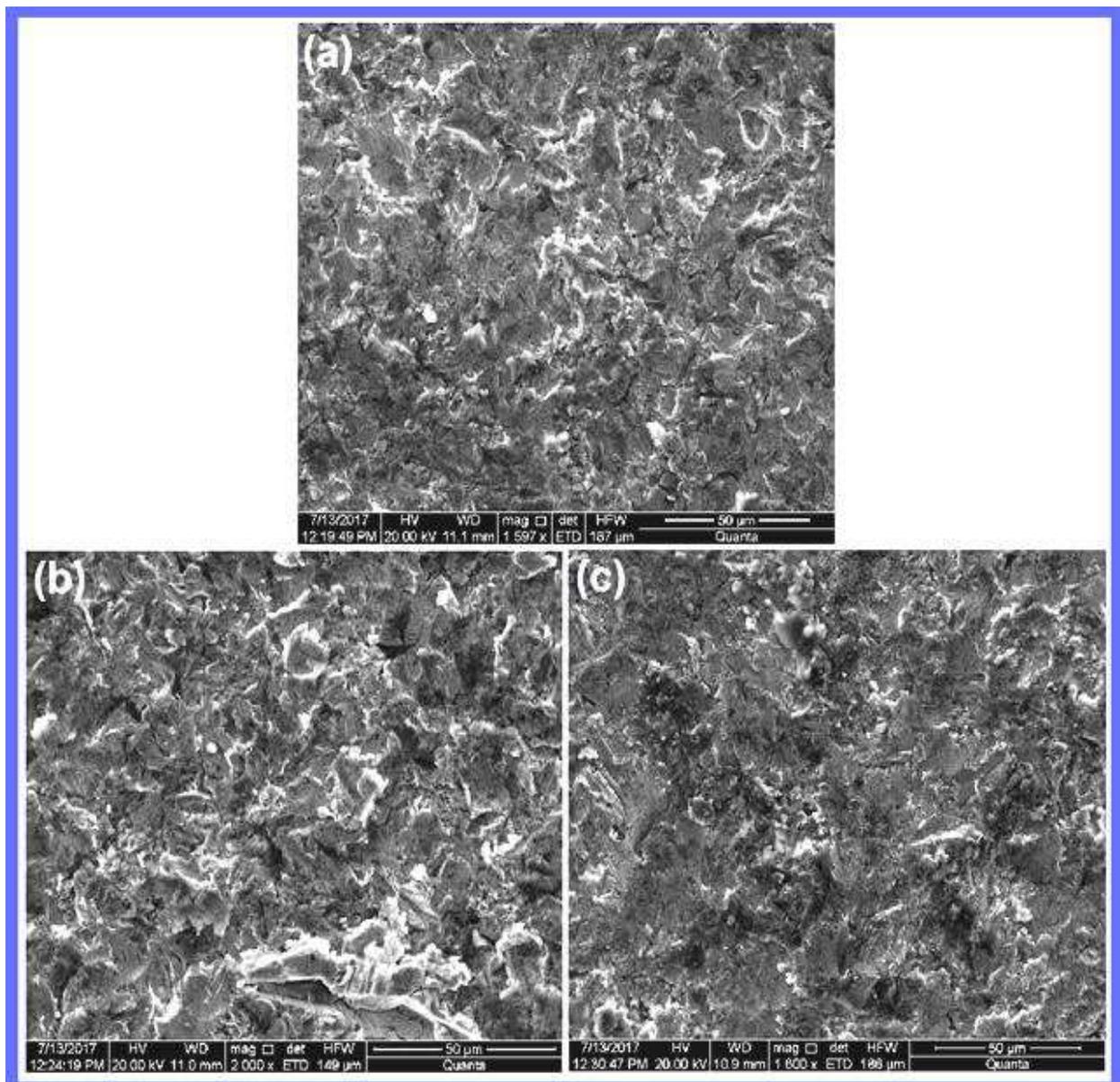


Figure III.50 : Morphologie de la surface du revêtement C8Z après érosion à 30°. (a) bord de la surface érodée. (b) milieu de la surface érodée. (c) .centre de la surface érodée.

Bellman et al. [139] et C. T.Morrison et al. [165] ont proposé une explication du mécanisme d'érosion. Ils ont suggéré que les particules en heurtant la cible créent des cavités peu profondes et des plaquettes. Les plaquettes formées sont facilement enlevées suite aux impacts subséquents de particules.

Durant la formation de plaquettes, deux phénomènes coexistent : un chauffage par cisailage adiabatique au niveau de la surface de plaquette et un durcissement de la surface adjacente à la surface plaquette. La coexistence de ces deux phénomènes contribue à la formation et à l'enlèvement de plaquettes. Une fois la surface érodée est complètement convertie en plaquettes et cavités, et la zone durcie a atteint sa dureté et son épaisseur stable, l'état stationnaire d'érosion déclenche. La raison pour laquelle le taux d'érosion en régime permanent est plus élevé.

L'analyse attentive des lèvres issues des impacts des particules, nous permet de conclure qu'aux angles d'impact obliques, les lèvres se forment à la fin des sorties de particules du sable (Fig.III.48 et III.49), alors que, sous incidence normale, les lèvres se forment le long de la périphérie des cavités (Fig III 50, III.51). En outre, sous incidence oblique, la plupart des cavités ont une forme ovale et sous incidence normale les cavités présentent une pyramidale. Dans le cas d'impacts obliques, la taille des cavités est plus grande que celles des impacts normaux, ce qui nous permet de suggérer que les taux d'érosion sont plus élevés à angle d'impact oblique. En plus, on note la prédominance du phénomène de micro coupe pour les impacts obliques, tandis que la dentelure induite par déformation plastique et par la formation des lèvres a dominé pour les impacts normaux.

Les figures III.51 et III52 présentent des microstructures des faciès des revêtements érodés à 90°. Le mécanisme d'usure par érosion est dominé par déformation plastique et par propagation de fissures dans toutes les directions suite aux impacts successifs de particules. Cependant, l'enlèvement et l'élimination de matière par un tel mécanisme n'est pas importante du fait du comportement ductile des revêtements étudiés. Par conséquent, à un angle d'impact de 90 °, les traces d'usure sont limitées ce qui entraîne des taux d'érosion plus faibles par rapport à un angle d'incidence de 30°.

