



Année : 2008-2009

Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Métallurgie et Génie des Matériaux

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER

**Amélioration de la résistance à l'usure par abrasion de l'alliage
Ti6%Al par traitement de nitrocarburation**

Option :

Rhéologie Et Génies De Surfaces

Par :

TALHI AMAR

DIRECTEUR DE MEMOIRE : Dr. TOUHAMI M.Zine

Université Badji Mokhtar-Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT:	BOUDEBANE Said	MC	Université Badji Mokhtar-Annaba
EXAMINATEURS :	LABAIZ Mohamed	Prof	Université Badji Mokhtar-Annaba
	MECHACHTI Said	MC	Université Badji Mokhtar-Annaba
	KHETTACHE Abd elkader	MC	Université Badji Mokhtar-Annaba

DEDICACE :

Je dédie ce modeste travail à la mémoire de ma mère « رحمها الله ».

A mon père source de courage et volante qui m'a soutenu tous le long de ma vie.

A mes sœurs les plus chères à ma vie.

- Karima et son époux Mohamed ainsi leurs enfants : Iymen amir, Iheb et Abd elmouamen.
- Wafia et son époux Azzeddine et leurs enfants : Hibet errahmane, Malek errahmane et Amir adb errahmane.
- Zahra et son epoux Nacer et leurs enfants : Madjedouline, Rostom.
- Et son oublie bien sur Ramla.

Tous mes amis « Chawki, Saber, Samir, Ali, Mannar, Messaoud, Adel, Tarek »

YACINE

REMERCIEMENTS :

J'aimerais avant tout remercier « ALLAH »

Je tiens à remercier mes parents qui m'ont soutenu tout le long de ma vie et c'est grâce à eux que je suis arrivé à ce niveau.

Ce mémoire concrétise trois années de thèse effectuée au département de Métallurgie et Génie des Matériaux à ANNABA .Je remercie particulièrement Docteur : **Mohamed zine TOUHAMI** Maître de Conférences, qui a assuré l'encadrement de ma thèse au quotidien. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour sa disponibilité.

J'exprime également ma gratitude et mon profond respect à l'égard du monsieur : **Boudebane Saïd** Maître de Conférences, au département de métallurgie et génie des matériaux à l'université de Annaba, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

J'exprime aussi ma sincère gratitude à monsieur : **Labaiz Mohamed** Professeur, au département de métallurgie et génie des matériaux à l'université d'Annaba, de sa généreuse contribution à l'examination, de ce mémoire.

Je tiens également à remercier monsieur : **Mechacti Saïd** Maître de Conférences, au département de métallurgie et génie des matériaux à l'université d'Annaba, de sa généreuse contribution à l'examination, de ce mémoire.

Je remercie également monsieur : **Khettache Abd Elkader** Maître de Conférence au département de métallurgie et génie des matériaux à l'université d'Annaba, de sa généreuse contribution à l'examination, de ce mémoire

Je remercie également tous les enseignants de département de Métallurgie et Génie des Matériaux spécialement Dr. **DARSOUNI** responsable de la post- graduation Rhéologie et Génie des Surfaces.

Je tiens également à remercier mon ami Lamine de l'université de Constantine département de physique pour son aide.

Sommaire

Résume	1-3
Liste des tableaux.....	4
Liste des figures	5-8
Introduction	9-10

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Les Alliages de Titane.....	12
I.1. Introduction.....	12
I. 2. Historique	12
I. 3. Définition	13
a). Applications technologiques.....	14
b). L'usinage de titane	15
I.4. Les principales nuances de Titane.....	15
II. Progrès des études sur les composés intermétalliques.....	16
II.1. Les alliages à base de Ti-Al.....	17
II.1.1. Structure cristallographique de TiAl et Ti ₃ Al.....	19
II.2 Classification des alliages de titane.....	20
II.2.1. Transformation allotropique	20
II.2.2. Effet des éléments d'addition.....	21
II.2.3 Propriétés physiques du titane et de ses alliages.....	23
II.2.4 Propriétés mécaniques.....	24
II.2.5. Influence des éléments d'addition.....	24
II.2.6 La morphologie de microstructure	25
II.2.7 Propriétés induites par la nature de la surface	25
II.2.8 Nature de la surface du titane et de ses alliages.....	25
II.3 Diagrammes d'équilibre.....	26
III. Traitements thermochimiques.....	27
III.1. Traitement de surface par nitruration	29
III. 1 .1. La microstructure du nitrure des couches d'alliages titaniques.....	29
a). Transformations de phase pendant le processus de la nitruration.....	29
III.1.2.Traitement en milieu liquide .bain de sels.....	34
a). Bains activés.....	34
III.1.3 Couche de diffusion.....	35
IV .Usure et comportement tribologique	36

IV.1.Analyse des systèmes tribologiques.....	37
IV.2.Définition de l'usure.....	38
IV.3.Classification de l'usure.....	38
IV.4. Différents formes d'usure.....	39
a). Usure adhésive.....	39
b). Usure par fatigue.....	39
c). Usure par corrosion.....	39
d). Usure par abrasion.....	39
IV. 5.Facteurs influant l'usure par abrasion.....	40
a). Paramètres dynamiques de sollicitation de l'abrasion.....	40
b). Influence de la dureté de l'abrasif.....	40
c). Granulométrie et forme de l'abrasif.....	41
d). Nature des matériaux.....	41
e). Influence de l'ambiance.....	41
f). Influence de la vitesse.....	41
IV.6 Formation des couches nitrurées et les oxydes dans les alliages à base de titane et étude de leurs comportement microstructural et mécanique :.....	42
V. Corrosion des alliages à base de titane :.....	50

Chapitre II : Matériau et techniques expérimentales

II. Matériau de l'étude.....	54
II.1. Installation de nitrocarburation en bain de sel (procède Tenifer).....	54
II.1.1.Nitrocarburation en bain de sel.....	54
II.2. Observations microscopiques.....	55
II.2.1.Microscope optique.....	56
II.3.1 Microdureté Vickers (HV).....	56
II.4. Techniques d'analyse et de caractérisation des couches nitrocarburrées.....	57
II.4.1. Diffraction des rayons x.....	57
II.4.2.Microscope électronique a balayage (MEB).....	57
II. 4.3. Technique de spectroscopie Raman.....	58
II.4.3.1 Principe.....	58
II. 4.3.2. Applications de la spectrométrie Raman.....	59
II.4.4. Microscopie à force atomique.....	61
II.5. Abrasion.....	61

II.5.1. Dispositif expérimental et les conditions d'essai	61
II.6. Essai de corrosion électrochimique.....	62
a). Mode opératoire	63
II.7. Mesure de la rugosité.....	64

Chapitre III : Résultats et discussions

III. Résultats et discussions.....	66
III. 1. Position du problème	66
III.1.Caractérisation du matériau à l'état brut de laminage à chaud.....	66
III.1.1. Structure métallographique	66
III.1.2. Microdureté Vickers	68
III.2. Nitrocarburation liquide de l'alliage binaire Ti6Al.....	69
III.2.1.Influence du temps de diffusion sur la cinétique de croissance des couches nitrocarburees	69
III.2.2. Identification par diffraction des rayons X des phases constituant les couches nitrocarburees	73
III.3. Dureté des couches nitrocarburees	75
III.4. Etat de surfaces	77
III.4.1. Profilométrie linéaire	77
III. 4.2. Topographie de la surface nitrocarburee de l'alliage TiAl par AFM	78
III. 5 Spectroscopie Raman.....	79
III.6.Abrasion du substrat et des couches nitrocarburees et mécanismes d'usure ...	80
III.7.Comportements à la corrosion des couches nitrocarbures	84
a). Etude Potentiodynamique	84
b). Etude par immersion	88

Conclusion92

Références Bibliographiques.....94

من المعروف جيدا بأن المركب TiAl intermétallique له من الخصائص المميزه، ولكن له من السلبيات التالية: محدودة الليونة في درجة حرارة الجو العادي وخصائص خارجية ضعيفة عند درجة حرارة مرتفعة مثل: مقاومة الكشط، ومقاومة التآكل للخليط TiAl باستعمال المعالجة الحرارية وكيميائية.

تقنية التتردة الكربونية في أحواض ملحية، جرت في حوض صناعي عند درجة حرارة 580 د⁰ لفترات تتراوح ما بين 1 إلى 6 ساعات. تقنية التتردة الكربونية أنتجت تشكيل طبقات سطحية تتكون من TiO₂ و Ti(CN). لاحظنا أن الزمن في درجة حرارة ثابتة له تأثير كبير على حركية نمو هذه الطبقات.

كل الطبقات المشكلة على السطح تم التعرف عليها باستعمال أشعة X (DRX) وتقنية رمان Raman.

بالإضافة إلى ذلك قمنا بدراسة خشونة وبنية السطح وهذا باستعمال تقنية القوة الذرية المجهرية (AFM) قيم صلادة الطبقات الخارجية ومنطقة الانتشار متناقص من حافة السطح إلى قلب العينة. تقنية الكشط باستعمال حمولة 5 نيوتن بينت فقدان في الوزن في اتجاه مسافة الانزلاق.

اختبارات الكشط بينت أن رقيقة أكسيد التيتان (TiO₂) وطبقة (TiCN) إلى حد ما هما المسؤولان عن انخفاض نسبة الضياع عن طريق الكشط مقارنة مع TiAl.

بتعريض السطوح المشكلة إلى وسط عدواني يتكون من 3% NaCl. ميكانيكيات الضرر عن طريق الكشط والتآكل لمتعدد الطبقات تمت دراستها عن طريق المجهر الضوئي.

الكلمات المفتاحية:

خليط TiAl، التتردة الكربونية في أحواض ملحية، أكسيد التيتان و نيتروور التيتان ، خصائص ميكانيكية وخصائص التآكل.

Abstract

It is well known that the intermetallic compound TiAl has attractive properties, but it has two major drawbacks: very limited ductility at room temperature and poor surface properties at high temperatures. This work aims the improvement the surface properties like abrasive wear and corrosion resistance of TiAl based alloys using thermochemical treatment. Salt bath nitrocarburising process has been realised in industrial furnace at temperature 580°C during a times 1, 2, 3, 4, 5 and 6h. Nitrocarburising process generated the formation in surface of the layers formed of TiO₂ and Ti (CN) and diffusion layer α -Ti (N), it has been observed that the time to the isotherm conditions exercised a strong influence on the growth kinetics of these layers. All phases formed in surface have been identified by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. Also, we have studied by linear profilometry and atomic force microscopy (AFM) respectively the surface roughness, structure and morphology. The hardness values of surface layers and diffusion zone typically decrease from the edge of the sample to the substrate. The abrasion wear tests have been done under a load of 5N, for velocity 65turns/min against SiC emery paper where we considered the weight loss according to the sliding distance. Wear tests have showed than a thin titanium oxides (TiO₂) and thin carbonitrided layer (Ti CN) are responsible in reducing wear loss so that the lifetime comparatively to TiAl substrate. To clarify the corrosion behaviour; the formed layers have been exposed in aggressive environment as (3.0%NaCl) solution. The mechanisms of damage by abrasion and corrosion of the multilayered have been studied by optical and electronic microscopy.

RESUME

Il est bien connu que les alliages intermétalliques Ti-Al ont des propriétés attractives, mais ils ont deux inconvénients principaux : à savoir une ductilité très limitée à la température ambiante et des propriétés de surfaces faibles à haute température. Ce travail vise l'amélioration des propriétés superficielles telles que la résistance à l'abrasive et la résistance à la corrosion des alliages à base de titane en utilisant les traitements thermochimiques. Le processus nitrocarburation de bain de sels a été réalisé dans un bain industriel à la température 580°C durant 1h jusqu'à 6h avec un pas de une heure. Le processus de nitrocarburation produit en extrême surface des couches d'oxydes de titane TiO_2 et des couches nitrocarburees constituées de δ -TiN ou $(\text{Ti}(\text{C}, \text{N}))_\epsilon$ -Ti₂N ou Ti₂(C, N). Nous avons observé dans les conditions isothermes, que le temps de diffusion a un grand effet sur la cinétique de croissance des couches. Toutes les phases formées en surface et en sous couches ont été identifiées par diffraction de rayon X et par la spectroscopie Raman. En outre, nous avons étudié en utilisant la profilométrie linéaire les paramètres de l'état de surface R_a et R_y ainsi que microscopie atomique de force (AFM) déterminant la morphologie de l'état de surface ainsi que la structure. Les valeurs de dureté des couches extérieures et de la zone de diffusion diminuent à partir du bord de l'échantillon jusqu' au substrat. Le test de l'essai d'usure d'abrasion a été réalisé sous une charge de 5N, et avec une vitesse de rotation de 65 tours/min, où nous avons considéré la perte de masse en fonction du parcours de glissement. Les essais d'usure ont montré que les oxydes de titane mince (TiO_2) et la couche carbonitruure (TiCN) sont responsables de la réduction de la perte d'usure comparativement au substrat Ti6%Al. Pour étudier le comportement à la corrosion de ces couches et du substrat; les couches formées ont été exposées dans un environnement agressive solution (3.0 %NaCl). Les mécanismes d'usure et de corrosion des surfaces ont été étudiés par la microscopie optique et électronique à balayage

Liste des tableaux

Tableaux	Titre	Page
I.1	Historique de la production d'éponge de titane (tonnes). Source ITA/USGS/JT	13
I.2	Principales nuances de titane	15
I.3	Comparaison des propriétés de l'alliage à base de TiAl avec celles des superalliages base nickel et des alliages de titane classique	17
I.4	Classification des éléments d'alliages selon leur influence sur les Phases α et β	21
I.5	Quelques alliages de titane, leur composition pondérale et leur famille d'appartenance	22
I.6	Propriétés physiques du titane	23
I.7	Compositions chimiques et caractéristiques des alliages de titane après nitruration gazeuse	33
I.8	Composition de bains activés	35
I.9	paramètres de la nitruration (deux échantillons de chaque temps).	35
I.10	Principaux éléments relatifs à une situation tribologique.	38
I.11	Paramètres de nitruration.	46
I. 12	Couleur des couches après nitruration a 950 et 1050°C Ti-6Al-4V	46
I.13	Effet de la nitruration sur le degré d'usure.	50
I.14	Potentiels électrochimiques standard de quelques métaux.	51
II.1	Conditions de diffraction des rayons X	57
III.1	Duretés des composes complexes (alliage de titane) D'après G. Jaeger et al.	81
III.2	résultats de l'essai Potentiodynamique.	87

LISTE DES FIGURES

Figures	Titre	Page
I. 1	Évolution du prix moyen de l'éponge de titane sur le marché européen.	14
I. 2	Digramme d'équilibre Ti-AL	19
I.3	Structures cristallographiques de Ti Al (a) et Ti3Al (b)	20
I.4	Cristallographie du titane	20
I.5	Classification des alliages de titane en fonction de leur composition chimique	21
I.6	Diagramme de phases Ti-O.	26
I.7	Diagramme de phases C-Ti où $y : T_{ic}$.	26
I.8	Diagramme de phases Ti-Al-O-N, à $T=1300^{\circ}C$	27
I.9	Une présentation schématique de la cinétique de la formation et de la croissance des couches extérieures pendant la nitruration du titane.	30
I.10	Ti-N phase diagramme.	31
I.11	(b) Diagramme de phase de $Ti_{\pm}N$.	31
I.12	(a- b) Résultats de diffraction et microstructure obtenue par M.E.B ainsi que le profil de microdureté des alliages à base de titane Ti-8Al-1Mo- 1V, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, Ti-6Al-4V, et Ti-10V- 2Fe-3Al nitrurés à $950^{\circ}C/5h$	32
I.13	diagramme de phase pseudobinaire (α , β)	33
I.14	Microstructures des alliages après nitruration gazeuse après 5-h / $950^{\circ}C$ (a – d) et $1050^{\circ}C$ (e – h):a, e) Ti 8–1–1;b, f) Ti 6–2–4–2; c, g) Ti 6–4; d, h) Ti 10–2–3.	33
I.15	Profils de microdureté Ti 8–1–1 (a) et Ti 6–4 (b) Nitruration gazeuse à $950/5h$ et $1050^{\circ}C$.	34
I.16	Structure du système tribologique	37
I.17	Courbe perte de poids en fonction du temps.	38
I.18	Usure abrasive a)-usure abrasive à deux corps b)-usure abrasive à trois corps	40
I.19	Influence de la dureté de l'abrasif	40
I.20	Résistance a l'usure par abrasion de divers en fonction de leur dureté.	41
I.21	Micrographies optiques. Ti-6Al-4V nitruration ionique 900 /12 h montrant; (a) cas nitruré (b) couche de combinaison, c) Ti-6Al-4V - $900^{\circ}C/6 h$.	
I.22	Résultats de diffraction RX- Ti6-Al-4V –Nitruration ionique (a) $700^{\circ}C/6h$ et (b) $900^{\circ}C/6h$. ; Ti6-Al-4V nitruré ionique (a) $700^{\circ}C/12$ et (b) $900^{\circ}C/12h$.	43

I.23	a.Croissance de (a) couche de combinaison cas nitruré comme fonction du temps et température du process dans l'alliage Ti-6Al-4V b.Variation de la microdureté ($\delta+\epsilon$) et (b) Ti-6Al-4V nitruration ionique à 700-800 et 900°C (a) 3h et (b) 12h	43
I.24	Diffraction RX et spectre Raman d'un alliage de titane revêtu en couche d'oxydes TiO ₂	44
I.25	Images par AFM du film mince en TiO ₂ recuit à 673 et 773° K.	45
I.26	Spectres Raman des échantillons en Ti6Al4V (implantation ionique avec de l'oxygène).	45
I.27	Spectres Raman des échantillons utilisant l'implantation ionique de l'oxygène (PIII -Using oxygen plasma immersion ion implantation) à différentes températures (265-550°C).dans du titane pur. La position des lignes pour les rutilés et l'anatase.	46
I.28	Spectre de diffraction des rayons X de l'alliage Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo- Nitruration gazeuse à 1050°C/1-3 et 5h	47
I.29	a) Spectres de diffraction RX de l'alliage Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo nitruré à 950 °C durant 5 h après élimination des couches superficielles de 10µm et b) Micrographie obtenue par M.E.B montrant la microstructure des différentes couches.	47
I.30	Microstructure de l'alliage Ti-10V-2Fe-3Al subissant une nitruration gazeuse à 750 °C durant 1, 3 et 5 h [63]	48
I.31	Profils de microdureté Ti-8Al-1Mo-1V nitruration gazeuse à (a) 850 °C et (b) 950 °C durant 1, 3, 5 et 10 h .	48
I.32	Profils de microdureté Ti-6Al-4V nitruration gazeuse à (a) 850 °C et (b) 950 °C.	48
I.33	Images 3D montrant la morphologie de la surface de l'alliage Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo avant nitruration (a, c, e) après nitruration gazeuse (b, d, f) Conditions de la nitruration 950 °C / 3 et 5 h et à 1050 °C / 5 h.	49
I.34	Coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement Courbes produites sous des conditions tribologiques (a) 2 N et 0.3 m/s et (b) 5 N et 0.5 m/s	50
I.35	Perte d'usure volumique (a) non traité et nitruré par plasma Ti-5Al-2Nb-1Ta disque (b) UHMWPE à 5 N et la vitesse	50
I.36	Courbes de polarisation potentiodynamiques de l'alliage Ti6Al4V dans 0.9% NaCl à température ambiante.	52
II. 1	four bain de sel à creuset en titane de l'entreprise complexe moteurs tracteurs (CMT) Constantine	54
II.2	Composition d'un bain de sel Tenifer.	55
II.3	Microdiromètre de type Zwick.	56
II .4	Principe Raman	59