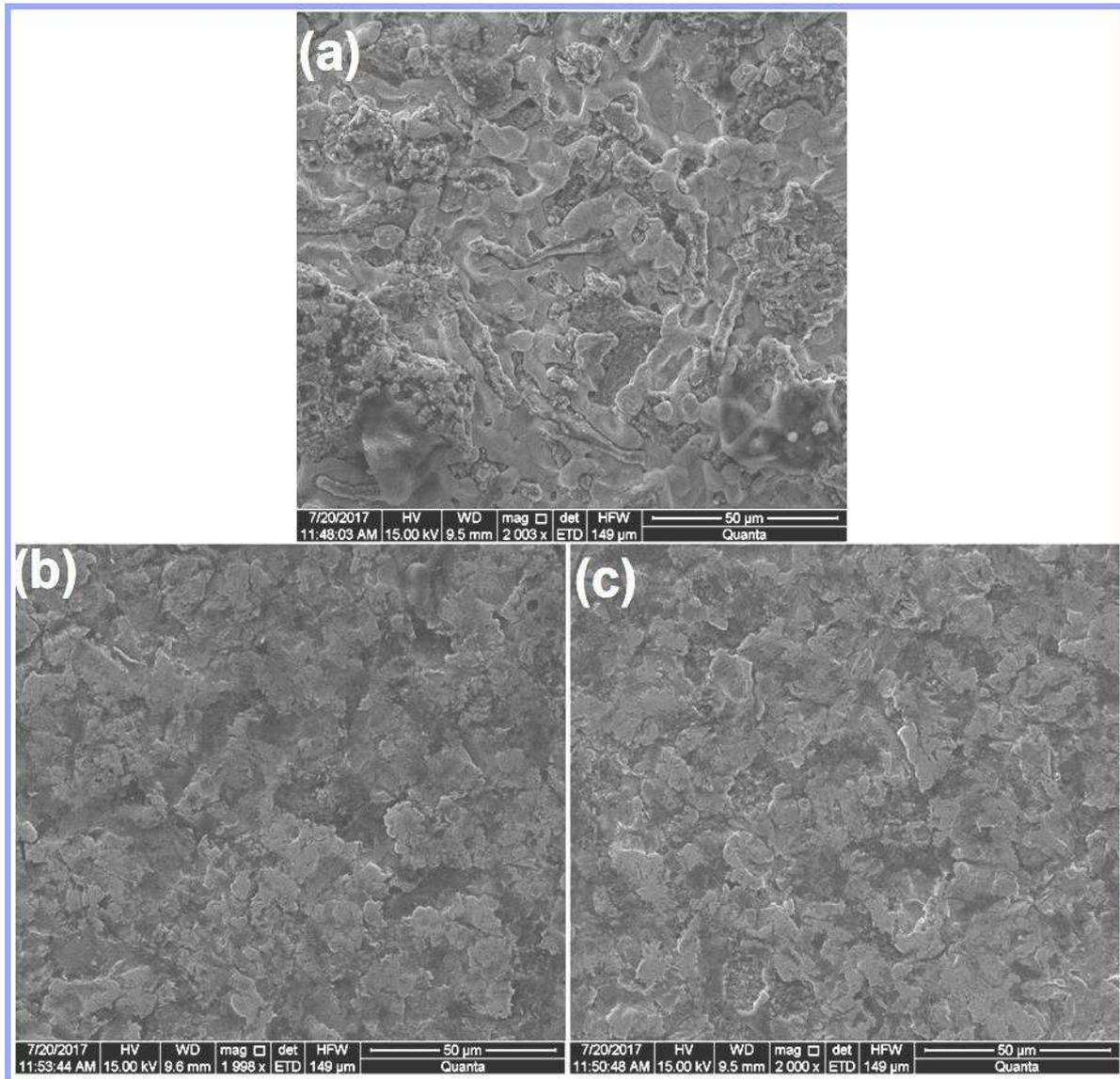


Figure III.51 : Morphologie de la surface du revêtement C8I après érosion à 90°. (a) bord de la surface érodée. (b) milieu de la surface érodée. c) .centre de la surface érodée.

En outre, sous incidence oblique, la plupart des cavités ont une forme ovale et sous incidence normale les cavités présentent une forme pyramidale. Dans le cas d'impacts obliques, la taille des cavités est plus grande par rapport à celles des

La surface usée des revêtements cimentés sous un angle de 90° présente des faciès plus rugueux que celle observée à 30°. En outre, on note la présence de cavités plus profondes contenant des débris issus soit des particules abrasives ou des fragments du revêtement.

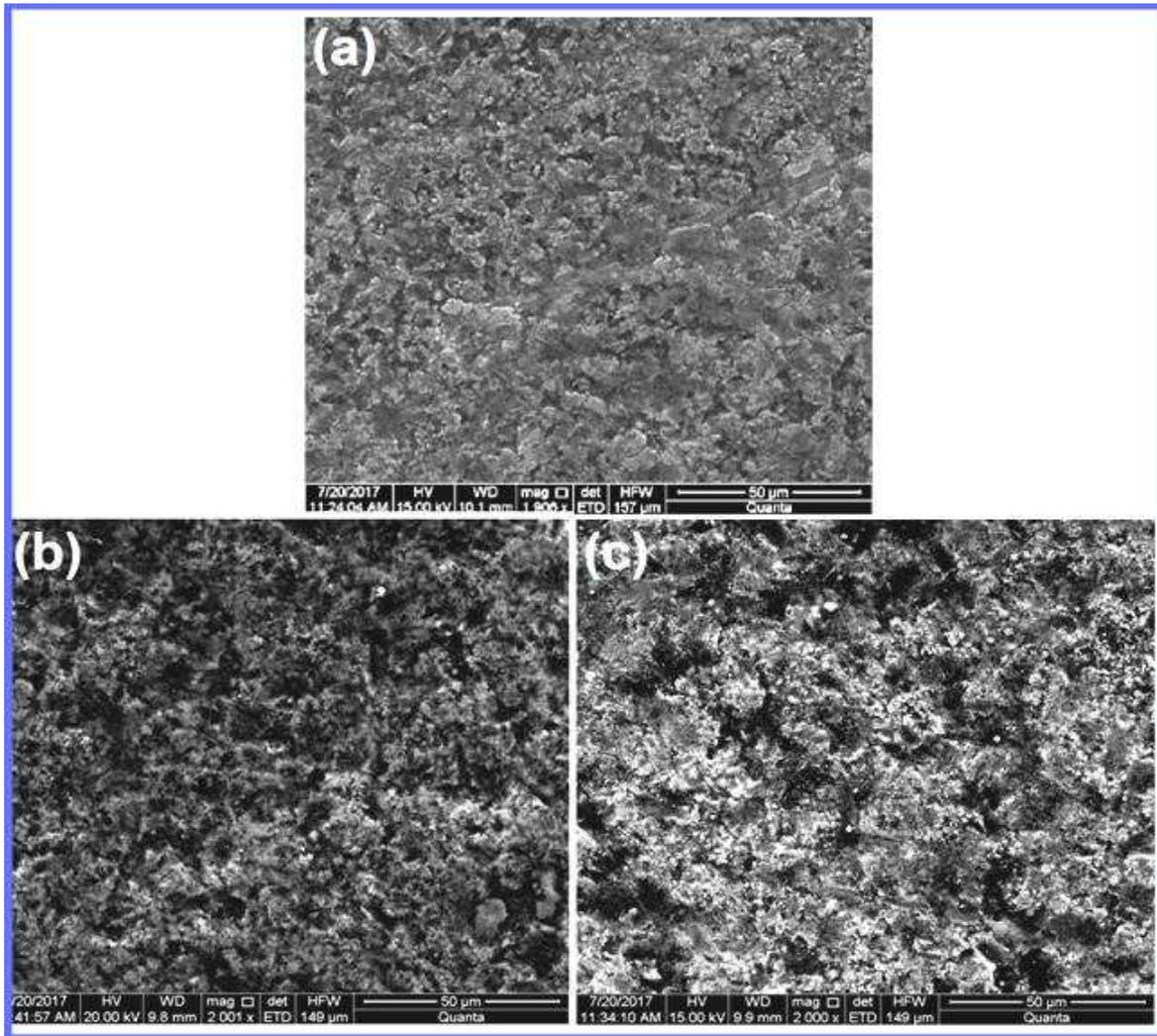


Figure III.52 : Morphologie de la surface du revêtement C8Z après érosion à 90°. (a) bord de la surface érodée. (b) milieu de la surface érodée. (c) .centre de la surface érodée.

Un schéma récapitulatif des mécanismes probables de dégradation des couches de diffusion lors des essais d'érosion a été proposé (Figure .III.53)

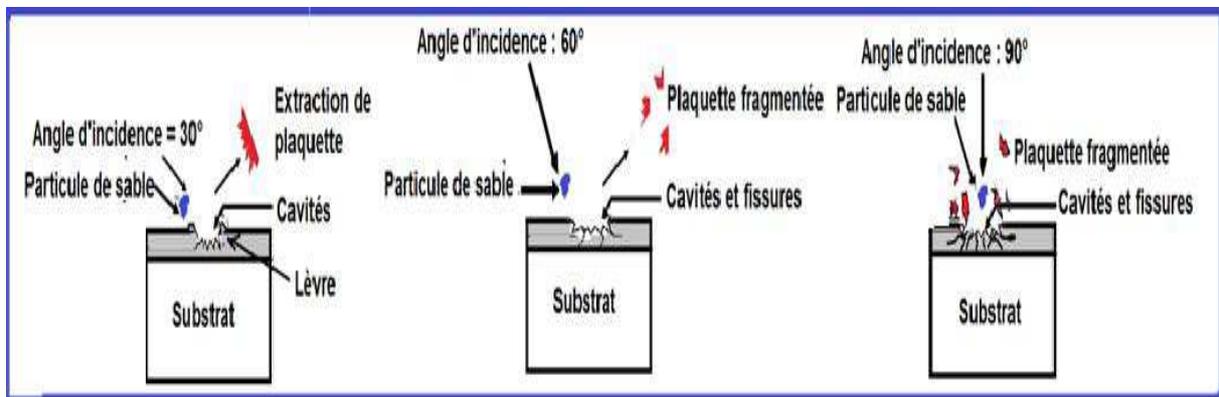


Figure III.53 : Schéma récapitulatif du mécanisme d'érosion des revêtements de diffusion.

II.3. Comparaison entre revêtement issue de la voie cémentation en caisse et revêtement obtenu par projection plasma

Les caractéristiques des revêtements diffèrent selon la technique d'élaboration, la nature du matériau à déposer et la nature du substrat réaliser etc

Plusieurs techniques sont pratiquées à l'échelle industrielle pour les revêtements céramiques. Parmi ces techniques, il s'agit de revêtement obtenus par diffusion, réalisés par cémentation en caisse (CVD : chemical Vapor Deposition) et des revêtements dits de recouvrement, réalisés par projection plasma. Les revêtements obtenus par cémentation en caisse présentent de nombreux avantages mais ils sont limités en composition. Pour certaines applications le revêtement "idéal" peut avoir une composition chimique impossible à obtenir par diffusion. C'est pourquoi la projection thermique, notamment la projection plasma a pris la relève. Cette technique permet l'élaboration de revêtement avec de matériaux de composition variable.

Des études ont montré que les revêtements d'aluminure de diffusion présentent de meilleures propriétés de protection telles qu'une haute résistance à l'oxydation, une stabilité élevée et une combinaison favorable de propriétés physiques et mécaniques [166].

Cependant, ces revêtements restent incapables de satisfaire les conditions extrêmes rencontrées. D'une part, par leur mode d'élaboration, donc leur microstructure est influencée considérablement par la composition chimique du substrat et d'autre part, elle est limitée à cause de l'utilisation de métaux purs [167].

A fin de maintenir l'intégrité des composants et d'améliorer leur performance globale, une protection contre les effets néfastes est nécessaire. En conséquence, une utilisation de revêtement combinant les propriétés de résistance et de ductilité s'avère indispensable.

La projection plasma s'est révélée être une réponse à ce besoin. La composition chimique des revêtements déposés est indépendante du substrat, cependant elle doit être compatible chimiquement avec lui. Outre cela, ces revêtements souffrent de la présence de la porosité et de l'oxydation pendant et après la projection qui limitent leurs rôles comme barrières anticorrosion.

Ainsi la projection thermique et plus particulièrement la projection plasma permet de projeter une large gamme de matériaux (des métaux, céramiques réfractaires...) sur des composants de toutes tailles.

Un autre avantage de cette technique est le mode d'élaboration facile des revêtements qui permet d'obtenir des revêtements plus épais améliorant ainsi leur durée de vie en service.

Les microstructures des revêtements obtenus par l'intermédiaire de ces deux procédés sont radicalement différentes ce qui engendre d'importantes différences de performances sur les plans thermique et mécanique. En effet, dans le cas de la projection plasma, le revêtement est constitué d'un empilement de lamelles et dans le cas de la cémentation en caisse, il s'agit d'un revêtement de diffusion.

Les revêtements réalisés par projection plasma sont obtenus par accrochage mécanique d'où l'importance de l'interface particule-particule. Ils se caractérisent aussi par une structure lamellaire résultant de l'impact des gouttes sur le substrat dur. Ce mode de construction lamellaire génère des microporosités, des fissurations inter et intra lamellaires ainsi que des zones de contact imparfait au niveau des empilements lamelle-lamelle et lamelle-substrat qui influent sur les propriétés d'usage des matériaux revêtus.

Les revêtements de diffusion obtenus par cémentation en caisse sont toujours adhérents au substrat. Les propriétés mécaniques de ces revêtements sont plus au moins isotropes relativement aux dépôts obtenus par plasma.

La présente étude concerne l'élaboration du revêtement sur des substrats métalliques, notamment en vue de protéger le substrat contre l'oxydation aux températures élevées et d'améliorer son comportement tribologique.

L'utilisation d'un revêtement métallique capable de former une couche protectrice se révèle être une solution intéressante. Les composés intermétalliques de la famille des alliages Ni-Al, présentant des similitudes avec le système Ti-Al, formant dans les deux cas l'alumine comme barrière de diffusion à l'oxygène. La couche d'alumine formée doit être très adhérente, présente des coefficients de dilatation proches de l'alliage de base et présente des coefficients de diffusion faibles pour jouer le rôle de barrière d'oxydation.

Les deux revêtements étudiés à savoir le revêtement par projection plasma et le revêtement obtenu par cémentation en caisse sont capables de former une

couche d'alumine protectrice stable et continue. Dans les deux cas, la perte de protection se fait par consommation de l'aluminium due aux séquences oxydation/fatigue thermique répétée et à l'interdiffusion. En outre, on note l'effet de la composition chimique du substrat.

Dans le cas des revêtements obtenus par projection plasma, la couche d'alumine croit de manière cohérente et améliore la résistance à l'oxydation et à la fatigue thermique

Il a été montré que le comportement en fatigue thermique du revêtement NiAl est influencé par les additions de TiC, WC, SiC, et MgO, d'une part, et par la composition chimique des substrats d'autre part.

En matière de résistance à l'oxydation, les revêtements aluminures obtenus sur l'acier fortement allié ont un meilleur comportement. L'avantage majeur de ces revêtements est la teneur en chrome qui offre une meilleure résistance à la corrosion. Donc, l'efficacité de ces revêtements pour protéger le substrat contre l'oxydation par l'oxygène est alors meilleure que celles des autres revêtements.

Au contraire, dans le cas du revêtement de diffusion réalisé sur l'acier inox, l'oxydation favorise la formation de l'alumine et le rutile TiO_2 n'offrant pas une protection suffisante contre l'oxydation ultérieure. En effet, au-delà de $800^\circ C$, la couche de TiO_2 s'écaille en laissant l'alliage sous-jacent nu.

Concernant le comportement à l'érosion des revêtements, à microstructure lamellaire obtenu par projection plasma on note, que le taux d'érosion à 90° est supérieur qu'au taux enregistré sur le revêtement cimenté. Par contre, à faible incidence (30°) le taux d'érosion du revêtement cimenté est le plus élevé.

Dans le cas du revêtement obtenu par projection plasma, la microstructure lamellaire et anisotrope est susceptible à l'érosion. L'érosion à incidence normale est plus intense comparée à celle du revêtement de diffusion. Ceci est expliqué par la propagation des fissures interlamellaires et à travers le réseau de microfissures. D'autre part, la nature des interface particule-particule et leur état conditionnent le comportement du dépôt plasma. Ces dernières étant faiblement liées, d'importants fragments de matière peuvent être éjectés à chaque impact de particules. La fragmentation et l'effritement de lamelle se révèlent être l'un des principaux mécanismes de détérioration des revêtements. Cependant, dans le cas du revêtement obtenu par cémentation en caisse, l'érosion sous faible angle d'impact,

favorise la formation et l'extrusion de plaquettes, ce qui contribue à la dégradation rapide du revêtement.

Les coefficients de frottement des revêtements NiAl avec additions obtenus par projection plasma ont une allure bien différente de celle des revêtements TiAl obtenus par cémentation en caisse. Ces derniers se caractérisent par la présence d'une grande dispersion dans les valeurs du coefficient de frottement. Cette grande fluctuation du coefficient de frottement peut être expliquée par le comportement adhésif du titane et ses alliages.

CONCLUSIONS GENERALES

CONCLUSIONS GENERALES

CONCLUSIONS GENERALES

Ce travail de recherche a consisté à élaborer des revêtements d'aluminures de titane et de nickel sur différents substrats par deux techniques différentes à savoir : la projection plasma et la cémentation en caisse.

L'objectif était de réaliser des revêtements d'aluminures en surface et d'étudier leur comportement vis-à-vis de l'oxydation à haute température, de la fatigue thermique, du frottement et à l'érosion.

Cette étude a donc comporté essentiellement deux phases :

1/- La première a consisté à réaliser des revêtements par projection plasma sur des substrats en inox 316, en acier fortement allier Z60CDV7 et un acier moyennement allié 55NCDV7.

Cette étude a montré l'influence des ajouts de TiC, MgO, SiC et de WC sur la structure, la dureté, l'usure par frottement, le comportement en fatigue thermique et l'érosion des revêtements à base de NiAl élaborés par projection plasma. La structure du revêtement obtenu est un empilement de lamelles de l'alliage NiAl contenant des oxydes et des pores. Il a été établi que la nature des additions n'a pas d'influence directe sur la porosité dont les valeurs moyennes varient dans l'intervalle 1-3 %. Ces revêtements se distinguent par une rugosité de surface assez développée. La dureté, par contre, évolue en fonction de la nature de l'addition. La valeur la plus élevée a été observée sur le revêtement contenant 5%WC.

Les revêtements NiAl contenant TiC, MgO, SiC ou WC ont montré de faibles taux d'érosion comparativement au revêtement de base NiAl. Le revêtement contenant MgO présente la plus basse résistance à l'érosion par rapport aux autres revêtements. Les revêtements contenant TiC ou WC grâce à leur dureté élevée acquièrent une meilleure résistance à la dégradation par érosion.

Tous les revêtements ont montré une évolution similaire du coefficient de frottement, le revêtement NiAl possède le plus bas coefficient de frottement. Il a été établi que les revêtements avec WC ou MgO accusent les valeurs les plus élevées du coefficient de frottement.

Contrairement aux comportements à l'usure et à l'érosion, le comportement en fatigue thermique s'est avéré sensible à la nature du substrat, à la présence de la sous-couche de nickel et aux additions de TiC, MgO, SiC ou WC. La contrainte thermique provoquée par la différence du coefficient de dilatation

CONCLUSIONS GENERALES

thermique (CDT) entre le revêtement et le substrat a été identifiée comme facteur principal conditionnant le comportement du revêtement. Des transformations de phase produites lors des essais de fatigue thermique conduisent à un état de contrainte favorisant la dégradation thermique des revêtements. Les résultats obtenus ont montré que les ajouts de WC avaient une influence positive sur le comportement en fatigue thermique du revêtement. Les autres additions n'ont pas eu d'effet sensible sur le comportement à la fatigue. Le substrat le plus adopté est l'acier inoxydable.