II.5	Spectre RAMAN, intensité relative en fonction du nombre d'onde	59
II.6	Schéma de l'installation d'usure par abrasion.	62
II-7	Cellule contenant l'électrolyte.	63
II.8	(a, b, c). Exemples de profils de rugosité de surfaces	64
III.1	(a, b). Micrographie optique de l'alliage Ti6Al brut de laminage à chaud.	66
III.2	Spectre de diffraction de l'alliage Ti6Al brut de laminage à chaud.	67
III.3	Digramme d'équilibre binaire (Ti -Al).	68
III. 4	Micrographie optique montrant les empreintes Vickers sur l'alliage Ti6Al brut de laminage à chaud.	68
III .5	Micrographies optiques montrant la croissance des couches de l'alliage Ti6%Al nitrocarbure à 580°C à des temps de diffusion a) 1h b) 2h c) 3h d) 4h e) 5h f) 6h	70
III.6	Variation de l'épaisseur de la couche de combinaison en fonction du temps de diffusion de l'alliage Ti6%Al nitrocarbure à 580°C	70
III.7	Micrographie optique montrant une couche sombre formée en extrême surface de l'alliage Tim et al 205 après nitruration gazeuse effectuée à 830°C/5h	71
III.8	Micrographie optique montrant après attaque la couche de combinaison, de diffusion et du substrat après nitrocarburation 580°C/6h-Alliage Ti6%Al	71
III.9	Micrographies optiques de l'alliage Ti6Al après nitrocarburation liquide effectuée à 580°C/6h.montrant a) une couche très dense et sombre formée en extrême surface b) une couche moins dense et sombre formée dans la couche de diffusion.	72
III.10	Micrographie optique montrant l'absence de précipités de nitrures dans le substrat	73
III.11	Spectres de diffraction des rayons X des échantillons en Ti6AL. a) nitrocarbure 580°C/1h b) nitrocarbure 580°C/6h	73-74
III.12	Micrographie électronique de balayage de l'échantillon nitrocarbure à 580°C/6h	75
III.13	EDS (Energy dispersive scanning) de l'échantillon nitrocarbure 580°C/6h	75
III.14	Microscopie optique montrant le profil de empreintes Vickers de l'extrême surface substrat. Alliage Ti6Al nitrocarbure à 580°C/6h.	76
III.15	Effet de la charge sur la dureté des couches de l'alliage Ti6Al nitrocarbure à 580°C/6h.	77

III.16	Variation de la rugosité Ra et Ry en fonction du temps de diffusion -Alliage Ti6%Al nitrocarbure à 580°C.	78
III.17	a). Présentation de la surface en 3D (image AFM)- Topographie extérieure de l'échantillon nitrocarbure à 580°C/6h ; surface balayée (20µm x 20µm) b). Surface plan (AFM)- Topographie extérieure de la couche nitrocarburee 580°C/6h ; surface balayée (20µm x 20µm).	79
III. 18	Spectres Raman obtenus sur les surfaces des échantillons Ti6%Al nitrocarburees à différents temps de diffusion	80
III.19	Variation de la perte de masse en fonction de la distance de l'alliage Ti6Al nitrocarburee	81
III .20	Microscopie optique montrant les traces d'usure des faces des échantillons nitrocarburees à 580°C/6h Distances de glissement : a) 150m, b) 300m c) 600m, d) 1200m e et f) 1200m	83-84
III.21	Courbe de polarisation de Potentiodynamique d'alliage de Ti6Al4V en 0.9% NaCl à la température ambiante.	85
III .22	Courbes de polarisation potentiodynamique du système Ti6Al brut/Na Cl 3%.	86
III.23	Courbes de polarisation potentiodynamique du système Ti6Al nitrure 6H/Na Cl 3%.	86
III.24	Etat de surface de l'alliage Ti-6%Al après le test électrochimique dans la solution d'attaque (3% NaCl) a) substrat de l'alliage Ti-6%Al b,c) nitrocarbure 580°C/6h Formation des piqûres de corrosion	87-88
III.25	(a .b.c) Micrographies optiques montrant l'évolution des piqûres de corrosion en fonction du temps d'immersion .Ti6Al brut de L.A.C -3%NaCl	89
III.26	(a, b, c) Micrographies optiques montrant l'évolution des piqûres de corrosion en fonction du temps d'immersion .Ti6Al nitrocarburee 580°C/6h -3%Na Cl a) Ti6Al-6H-48H b) Ti6Al-6h-72h c) Ti6Al- 6h-144h	90

Chapitre I :

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Les Alliages à base de titane :

I.1 : Introduction :

L'emploi du titane et de ses premiers alliages en tant que matériau de construction aéronautique et automobiles [19]. Parallèlement, son utilisation s'est répandue dans d'autres secteurs, tels que les industries chimiques et pétrolières ainsi que pour des applications biomédicales, notamment pour la réalisation de prothèses de la hanche. Cet engouement pour ces matériaux aux excellentes propriétés (légereté, rigidité, bonne tenue à la corrosion et à la fatigue), comparées à celles des autres alliages déjà utilisés mais aussi pour leurs propriétés mécaniques (élasticité, résistance mécanique) très favorables.

En effet, ces alliages sont de très bons candidats par leur faible masse volumique ($4,6 \text{ g/cm}^3$) [20] s'est naturellement accompagnés d'un accroissement de la demande de production. En retour, l'augmentation de la production mondiale, l'affinement des procédés et les nouvelles techniques élaborées ont permis une diminution des coûts de production et la satisfaction de la demande [21]. Actuellement, l'alliage TA6V (Ti allié à 6% d'Aluminium et 4% de Vanadium en masse) est utilisé, mais celui-ci contient l'élément vanadium, et dans une moindre mesure l'aluminium, connus pour être toxiques pour l'organisme humain. Pour l'instant cet alliage est toléré, mais l'évolution des normes de toxicité ne peut que condamner son utilisation en médecine.

I. 2. Historique :

Le titane a été découvert par le révérend William Gregor en 1791, minéralogiste et chimiste britannique. En analysant des sables de la rivière Helford dans la vallée de Menachan en Cornouailles, il isola ce qu'il nomma du sable noir, connu aujourd'hui sous le nom d'Ilménite. Suite à plusieurs manipulations physico-chimiques (extraction du fer par des procédés magnétiques et traitements du résidu par de l'acide chlorhydrique), il produisit un oxyde impur d'un métal inconnu. Il nomma cet oxyde ménachanite. Indépendamment de cette découverte, 4 ans plus tard, Martin Heinrich Klaproth, professeur de chimie analytique à l'université de Berlin, identifia le même métal. Alors qu'il analysait du SCHORLITE ROUGE aujourd'hui connu sous le nom de RUTILE, il conclut le minerai contenait un métal inconnu identique à celui de Gregor. Il lui donna son nom actuel de **Titane**, tiré de la mythologie grecque, en ignorant totalement ses propriétés physiques et chimiques. Il a fallu attendre plus d'un siècle après la découverte de Gregor pour que l'américain Matthew Albert Hunter, chercheur en Rensselaer Polytechnique Institute à Troy (New-york), soit capable, en 1910, de produire du titane pur à 99%.

Les premières obtentions de titane par Hunter ne furent pas suivies du moindre développement industriel .En 1939,le procédé industriel de production fut finalement mis au point par Wilhelm Justin Kroll ,métallurgiste et chimiste luxembourgeois, consultant au Union Carbide Research Laboratory de Niagara Falls (New York) par réduction du $TiCl_4$ avec du magnésium.

I. 3. Définition :

L'élément titane, Ti dans la classification périodique des éléments, a été Découvert en 1790. Cependant, la difficulté de sa métallurgie extractive n'a permis un démarrage industriel que dans les années 50. Le titane et ses alliages présentent des caractéristiques attrayantes (densité faible, bonne tenue à la corrosion, caractéristiques mécaniques élevées, transformation par les procédés conventionnels, magnétisme ...). Le titane et ses alliages sont principalement utilisés dans les industries chimiques et aéronautiques. Ils ont aussi d'importantes applications dans le secteur médical à cause de la biocompatibilité et des modules d'Young pouvant être assez bas (70 GPa) et assez proches de celui des tissus osseux. Dans les étapes de mise en oeuvre du titane et de ses alliages les traitements thermiques tiennent une place tout à fait prépondérante. Le titane est le 7ème métal sur terre en abondance. On le trouve principalement sous quatre formes de minerais: le leucoxène, le rutile, l'ilménite et les scories. Composés de 54% à 90% de TiO_2 en masse, leur prix varie de 60 \$/t à 600 \$/t. 95% du titane est utilisé sous forme de TiO_2 dans l'industrie papetière. Les 3 grands pays producteurs de minerai sont l'Australie, l'Afrique du Sud et le Canada. On trouve également des ressources aux USA, en Norvège, en Ukraine et en Chine. Les moyens de production de titane à partir de ses minerais se sont mis en place dans les pays consommateurs pour des raisons de stratégie de défense ou de stratégie industrielle. Ainsi les principaux producteurs de titane (sous forme d'éponge) au monde sont le Japon, les États-Unis, l'ex-URSS et la Chine (*Voir Tableau I.1*).

Tableau I.1: Historique de la production d'éponge de titane (tonnes). Source ITA/USGS/JTS

	1998	1999	2000	2001	2002
USA	21640	21640	21640	9940	8940
JAPON	25800	25800	28000	25800	30000
EX URSS	48000	54000	54000	54000	54000
CHINE	7000	7000	7000	7000	7200
TOTOL	102440	108440	108440	96740	100640

Pour les années à venir, la consommation mondiale de titane devrait profiter de la compétition entre Boeing et Airbus. De plus le renouvellement des flottes des compagnies aéronautiques (Lancement des Airbus A380 et Boeing 787) et l'extension du trafic aérien devraient accentuer cette tendance. Le secteur des applications militaires aéronautiques et terrestres reste quant à lui un des principaux consommateurs mondial (blindage et structures de véhicules).

L'apparition de nouvelles techniques et de moyens de production accrus -notamment en Europe de l'Est et en Chine- et la concurrence entre ces deux producteurs bénéficiant tous deux d'une main d'œuvre à bon marché, devrait provoquer une baisse significative des coûts sur le marché mondial pour peu que la demande ne s'accroisse pas plus vite que l'offre. La figure 1 illustre l'évolution du prix moyen de l'éponge de titane sur le marché européen. On constate que le prix moyen au kilogramme a augmenté de 4 \$ en 1994 pour atteindre 7 \$ en 1997 et depuis évolue entre 6 et 8 \$.

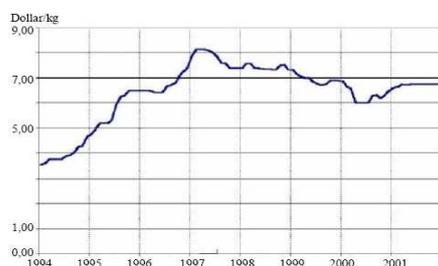


Figure I. 1 : Évolution du prix moyen de l'éponge de titane sur le marché européen.

a). Applications technologiques :

Voici quelques exemples d'utilisations particulières, qui mettent à profit les caractéristiques du matériau

Turboréacteurs, turbines à gaz : on utilise les alliages de titane pour leur exceptionnel rapport propriétés mécaniques / densité et leur bonne tenue en température jusqu'à 600°C.

Pompes, tuyauteries, échangeurs, réacteurs chimiques : le titane est utilisé pour son excellente résistance à la corrosion.

Bielles, ressorts, soupapes de moteurs de véhicules de sport ou de course: le matériau est utilisé pour sa faible densité, ce qui permet de limiter l'inertie des pièces en mouvement et le poids du moteur/véhicule. S'agissant de ressorts, c'est son module d'élasticité (deux fois) plus faible que celui de l'acier qui est exploité avec bénéfice. **Blindage** : l'utilisation de nuances "low cost" à hautes propriétés mécaniques permet au titane de se substituer avantageusement à l'acier dans des applications militaires ou civiles.

Prothèses - Dentisterie :, le titane qui est peu dense, inaltérable, biocompatible permet la réalisation de prothèses de hanche, stimulateurs cardiaques, mâchoires artificielles, etc.

Cannes de golf/Articles de sport : le titane y a trouvé sur ces marchés un développement de ses qualités de légèreté et de hautes propriétés mécaniques. Il bénéficie aussi d'une image de matériau noble.

Horlogerie, Lunetterie : le titane qui est léger, inaltérable, biocompatible a trouvé un certain nombre d'applications, pour la réalisation de produits "haut de gamme", dans ce secteur.

Bâtiment : le titane qui est résistant, peu dense, inaltérable, dont la teinte peut être ajustée par anodisation, permet de réaliser les couvertures ou structures de bâtiments de prestige.

b).L'usinage de titane :

Le titane s'usine à peu près comme l'acier inoxydable mais il faut tenir compte de sa réactivité avec les composants de l'acier à outils, de son affinité pour l'oxygène, de son élasticité.

On observe des copeaux inhabituels et parfois :

- des températures élevées des arêtes et faces des outils,
- l'abrasion de leurs faces et arêtes tranchantes,
- des phénomènes de serrage ou de collage (parfois).

Il faut donc faire particulièrement attention au bridage de la pièce à usiner, ainsi qu'à la lubrification de la pièce (choisir une huile appropriée).Le titane peut être soudé pratiquement avec tous les procédés classiques. Le nettoyage et le dégraissage des surfaces à assembler doivent être réalisés avec soin. Il faut faire attention au métal d'apport (il doit être de même nature que le métal de base) et à la protection contre l'oxydation : le titane fondu ne doit pas être mis en contact avec l'air. Il faut le protéger en procédant soit sous vide, soit sous gaz neutre. Le T40 et le T60 sont "plus soudables" que le TA6V. Ils ne présentent pas de ségrégation de phases, de fissuration ou de dégradation de la résistance à la corrosion.

I.4. Les principales nuances de Titane :

Les nuances de titane les plus couramment utilisées sont, selon leur dénomination française : les T40, T60 et TA6V.

Tableau I. 2 : Principales nuances de titane

Nuance	Composition	Particularité
T 40	Titane pur avec : O <0,25 ; Fe <0,20 ; H <0,015 ; C <0,10 ; N <0,03.	Excellente résistance à la corrosion, excellente soudabilité.
TA6V	(Ti – 6 Al – 4 V ou Ti 6-4) : Alliage de Titane, Aluminium, Vanadium, avec : O <0,20 ; Fe <0,40 ; H <0,015 ; C <0,10 ; N <0,05 / Al = 5,5 – 6,75 / V = 3,5 – 4,5	Excellente résistance mécanique. Applications : traitement thermique, fonderie, formage SPF, soudage par diffusion.
T60	Ti pur avec : O <0,40 ; Fe <0,30 ; H <0,015 ; C <0,10 ; N <0,05	Bonne résistance mécanique. Soudable.

II. Progrès des études sur les composés intermétalliques :

Avant les années 70, très peu de progrès ont été faits dans les études et les développements sur les composés intermétalliques en raison de leur fragilité intrinsèque à la température ambiante, cela limitait leurs utilisations industrielles. A la fin des années 70, quelques progrès remarquables sur les études de certains composés intermétalliques ont déclenché à nouveau l'intérêt du monde entier pour les alliages intermétalliques [22]. En 1976, les chercheurs américains ont trouvé que, par addition d'élément et par la technique de métallurgie des poudres, la ductilité et la résistance d'alliage à base de TiAl et de Ti₃Al pouvaient être améliorées [23]. Ensuite, ils ont trouvé qu'à la température ambiante, après avoir substitué partiellement au Co du Ni ou du Fe, le composé Co₃Al pouvait être transformé d'une structure hexagonale à une structure L12, ce qui présente une certaine ductilité [24]. En 1979, les chercheurs américains et japonais ont indiqué presque en même temps que, par l'addition de l'élément bore, la ductilité de composé Ni₃Al pouvait être significativement améliorée [25]. Depuis ces 20 dernières années, les composés intermétalliques sont largement étudiés, les plus grands progrès concernent les composés intermétalliques de types A₃B et AB dans les trois systèmes tels que Ni-Al, Fe-Al, et Ti-Al. Les composés intermétalliques tels que Ni₃Al, NiAl, TiAl, et Ti₃Al présentent de bonne tenue en température, ils pourraient donc être utilisés comme matériaux de structure mécanique à haute température. Actuellement, certains éléments de turboréacteurs fabriqués en alliages de Ni₃Al, de TiAl et de Ti₃Al sont en train d'être testés en dimensions réelles. En particulier, les composants en alliages de Ti₃Al sont déjà utilisés en pratique. Les composés de Fe-Al seront également prometteurs dans le domaine industriel grâce à leurs bas coûts d'accès, à leurs ressources mondiales et à leurs hautes résistances à l'oxydation. Ils attirent donc beaucoup de chercheurs dans le monde entier [26]. Ces dernières années, de nouveaux systèmes de composés intermétalliques ayant des structures beaucoup plus complexes et des points de fusion beaucoup plus élevée tels que Nb-Al, Be-Nb, Mo-Si deviennent une nouvelle orientation d'étude et une nouvelle tendance de développement comme de nouveaux systèmes de matériaux de structure en température[27] Parmi les composés intermétalliques expliqué précédemment, les alliages à base de titane, en particulier à base de TiAl et Ti₃Al, sont extrêmement prometteurs pour les application à haute température. Ils présentent par rapport aux alliages conventionnels divers avantages: module d'élasticité plus élevé, densité plus faible, meilleure tenue mécanique (résistance spécifique : contrainte à rupture/masse volumique) en température et plus grande résistance à l'oxydation par la formation en surface d'une couche passivante d'alumine. Ces alliages conservent par ailleurs une bonne stabilité dimensionnelle et ils sont ductiles à la

température d'utilisation. De plus, ils ont des conductivités thermiques assez grandes. Tous ces critères étaient réunis pour en faire des matériaux de choix pour des applications à haute température.

II.1. Les alliages à base de Ti-Al :

La famille des composés intermétalliques à base de Ti-Al comprend trois composés principaux : Ti_3Al , TiAl et $TiAl_3$. La comparaison de propriétés de ces trois composés avec les alliages de titane et les superalliages base nickel est montrée dans le tableau I.3 [28].

Tableau I.3 : Comparaison des propriétés de l'alliage à base de TiAl avec celles des superalliages base nickel et des alliages de titane classique

Propriétés	Alliage de Titane classique	Ti_3Al	TiAl	$TiAl_3$	Superalliages base nickel
Densité (g/cm ³)	4,5	4,1-4,7	3,7-3,9	3,37	8,3
Point de fusion (°C)	~1600	1600	1460	1350	~1400
Module d'élasticité (GPa)	96-110	110-145	176	166	206
Limite d'élasticité (MPa)	380-1150	700-990	400-630	160	80-1200
Résistance à la traction (MPa)	480-1200	800-1140	450-700	---	1250-1450
Allongement à rupture (%)	10-20%	2-7%	1-5%	---	3-5
Limite au fluage (°C)	538	815	1038	---	1095
Résistance à l'oxydation (°C)	539	649	1038	---	1095
Structure cristallographique	H.c.p/B.c.c	D019	L10	D022	F.c.c/L12

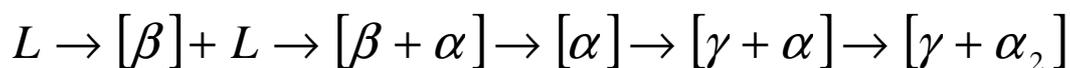
On peut constater d'après le tableau I. 3 que le module d'élasticité et la résistance à l'oxydation du composé TiAl sont meilleurs que ceux de l'alliage de titane classique et du composé Ti_3Al , et que sa densité est presque la moitié de celle de superalliage base nickel. Quant à $TiAl_3$, sa densité est la plus basse parmi ces matériaux, mais son point de fusion est

trop bas, et il est très fragile à la température ambiante. Il a été envisagé de le rendre ductile en transformant sa structure D_{022} en une structure de plus haute symétrie L12, mais la ductilité ne s'en trouve pas pour autant améliorée, il reste encore au stade de l'étude fondamentale [29]. Donc, seul le composé TiAl attire beaucoup d'attention, en particulier ces dernières années, beaucoup de progrès significatifs ont été observés sur son utilisation dans le domaine aéronautique et automobile. Il apparaît que les alliages à base de TiAl seront les matériaux très prometteurs pour utilisation à haute température.