2/- Le second volet de ces travaux s'est intéressé à l'élaboration des revêtements TiAl pour différents temps de traitement de diffusion, sur un acier inox 316 et un acier fortement allié Z60CDV7.

Ce travail montre l'effet de temps de cémentation et de la nature du substrat sur la microstructure, les propriétés mécaniques, le comportement à l'oxydation, à l'usure par frottement et à l'érosion. Les revêtements obtenus sont compacts et parfaitement adhérents au substrat. Les revêtements réalisés sont constitués de deux sous-couches avec la présence de précipités d'intermétalliques.

Tous les revêtements ont présenté la même évolution du coefficient de frottement. En outre, les revêtements obtenus par cémentation en caisse ont montré une grande dispersion dans les valeurs du coefficient de frottement. Pour les revêtements obtenus sur l'acier inoxydable : le revêtement C12I possède le plus bas coefficient de frottement avec un large domaine de fluctuations en comparaison avec les autres revêtements. Au contraire, les revêtements réalisés sur l'acier moyennement allié C8Z présentent le coefficient de frottement le plus élevé avec un large domaine de fluctuations en comparaison avec les autres revêtements.

Les micrographies MEB des surfaces usées des revêtements de diffusion montrent que ces revêtements s'usent selon un mécanisme adhésif. L'usure globale des échantillons est uniforme et douce.

Le taux d'érosion des revêtements de diffusion dépend fortement de l'angle d'incidence, de la rugosité, de l'épaisseur du revêtement et de la composition chimique du substrat. L'augmentation de l'angle d'incidence favorise une diminution du taux d'érosion. La valeur maximale du taux d'érosion apparaît pour un angle de 30°. Ce qui confirme le comportement à tendance ductile des revêtements.

CONCLUSIONS GENERALES

Les revêtements obtenus sur l'acier inoxydable présentent une meilleure résistance à l'érosion comparativement à celle réalisés sur l'acier Z60CDV7.

L'analyse par microscope électronique à balayage des faciès d'érosion a montré que la formation et l'extrusion des plaquettes sont les mécanismes prédominants responsables de la dégradation des revêtements TiAl par érosion.

En ce qui concerne les tests d'oxydation isotherme, l'effet de l'épaisseur du revêtement, de l'état de surface et de la nature des phases composant les revêtements sur la résistance en oxydation apparaît clairement.

L'amélioration à la résistance à l'oxydation a été plus perceptible sur l'acier Z60CDV7 que sur les autres substrats.

**REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

- 1) J. Takadoum. *Materials and Surface Engineering in Tribology*. John Wiley & Sons, p 242 (2007).
- 2) R.A. Mahesh, R. Jayaganthan, S. Prakash. A study on hot corrosion behaviour of Ni-5Al coatings on Ni- and Fe-based superalloys in an aggressive environment at 900 °C. *Journal of Alloys and Compounds*. **460(1-2)**, pp. 220-231(2008).
- 3) C. Viazzi. *Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttrée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique*. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse (2007).
- 4) Y. Cadoret. *Effet du platine et du soufre sur l'oxydation des revêtements protecteurs β -NiAl à haute température. applications aux barrières thermiques*. Thèse de doctorat de l'université Pierre Et Marie Curie (Paris Vi) (2005).
- 5) M. L. Allan. *Plasma sprayed Ni-Al coatings for safe ending heat exchanger tubes*. BNL Report, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY. (1998).
- 6) M. M. Celis. *Transformation de phases et comportement a l'oxydation d'alliages Fe-Al*. Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse(2007).
- 7) T. W. Clyne. An introductory overview of MMC systems, types, and developments in comprehensive composite materials, *Metal Matrix Composites.*, Pergamon, OxfordUK, **3**; p. 821-842 (2000).
- 8) V. Dolique. *Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de Ti₂AlN*. Thèse de doctorat de l'université de Poitiers. (2007).
- 9) Z. D. Xiang, S. R. Rose, J. S. Burnell-Gray, P. K. Datta. Co-deposition of aluminide and silicide coatings on γ -TiAl by pack cementation process. *Journal of materials science*. **38**, pp19- 28 (2003).
- 10) P. E Tchoupe Ngnekou. *Microstructure, oxydation et propriétés mécaniques d'alliages intermétalliques à base de TiAl*. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse. (2010).
- 11) C. Zhou, H Xu, S. Gong, K. Y. Kim. A study of aluminide coatings on TiAl alloys by the pack cementation method. *Materials science and engineering A*, **341(1-2)**, p. 169-173 (2003).
- 12) F. A. Varlese, M. Tului, S. Sabbadini, F. Pellissero, M. Sebastiani, E. Bemporad. Optimized coating procedure for the protection of TiAl intermetallic alloy against high temperature oxidation. *Intermetallics*, **37**, p 76-82 (2013)
- 13) S. Sarkar, S. Datta, S. Das, D. Basu. Oxidation protection of γ -titanium aluminide using glass-ceramic coatings *Surface & Coatings Technology.*, **203**, p 1797-1805 (2009).
- 14) X. Wu, F. Xie, Z. Hu, L. Wang. Effects of additives on corrosion and wear resistance of micro-arc oxidation coatings on TiAl alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.*, **20(6)**, p 1032-1036 (2010).
- 15) R. Gateau. *Comportement vis-à-vis de la corrosion à haute température de métaux (Ti, TA6V) revêtus d'aluminium de titane*. Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne. (2010).

- 16)** F. Sanchette, A. Billard. Main features of magnetron sputtered aluminium-transition metal alloy coatings Surface and Coatings Technology, 142-144, p 218 (2001).
- 17)** H. Singh, D. Puri, And S. Prakash. Corrosion behavior of plasma-sprayed coatings on a Ni-base superalloy in Na₂SO₄-60 Pct V₂O₅ environment at 900 °C. Metallurgical and Materials Transactions., **36 (4)** ,pp1007-1015 (2005)
- 18)** R.A. Mahesh, R. Jayaganthan, S. Prakash. A study on hot corrosion behaviour of Ni-5Al coatings on Ni- and Fe-based superalloys in an aggressive environment at 900 °C. Journal of Alloys and Compounds., **460(1-2)**, p. 220-231(2007)
- 19)** R.Hu and P.Nash. The enthalpy of formation of NiAl. Journal Of Materials Science., **40**, p 1067 – 1069 (2 005).
- 20)** D. B. Miracle. Intermetallic Matrix Composites. Comprehensive Composite Materials. **3**, p 741–778 (2000).
- 21)** S. Das . Study of plasma spray alumina-aluminide composite coating on metals. Thesis of National Institute of Technology, Rourkela (2007).
- 22)** R. Asthana, S.T. mileiko, et N. Sobczak . Wettability and interface considerations in advanced heat-resistant Ni-base composites. Bulletin Of The Polish Academy Of Sciences Technical Sciences., **54 (2)**,(2006).
- 23)** _R. Starosta. Testing of regenerative thermal spraying Ni-Al alloy coatings. Journal Of Polish Cimac, Diagnostic, Reliability And Safety., **3(2)** Gdansk, (2008).
- 24)** _G. Frommeyer and R. Rablbauer. High temperature materials based on the intermetallic compound NiAl reinforced by refractory metals for advanced energy conversion technologies ». Steel Research International. **79(7)**, p 507–512 (2008).
- 25)** _M. A. Villemiane. Analyse du comportement mécanique d'alliages pour couches de liaison de barrière thermique par micro indentation instrumentée à haute température. Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Lorraine (Nancy). (2008).
- 26)** M. P. They. Adhérence de barrières thermiques pour aube de turbine avec couche de liaison β -(Ni,Pt)Al ou β -NiAl(Zr).Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier. (2007).
- 27)** R. Bouchet. Etude de l'interdiffusion dans les revêtements protecteurs a haute température. Thèse de doctorat de l'université de paris Xi Orsay. (2007).
- 28)** M. SALEM. Etude de l'endommagement par fatigue thermique des moules de fonderie sous pression d'aluminium : effet de l'interaction avec l'aluminisation et l'oxydation. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse(2009)
- 29)** B. Massicot. Étude du système Fe-Ti-V et de ses applications au stockage de l'hydrogène. Thèse Doctorat de l'université Paris Est(2009).
- 30)** P. F. Becher and K.P. Plucknett. Properties of Ni₃Al-bonded titanium carbide ceramics Journal of the European Ceramic Society. **18**, p 395-400 (1997)
- 31)** _S.M. Hashemi, M.H. Enayati, and M.H. Fath. Plasma spray coatings of Ni-Al-SiC composite. Journal of Thermal Spray Technology., **18(2)**, pp 284–291 (2009)