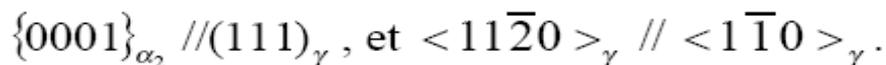
La figure I. 2 montre le diagramme d'équilibre Ti-Al [30,31]. On peut constater dans le diagramme que les alliages à base de TiAl correspondent à un domaine de composition comprise entre 35-65% (en at. %) d'Aluminium à 25°C, et peuvent comporter soit les deux phases γ (TiAl) et α_2 (Ti_3Al), soit une seule phase α . D'après le diagramme de phase TiAl, deux transformations péritectiques existent au voisinage de la composition équiatomique :



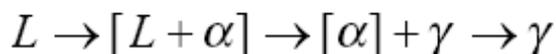
Pour des alliages TiAl riches en titane. La phase primaire qui cristallise à partir du liquide est la phase β . Le chemin de solidification est le suivant :



Au cours de la solidification, la phase β devient instable et se transforme en phase α à une température voisine de 1100°C, et cette mise en ordre produit des défauts d'empilement sur le plan basal avec de nombreux domaines antiphase. A partir de ces défauts, s'effectuent la germination et la croissance de la phase γ qui est liée à la phase α par la relation d'orientation comme suit :



Pour des alliages de composition comprise entre 49 et 55% at. d'aluminium, la phase primaire est α . La solidification et les transformations des alliages dans ce domaine suivent la séquence comme suit :



Les alliages monophasés se caractérisent par une plasticité très limitée, la plus part des études portent donc sur les alliages plus riches en titane qu'en aluminium de quelques pourcentages. La seconde phase α_2 permet de contrôler et varier la microstructure, et les

alliages biphasés présentent de bonnes propriétés. Ce sont les alliages de composition comprise entre 43-49% at. d'aluminium qui sont étudiés et développés les plus souvent

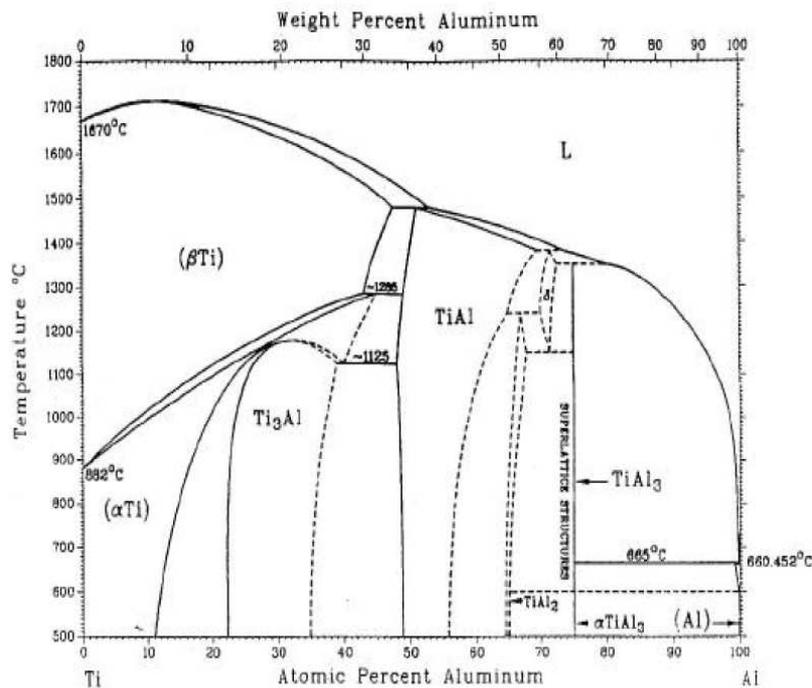


Figure I. 2 : Diagramme d'équilibre Ti-Al [30,31]

II.1.1. Structure cristallographique de TiAl et Ti₃Al :

Les alliages biphasés à base de TiAl sont principalement constitués de deux phases : Phase γ (TiAl) et phase α_2 (Ti₃Al). Les figures I.3 (a) et (b) montrent les structures cristallines de γ et α_2 . La phase γ (TiAl) possède une structure tétragonale à faces centrées de type L10 constituée de couches atomiques alternées de nature différente perpendiculaires à l'axe c. Elle reste ordonnée jusqu'au point de fusion (1460°C environ). Les paramètres cristallins de TiAl sont : $a=0,397-0,401\text{nm}$, $c=0,404-0,408\text{nm}$, et sa tétragonalité $c/a=1,02$, qui croît légèrement avec l'augmentation de la composition d'aluminium [32].

En ce qui concerne Ti₃Al, il s'ordonne selon la structure D019 de symétrie hexagonale.

Il dérive d'une structure désordonnée α . Les paramètres de maille sont :

$a=0,579\text{nm}$, $c=0,467\text{nm}$, mais les paramètres de α désordonnée sont: $a=0,295\text{nm}$, $c=0,467\text{nm}$. Il existe une grande différence entre les paramètres de α et α_2 .

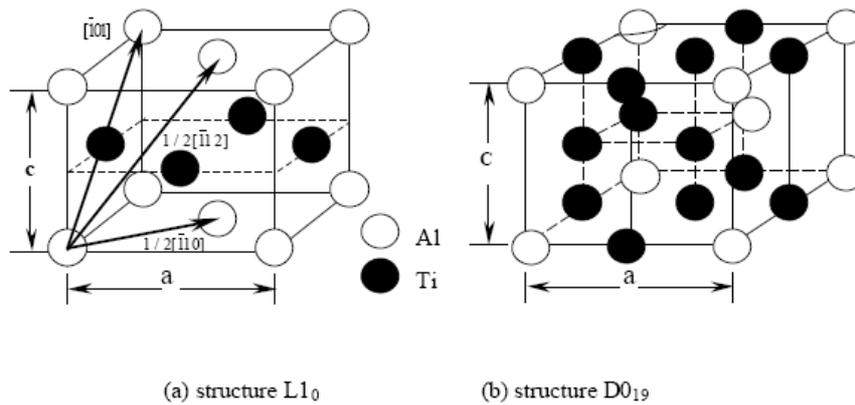


Figure I.3 : Structures cristallographiques de TiAl (a) et Ti₃Al (b)

II.2 Classification des alliages de titane :

II.2.1. Transformation allotropique :

Au-dessus de 882°C, et jusqu'à sa température de fusion (1670°C), le titane pur présente la structure stable à haute température, cubique centrée (0,332 nm de paramètre cristallin), qui est appelée phase β (figure I. 4). Au-dessous de 882 °c et donc au voisinage de l'ambiante, il a une structure hexagonale pseudo compacte (appelée phase α), de paramètres $a = 0,295\ 0$ nm et $c = 0,468\ 2$ nm; il s'ensuit que le rapport c/a , égal à 1,587, est notablement inférieur à la valeur théorique de 1,633 relative à la structure hexagonale compacte classique. La température de transition. $\beta \rightarrow \alpha$ est appelée transus β (T β).

Par rapport aux autres métaux hexagonaux, tels que le zinc ($c/a = 1,86$) ou le magnésium ($C/a = 1,624$), le plan de base de la maille perd ainsi son privilège de plan atomique de plus grande densité, au profit des faces du prisme ou des plans pyramidaux (selon les éléments d'alliage). La multiplicité des plans de glissement ou de maclage qui en résulte explique la ductilité relativement importante du titane par rapport aux autres métaux hexagonaux.

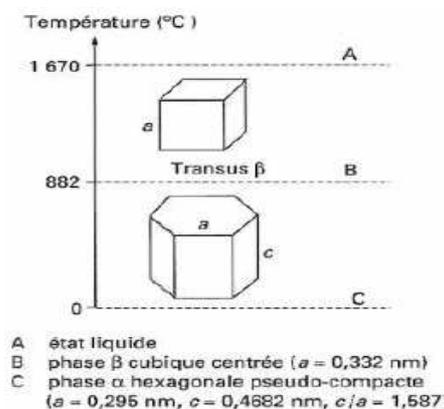


Figure I.4 : Cristallographie du titane

Pour les alliages industriels, on peut raisonner d'une façon simplifiée sur un diagramme pseudo binaire (*figure I.5*), où l'on a confondu les effets des différents éléments alpha gènes, d'une part, et bêta gènes, d'autre part.

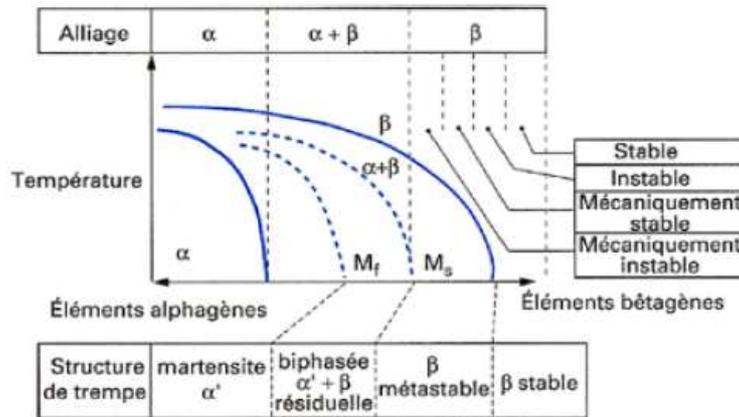


Figure I.5 :

Classification des alliages de titane en fonction de leur composition chimique [33]

II.2.2. Effet des éléments d'addition :

Le titane est souvent utilisé sous forme d'alliage. Les éléments d'addition stabilisent soit la phase α (élément α -gène), soit la phase β (élément β -gène). Les éléments α -gènes augmentent la valeur de T_β ; les éléments β -gène diminuent cette dernière.

Tableau I.4 : Classification des éléments d'alliages selon leur influence sur les phases α et β [34]

Caractère	Insertion	Substitution
Alpha gène	O ₂ , N ₂ , B ₁ , C	Al
Betagène isomorphe		Mo, V, Nb, Ta
Betagène eutectoïde	H ₂	Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, W, Co, Ag, Au, Si

Les éléments α -gènes sont l'aluminium (Al), l'oxygène (O), le carbone (C) et l'azote (N).

Parmi les éléments β -gènes, on distingue :

- les éléments β isomorphes, miscibles en toutes proportions dans la phase β , qui sont l'hydrogène (H), le molybdène (Mo), le vanadium (V) et le niobium (Nb) ;
- les éléments eutectoïdes, pouvant former des précipités, tels que le manganèse (Mn), le fer (Fe), le chrome (Cr), le silicium (Si), le nickel (Ni) et le cuivre (Cu).

Enfin, certains éléments sont qualifiés de neutres, tels que le zirconium (Zr) et l'étain (Sn).

Les éléments d'addition vont donc stabiliser α ou β . EN plus ou moins grande quantité à la température ambiante. On peut classer les différents alliages de titane en trois grandes familles selon leur proportion de phase α et β retenue à la température ambiante.

Les alliages α sont 100 % α . et les alliages, 100 % β à 20 °C.

Les alliages $\alpha + \beta$ sont donc mixtes. Cette dernière catégorie étant très vaste, on distingue trois sous-classes :

- les quasi α (possédant très peu de phase β stable et proches des alliages α) ;
- les $\alpha + \beta$ proprement dit ;
- les quasi β (ou β métastables, possédant peu de phase α et proches des alliages β).

Nous le verrons par la suite, les éléments d'addition influencent à la fois les propriétés de résistance à la corrosion, par modification de la chimie de la surface, mais aussi les propriétés mécaniques soit par le biais de la solution solide, soit par l'influence sur la morphologie de microstructure. Le tableau I.5 classe quelques alliages de titane dans leur famille d'appartenance

Tableau I.5 : Quelques alliages de titane, leur composition pondérale et leur famille d'appartenance

Nom commercial	AL	V	Mo	Nb	Fe	Cr	Sn	Zr	Si	famille
T40(1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	α
TA5E	5	-	-	-	-	-	2,5	-	-	α
TA8DV	8	1	1	-	-	-	-	-	-	Quasi α
IMI 685	6	-	0,5	-	-	-	-	5	0,2	Quasi α
TA3V	3	2,5	-	-	-	-	-	-	-	$\alpha + \beta$
TD5AC	4,5	-	5	-	-	1,5	-	-	-	$\alpha + \beta$
IMI 550	4	-	4	-	-	-	2	-	0,5	$\alpha + \beta$
TA6V	6	-	4	-	-	-	-	-	-	$\alpha + \beta$
6242	6	-	2	-	-	-	2	4	-	$\alpha + \beta$
6246	6	-	6	-	-	-	2	4	-	$\alpha + \beta$
SP700	4,5	3	2	-	2	-	-	-	-	Quasi β
Ti17	5	-	4	-	-	4	2	2	-	Quasi β
β -CEZ	5	-	4	-	1	2	2	4	-	Quasi β
LCB	1,5	-	6,8	-	4,5	-	-	-	-	Quasi β
10-2-3	3	10	-	-	2	-	-	-	-	Quasi β
TV15CA	3	15	-	-	-	3	3	-	-	Quasi β
β 21S	3	-	15	2,7	-	-	-	-	0,2	Quasi β
38644	3	8	4	-	-	6	-	4	-	Quasi β
(1) T40 : titane non allié										

II.2.3 Propriétés physiques du titane et de ses alliages :

Le titane, comme ses alliages, présente des caractéristiques résumées dans le tableau I.6

- sa masse volumique est environ 60 % de celle de l'acier ($\rho = 4,5 \text{ g cm}^{-3}$) ;
- sa tenue à la corrosion est exceptionnelle dans de nombreux milieux tels que l'eau de

mer ou l'organisme humain ;

- ses caractéristiques mécaniques restent élevées jusqu'à une température d'environ 600°C
- elles restent excellentes jusqu'aux températures cryogéniques ;
- sa transformation en demi-produits et en pièces de forme par les techniques usuelles (forgeage, emboutissage, filage, coulée, soudage, usinage...) est raisonnablement aisée
- il est disponible sous des formes et des types de produits très variés : lingots, billettes, barres, fils, tubes, brames, tôles, feuillards ;
- il est non magnétisable ;
- son coefficient de dilatation, légèrement inférieur à celui de l'acier, est moitié de celui de l'aluminium ;
- son module d'Young (environ 100 GPa) est très proche de celui des structures osseuses

Tableau I.6 : Propriétés physiques du titane

Propriété	Unité
Numéro atomique	22
Masse atomique	47,9g
Masse volumique	4,507g cm ⁻³
Température de transformation Allotropique	882°C
Température de fusion	1670°C
Température d'ébullition	3535°C
Module d'élasticité	110000MPa
Coefficient de Poisson	0,33

II.2.4 Propriétés mécaniques :

La multiplicité des combinaisons chimiques ainsi que les différentes morphologies de microstructures permettent d'obtenir une variété extrêmement importante de propriétés mécaniques. Plutôt qu'une succession de tableaux longue et fastidieuse, nous donnons ci-après quelques principes généraux qui pourront guider l'utilisateur dans la sélection des matériaux.

II.2.5. Influence des éléments d'addition :

Il faut distinguer entre les éléments interstitiels et les éléments de substitution.

Pour les éléments en insertion :

- **H**, β -gène, n'a pas d'influence sur les propriétés mécaniques, il intervient de façon détournée par la précipitation sous forme d'hydrures, et la baisse de ductilité qui en découle ; quelques fractions volumiques de phase β piègent H et empêchent toute précipitation d'hydrure (par exemple : solubilité égale à 19 ppm masse dans le T40 et 800 à 1 000 ppm masse dans le TA6) ;
- **O**, α -gène, durcit la phase α ; de façon corollaire, la ductilité du matériau décroît ;
- **N**, α -gène, a un rôle similaire à celui de l'oxygène (augmentation de la résistance mécanique et baisse de ductilité) ;
- **C**, α -gène, à une influence identique à celle de l'oxygène et de l'azote ; la ductilité baisse dès que l'on atteint les 1 000 ppm masse.

Pour les éléments en substitution :

- **Al**, α -gène, durcit la phase α ; on constate une amélioration de la résistance et une baisse de ductilité ; la tenue au fluage est améliorée ; on limite Al à 7 % pour éviter des précipitations locales de phase α_2 fragilisantes [14] ;
- **Sn**, neutre, durcit la phase α ; améliore le fluage et le compromis résistance - ductilité aux températures cryogéniques ;
- **Zr**, neutre, durcit à la fois α et β ; améliore le compromis résistance- ductilité de tout alliage $\alpha + \beta$; par exemple modification du 662 (6 % Al - 6 % V - 2 % Sn) en 662 Zr (brevet CEZUS 6 % Al - 6 % V - 2 % Sn - 5 % Zr) ;
- **Mo**, β -gène, améliore la résistance, la ductilité et le fluage moyenne température ; augmente la tenue à l'oxydation ;
- **V**, β -gène, améliore la ductilité mais baisse la tenue à l'oxydation ;
- **Cr**, β -gène, améliore la résistance mais baisse la ductilité ; en pratique on se limite à 4 % dans les alliages $\alpha + \beta$;
- **Fe**, β -gène, améliore le compromis résistance – ductilité – fluage moyenne température ; baisse considérablement T_β et permet de Travailler plus bas en température ;
- **Si**, β -gène, améliore la tenue au fluage par précipitation de siliciure ; on se limitera à 1 % pour éviter de trop importantes chutes de ductilité.

II.2.6 La morphologie de microstructure :

Dans une structure équiaxe quand la taille des grains α augmente :

- La résistance diminue.
- La ductilité décroît.
- La ténacité est réduite.

- La tenue à la fatigue diminue.
- La résistance au fluage augmente

Dans une structure aiguillée ou lamellaire, lorsque l'on augmente la taille de la phase, les mêmes tendances seront constatées. On remarque de plus, l'augmentation de la tortuosité du chemin de propagation des fissures, liée à la morphologie lamellaire, augmente la ténacité et a également pour effet de diminuer la vitesse de propagation des fissures par comparaison avec des structures équiaxes.

II.2.7 Propriétés induites par la nature de la surface :

Il s'agit des propriétés de corrosion, d'érosion, de résistance au feu, de biocompatibilité, d'usure et de grippage.

II.2.8 Nature de la surface du titane et de ses alliages :

Le titane est un métal extrêmement oxydable ; le tableau I.10 montre que dans la série des potentiels électrochimiques standard, il se place au voisinage de l'aluminium, entre le magnésium et le zinc. L'une des causes de la résistance à la corrosion du titane et de ses alliages est le développement d'une couche protectrice de quelques fractions de micromètre, constituée d'oxyde majoritairement TiO_2 , mais il est reconnu qu'elle peut contenir d'autres variétés. Cette couche est intègre et très adhérente. En cas de rayure de la surface, l'oxyde se reformera spontanément en présence d'air ou d'eau. De plus, cette couche est très stable sur une large gamme de pH, de potentiel et de température. Elle se forme sur tous les alliages, indépendamment de la composition chimique ou de la morphologie de la microstructure sous-jacente

II.3. Diagrammes d'équilibre :

Pour servir de base à leurs raisonnements, prévisions ou comparaisons relatifs aux traitements thermiques des alliages de titane, les métallurgistes utilisent généralement une série de diagrammes.

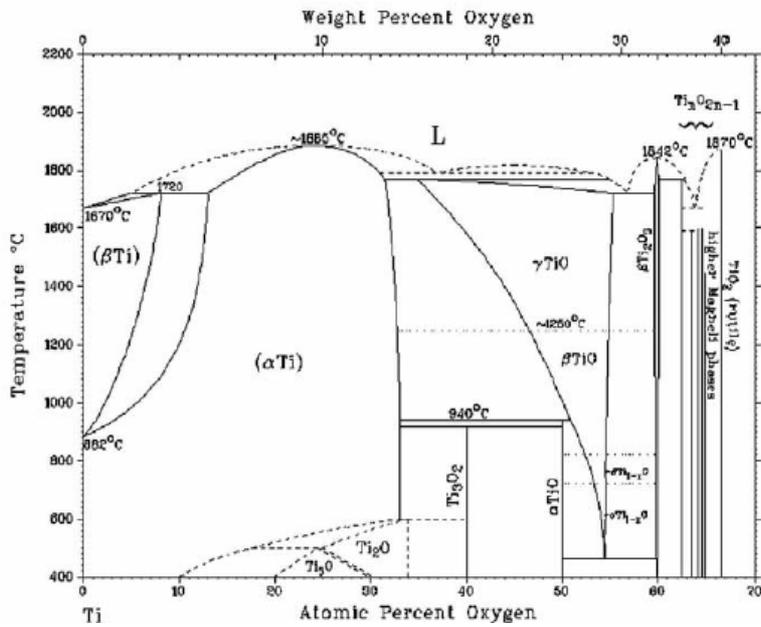


Figure I.6 : Diagramme de phases Ti-O [30,35].

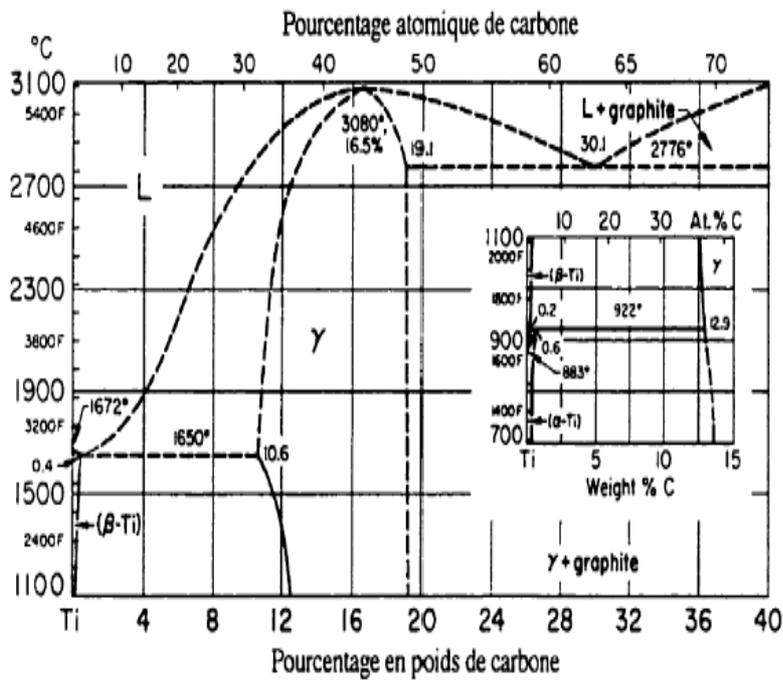


Figure I.7: Diagramme de phases C-Ti où γ : TiC [35,36]

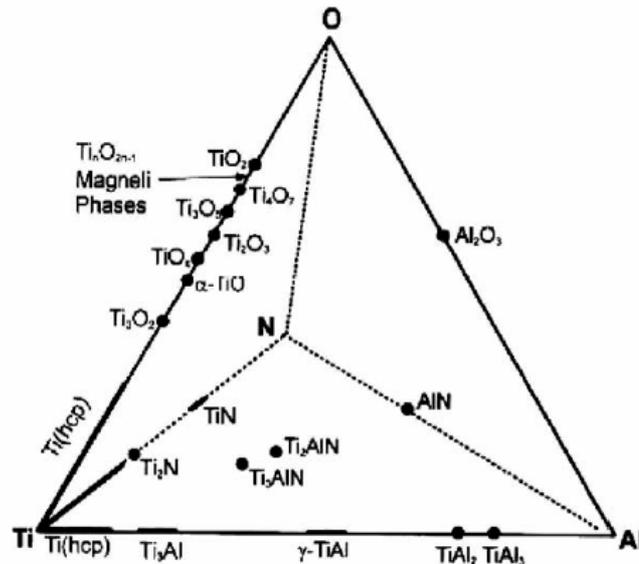


Figure I.8 : Diagramme de phases Ti-Al-O-N, à T=1300°C [37].

Les diagrammes binaires [2] ou ternaires [10, 11] trouvés dans la littérature permettent, en première approximation, une prévision de ces différentes actions [12].

Les diagrammes Ti-Al, Ti-Bi, Ti-Mo, Ti-O et Ti-Zr sont décrits dans Diagrammes d'équilibre, Alliages binaires de [13].

Cependant, outre que ces diagrammes sont rares, ils sont souvent imprécis, par exemple sur l'origine analytique et structurale du métal utilisé. Or, les impuretés, comme l'oxygène et le fer, ont un effet prononcé sur les phases présentes dans les alliages de titane et sur leurs évolutions thermiques. Il en est de même de l'état initial, du fait de l'héritage structurale que présente le titane.

III. Traitements thermochimiques :

Certaines pièces métalliques (automobiles, aéronautiques) sont soumises à des sollicitations des frottements conduisant à des usures en services sans que la pression soit élevée, les traitements thermochimiques peuvent répondre à ce type de sollicitation.

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques des alliages a base de titane, différents types de traitements thermochimiques peuvent être appliqués. De nos jours, il y a un intérêt croissant pour les méthodes de traitements thermochimiques, liées à la saturation de diffusion de la surface du matériel avec différents éléments (azote, carbone, oxygène). Comme discuté dans réf. [8], de tels traitements peuvent augmenter la résistance d'usure et à la corrosion, diminue le coefficient de frottement et durcissent facilement la surface du matériel. Les processus de l'oxydation, carburant et la nitruration sont parmi les traitements

thermochimiques les plus populaires utilisés pour l'amélioration des propriétés extérieures des alliages titaniques et titaniques

Un traitement thermochimique est un traitement effectué dans un milieu particulier. Ce milieu a pour fonction d'apporter un ou plusieurs éléments chimiques vont enrichir la surface du matériau et diffuser sur une profondeur. Ce traitement confère à la pièce des propriétés superficielles nouvelles ;

- Augmentation de la résistance à l'usure.
- Augmentation de la résistance à la corrosion.
- Augmentation à la résistance au grippage.

Il existe de nombreux types de traitements thermochimiques qui sont différencier par :

- La nature des éléments diffusants et le type d'interaction avec le matériau support.
- La nature du milieu dans lequel il se fait.

La nitruration, nitrocarburation, oxynitruration, oxynitrocarburation, sulfonitruration, et la sulfonitrocarburation... sont des variantes d'une même famille de traitements que nous désignerons souvent sous le terme générique de « **nitrurations** ».

De manière générale le traitement de nitruration consiste à plonger les pièces dans un milieu susceptible de céder de l'azote à la surface, à une température comprise entre 300 et 580 °C ou l'azote peut diffuser de la surface vers le coeur de la pièce. Les procédés les plus couramment utilisés sont la nitruration en bain de sel, la nitruration gazeuse, la nitruration ionique. Cette dernière technique est la plus récente et bien qu'elle nécessite un investissement élevé en équipement, elle présente par rapport aux autres techniques, certains avantages comme des durées ou des températures de traitements plus faibles. La nitruration est de plus en plus utilisée pour des applications industrielles en remplacement d'un traitement de cémentation. Lorsque des pièces mécaniques exigent des tolérances dimensionnelles de grandes précisions et qu'elles nécessitent néanmoins un traitement thermochimique de durcissement superficiel, la nitruration apparaît comme le meilleur compromis. Le traitement s'effectuant sans changement allotropique du (fer) matériaux, les déformations résiduelles et le gonflement des pièces restent faibles.

III.1. Traitement de surface par nitruration :

Les alliages à base de titane sont largement utilisés dans l'industrie aéronautique du fait de la combinaison de leurs bonnes propriétés mécaniques et de leurs faibles masses volumiques. La bonne biocompatibilité de ces matériaux permet aussi de réaliser des produits à très forte valeur ajoutée à l'usage médical, comme les prothèses. Cependant leur faible résistance aux sollicitations tribologiques et à la corrosion montre qu'il faut améliorer leurs propriétés de surface. Une solution consiste à réaliser un traitement thermo-chimique ou un dépôt. L'incorporation de l'azote en solution solide dans le titane sur plusieurs dizaines de (μm) et la formation d'une couche de nitrure TiN_x permettent d'améliorer les performances tribologiques des pièces ainsi que leur résistance à l'oxydation et à la corrosion [38,39].

L'objectif de ce travail est de modifier la composition chimique en surface de des alliages à base de titane, en vue d'augmenter les propriétés superficielles tels que la micro dureté Vickers, la résistance à la corrosion et abrasion.

Les alliages de titane possèdent la faculté avantageuse de présenter une trempe réelle en solution solide et de former les phases ϵ (Ti_2N) et δ (TiN) par réaction directe avec l'azote. Nous présenterons dans cette étude la méthode de traitement à bain des sels TF1.

III. 1 .1. La microstructure du nitrure des couches d'alliages titaniques :

a). Transformations de phase pendant le processus de la nitruration :

La formation de nitrure des couches en alliages titaniques est un processus compliqué et implique la prise de plusieurs paramètres simultanément à la frontière entre le gaz et le métal et dans le substrat. La cinétique du procédé de diffusion de la nitruration a été étudiée par plusieurs groupes de recherche [40–45]. Un modèle physique simplifié pour la formation et la croissance de nitrure des couches pendant la nitruration de gaz en titane est suggéré [46]. Le modèle est basé sur des règles de diffusion de réaction et est applicable pour les températures de nitruration au-dessous du β -transus. Si le matériel titanique est dans un environnement contenant de l'azote actif à température élevée, un transfert de masse d'azote à partir du milieu au solide se produit.

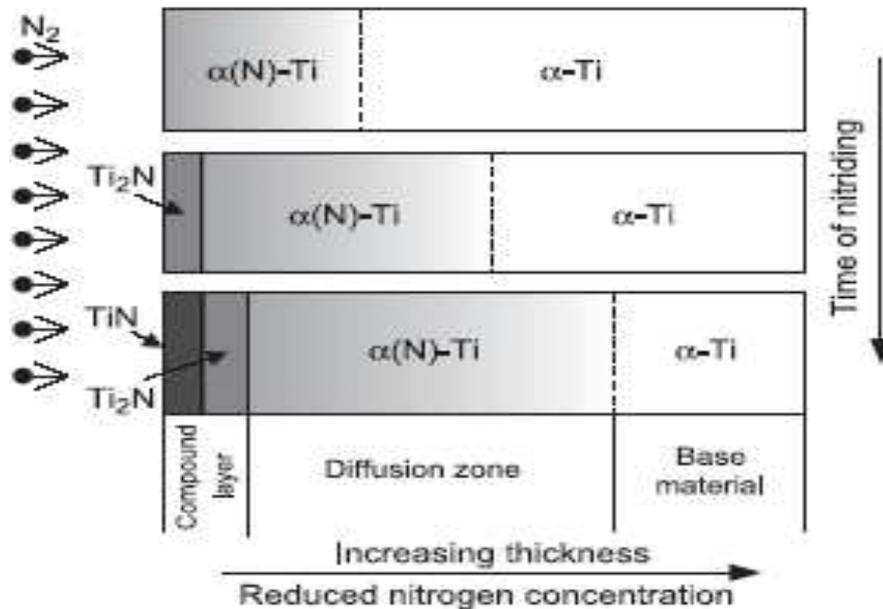


Figure I.9 : Une présentation schématique de la cinétique de la formation et de la croissance des couches extérieures pendant la nitruration du titane [46].

L'azote absorbé sur la surface répend dans le titane formant la solution interstitielle de l'azote dans la phase titane alpha de hcp (*Figure I. 9*). La couche extérieure formée s'appelle la zone de diffusion ($\alpha(N)$). Ce processus peut continuer aussi longtemps que la matrice titane alpha peut dissoudre l'azote à l'interface de l'azote medium/solide (où la concentration en azote est la plus haute).

Si la concentration de l'azote à l'interface de gaz / métal devient plus haut qu'une phase peut maintenir dans la solution interstitielle, une réaction à l'interface se produit menant à la formation d'un nouveau Ti_2N (*Figure I.9*) de phase. Il y a un saut de concentration de l'azote sur la surface témoin, et en conséquence, la couche nitrure totale se compose d'une couche de composé (Ti_2N) sur le dessus et une zone de diffusion au dessous. Après les mêmes règles quand la concentration de l'azote à l'interface de gaz/métal devient plus haute que celle acceptable dans Ti_2N , il y a une transformation de phase sur la surface témoin et le Ti_2N transforme pour étamer (*Figure I. 9 le fond*). La sous-couche avec des nitrures titaniques seulement (l'étain et le Ti_2N) forme la couche composée, alors que l' $\alpha(N)$ est la zone de diffusion. Les transitions de phase de la surface témoin pendant la nitruration peuvent être écrites comme : $\alpha-Ti \Rightarrow \alpha(N)-Ti \Rightarrow Ti_2N \Rightarrow TiN$

L'évolution de la couche extérieure pendant la nitruration est présentée schématiquement dans la figure I. 9. Le modèle physique pour la formation de nitrure des couches décrites ci-dessus est développé assumant la diffusion de l'azote en titane pur, et il

peut être impliqué en s'appliquant les règles de la diffusion de réaction au diagramme de phase binaire du Ti N (Figure I. 10).

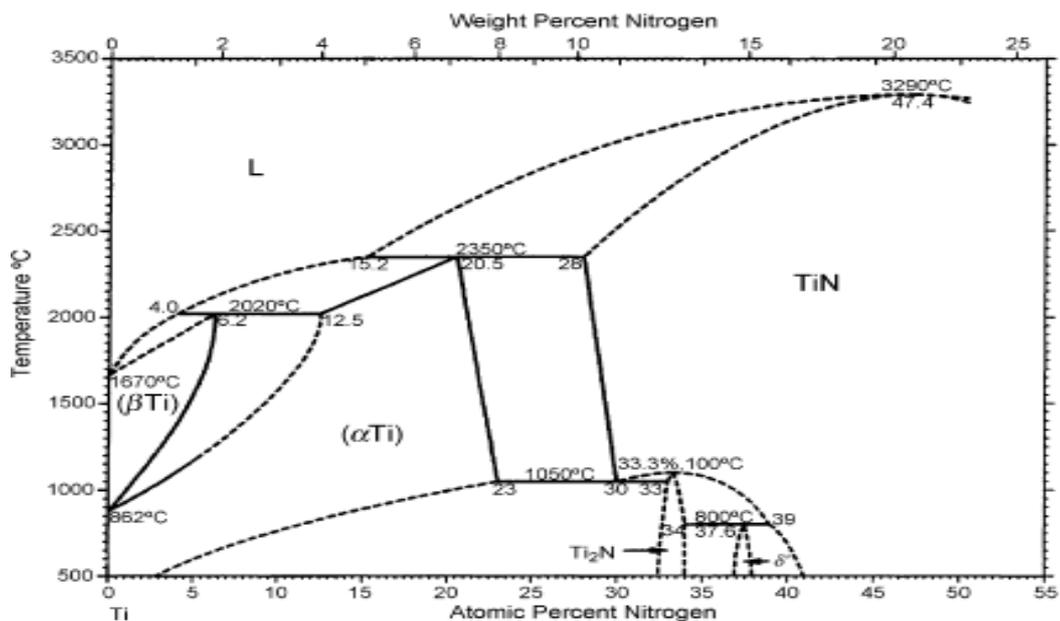


Figure I.10 : Diagramme de phase Ti–N [47].

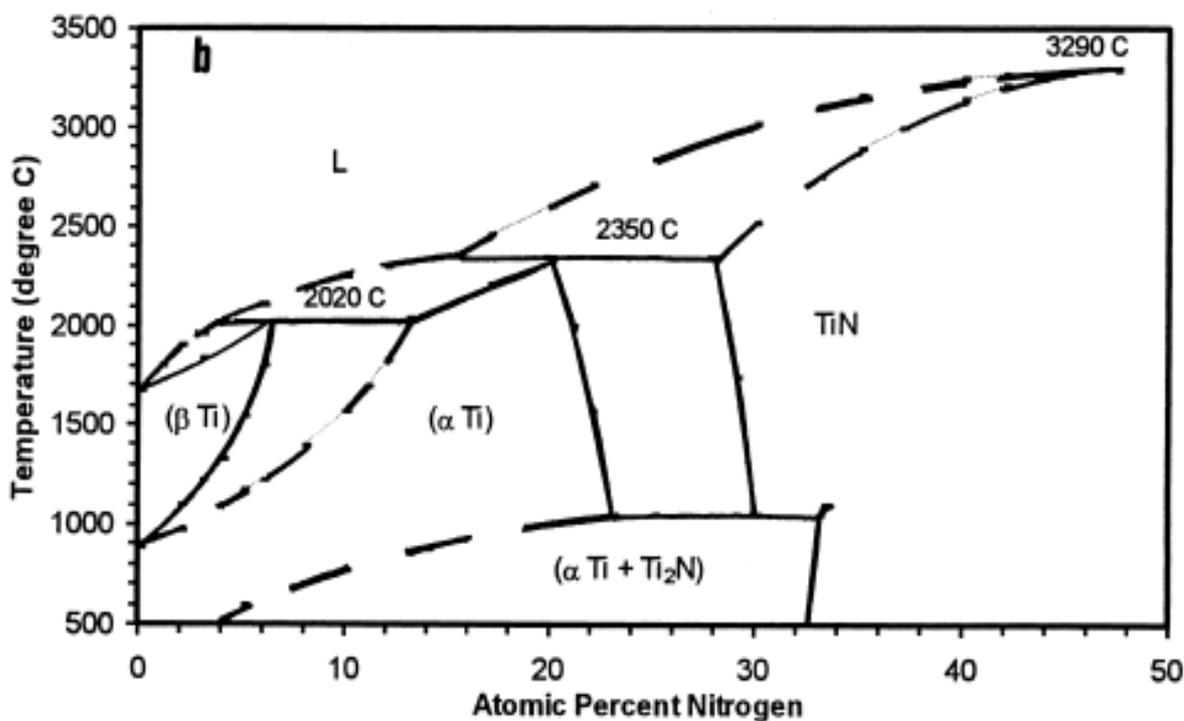
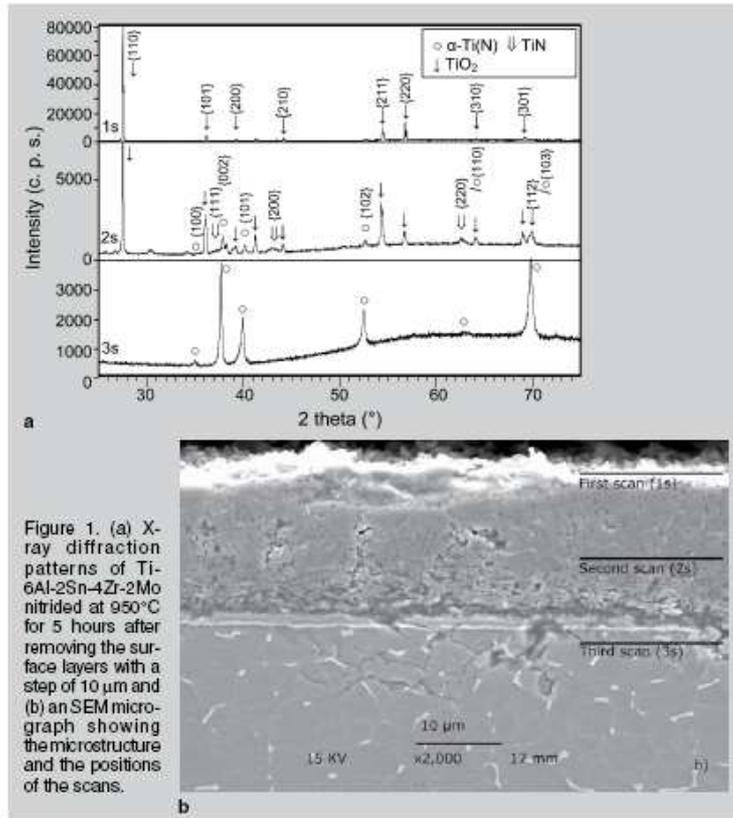
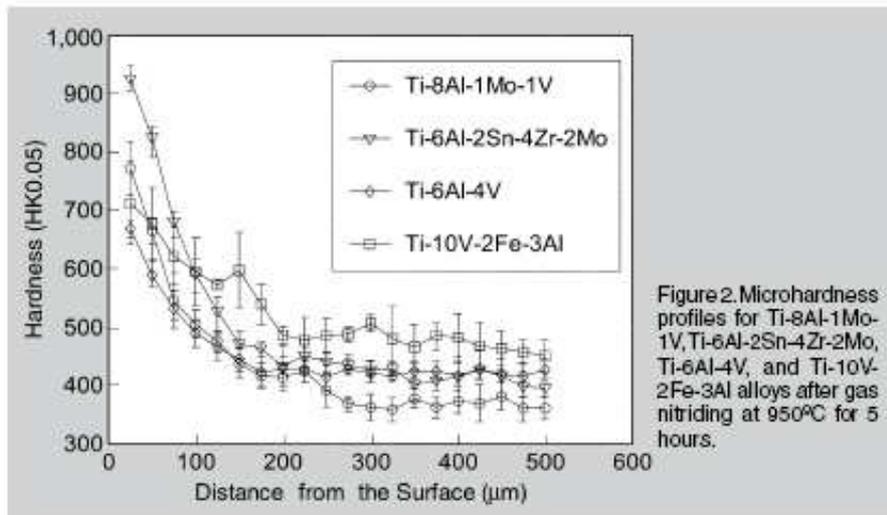