- 32)** D.B. Lee, Deug J. Kim. The oxidation of Ni₃Al containing decomposed SiC-particles. *Intermetallics.*, **9**, p 51-56 (2001).
- 33)** B. Movahedi. Mechanical and tribological behavior of Ni(Al)-reinforced nanocomposite plasma spray coatings. *Journal of Thermal Spray Technology.*, **23(3)**, p 477–485 (2014).
- 34)** J. C. Lee, H. I Lee, J. P Ahn, J. H Shim, Z Shi. Methodology to design the interfaces in SiC/Al composites. *Metallurgical And Materials Transactions A.*, 32(6), p 1541–1550 (2001).
- 35)** S.Economou, M.D. Bonte, E. Lugscheider. Processing, structure and tribological behaviour of TiC-reinforced plasma sprayed coatings. *Wear.*, **220(1)**, p 34-50 (1998).
- 36)** S. Bolognini. Propriétés mécaniques à haute température de cermets Ti(C,N)-WC-Mo-Co à gradient de composition pour outils de coupe. Thèse de doctorat de l'école polytechnique fédérale de Lausanne. (2000).
- 37)** L.G. Yu , K.A. Khor, H. Li, K.C. Pay, T.H. Yip, P. Cheang. Restoring WC in plasma sprayed WC–Co coatings through spark plasma sintering (SPS). *Surface and Coatings Technology.*, **182**, p 308–317 (2004)
- 38)** J.E. Cho, S.Y. Hwang, K.Y. Kim. Corrosion behavior of thermal sprayed WC cermet coatings having various metallic binders in strong acidic environment. *Surface & Coatings Technology.*, **200**, p 2653– 2662 (2006).
- 39)** _G. Xi, X. Lin , K. Wang , X. Mo ,D. Zhang , P. Lin. Corrosion characteristics of plasma-sprayed Ni-coated WC coatings comparison with different post-treatment. *Corrosion Science.*, **49(2)**, p 662-671 (2007).
- 40)** _J. Cabrero. Amélioration de la conductivité thermique des composites a matrice céramique pour les réacteurs de 4ème génération. Thèse de doctorat de l'université bordeaux. (2009).
- 41)** _J. Xu, B. Zou , X. Fan, S. Zhao, Y. Hui, Y. Wang, X. Zhou ,X. Cai, S. Tao, H. Ma, X. Cao. Reactive plasma spraying synthesis and characterization of TiB₂–TiC–Al₂O₃/Al composite coatings on a magnesium alloy. *Journal of Alloys and Compounds.*, **596** , p 10-18 (2014).
- 42)** X. Qia, N. Eigena, E. Austa, F. Gartnerb, T. Klassena, R. Bormanna. Two-body abrasive wear of nano- and microcrystalline TiC–Ni-based thermal spray coatings. *Surface & Coatings Technology.*, 200, 5037 – 5047(2006).
- 43)** F. Akhtar, S.J. Askari, J.A. Shah, S. Guoa. Processing, microstructure and mechanical properties of TiC–465 stainless steel/465 stainless steel layer composites. *Journal of Alloys and Compounds.*, **439**, p 287–293 (2007).
- 44)** A. Satapathy. Thermal spray coating of red mud on metal. These de doctorat de l'institute national de Technology Rourkela, India (2005).
- 45)** R. E. Smallman, R. J. Bishop. *Modern physical metallurgy and materials engineering .science, process, applications.* Butterworth, Washington, Sixth edition (1999).

- 46)** E. Ercenk, U. Sen, S. Yilmaz. The effect of SiC addition on the crystallization kinetics of atmospheric plasma-sprayed basalt-based coatings. *Ceramics international.*, **38**, p 6549-6556 (2012).
- 47)** C. Bartuli, T. Valente, M. Tului. Plasma spray deposition and high temperature characterization of ZrB₂-SiC protective coatings. *Surface and Coatings Technology.*, **155**, p 260-273 (2002).
- 48)** J. C. Lee, H. I. Lee, J. P. Ahn, J. H. Shim, Z. Shi. Methodology to design the interfaces in SiC/Al composites. *Metallurgical And Materials Transactions A*, 32(6), p 1541-1550. (2001).
- 49)** D. T. Moore, C. A. Papesch, B. D. Miller, P. G. Medvedev, J. C. Nino . In-Pile irradiation induced defects and the effect on thermal diffusivity of MgO. *Journal of Nuclear Materials.*, **434**, p 90-96 (2013).
- 50)** E. Lay, C. Metcalfe, O. Kesler. The influence of incorporating MgO into Ni-based cermets by plasma spraying on anode microstructural and chemical stability in dry methane. *Journal of Power Sources.*, **218(15)**, p 237-243 (2012).
- 51)** M. Nakamichi, T. Takabatake, H. Kawamura. Material design of ceramic coating by plasma sprays method. *Fusion Engineering and Design.*, **41**, p 143-147 (1998).
- 52)** M. V. Rohr. Développement de revêtements pour les aciers d'échangeurs thermiques et amélioration de leur résistance à la corrosion en environnement simulant les fumées de combustion de charbon. Thèse doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse. (2005).
- 53)** I. Diop. Contribution à l'étude de la résistance chimique et mécanique des matériaux métalliques, (acier t91 9%cr1%mo) en environnements complexes dans les réacteurs nucléaires : - corrosion et protection en présence de l'eutectique plomb-bismuth liquide- étude thermodynamique du système Pb-Bi-Hg-Fe-O. Thèse doctorat de l'université Henri Poincaré, Nancy I. (2008).
- 54)** X. Ledoux. Contribution à la mise au point de matériaux métalliques pour les unités de production d'hydrogène par vaporéformage du gaz naturel : 1/ Etude de l'oxydation de matériaux de structure à l'air entre 650 et 1050°C. 2/ Élaboration de revêtements et étude de leur résistance à l'oxydation. These de doctorat de l'université de Lorraine. (2012).
- 55)** B.V. Cockeram, R.A Rapp. The kinetics of multilayered Titanium-Silicide Coatings Grown by the pack cementation Method. *Metallurgical And Materials Transactions A.*, **26(4)**, p. 777-791(1995).
- 56)** A. Arcondéguy. Étude de la réalisation de dépôts de silico-alumineux (émaux) par projection thermique sur des substrats thermo dégradables. Thèse de doctorat de l'université de Limoges. (2008).
- 57)** L. Pawlowski. *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, Wiley, New York, p. 414 (1995).
- 58)** N. Ferguen. Contribution à la modélisation de l'étalement et de la solidification de gouttes millimétriques en chute libre et micrométriques en projection plasma. Thèse de doctorat de l'université de Limoges. (2009).

- 59)** S.A. Ansar. Co-projection d'alumine et d'acier inoxydable par plasma d'arc. Thèse de doctorat de l'université de Limoges. (2004).
- 60)** J. Fazilleau. Contribution à la compréhension des phénomènes impliqués dans la réalisation de dépôts finement structurés d'oxydes par projection de suspensions par plasma. Thèse de doctorat de l'université de Limoges. (2003).
- 61)** M. Bouneder. Modélisation des transferts de chaleur et de masse dans les poudres composites métal/céramique en projection thermique : Application à la projection par plasma d'arc soufflé argon hydrogène. Thèse de doctorat de l'université de Limoges. (2006).
- 62)** A.-F. Kanta, G. Montavon, C.C. Berndt, M.-P. Planche, C. Coddet. Intelligent system for prediction and control: Application in plasma spray process. *Expert Systems with Applications.*, **38**, p 260-271(2011).
- 63)** B. Dussoubs. Modélisation tridimensionnelle du procédé de projection plasma : Influence des conditions de la poudre et des paramètres de projection sur le traitement et la répartition des particules dans l'écoulement, Thèse de doctorat, Université de Limoges. (1998)
- 64)** M.P. Planche. Contribution à l'étude des fluctuations dans une torche à plasma. Application à la dynamique de l'arc et aux mesures de vitesses. Thèse de doctorat de l'université de Limoges. (1995).
- 65)** P. Fauchais, A. Vardelle, A. Denoirjean. Reactive thermal plasmas: ultrafine particle synthesis and coating deposition. *Surface and Coatings Technology.*, **97**, p 66-78(1997).
- 66)** M. K. Fataoui. Développement de modèles thermomécaniques de construction de dépôts obtenus par projection thermique. Modèle mécano thermique de l'étalement de la gouttelette. Thèse de doctorat l'université de Limoges. (2007).
- 67)** S. Valette. Influence de la préoxydation d'un acier sur l'adhérence de son revêtement en alumine déposé par voie plasma thermique. Thèse de doctorat d'université de Limoges. (2004)
- 68)** A.A. Syed, A. Denoirjean, P. Fauchais, J.C. Labbe. On the oxidation of stainless steel particles in the plasma jet. *Surface & Coatings Technology.*, 200, p 4368-4382 (2006).
- 69)** P. Fauchais, Vardelle, A. Heat, mass and momentum transfer in coating formation by plasma spraying, *International Journal Thermal Science.* **39**, p 852-870 (2000)
- 70)** E. Lugscheider, C. Barimani, P. Eckert, U. Eritt. Modeling of the APS plasma spray process. *Computational Materials Science.*, 7, p 109-114 (1996).
- 71)** P Fauchais. JF Couder. Mesures de température dans les plasmas thermiques" *Revue Général Thermique.*, **35**, p 324-337 (1996).
- 72)** A. Proner. Revêtements par projection thermique. *Technique de l'ingénieur.* M 1645, pp 1-20, (1999).