Figure I.11 : (b) Diagramme de phase de TiN [28]

Nous donnons quelques exemples de phases formées et les microstructures ainsi que les profils de micro dureté des alliages à base de titane obtenus après traitement de nitruration



a)



b)

Figure I.12 : (a- b) Résultats de diffraction et microstructure obtenue par M.E.B ainsi que le profil de microdureté des alliages à base de titane Ti-8Al-1Mo- 1V, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, Ti-6Al-4V, et Ti-10V- 2Fe-3Al nitrurés à 950°C/5h [48]

Tableau I.7 : Composition chimique et caractéristiques des alliages de titane après nitruration gazeuse

Alloy	Content of elements, wt%								C _{Al} , wt%	C _{Mo} , wt%	T _β , °C
	Al	V	Fe	C	H	N	O	Other			
Ti-8-1-1	8,02	0,98	0,08	0,01	0,0035	0,004	0,085	1,04Mo	8	1,7	1045±15
Ti6-2-4-2	6,13	--	0,07	<0,01	0,0045	0,002	0,065	1,93Sn 3,97Zr 1,95Mo 0,11Si	7,4	2	1000±15
Ti6-4	6,59	4,10	0,18	<0,01	0,002	0,005	0,19	--	6	2,7	1000±15
Ti10-2-3	3,06	9,95	1,93	0,02	0,002	0,009	0,09	--	3	11,7	790±15

Notation: C_{Al} et C_{Mo} sont les équivalents d'aluminium et de molybdène respectivement; T_β est la température de la transition au phase β

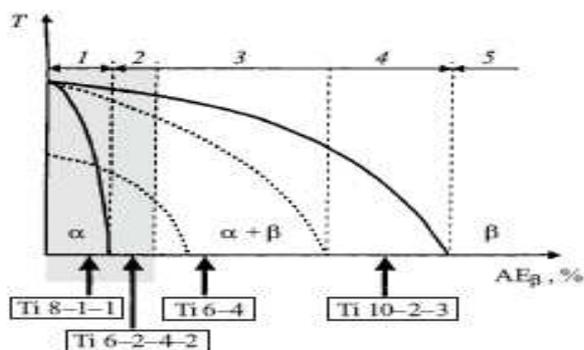


Figure I.13 : diagramme de phase pseudobinaire (α, β)

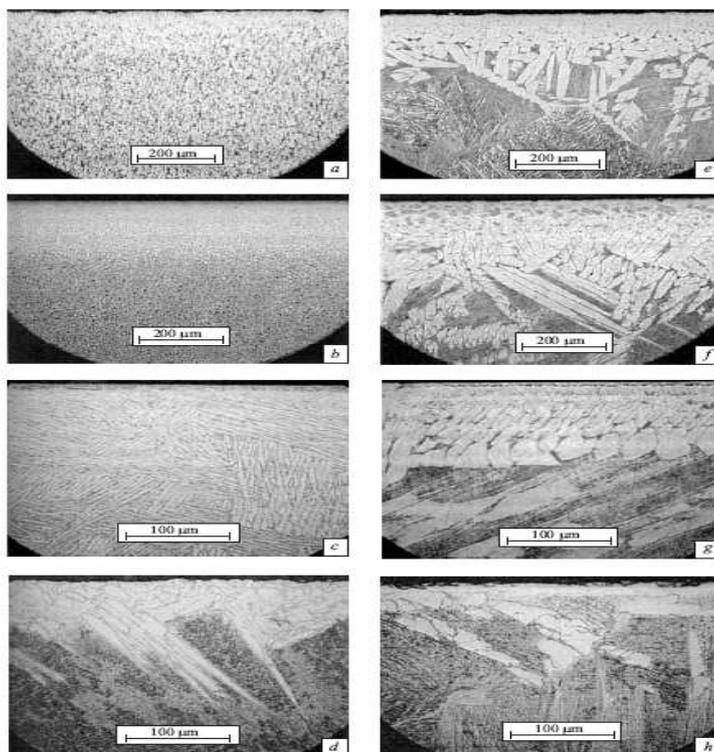


Figure I.14 : Microstructures des alliages après nitruration gazeuse après 5-h / 950°C (a – d) et 1050°C (e – h) : a, e) Ti 8-1-1; b, f) Ti 6-2-4-2; c, g) Ti 6-4; d, h) Ti 10-2-3.

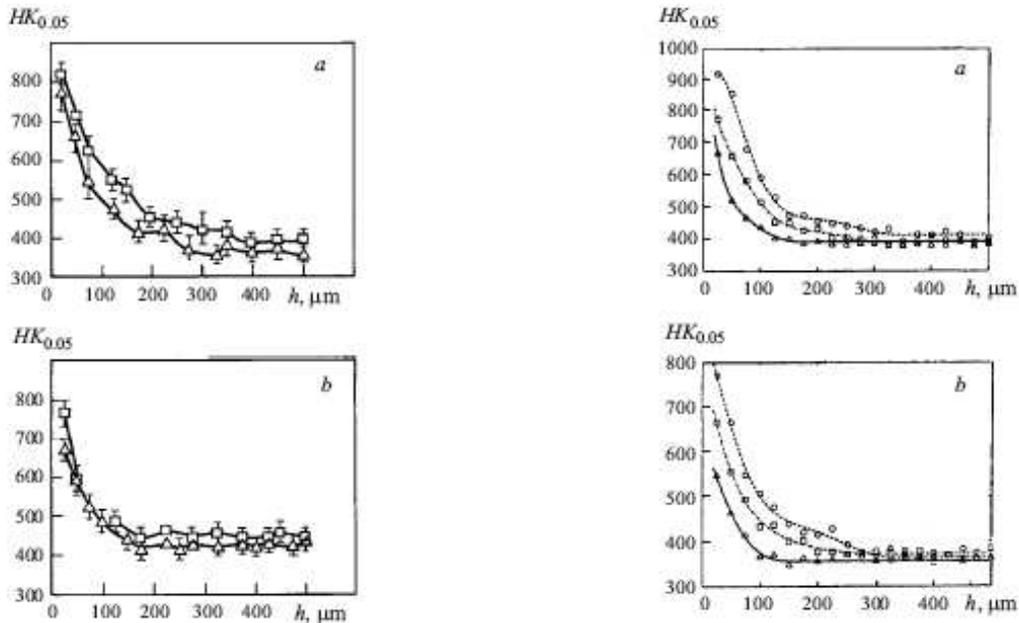


Figure.1 .15 : Profils de microdureté Ti 8–1–1 (a) et Ti 6–4 (b)
Nitruration gazeuse à 950/5h et 1050°C.

III.1.2.Traitement en milieu liquide .bain de sels

a). Bains activés

Les bains industriellement utilisés sont des bains à base de cyanure de potassium (CN) et de cyanate de potassium (CNO) aérés par insufflation d'air. L'élément nitrurant est la cyanate CNO^- qui se décompose suivant une double réaction de dis mutation et d'oxydation :

Produits utilisés :

- cyanure de potassium (CN): TF1 (sel de base).
- cyanate de potassium (CNO) : REG (sel de régénération).

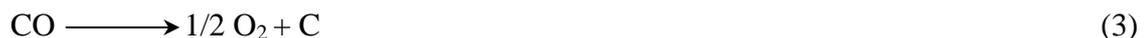
Réaction de dis mutation :



Réaction d'oxydation



L'oxygène est apporté à la surface par l'air ambiant et par l'air comprimé introduit dans les bains. Il s'y ajoute une réaction de carburation par le monoxyde de carbone introduit



L'essentiel des cyanures produits au cours de la réaction (1) est reconverti en cyanate directement par oxydation :



L'épuisement de cyanate aboutit à la formation de carbonate qu'il faut recouvrir en cyanate par régénération à l'aide d'un sel spécial dont la nature exacte constitue le savoir faire des procédés commercialisés sous les marques SURSULF et TENIFER (TF1).

Le principe est d'utiliser un composé du type amine, comme l'urée, qui donnerait la réaction :



Cette réaction doit être contrôlée de façon à limiter les teneurs en vapeur d'eau et en ammoniac dans le bain. La vapeur d'eau conduit à une augmentation du pouvoir oxydant du bain avec une tendance à former des oxydes avec les sels, entraînant une pollution du bain et une mauvaise qualité des couches (porosité importante).

L'ammoniac NH_3 augmente le pouvoir nitrurant du bain mais favorise la croissance rapide des couches avec formation des porosités. La composition massique d'un bain ainsi réglé est la suivante

Tableau I.8 : Composition de bains activés :

Compositions	Pourcentage massique
CNO	30 à 38%
CN ⁻	1,5- 4,8%

La composition du bain de sels est contrôlée régulièrement par dosage chimique et son efficacité est vérifiée par des contrôles micrographiques sur échantillon de référence.

La température d'utilisation de ces bains se situe entre 570 à 580 ± 5°C [49]. Le procédé que nous avons réalisé est le procédé TENIFER utilisé au niveau du Complexe Moteurs et Tracteurs (CMT)- Constantine.

Dans notre cas les échantillons ont subi des traitements de nitruration au niveau de ce complexe avec les conditions de traitements des pièces utilisées par le complexe pour leurs besoin, aux conditions suivantes.

Tableau I.9 : paramètres de la nitruration (deux échantillons de chaque temps) :

Echantillon	Température (°C)	Temps de traitement (heure)
Ti-6Al	580	1-2-3-4-5-6

III.1.3 Couche de diffusion :

Sous la couche de combinaison, les atomes d'azote provenant du composé diffusent Vers le coeur du matériau ainsi que le prévoient les lois de Finck. La diffusion dans la ferrite Peut être décrite par une loi donnant la densité de flux J_D . Dans le cas où la diffusion est uniaxiale on a:

$$J_D = -D \frac{\partial C}{\partial Z} \quad (1)$$

D est le coefficient de diffusion macroscopique exprimé en cm²/s. Cette relation n'est valable que pour des faibles concentrations d'azote. Ce coefficient de diffusion macroscopique D

varie, en première approximation, avec la température suivant une loi de type Arrhenius :

$$D = D_0 \exp \frac{-\Delta H_d}{RT} \quad (2)$$

ΔH_d est l'enthalpie de diffusion en joule, R la constante des gaz parfaits, T la température en Kelvin (K). D_0 est constant en première approximation. Les lois de conservation de la matière Permettent d'écrire la seconde loi de Fick dans le cas uniaxial :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (3)$$

La résolution de cette équation, si on suppose D indépendant de c, pour les conditions initiales et aux limites suivantes : $t = 0, c(z,0) = 0, c(\infty,t) = 0$ et $c(0, t) = c_0$, donne l'expression suivante dans le cas d'un milieu semi infini avec une concentration de surface constante :

$$C(X, t) = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{Z}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (4)$$

La fonction erf C est la fonction erreur complémentaire, C_0 la limite de solubilité de l'azote dans le fer α , D ne dépend pas de la concentration en azote. L'équation (4) est bien évidemment insuffisante pour décrire convenablement la courbe réelle de concentration d'azote. En effet, deux phénomènes sont à l'origine des insuffisances de ce modèle simple : la concentration de surface n'est pas forcément à l'équilibre; ou bien le flux de transport de l'azote à la surface est limitatif. Localement, un phénomène de piégeage de l'azote sur les précipités limite le transport en volume. D'après l'équation (4), on constate que la profondeur efficace de nitruration suit une loi en t pour une température donnée, c'est ce qui est souvent observée.

IV .Usure et comportement tribologique :

La tribologie est un domaine pluridisciplinaire, dans lequel interviennent les bases fondamentales de mécanique mais aussi les aspects physiques de la matière. L'étude de la tribologie se rapporte à trois principaux domaines qui concernent les matériaux, les surfaces et les écoulements de la matière. Le comportement des matériaux est différent et complexe selon qu'ils soient ductiles ou fragiles ; la nature leur contact diffère énormément et les lois de frottement et d'usure qui peuvent en découler se voient sans cesse variées également [50]

IV.1.Analyse des systèmes tribologiques :

Un système tribologique ou ((tribosystème)) est un ensemble composé d'éléments en interaction statique ou dynamique organisé selon le but : transmission d'énergie, étanchéité dynamique ou statique, freinage, guidage...

L'analyse tribologique d'un ensemble ou sous-ensemble mécanique consiste à introduire un certain nombre d'éléments en s'appuyant sur l'organigramme qui suit :

- identification des contacts et des fonctions qu'ils ont assuré.
- extraction pour chaque contact, des paramètres fonctionnels ou des variables opérationnelles caractérisant son fonctionnement.
- identification des effets dont la manifestation est la plus préalable.
- détection des processus pouvant conduire à l'endommagement des surfaces en contact.

Dans le cas le plus général, un contact tribologique est composé de quatre éléments principaux comme il peut être présenté en *figure I.16*

- deux solides correspondant aux corps contact.
- le milieu interracial ou 3^{ème} corps,
- l'environnement.

Dans le tableau I.10, on représente dans la première colonne les principaux paramètres définissant une situation et précisant les conditions initiales de l'expérimentation ou de l'utilisation. La deuxième colonne se rapporte aux phénomènes les plus communément observés, décrits et commentés dans la littérature. Quant à la troisième colonne, elle décrit les processus qui contribuent aux endommagements des surfaces lors contact [51].

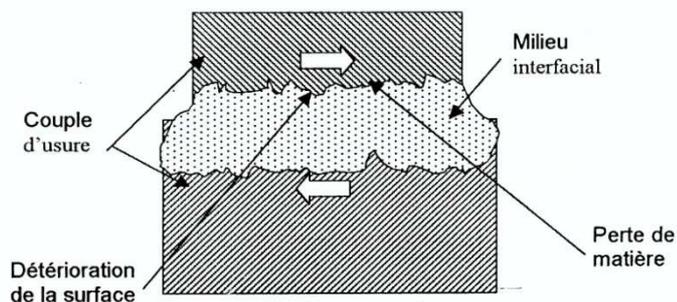


Figure I.16 : Structure du système tribologique

Tableau I.10: Principaux éléments relatifs à une situation tribologique :

Variables opérationnelles	Phénomènes observés	Processus d'usure
Mode de contact	Résistance au déplacement	Adhésion
Etat de surface	Vibration	Abrasion
Charge	Phénomène thermique	Erosion (cavitation)
vitesse	Transformation superficielle	Déformation
Ambiance (lubrification)	Transformation structurale	Fatigue de contact (fretting)
Matériaux	Perte de masse	Corrosion

IV.2. Définition de l'usure : Elle correspond à l'ensemble des phénomènes conduisant le plus généralement à des pertes de masse ou à des évolutions géométrique significative du contact .elle peut s'accompagner d'effets secondaires liés à la perte de cote, à l'émission de débris et à l'endommagement de surface [52].

IV.3. Classification de l'usure :

- Selon la quantité du matériau perdue par un élément actif d'un tribosystème on distingue :
- l'usure douce ou ultra douce : le système s'use, les surfaces restent lisses et les dimensions des particules sont de l'ordre du micromètre.
- l'usure sévère : la durée de système est faible, les surfaces des corps sont profondément modifiées et les particules d'usure sont d'usure sont taille pouvant dépasser 100 μm .
- l'usure catastrophiques : la durée de vie est très réduite.

A titre d'information, on présente en *figure I.17* la perte de poids en fonction du temps

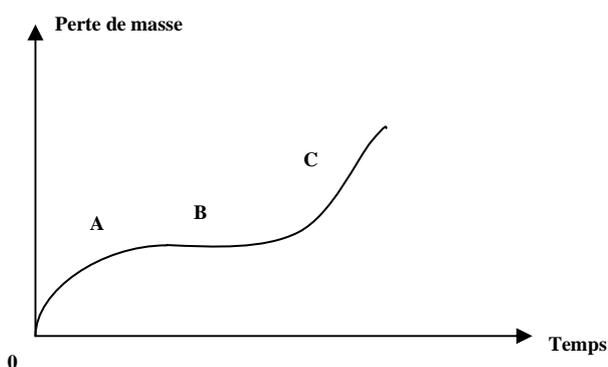


Figure I.17 : Courbe perte de poids en fonction du temps.

0A- usure rapide (rodage). AB- utilisation normale de la machine.

BC- destruction des éléments de la machine [53].

IV.4. Différents formes d'usure :

a). Usure adhésive :

A un instant donné, la charge appliquée au contact est supportée par l'ensemble des fonctions existantes. Si la jonction adhésive produite résiste, les deux corps se séparent sans aucune modification ; par contre si elle est relativement résistante il y a formation de fissures dans le corps le moins résistant

b). Usure par fatigue :

La fatigue des surfaces est introduite essentiellement par le frottement de roulement ou de glissement sous forte charge répétée entraînant des contraintes de traction superficielles ou des contraintes hertziennes conduisant à des microdéformation plastique à des ruptures localisées par la fatigue [54]

c). Usure par corrosion :

L'usure peut être initiée ou accentuée par une réaction chimique entre l'environnement et les surfaces frottantes. Cette réaction qui peut être créée ou activée par l'énergie dissipée en frottement dans l'interface conduit à la formation d'une couche superficielle solide, non soluble dans l'environnement, faible épaisseur et adhérente aux substrat, l'usure se manifeste des lors que les sollicitations de frottement au contact conduisent à élimination de ces couches formes [55].

d). Usure par abrasion :

L'agent principal de ce phénomène est le contact entre les aspérités des deux surfaces. Cette usure correspond au déplacement ou à enlèvement de matière par celles-ci.] Cet enlèvement se produit soit lorsque l'un des matériaux est plus dur soit lorsque des particules dures et de formes anguleuses introduites intentionnellement (polissage) ou formées par réaction chimique à partir des débris d'usure (tribochimie) se trouvent entre les surfaces de glissement .Il se produit alors un déplacement de matière dû aux parties dures et la dégradation de surface se manifeste par polissage , des griffures ou des sillons accompagnés ou non d'émission de fins débris,copeaux ou écailles(*fig. I.18*) [56] .

L'abrasion est un phénomène de dégradation superficielle se rapportant aussi bien l'outil que le produit de mis enforme la dureté et le taux de consolidation de la structure par écrouissage sont des facteurs importants qui limitent l'usure abrasive sous réserve que les matériaux conserve une capacité de déformation plastique sans excès de fragilité [57].

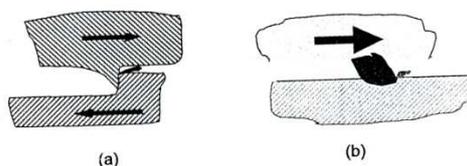


Figure I.18 : Usure abrasive a)-usure abrasive à deux corps b)-usure abrasive à trois corps

IV. 5. Facteurs influant l'usure par abrasion :

a). Paramètres dynamiques de sollicitation de l'abrasion :

La sollicitation dynamique est caractérisée par la charge, la pression ou les contraintes exercées ainsi que par la nature et la forme des particules abrasives, le volume d'usure par abrasion croît linéairement avec la charge appliquée et avec la distance parcourue, le coefficient de proportionnalité dépend de la dureté des surfaces et de la géométrie des aspérités ou des grains abrasifs

b). Influence de la dureté de l'abrasif :

Elle détermine l'aptitude physique du grain abrasif à rayer un matériau plus tendre [53]. Le rapport dureté de l'abrasif (H_a) sur la dureté du matériau (H_m) est également un paramètre important (figure I.19). L'abrasion est faible pour des rapports : $H_a / H_m < 0,7$ - 1,1 et augmente fortement dans fourchette (0,7- 1,7) pour se stabiliser pour des valeurs de $H_a / H_m > 1,7$ [3].