- 73)** R. Etchart-Salazar. Projection par plasma d'arc de particules submicroniques en suspension. Approche expérimentale et analytique des phénomènes impliqués dans la reproductibilité et la qualité des dépôts. Thèse de doctorat de l'université de Limoges. (2007).
- 74)** L. Bianchi. Projection par plasma d'arc et plasma inductif de dépôt céramiques : mécanisme de formation de la première couche et relation avec les propriétés mécaniques des dépôts. Thèse de Doctorat de l'université de Limoges, 1995.
- 75)** S. Sampath, X.Y. Jiang, J. Matejicek, A.C. Leger, A. Vardelle. Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part I: Case study for partially stabilized zirconia. *Materials Science and Engineering.*, **A272**, p 181-188 (1999)
- 76)** A. McDonald, C. Moreau, S. Chandra. Thermal contact resistance between plasma-sprayed particles and flat surfaces. *International Journal of Heat and Mass Transfer.*, **50**, p 1737-1749 (2007).
- 77)** O. Preziosa. Élaboration par projection thermique de barrières de diffusion finement structurées dans le cadre de l'élaboration d'aluminium et étude de leurs performances. Thèse de doctorat de l'université de Limoges (2010).
- 78)** S. Sampath, H. Herman, Rapid solidification and microstructure development during plasma spray deposition *Journal of Thermal Spray Technology*, **5(4)**, pp 445–456 (1996).
- 79)** Y. Mebdoua. Etude numérique des phénomènes thermiques contrôlant la solidification d'une lamelle en projection thermique : Application à la formation du dépôt. Thèse de doctorat de l'université de Limoges. (2008).
- 80)** O. Ancelet, S. Chapuliot and G. Hénaff. Experimental and numerical study of crack initiation and propagation under 3d thermal fatigue loading in a welded structure. *International Journal Of Fatigue.*, **30 (6)**, p 953-966 (2008).
- 81)** A. Abdul-Aziz. Assessment of crack growth in a space shuttle main engine first-stage high-pressure fuel turbo pump blade. *Finite Elements In Analysis And Design.*; **39 (1)**, p 1-15 (2002).
- 82)** E. Poursaeidi, M. Salavatian. Fatigue crack growth simulation in a generator fan blade. *Engineering Failure Analysis.*, **16 (3)**, p 888-898 (2009).
- 83)** V. Maillot. Amorçage et propagation de réseaux de fissures de fatigue thermique dans un acier inoxydable austénitique de type X2 CrNi18-09 (AISI 304 L). Thèse de doctorat de l'Ecole centrale de Lille, (2003).
- 84)** J. Wong. Analyse de l'endommagement par fatigue thermique et modélisation du comportement thermomécanique de couples disques-garnitures de type TGV. Thèse de doctorat de l'école centrale de Lille. (2007).
- 85)** Y. Wang, W. Chen. Microstructures, properties and high-temperature carburization resistances of HVOF thermal sprayed NiAl intermetallic-based alloy coatings *Surface and Coatings Technology.*, **183**, p 18–28 (2004).

- 86)** Y. Wang, Z. Wang, Y. Yang, W. Chen. The effects of ceria on the mechanical properties and thermal shock resistance of thermal sprayed NiAl intermetallic coatings. *Intermetallics.*, **16 (5)**, p 682-688 (2008).
- 87)** S. Malm, M. Svensson and J. Tidlund. Heat checking in hot work steels. 2nd Colloque international sur les aciers à outils pour travail à chaud, St-Etienne. (1977).
- 88)** F. Medjedoub : Détermination des paramètres influant sur le phénomène d'endommagement par fatigue thermique des moules en fonderie sous pression d'aluminium. Thèse de Doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. (2004).
- 89)** M. W. Brumm, H. J. Grabke. The Oxidation Behaviour of NiAl-I. Phase Transformations in the Alumina Scale during Oxidation of NiAl and NiAl-Cr Alloys *Corrosion Science.*, **33(11)**, p 1677-1690 (1992).
- 90)** J. Sniezewski. Etude in situ sous gradient thermique de l'écaillage d'alliages aluminos-formeurs et de barrières thermiques aéronautiques. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse. (2008).
- 91)** N. Birks, G.H. Meier, F.S. Pettit. Introduction to the high-temperature oxidation of metals, Cambridge University Press. New York. (2006).
- 92)** M.M. Celis. Transformation de phases et comportement à l'oxydation d'alliages Fe-Al. Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Toulouse. (2007).
- 93)** D. J. Young. High temperature oxidation and corrosion of metals. Oxford, UK: Elsevier. (2008).
- 94)** L. Antoni, A. Galerie. Corrosion sèche des métaux. Cas industriels : oxydation, carburation. *Technique de l'ingénieur M 4224.*, p 1-29 (2002).
- 95)** Y. Bar-Cohen. High Temperature materials and mechanisms. Taylor & Francis Group, LLC Livre. (2014).
- 96)** S. Bose. High Temperature Coatings. Butterworth-Heinemann; 2nd Edition (2007).
- 97)** E. Cavaletti. Etude et développement de barrière de diffusion pour les sous-couches de système barrière thermique. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse. (2009).
- 98)** P.Y. Hou, A.P. Paulikas, B.W. Veal. Stress development and relaxation in Al₂O₃ during early stage oxidation of β-NiAl, *Materials At High Temperature.*, **22**, p 535-543. (2005).
- 99)** S. Hamadi. Etude du comportement en oxydation de nouveaux revêtements en aluminium de nickel dopé au zirconium. Application aux barrières thermiques. Thèse de doctorat de l'université Pierre Et Marie Curie. (2009).
- 100)** C. Lang, M. Schütze TEM investigations of the early stages of TiAl oxidation. *Oxidation of Metals.*, **46(3-4)**, p 255-285 (1996).
- 101)** M. Yang and S. K. Wu. Oxidation resistance improvement of Ti-50Al intermetallics by pre-oxidizing and subsequent polishing. *Materials Chemistry and Physics.* **65**, p 144-149 (2000).

- 102)** R.W. Beye et R. Gronsky. Novel phases in the oxidation of γ -titanium aluminum. *Acta Metallurgica et Materialia.*, **42 (4)**, p 1373-1381(1994).
- 103)** S. M. Mahdavian, Y. W. Mai And B. Cotterell. Friction, metallic transfer and debris analysis of sliding surfaces. *Wear.*, **82**, p 221 – 232 (1982).
- 104)** M. Cartier, P. Kapsa. Usure des contacts mécaniques. *Eléments de tribologie, Techniques de l'Ingénieur BM 5066*. p 1-13 (2001).
- 105)** S. Rahoui. Elaboration et caractérisation de revêtements par voie sol-gel en vue d'applications tribologiques en température. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse. (2013).
- 106)** M. Djafri. Etude numérique et expérimentale du comportement tribologique des contacts glissant-Application aux freins à disques. Thèse de doctorat de l'université des sciences et de la technologie d'Oran.(2015).
- 107)** B. Bhushan. Introduction to tribology. John Wiley & Sons . New York 2nd Edition (2013).
- 108)** A. Cornet, J.P. Deville. Physique et ingénierie des surfaces. EDP Sciences (1998).
- 109)** M. Godet. The third-body approach: a mechanical view of wear, *Wear.*, **100 (1-3)**, p 437-452. (1984).
- 110)** Y. Berthier. Mécanismes et tribologie, Thèse ès Science, Lyon : INSA de Lyon (1988).
- 111)** M.Cartier et P. Kapsa. Usure des contacts, mécaniques problématique et définitions. *Techniques de l'Ingénieur BM 5 065*. p 1-10 (2001).
- 112)** M. Delqué. Influence de la microstructure sur le comportement tribologique de dépôts composites projetés plasma. Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Paris .(2007).
- 113)** S.B. Mishra , K. Chandra , S. Prakash , B. Venkataraman. Characterisation and erosion behaviour of a plasma sprayed Ni3Al coating on a Fe-based superalloy. *Materials Letters.*, **59**, p 3694 – 3698 (2005).
- 114)** J. Vicenzi, D.L. Villanova, M.D. Lima, A.S. Takimi, C.M. Marques, C.P. Bergmann. HVOF-coatings against high temperature erosion ($\approx 300^\circ\text{C}$) by coal fly ash in thermoelectric power plant. *Materials and Design.*, **27**, p 236-242 (2006).
- 115)** H.J. Mathieu, E. Bergmann, R. Gras. *Traité des matériaux. 4. Analyse et technologie des surfaces. Couches minces et tribologie*, première édition (2003)
- 116)** Y. Wang, Y. Yang, M.F. Yan. Microstructures, hardness and erosion behavior of thermal sprayed and heat treated NiAl coatings with different ceria. *Wear.*, **263**, p 371–378 (2007).
- 117)** S. Zhu, Q. Bi, M. Niu, J. Yang, W. Liu. Tribological behavior of NiAl matrix composites with addition of oxides at high temperatures, *Wear.*, **274-275**, p 423-434 (2012).