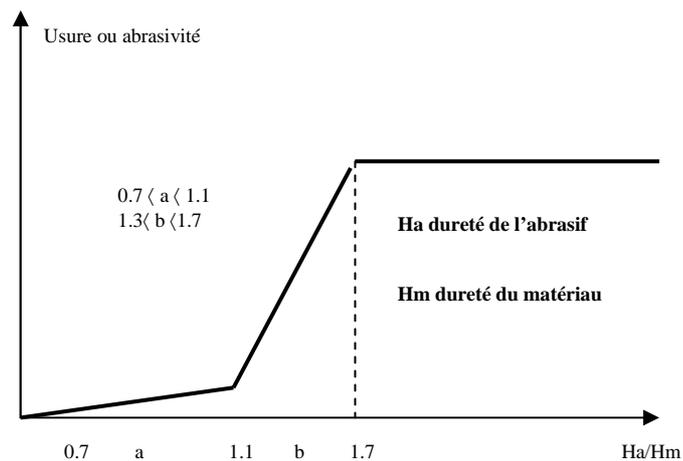


Figure I.19 : Influence de la dureté de l'abrasif

c). Granulométrie et forme de l'abrasif

La granulométrie influence beaucoup sur le phénomène d'usure. On peut observer généralement une croissance rapide de l'usure avec le diamètre du grain, puis une stabilisation à partir d'une dimension critique généralement voisine de $100\mu\text{m}$.

d). Nature des matériaux :

Les plus importants à prendre en considération sont la dureté et la microstructure des matériaux comme le montre la figure I.20. Pour des métaux purs l'usure est inversement la dureté est plus complexe [32].

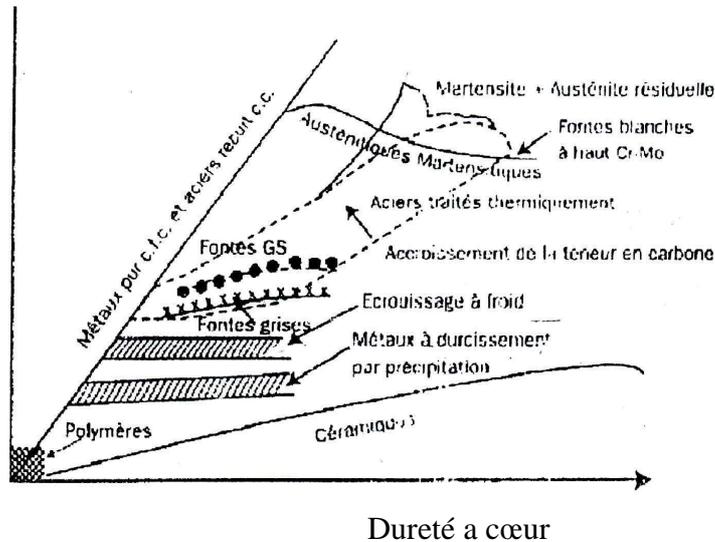


Figure I.20 : Résistance à l'usure par abrasion de divers en fonction de leur dureté

e). Influence de l'ambiance :

La nature de l'ambiance et la température joue un rôle complexe dans l'abrasion par les modifications qu'elles peuvent apporter au niveau de l'abrasif (agglomération des particules par exemple), de la surface exposée (oxydation, corrosion, refroidissement) et des caractéristiques des contacts (modification du coefficient de frottement, création éventuelle d'un film protecteur). Cependant le rôle joué par l'ambiance est généralement moins accentué lorsque la vitesse d'usure mécanique est élevée [32].

f). Influence de la vitesse :

La perte de masse augmente légèrement avec la vitesse d'abrasion. Cet accroissement est attribué à une baisse des caractéristiques mécaniques sous l'effet de l'échauffement provenant de l'accroissement de la vitesse [55].

IV.6 Formation des couches nitrurées et les oxydes dans les alliages à base de titane et étude de leurs comportement microstructural et mécanique :

Généralement les couches de combinaison formées suite à un traitement de nitruration dans les aciers (ϵ -Fe₂₋₃N) et γ '-Fe₄N ou dans les alliages à base de titane (δ -TiN ou ϵ -Ti₂N) comme le montre la figure joue un rôle important dans les phénomènes de surface tels que la résistance à l'usure ou à la corrosion. Ces phases situées en extrême surface augmentent la dureté et par conséquent améliorent notablement la résistance à l'usure. La couche de nitrure présente des caractéristiques tribologiques moindres car elle se détériore rapidement par micro

grippage. Elle possède néanmoins, de bonnes propriétés de résistance à la fissuration et au choc.

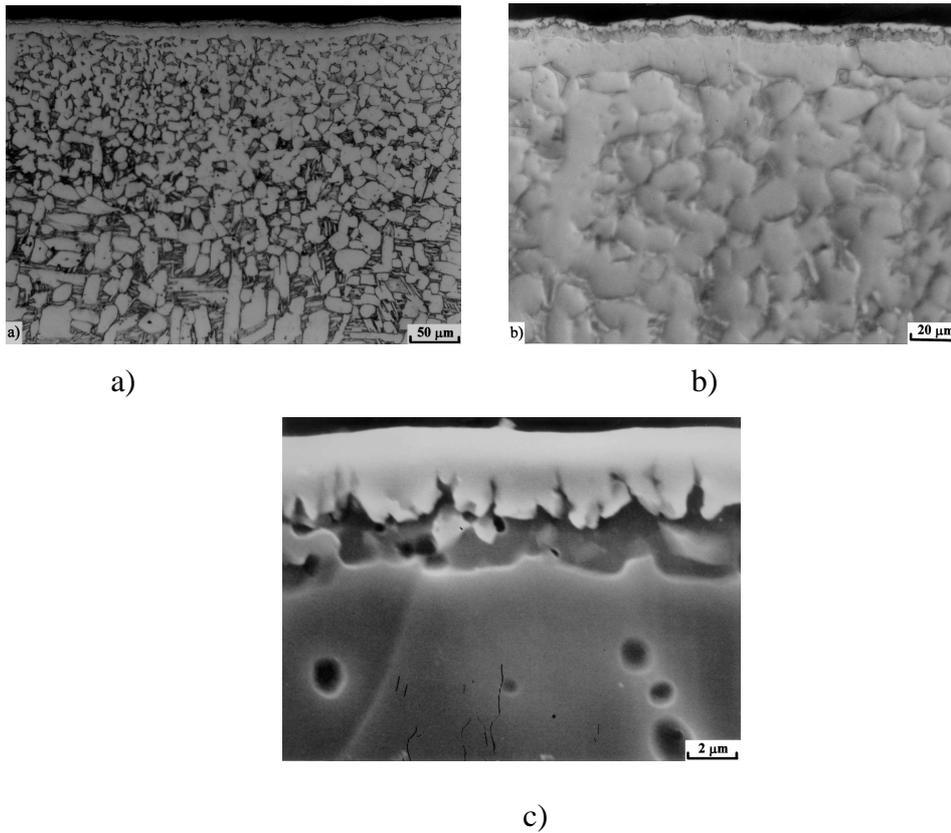


Figure 1.21 : Micrographies optiques. Ti-6Al-4V nituration ionique 900 /12 h montrant; (a) cas nitruré (b) couche de combinaison, c) Ti-6Al-4V -900°C/6 h.

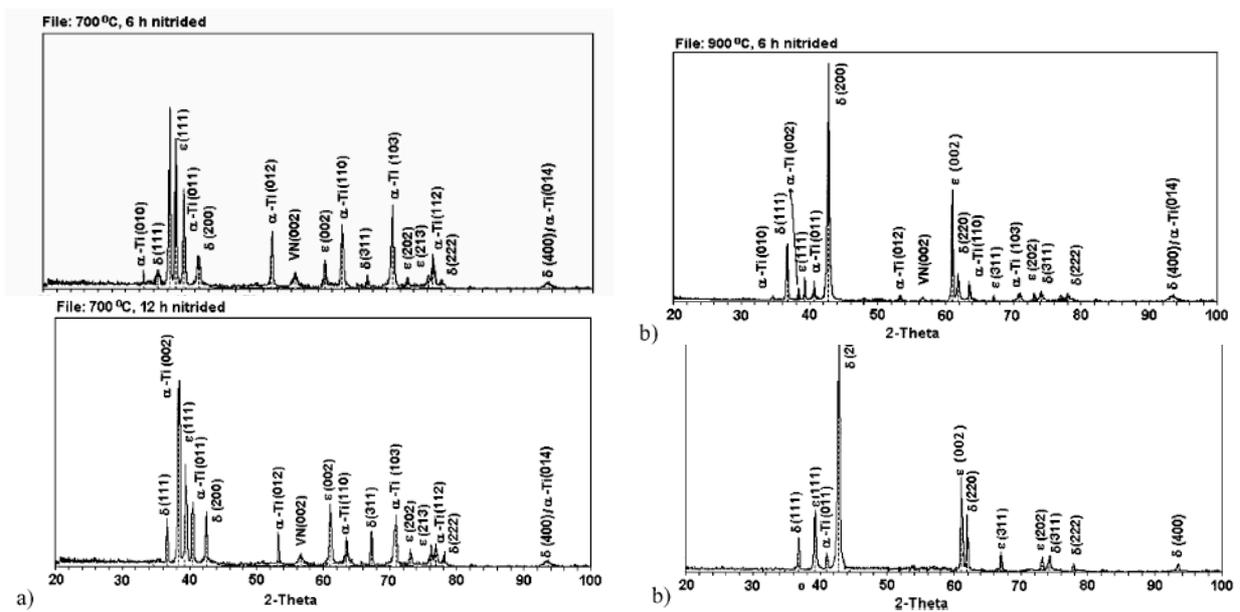


Figure 1.22 : Résultats de diffraction RX- Ti6-Al-4V –Nituration ionique (a) 700 °C/6h et (b) 900 °C/6h. ; Ti6-Al-4V nituré ionique (a) 700 °C/12 et (b) 900°C/12h [58].

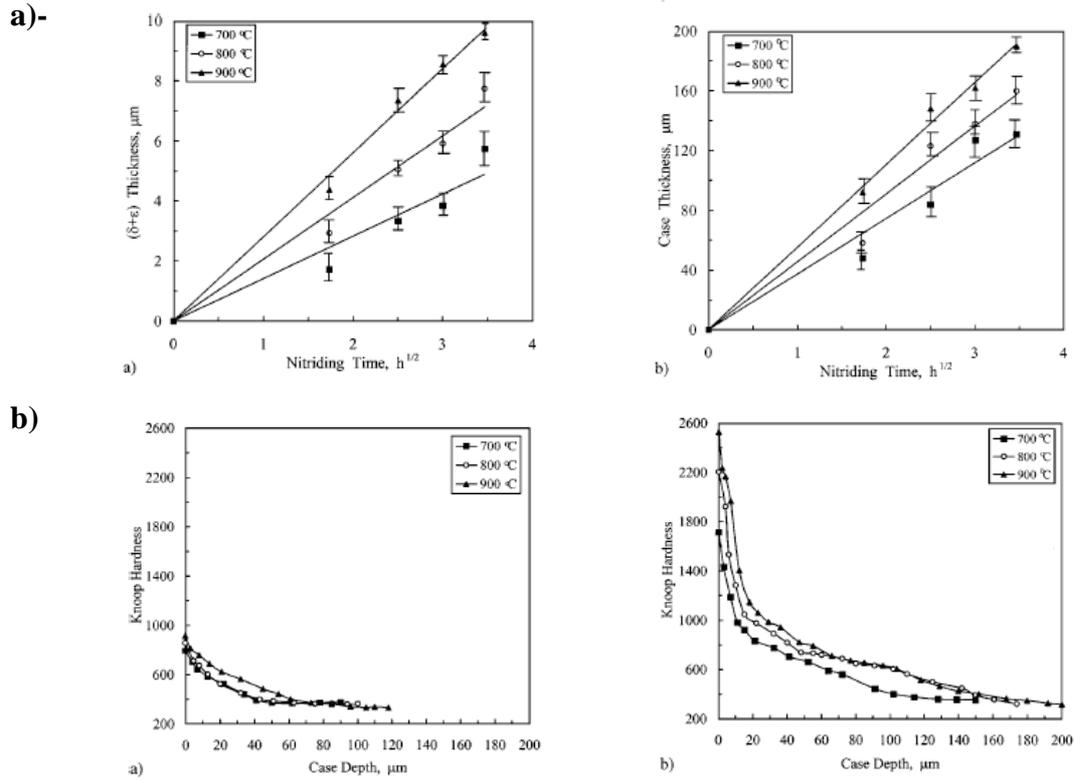


Figure I.23: a. Croissance de (a) couche de combinaison cas nitruré comme fonction du temps et température du process dans l'alliage Ti-6Al-4V

b. Variation de la microdureté ($\delta+\epsilon$) et (b) Ti-6Al-4V nitruration ionique à 700-800 et 900°C (a) 3h et (b) 12h

La nitrocarburation en bain de sels induit en extrême surface simultanément la diffusion des atomes d'oxygène suite à l'insufflation de l'air, d'azote et de carbone. Etant donné que les alliages à base de titane ou le titane a une grande affinité pour l'oxygène et par conséquent forme en surface des couches d'oxydes de titane d'indice stœchiométriques variables de type Ti_xO_y . L'oxyde de titane fait partie des céramiques, récemment il trouve un fort intérêt dans différentes applications. Actuellement, il est classé comme un matériau fondamental pour la recherche scientifique. Il possède d'excellentes propriétés optiques et électriques. Par exemple, l'utilisation du TiO_2 sous forme de revêtement améliore considérablement la résistance à la corrosion. Généralement les couches d'oxydes existent sous différentes formes en cristaux polymorphes appelés rutile (Tétraogonale), sous forme d'Anastase (Tétraogonale), et brookite (Orthorhombique) [59]. La figure1.24 montre les spectres Raman d'un revêtement d'un alliage de titane en couche d'oxydes par PVD.

B. Karunagaran montre dans la figure1.25 la morphologie du TiO_2 par microscopie à force atomique (AFM) [60].

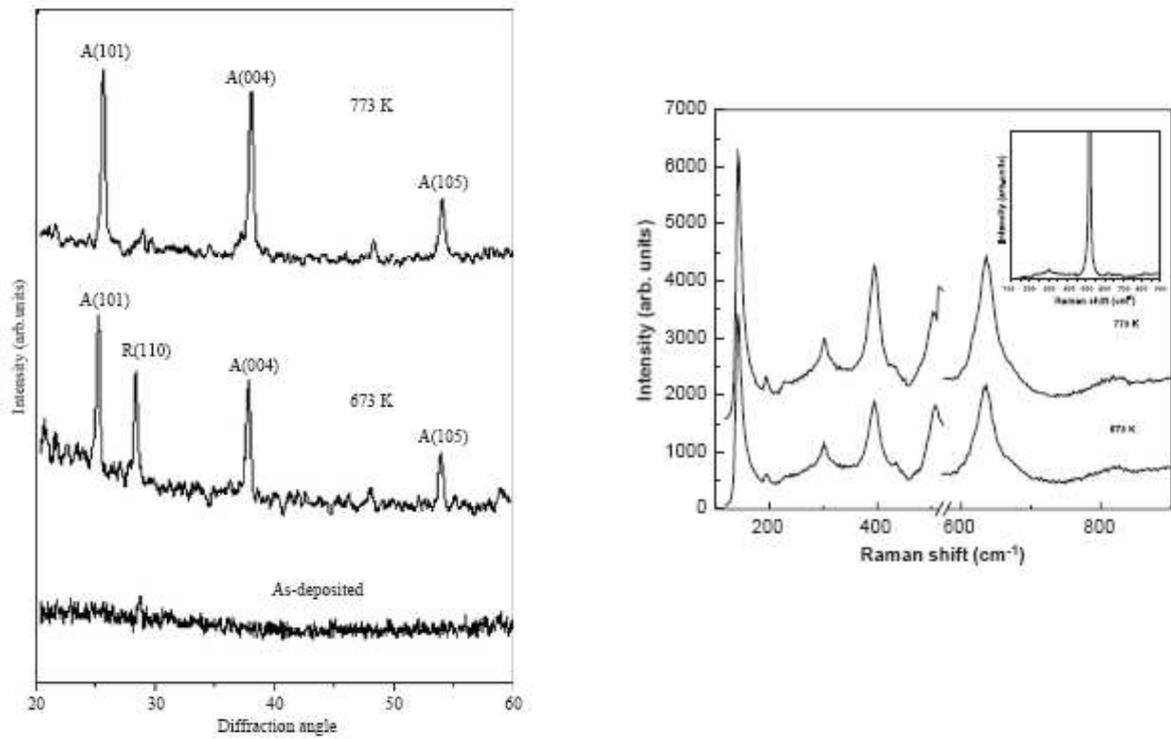


Figure 1.24 : Diffraction RX et spectre Raman d'un alliage de titane revêtu en couche d'oxydes TiO₂ [59]

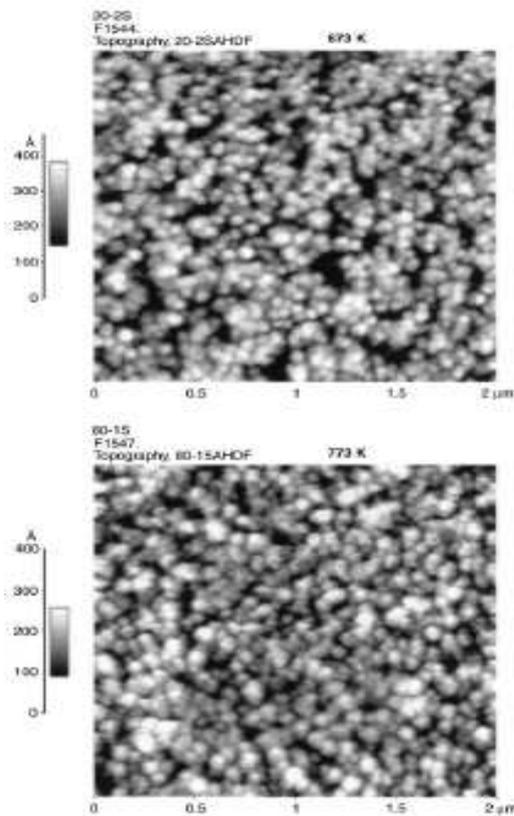


Figure 1.25 : Images par AFM du film mince en TiO₂ recuit à 673 et 773° K [60].

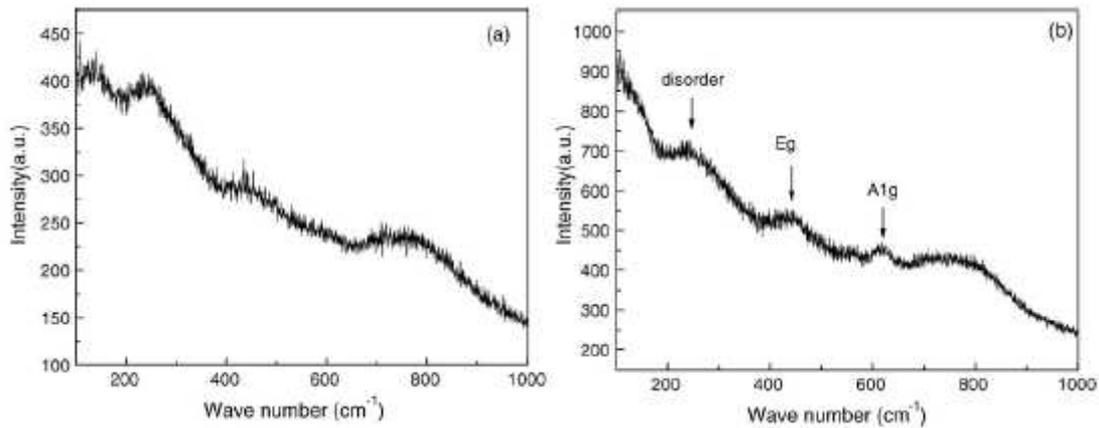


Figure.1.26 : Spectres Raman des échantillons en Ti6Al4V (implantation ionique avec de l'oxygène) [61]

Jinlong Li et al [61] ont étudié la modification de la surface de l'alliage Ti6Al4V par implantation ionique en utilisant de l'oxygène, ils ont trouvé que le titane réagit fortement avec de l'oxygène en formant en extrême surface des couches d'oxydes de type TiO_2 mises en évidence par spectroscopie Raman (voir fig1.26.). De plus G. Thorwarth et al [62] ont montré la formation des oxydes de titane (Rutile et Anatase) obtenus par implantation ionique utilisant de l'oxygène dans un intervalle de températures 265 -550°C. (Voir fig 1.27)

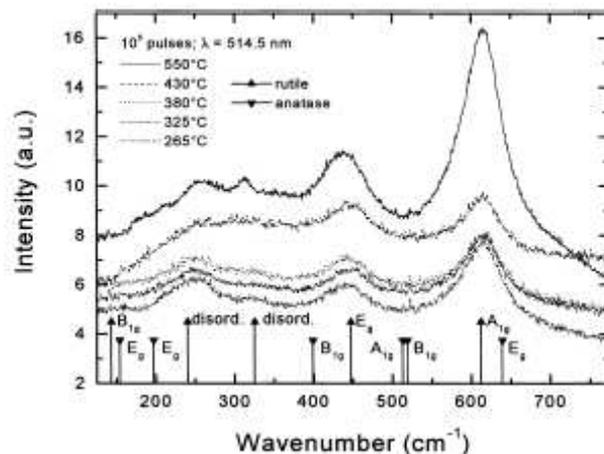


Figure. 1.27 : Spectres Raman des échantillons utilisant l'implantation ionique de l'oxygène (PIII -Using oxygen plasma immersion ion implantation) à différentes températures (265-550°C).dans du titane pur. La position des lignes pour les rutiles et l'anatase [62].