- 118)** L. He, Y. Tan, X. Wang, H. Tan, C. Zhou. Tribological properties of WC and CeO₂ particles reinforced in-situ synthesized NiAl matrix composite coatings at elevated temperature. *Surface & Coatings Technology.*, **244**, p 123–130 (2014).
- 119)** L. Ceschinia, G. Palombarini, G. Sambogna, D. Firrao, G. Scavino, G. Ubertalli. Friction and wear behaviour of sintered steels submitted to sliding and abrasion tests. *Tribology International.*, **39**, p 748–755 (2006).
- 120)** B. Dubrujeaud. M. Vardavoulias, and M. Jeandin. The role of porosity in the dry sliding wear of a sintered ferrous alloy. *Wear.*, **174**, p 155-161 (1994).
- 121)** S. Deshpande, S. Sampath. & H. Zhang: Mechanisms of oxidation and its role in microstructural evolution of metallic thermal spray coatings case study for Ni–Al, *Surface and Coatings Technology.*, **200 (18-19)**, p 5395-5406 (2006).
- 122)** K.A Khor., C.T. Chia & Y.W Gu. Dynamic mechanical properties of plasma sprayed Ni-based alloys, *Materials Science and Engineering*, **A 279 (1-2)**, p 166-171(2000).
- 123)** C. Bin, Y. Tan, H. Long., T. Hua., G. Li. Tribological properties of TiC particles reinforced Ni-based alloy composite coatings, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.*, **23**, p 1681-1688 (2013).
- 124)** H. Okamoto. Al-Ni (aluminum-nickel), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **25 (4)**, p 394-394(2004).
- 125)** L.G. Yu, K.A.Khor, H. Li, K.C Pay., T.H. Yip & P.Cheang. Restoring WC in plasma sprayed WC–Co coatings through spark plasma sintering (SPS), *Surface and Coatings Technology.*, **182**, p 308-317(2004).
- 126)** E. Ercenk, U. Sen & S. Yilmaz. Structural characterization of plasma sprayed basalt–SiC glass–ceramic coatings, *Ceramics International.*, **37**, p 883-889. (2011).
- 127)** J. Wang, C.S. Zhai, Y. Yang & B.D. Sun. Vickers microindentation and statistical analysis of microhardness of detonation sprayed nanocomposite Al₂O₃–TiO₂ coatings, *Journal of Composite Materials.*, **40 (11)**, p 943-954 (2006).
- 128)** X.C. Zhang, Xu B.S., F.Z. Xuan, Tu S.T., H.D. Wang., Y.X. Wu. Porosity and effective mechanical properties of plasma-sprayed Ni-based alloy coatings, *Applied Surface Science.*, **255**, p 4362-4371(2009).
- 129)** M. Jafari, M.H. Enayati, M.H. Abbasi & F. Karimzadeh. Compressive and wear behaviors of bulk nanostructured Al₂₀₂₄ alloy, *Materials and Design.*, **31(2)**, p 663-669 (2010).
- 130)** G. Béranger, H. Mazille. Approche scientifique des surfaces. Caractérisation et propriétés, *Technique de l'ingénieur*, M 1425., p 1-21(2005).
- 131)** V. Fervel, B. Normand, H. Liao, C. Coddet, E. Bêche & R.Berjoan. Friction and wear mechanisms of thermally sprayed ceramic and cermet coatings, *Surface and Coatings Technology.*, **111(2-3)**, p 255-262 (1999).
- 132)** Y. Yu, J. Zhou, J. Chen, H. Zhou, C. Guo, L. Wang & L. Yang. Preparation, microstructure and tribological behavior of laser cladding NiAl intermetallic compound coatings, *Wear.*, **274-275**, p 298-305 (2012).

- 133)** A. Ninham. The effect of mechanical properties on erosion, *Wear.*, **121(3)**, p 307-324(1988).
- 134)** J.A. Hearley, J.A. Little, A.J. Strugeon. The erosion behaviour of NiAl intermetallic coatings produced by high velocity oxy-fuel thermal spraying. *Wear.*, **233– 235**, p 328-333 (1999).
- 135)** S.B. Mishra, S. Prakash & K. Chandra. Studies on erosion behaviour of plasma sprayed coatings on A Ni-based superalloy, *Wear.*, **260**, p 422-432 (2006).
- 136)** K. Takeda, M. Ito, S. Takeuchi, K. Sudo, M. Koga, K. Kazama, Erosion resistant coating by low pressure plasma spraying, *ISIJ Int.*, **33**, p 976–98(1993).
- 137)** A.G. Davis, D.H. Boone, and A.V. Levy, Erosion of ceramic thermal barrier coatings, *Wear.*, **110(2)** , p 101–116 (1986).
- 138)** N .Krishnamurthy, M.S. Murali, B. Venkataraman & P.G. Mukunda. Characterization and solid particle erosion behavior of plasma sprayed alumina and Calcia-Stabilized Zirconia coatings on Al-6061 substrate, *Wear.*, **274-275**, p 15-27 (2012).
- 139)** R. Bellman Jr, A. Levy. Erosion mechanism in ductile metals. *Wear.*, **70(1-15)**, p 1-27 (1980)
- 140)** S. Yang., F. Wang, W. Wu & Y. Niu. Effect of a NiAl coating on the oxidation resistance of a NiAl–TiC composite, *Oxidation of Metals.*, **56(1)**, p 33-49. , (2001).
- 141)** A. Thevand, S. Poize, J.-P. Crousier, R. Streiff. Aluminization of nickel-formation of intermetallic phases and Ni₂Al₃ coatings, *Journal of Materials Science.*, **16 (9)**, p 2467–2479 (1981).
- 142)** L. Chen, J. Paulitsch, Y. Du , P. H. Mayrhofer . Thermal stability and oxidation resistance of Ti–Al–N coatings. *Surface & Coatings Technology.*, **206**, p 2954-2960 (2012).
- 143)** M. Mollard. Elaboration de systèmes barrière thermique par barbotine Comportement du nickel et de ses superalliages revêtus en oxydation cyclique à haute température. Thèse de Doctorat de l'Université de La Rochelle. (2012).
- 144)** C. Lopez, A. Kvrnan, S. Kasnakjian, A. Coronado, S. Sujittosakul, O. Villalpando et V. A. Ravi. Effect of Austenite Stability on Pack Aluminizing of Austenitic Stainless Steels. *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society.*, **67(1)**, pp 61–67 (2015).
- 145)** .R. Mevrel et R. Pichoir. Les revêtements par diffusion. *Materials sciences and engineering.*, **88**, p 1-9 (1987).
- 146)** D. Xiang, P.K. Datta. Pack aluminisation of low alloy steels at temperatures below 700 °C. *Surface and Coatings Technology.*, **184**, p 108-115 (2004).
- 147)** C. Duret and R. Pichoir. *Coatings for High Temperature Applications*, ed, E. Lang (Applied Sciences Publishers., p 33-78 (1983)
- 148)** M. Zandrahimi, J. Vatandoost and H. Ebrahimifar. Pack cementation coatings for high-temperature oxidation resistance of aisi 304 stainless steel. *Journal of Materials Engineering and Performance.*, **21(10)**, p 2074-2079 (2012).