Zhecheva et al [63] ont étudié la modification de la surface par nitruration gazeuse dans les paramètres sont mentionnés dans le tableau (1.11) des alliages à base de titane de types Ti-8Al-1Mo-1V, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, Ti-6Al-4V et Ti-10V-2Fe-3Al. Les phases formées en surfaces sont principalement de types α -Ti (N, O), TiN et TiO_2 (voir fig. 1.12). Le tableau montre clairement le type de coloration de la couche de combinaison (TiN, TiO_2) formés à 950 et 1050°C à des temps de nitruration allant de 1 jusqu'à 5h. Le nitrure de titane

apparaît en différentes couleurs dépendant de la température et du temps de diffusion (dorée, rouge et blanc), et les couches d'oxydes TiO_2 en blanc (Voir Tab.1.12)

Tableau 1.11: Paramètres de nitruration

Set of initially polished samples		
Sample	Temperature of nitriding(°c)	Times of nitriding(h)
IPI	950	1
IP2	950	3
IP3	950	5
IP4	1050	5

Tableau 1.12 : Couleur des couches après nitruration a 950 et 1050°C Ti-6Al-4V

Coloration of the compound layer after nitriding at 950 and 1050°C of Ti-6Al-4V			
T(°C)	T(h)	Color of the compound layer	Compounded identified by XRD
950	1	Golden	TiN
	3	Red	TiN, possibly Ti_2N
	5	White	TiO_2 ,TiN
1050	1	Golden	TiN
	3	Red	TiN, small amount of TiO_2
	5	White	TiO_2 ,TiN

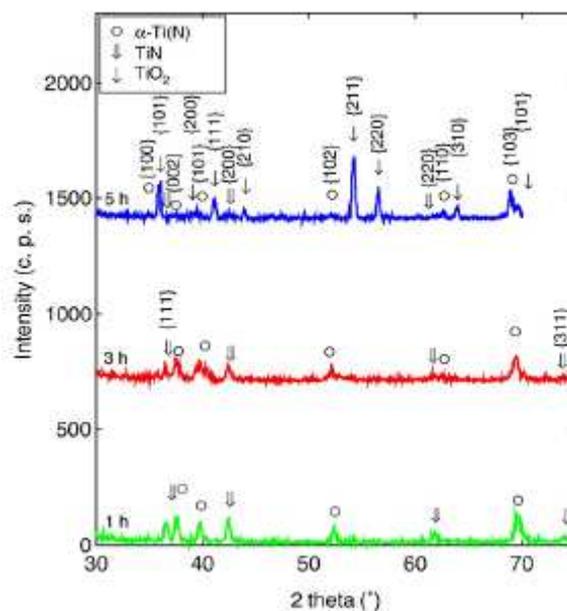


Figure. 1. 28 : Spectre de diffraction des rayons X de l'alliage Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo- Nitruration gazeuse à 1050°C/1-3 et 5h [63]

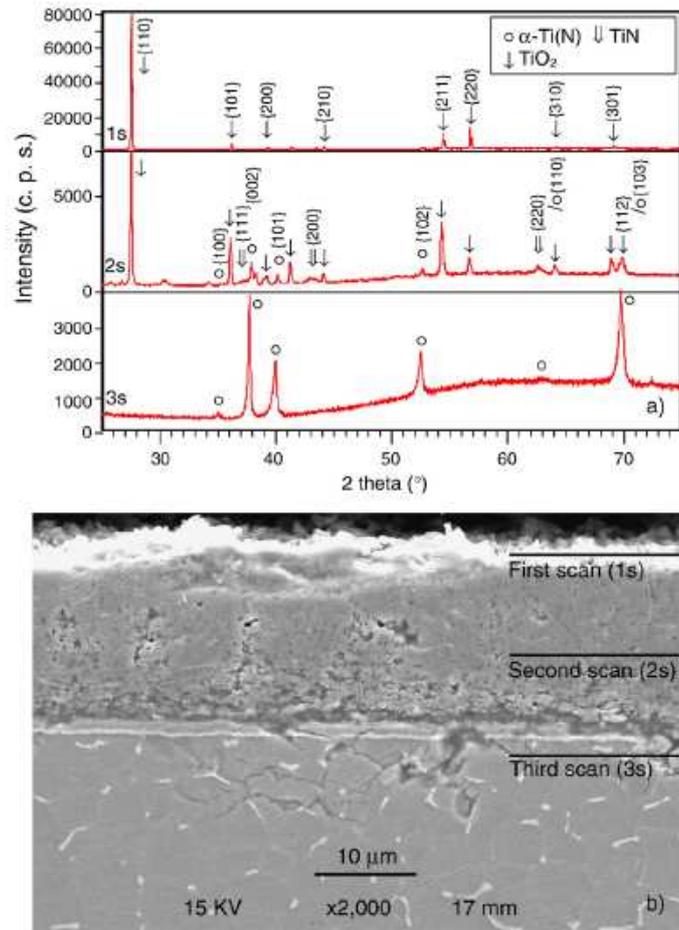


Figure 1.29 : a) Spectres de diffraction RX de l'alliage Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo nitruré à 950 °C durant 5 h après élimination des couches superficielles de 10μm et
 b) Micrographie obtenue par M.E.B montrant la microstructure des différentes couches [63]

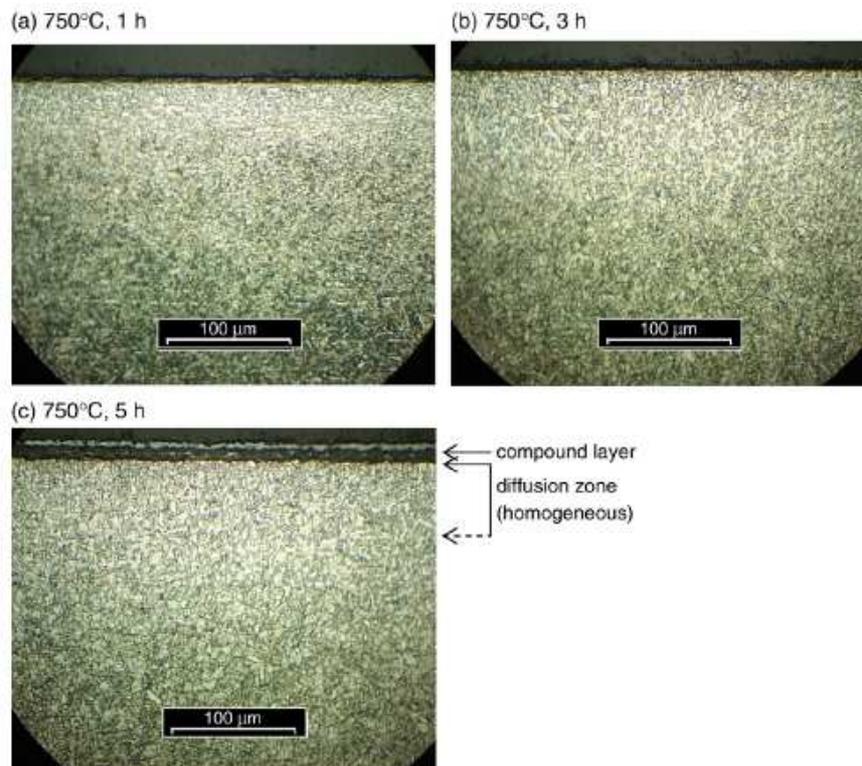


Figure 1.30: Microstructure de l'alliage Ti-10V-2Fe-3Al subissant une nitruration gazeuse à 750 °C durant 1, 3 et 5 h [63].

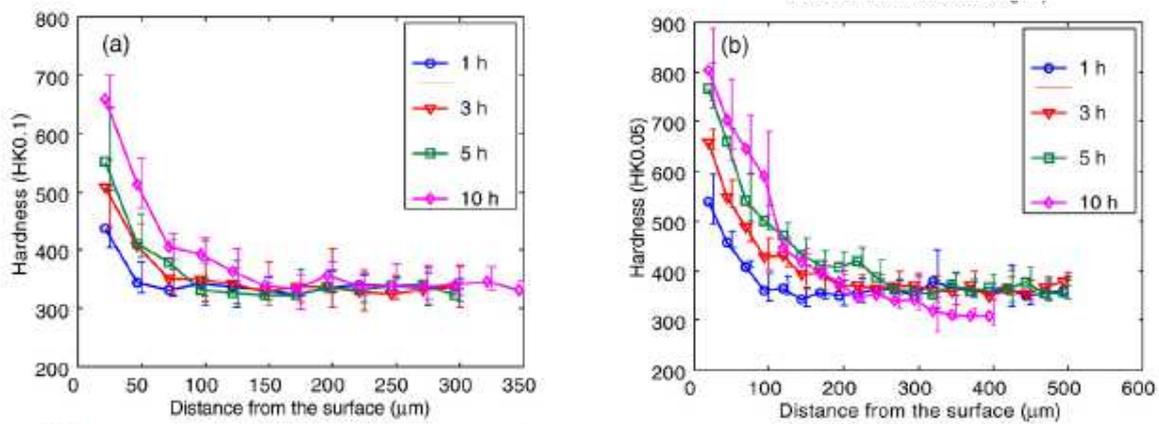


Figure 1.31: Profils de microdureté Ti-8Al-1Mo-1V nitruration gazeuse à (a) 850 °C et (b) 950 °C durant 1, 3, 5 et 10 h [63].

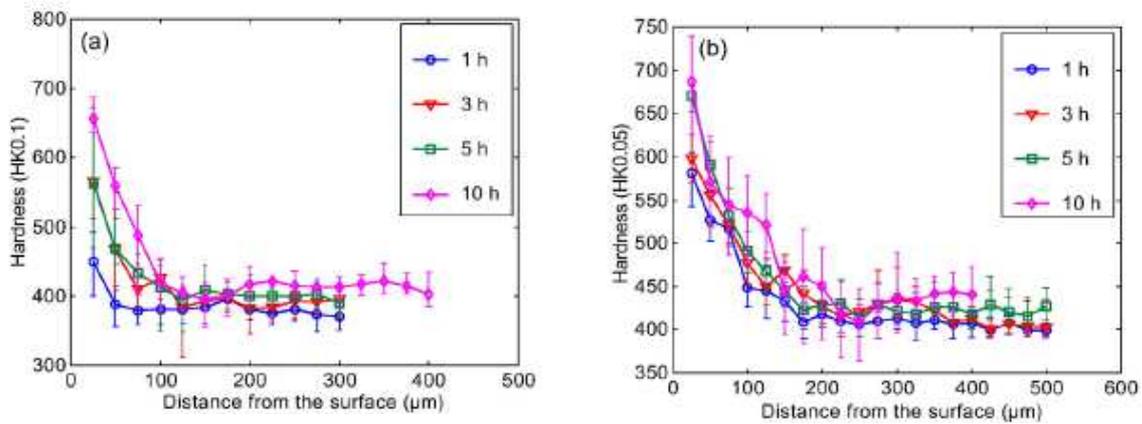


Figure 1.32 : Profils de microdureté Ti-6Al-4V nitruration gazeuse à (a) 850 °C et (b) 950 °C [63].

La micro dureté atteint son maximum en surface due à la présence de la couche de combinaison et des oxydes de titane puis elle diminue en s'éloignant de la surface (*voir fig. 1.31 et 1.32*). Il en est de même que la nitruration gazeuse appliquée à ces alliages à un effet sur la rugosité de la surface. En effet il a été remarqué que l'augmentation de la température engendre systématiquement l'augmentation de la rugosité comme le montre la figure 1.33.

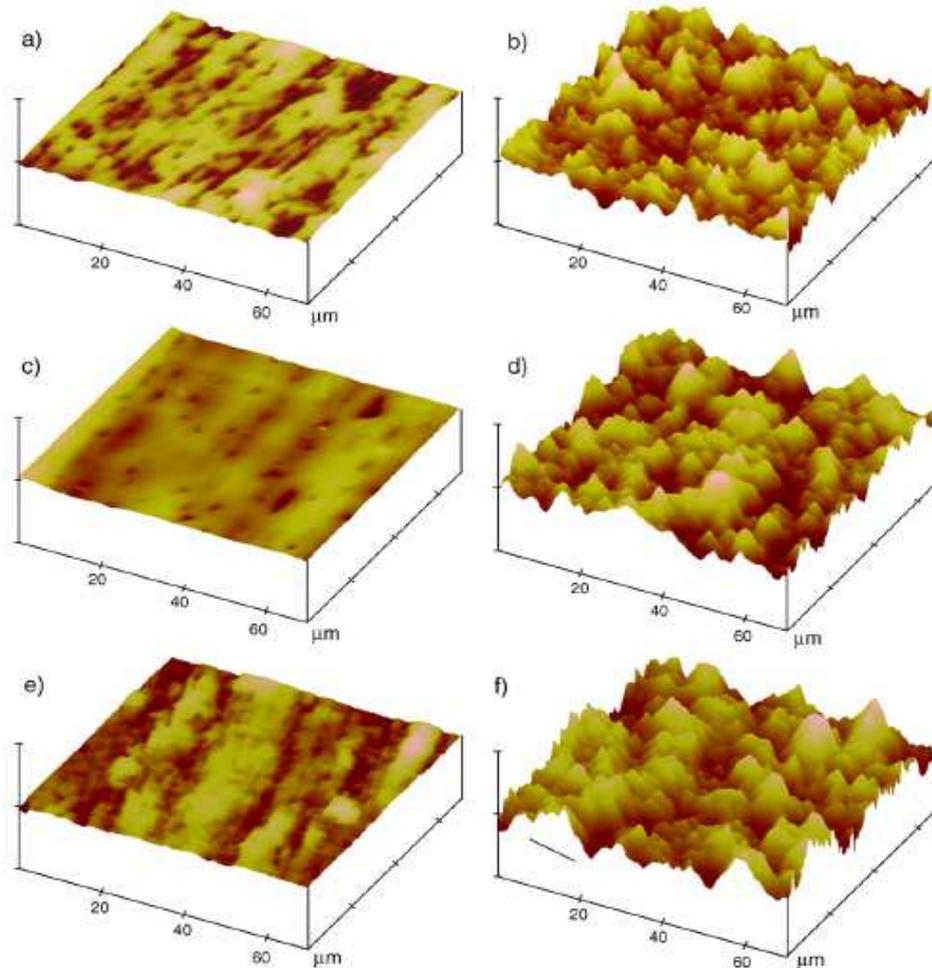


Figure 1.33 : Images 3D montrant la morphologie de la surface de l'alliage Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo avant nituration (a, c, e) après nituration gazeuse (b, d, f) Conditions de la nituration 950 °C / 3 et 5 h et à 1050 °C / 5 h.

Il est important aussi de voir le comportement tribologique vis-à-vis de l'usure par abrasion. Une étude récente [64] a montré que la nituration améliore la résistance à l'usure comme le montre clairement le tableau 1.13 et la figure(1.34 ;1.35)qui représente les propriétés tels que la perte de masse et le coefficient de frottement en fonction du parcours. En effet, nous remarquons que le degré d'usure diminue en fonction des paramètres de la nituration à savoir la température et le temps de diffusion.

Tableau.1.13 : Effet de la nituration sur le degré d'usure [64]

Wear rate of Ti-5Al-2Nb-1Ta / UHMWPE couple		
Specifications	Wear rate ($\times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N/m}$)	
	At 2N/0.3m/s	at 5 N/0.5m/s
Untreated	8,33	10,11
Nitrided at 800°C/4h	5,55	7,33
Nitrided at 800°C/8h	5,55	7,33
Nitrided at 900°C/4h	5,55	7,11
Nitrided at 900°C/8h	0	4,44

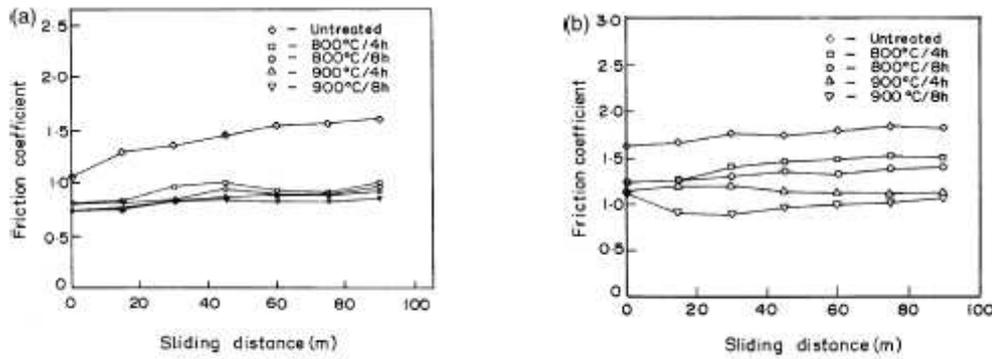


Figure 1.34 : Coefficient de frottement en fonction de la distance de glissement Courbes produites sous des conditions 0.5 m/s. tribologiques (a) 2 N et 0.3 m/s et (b) 5 N et 0.5 m/s.

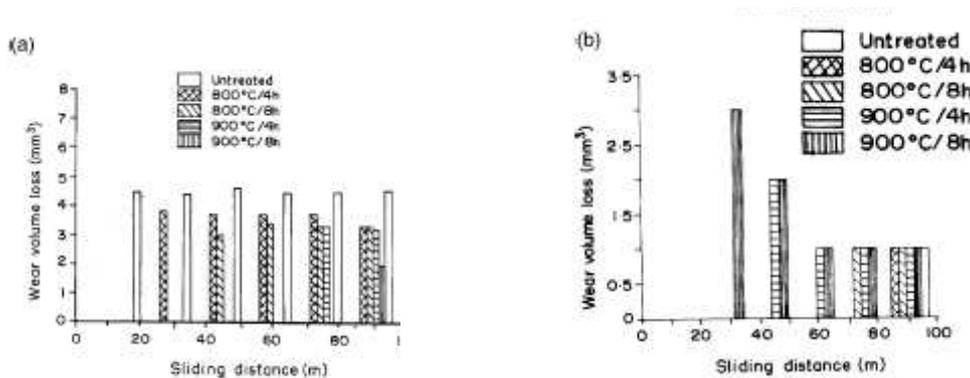


Figure 1.35: Perte d'usure volumique (a) non traité et nitruré par plasma Ti-5Al-2Nb-1Ta disque (b) UHMWPE à 5 N et la vitesse

V. Corrosion des alliages à base de titane :

Le titane est un métal extrêmement oxydable ; le tableau I.14 montre que dans la série des potentiels électrochimiques standard, il se place au voisinage de l'aluminium, entre le magnésium et le zinc. L'une des causes de la résistance à la corrosion du titane et de ses alliages est le développement d'une **couche protectrice** de quelques fractions de micromètre, constituée d'oxyde majoritairement TiO_2 , mais il est reconnu qu'elle peut contenir d'autres variétés. Cette couche est intègre et très adhérente. En cas de rayure de la surface, l'oxyde se reformera spontanément en présence d'air ou d'eau. De plus, cette couche est très stable sur une large gamme de pH, de potentiel et de température. Elle se forme sur tous les alliages, indépendamment de la composition chimique ou de la morphologie de la microstructure sous-jacente

Bien que le titane soit chimiquement une espèce très réactive, il résiste de façon générale à la corrosion, et ce dans la plupart des conditions ; un défaut de résistance à la corrosion est quasiment toujours lié à un défaut du film d'oxyde protecteur

Tableau I.14 : Potentiels électrochimiques standard de quelques métaux

Métal	Potentiel (V / ENH)
Mg/Mg ²⁺	- 2, 37
Al/ Al ³⁺	- 1, 66
Ti/ Ti ²⁺	- 1, 63
Zn/ Zn ²⁺	- 0, 76

Des conditions très réductrices, ou des environnements très oxydants, ou encore la présence d'ions fluor, diminuent le caractère protecteur de cette couche d'oxyde (les réactifs d'attaque pour révéler les micrographies sont le plus souvent des mélanges fluoronitriques). La réactivité des solutions acides peut être néanmoins réduite par l'adjonction d'agents oxydants et/ou d'ions lourds métalliques. L'acide chromique ou nitrique et les sels de fer, nickel, cuivre ou chrome sont alors d'excellents agents inhibiteurs. Cela explique pourquoi le titane et ses alliages peuvent être utilisés dans des procédés industriels et des environnements où les matériaux conventionnels se corroderaient.