- 149)** S. A.Haffed. Effect of activator percent on mechanical, phases properties of a pack–aluminized low alloy steel. *Journal of Al-Nahrain University.*, **14 (4)**, p.95-107 (2011).
- 150)** E. Airiskallio, E. Nurmi, M.H. Heinonen, I.J. Väyrynen, K. Kokko, M. Ropo, M.P.J. Punkkinen, H. Pitkänen, M. Alatalo, J. Kollár, B. Johansson, L. Vitosi. High temperature oxidation of Fe-Al and Fe-Cr-Al alloys: The role of Cr as a chemically active element. *Corrosion Science.*, **52**, p 3394-3404 (2010).
- 151)** H. Josefsson, F. Liu, J.E. Svensson, M. Halvarsson and L.-G. Johansson. Oxidation of FeCrAl alloys at 500 – 900 8C in dry O₂. *Materials and Corrosion.* **56(11)**, p 801-805 (2005).
- 152)** J. M. N'gandu Muamba et R. Streiff. Sur l'effet de quelques éléments d'addition du substrat sur l'oxydation des revêtements d'aluminures modifiés par le chrome déposés sur des superalliages à base nickel. *Materials Science and Engineering*, **A 121**, p 391-405 (1989).
- 153)** J. Qu, P.J. Blau, T.R. Watkins, O.B. Cavin, N.S. Kulkarni. Friction and wear of titanium alloys sliding against metal, polymer, and ceramic counter faces. *Wear.*, **258**, p1348-1356 (2005).
- 154)** K. G. Budinski. Tribological properties of titanium alloys, *Wear.*, **151**, p 203-217.(1991).
- 155)** H. Dong, T. Bell. Tribological behaviour of alumina sliding against Ti6Al4V in unlubricated contact. *Wear.*, **225-229**, p 874-884 (1999).
- 156)** Q. L. Niu, X. H. Zheng, W. W. Ming, and M. Chen. Friction and Wear Performance of Titanium Alloys against Tungsten Carbide under Dry Sliding and Water Lubrication. *Tribology Transactions.*, **56**, p 101-108 (2013).
- 157)** M. Long et H.J. Rack .Friction and surface behaviour of selected titanium alloys during reciprocating-sliding motion. *Wear*, 249, 157–167. (2001).x
- 158)** C. Maurern, U. Schulz. Erosion resistant titanium based PVD coatings on CFRP.*Wear.*, **302**, p 937–945 (2013).
- 159)** S. F. Wayne, S. Sampath. Structure/property relationships in sintered and thermally sprayed WC-Co . *Journal of Thermal Spray Technology.*, **1**, p 307-315 (1992).
- 160)** I. M. Hutchings, *Tribology: friction and wear of engineering materials*, London, Edward Arnold .(1992).
- 161)** T. Sundararajan, M. Roy. Solid particle erosion behavior of metallic materials at room and elevated temperatures, *Tribology International.*,**30**, p 339–359 (1997).
- 162)** Y. Fu, H. Du, Y. Gu. Improvement of erosion resistance of titanium with different surface treatments, *Journal of Materials Engineering and Performance.*, **9 (5)**, p 571-579 (2000).
- 163)** I. Hussainova, J. Kubarsepp, J. Pirso. Mechanical properties and features of erosion of cermets. *Wear.*, **250**, p 818–825(2001)].

- 164)** W. Wan, J. Xiong, M. Liang. Effects of secondary carbides on the microstructure, mechanical properties and erosive wear of Ti(C,N)-based cermets *Ceramics International*, **43(1)**, p.944-952 (2017).
- 165)** T. Morrison, R.O. Scattergood, Erosion of 304 stainless steel, *Wear.*, **111**, p 1-13. (1986).
- 166)** Y. Tamarin. Protective coatings for turbine blades. ASM International, Metals Park, OH, (2002).
- 167)** S. Saeidi. Microstructure. Oxidation & mechanical properties of as-sprayed and annealed hvof & vps conical coatings. Thèse de doctorat de l'université de Nottingham. (2010).

Résumé :

Cette étude porte sur l'élaboration des revêtements de diffusion d'aluminures de titane et de revêtement par projection plasma d'aluminures de nickel renforcés ou non en particules céramiques et qui sont destinés, en premier lieu à protéger des pièces industrielles à hautes températures (oxydation, fatigue thermique). Nous avons ensuite étudié leur comportement en frottement et à l'érosion. Les principaux objectifs de ce travail sont

- Comprendre l'influence des additions des particules de TiC, SiC, MgO et WC dans le mélange de base NiAl, sur la structure, le comportement en fatigue thermique, à l'usure et par érosion du revêtement obtenu par projection plasma (APS).
- Étudié l'influence du temps de traitement de cémentation et par conséquent l'épaisseur du revêtement et la composition chimique du substrat sur la structure, le comportement en oxydation à haute température, à l'usure et par érosion du revêtement.

Les revêtements NiAl avec additions obtenus par projection plasma ont montré une structure lamellaire caractéristique de ces revêtements. Un meilleur comportement en fatigue thermique a été attribué au revêtement enrichi en WC.

Le revêtement de base NiAl accuse le plus bas coefficient de frottement. Le comportement à l'érosion ainsi que le coefficient de frottement se montre meilleur suite à l'incorporation des particules céramiques.

Les revêtements de diffusion obtenus par cémentation en caisse à 1050°C pendant des durées de 4h, 8h et 12 heures sont adhérents au substrat. La composition chimique du substrat a influencé le comportement en oxydation. On assiste à la formation de Cr₂O₃ et de l'alumine, oxyde protecteur offrant ainsi un meilleur comportement en oxydation des revêtements déposés sur l'acier Z60CDV7 comparativement aux revêtements déposés sur l'acier inoxydable contenant Al₂O₃ et TiO₂. Il a été montré que les taux d'érosion élevés sont obtenus sous faible angle d'impact (30°) confirmant ainsi le mécanisme ductile. La grande dispersion dans les valeurs du coefficient de frottement et l'analyse des faciès d'usure ont confirmé le déroulement du mécanisme d'usure par adhésion.

Mots-clé : Fatigue thermique- oxydation- érosion- projection plasma-revêtement NiAl-coefficient de frottement- revêtement TiAl- cémentation en caisse.

Abstract:

This work focuses on the elaboration of titanium aluminide diffusion coatings and nickel aluminides coating obtained by plasma spraying, reinforced or not reinforced with ceramic particles, and which are destined, in the first place, to protect industrial parts at high temperatures (oxidation, thermal fatigue). Then, we studied their friction and erosion behavior.

The main objectives of this work are:

- Understand the influence of additions of TiC, SiC, MgO and WC particles in the NiAl base mixture on the structure, thermal fatigue behavior, wear and erosion of plasma sprayed coating (APS).
- Studied the influence of the cementation treatment time and hence the thickness of the coating and the chemical composition of the substrate on the structure, high temperature oxidation behavior, wear and erosion of the coating.

The NiAl coatings with additions obtained by plasma spraying showed a lamellar structure characteristic of its coatings. Improved thermal fatigue behavior was attributed to the enriched WC coating.

The NiAl base coating has the lowest coefficient of friction. The erosion behavior as well as the friction coefficient is better due to the incorporation of the ceramic particles.

The diffusion coatings obtained by pack cementation at 1050C°. for periods of 4 hours, 8 hours and 12 hours are adherent to the substrate. The chemical composition of the substrate influenced oxidation behavior. The formation of Cr₂O₃ and alumina, a protective oxide, is thus obtained, thus offering a better oxidation behavior of the coatings deposited on the Z60CDV7 steel compared to the coatings deposited on the stainless steel containing Al₂O₃ and TiO₂.

It has been shown that the high erosion rates are obtained under low impact angle 30° thus confirming the ductile mechanism.

The wide dispersion in values of the friction coefficient and wear facies analysis confirmed the sequence of the adhesive wear mechanism.

Keywords: Thermal fatigue-oxidation-erosion-plasma Spray-NiAl coating-friction coefficient. TiAl coating.

ملخص:

هذه الدراسة تتناول إنتاج الطلاءات TiAl بطريقة السمّنة والطلاء عن طريق رش البلازما NiAl، مع جزيئات السيراميك والتي تهدف أولاً إلى حماية الأجزاء الصناعية في درجات حرارة عالية (الأكسدة والجهد الحراري). ثم درسنا سلوكهم في الاحتكاك والتآكل.

الأهداف الرئيسية لهذا العمل هي

- فهم تأثير الإضافات من WC، MgO، SiC، TiC وخليط قاعدة نيكيل، والسلوك التعب الحراري، وارتداء وتآكل الطلاء رش البلازما.

- دراسة تأثير زمن معالجة السمّنة وبالتالي سمك الطلاء والتركيب الكيميائي للركيزة على هيكل، و سلوك الأكسدة، تآكل وتعرية الطلاء

وأظهر الطلاء نيكال مع الإضافات التي حصل عليها عن طريق الرش البلازما، هيكل صفحي سمة هذا الطلاء. ويعزى تحسين سلوك التعب الحراري إلى طلاء WC. اظهرت نتائج هذه التجارب ان تحسين سلوك التعرية وكذلك معامل الاحتكاك هو بسبب دمج جزيئات السيراميك.

الطلاء بالنشر الذي حصل عليها بطريقة السمّنة في در درجة حرارة 1050 °C درجة مئوية، ولمدة 4، 8، 12 ساعة هي ملتصقة الركيزة.

وتشكيل Cr₂O₃ و Al₂O₃ كأكسيد واقى يوفر سلوك أكسدة أفضل للطلاء المودعة على Z60CDV7 مقارنة بالطلاء الموضوع على الفولاذ الذي تحتوي على TiO₂ و Al₂O₃.

وقد تبين أن معدلات تآكل التعرية العالية يتم الحصول عليها تحت زاوية تأثير منخفضة 30° مما يؤكد آلية الدكنايل. التشتت الكبير في قيم معامل الاحتكاك وتحليل وجوه التآكل تكشف آلية التآكل عن طريق الالتصاق.

كلمات البحث: الكتل الحراري، الأكسدة، الرش بالبلازما، طلاء NiAl، معامل الاحتكاك، تآكل التعرية، طلاء TiAl