Le titane fait partie des métaux nobles au sens du potentiel galvanique. Dans cet environnement, le titane possède un potentiel de $-0,1$ V par rapport à une électrode au calomel saturée (V/ECS), ce qui le place du côté des métaux passifs (nobles). En conséquence, le couplage avec la majeure partie des autres métaux crée un courant galvanique ; le titane devient alors la cathode et l'autre métal se corrode. Dans ces conditions, le matériau peut absorber de l'hydrogène ; il faut alors craindre la précipitation d'hydrures fragilisants. La figure montre une courbe de polarisation de l'alliage Ti6Al4V dans une solution d'attaque (NaCl à 0.9%).

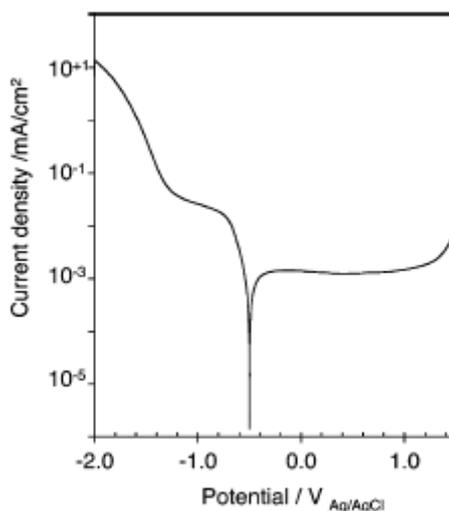


Figure 1.36 : Courbes de polarisation potentiodynamiques de l'alliage Ti6Al4V dans 0.9% NaCl à température ambiante [65].

Chapitre II :

Matériau et techniques expérimentales

II. Matériau de l'étude :

Le matériau utilisé dans cette étude est un alliage binaire de nuance Ti6Al contenant 6% d'aluminium, la présence d'azote et d'oxygène sous forme de traces et le reste du titane. Ce matériau nous a été livré sous forme de plaque de dimensions (130x 60x5). Cet alliage a subi un laminage à chaud dont la structure est complètement recristallisée.

Comme il a été discuté dans l'introduction du mémoire, l'objectif principal recherché dans ce travail est la modification de la surface par nitrocarburation en bain de sels de l'alliage Ti6%Al à la température 580°C dont le but d'obtenir une surface résistante à l'usure par enrichissement de la couche superficielle en azote et en carbone.

II.1. Installation de nitrocarburation en bain de sels (Procédé TENIFER) :

II-1-1-Nitrocarburation en bain de sels :

La nitrocarburation en bain de sels a lieu dans un four à creuset en titane chauffé au gaz. Avant le traitement de nitrocarburation, tous les échantillons ont été préchauffés à la température 350°C dans un four à résistance auxquels ils ont été mis dans des rampes de chargement en vrac dans des paniers d'acier inoxydable, puis immergés dans le bain de sels (voir Fig.II.1).

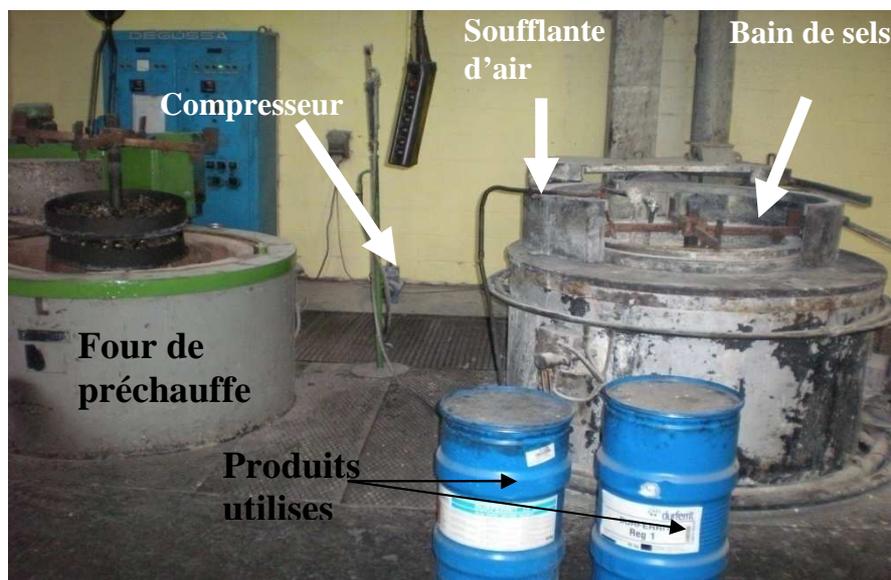


Figure II. 1 : Four à bain de sels (en creuset de titane) de l'entreprise Complexe Moteurs Tracteurs (CMT) -Constantine

Le procédé TENIFER diffuse en surface simultanément les atomes d'azote, de carbone et d'oxygène (suite à l'insufflation de l'air) comme le montre le profil de concentration des éléments en fonction de la profondeur nitrurée (voir Fig.II.2)

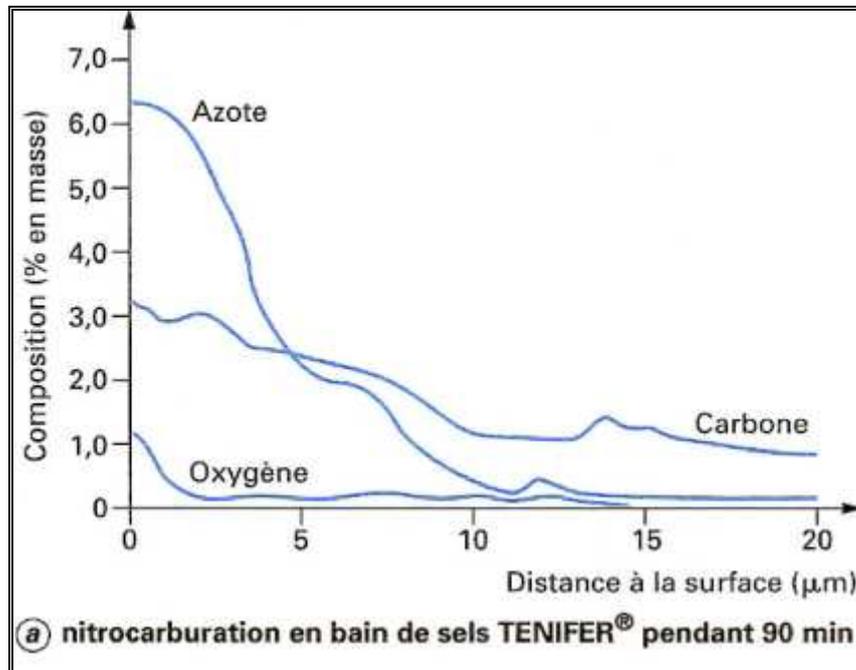


Figure II.2 : Composition d'un bain de ses TENIFER

II.2. Observations microscopiques

Les échantillons ont été découpés à partir d'une plaque en se servant d'une tronçonneuse métallographique équipée d'un système de refroidissement afin d'éviter tout échauffement qui induit éventuellement à un changement de phase. L'observation microscopique nécessite un polissage fin de la surface ou de la coupe transversale à observer. Le polissage mécanique, obtenu manuellement dans notre cas, vise à rendre les surfaces uniformes. Il consiste à frotter la surface, sous une charge constante, à l'aide de papiers revêtus de carbure de silicium (SiC) de grade progressif, montés sur des tourets de polissage dont la vitesse est de 300 tr/min. La diminution de la taille des grains d'abrasif d'un papier à l'autre permet d'affiner progressivement l'état de polissage et de diminuer la rugosité moyenne. Chaque séquence dure environ 5 minutes. Les échantillons ainsi polis (surface ou coupe transversale) peuvent alors être observés au microscope. La résine utilisée est de type (résine plus durcisseur. Un nettoyage à l'acétone et un séchage par flux d'air chaud termine le polissage mécanique. Notons aussi que cette même procédure a été suivie pour préparer les échantillons sur lesquels les mesures de dureté ont été effectuées. Le réactif d'attaque approprié pour les alliages à base de titane : HF (acide fluorhydrique) 20% - HNO₃ (acide nitrique) 80%

II. 2.1. Microscope optique:

Le microscope métallographique utilisé est de type Leica, il permet l'observation des échantillons, avec un grandissement qui varie de 60 à 1200x. Ce microscope est doté d'une caméra de type SONY, et un logiciel d'acquisition d'images.

II.3. Micro dureté Vickers (HV):

La micro dureté Vickers a été déterminée sur des échantillons coupés transversalement puis enrobés auxquels, ils ont subi au préalable un polissage mécanique, une finition à l'alumine et une attaque chimique. Le microduromètre est de type Zwick (*Fig.II.3*) utilisant un indenteur de type Vickers. Des charges de mesure de 30, 50, 100 et 200 gf ont été appliqués pendant 30 secondes. La dureté **Vickers** est alors définie par le rapport $H_V = P/S$.

Avec **P**: la charge appliqué (en kgf) par le pénétrateur.

S: la surface latérale (en mm²) de l'empreinte pyramidale et elle est définie par:

$$S = \frac{d^2}{2 \sin \frac{136}{2}}$$

$$HV = 1.854 \frac{P}{d^2} \quad \text{Avec } P \text{ en kgf, « d » en } \mu\text{m.}$$

Les valeurs de dureté obtenues résultent de la moyenne de 20 mesures.

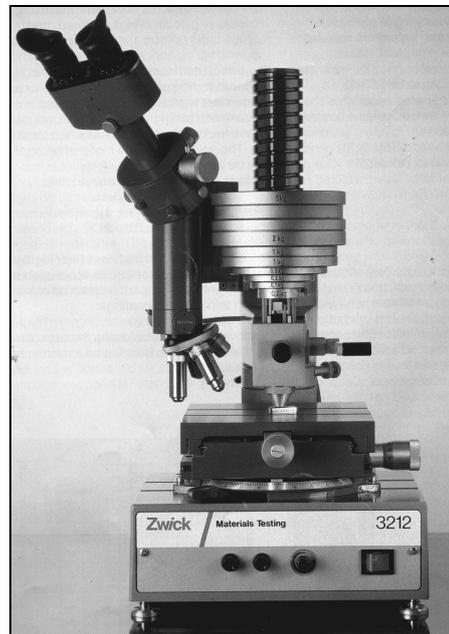


Figure II .3: Microduromètre Vickers de type Zwick

II.4. Techniques d'analyse et de caractérisation des couches nitrocarburées

II.4.1. Diffraction des rayons X

La technique d'analyse par diffraction de rayons X repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La diffraction résultante aboutit à l'obtention d'un diffractogramme et permet la détermination des distances réticulaires des plans de diffraction. La loi de Bragg définit la relation entre la longueur d'onde du faisceau incident (λ), le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller (d_{hkl}) et l'angle de diffraction (θ), l'entier naturel « n » représentant l'ordre de diffraction.

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

Dans cette étude, on s'est contenté d'utiliser deux techniques de diffraction à savoir la diffraction en conditions normales et en incidence rasante. Le montage utilisé permet d'obtenir des spectres par réflexion. Les fentes avant et arrière ont été fixées à 2 mm. Le balayage est de 10-100° (2 θ), le pas de balayage est de 0,016. La caractérisation par DRX a été réalisée sur un diffractomètre de l'Université de Bejaia. L'anticathode (source de rayons X) utilisée est en cuivre Cu K α ($\lambda = 0,154$ nm). L'angle de faible incidence permet d'effectuer la diffraction sur des plans cristallographiques non parallèles à la surface et de sonder une faible profondeur. Pour les couches nitrocarburées (couche de combinaison et de diffusion), nous avons utilisé un angle d'incidence ($\omega=1^\circ$) et les 2 θ varient de 1,5 à 100°. Les autres conditions de diffraction sont données par le tableau II.1. L'identification des différentes phases a été faite en se servant des fiches ASTM.

Tableau des rayons X	II.1 : K-Alpha1 wavelength,1.5405980 K-Alpha2 wavelength,1.5444260 Ratio K-Alpha2/K-Alpha1,0.500 Monochromator used,NO Generator voltage, 45 Tube current, 30 File date and time,23-Feb-2009 10:37 Unit cell, h k l, 0 0 0 Scan axis,Gonio Scanrange,1.501999996,99.998219354 Scan step size,0.0167113	Conditions de diffraction
--------------------------------	---	---------------------------

II.4.2. Microscope électronique a balayage (MEB)

Pour une bonne conduction des électrons secondaires à travers toute la surface nitrurée, les échantillons enrobés ont subi au préalable un revêtement en or en utilisant la méthode de dépôt physique en phase vapeur (PVD). Il est à remarquer que ce dépôt n'induit aucune modification structurale de la couche nitrocarburée, par ailleurs, il améliore la qualité de l'image obtenue. Des épaisseurs allant de 10 à 30 nm suffisent pour assurer un bon

écoulement des charges. Les microscopes électroniques à balayage utilisés sont de types Phillips et Carl Zeiss, ce dernier est équipé d'un spectromètre ou nous avons étudié la morphologie des couches formées en extrême surface et les sous couches ainsi le substrat et nous a permis d'analyser par EDX les différents éléments de l'alliage et les atomes diffusés.

II. 4.3. Technique de spectroscopie Raman

II 4.3.1. Principe

Quand on soumet un échantillon à une onde électromagnétique monochromatique, la majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une petite partie de la lumière est diffusée (changement de direction de propagation n'obéissant pas aux lois de l'optique géométrique). L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence :

- une composante de même longueur d'onde que le faisceau incident, diffusion élastique
- une composante de longueur d'onde différente du faisceau incident, diffusion inélastique ou diffusion RAMAN.

Soit une molécule possédant deux niveaux d'énergie de vibration ($V=1$ et $V=2$) soumise à une onde électromagnétique. Suivant la fréquence (donc l'énergie) des photons incidents, on observe plusieurs phénomènes. Si le photon incident a la même énergie qu'un niveau de vibration, il y a absorption du photon, principe de la spectroscopie infrarouge. Par contre si le photon incident a une énergie très supérieure aux niveaux d'énergie de vibration, on observe un phénomène de diffusion. Lorsque le photon diffusé est à plus faible énergie, on a une diffusion Raman Stokes.

Dans ce cas, le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental E_0 ($v=0$) à l'état excité E_1 ($v=1$). Dans le cas où, le photon diffusé est à plus grande énergie, on a une diffusion RAMAN Antistokes.

La molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité E_1 ($v=1$) à l'état fondamental E_0 ($v=0$) (*Fig. II.4 et II.5*).

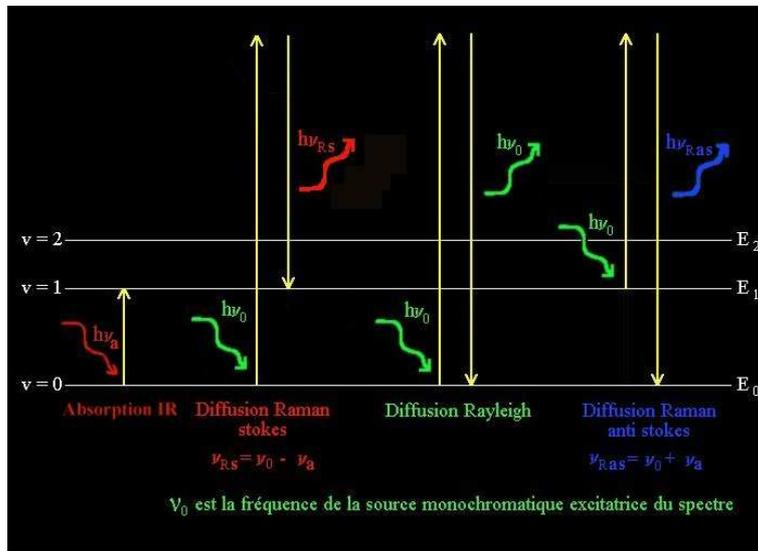


Figure II.4 : Principe Raman

La spectroscopie Raman est basée sur les vibrations du réseau cristallin, en fonction de la longueur d'onde excitatrice. On peut visualiser tous les types d'interactions au sein de la matière, de l'interaction électron de cœur avec le reste de l'atome, à la cohésion d'un ensemble cristallin dans son entier.

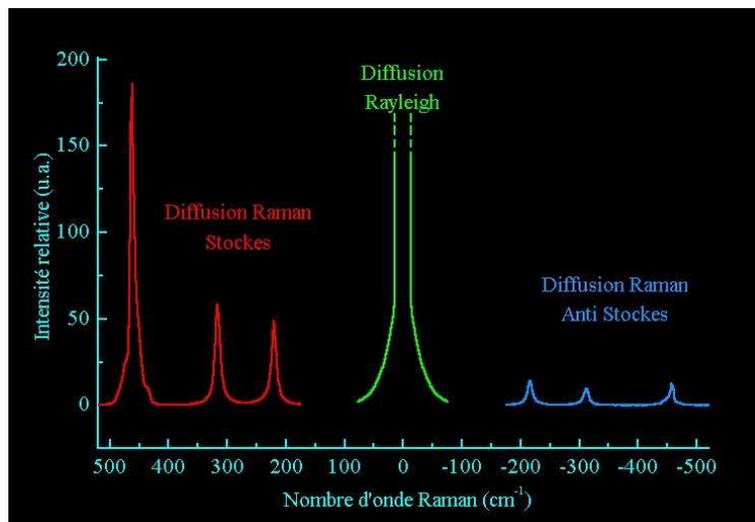


Figure II.5 : Spectre RAMAN, intensité relative en fonction du nombre d'onde

II. 4.3.2. Applications de la spectrométrie Raman

Actuellement la spectrométrie Raman est utilisée pour l'étude des constituants de la matière vivante. Ceci résulte du fait qu'elle est non destructive, peut être pratiquée à l'échelle microscopique et qu'il n'y a aucun inconvénient à effectuer les mesures en milieu aqueux. L'effet Raman est aussi très utilisé pour l'étude des couches minces, des surfaces et des interfaces. Un effet d'exaltation (de 103 à 106) de l'intensité des spectres pour des molécules

adsorbées sur une surface rugueuse d'argent a été mis en évidence et a donné lieu à un ensemble d'interprétations théoriques.

Des expériences de spectroscopie Raman résolue dans le temps, faisant appel à l'excitation par des lasers en impulsions brèves, permettent l'étude des spectres vibrationnels d'états moléculaires excités à courte durée de vie. Actuellement les spectromètres Raman sont généralement équipés d'un laser à argon, on utilise d'ailleurs rarement la puissance maximum de 2 watts et la plupart des travaux publiés sont effectués avec des puissances laser variant de 50 à 500 mW. Depuis quelques années, la spectroscopie Raman a bénéficié de développements majeurs grâce à l'utilisation notamment des détecteurs CCD, permettant en outre l'intégration de fibres optiques ou de laser à diodes beaucoup plus compactes dans les montages expérimentaux.

Ces types d'instrument permettent en outre d'éviter toute dégradation thermique des échantillons microscopiques analysés, car la sensibilité élevée des détecteurs est telle qu'il est possible de réduire la puissance du faisceau laser excitateur à quelques centaines de micro watts.

La spectroscopie Raman s'applique pour déterminer la transition amorphe/cristal, des films de carbone tels que le graphite, DLC, DHLC, les films de diamant, et les couches issues des procédés de diffusion. Le plus souvent, la perte d'ordre cristallin se traduit par un élargissement des pics caractéristiques de l'état cristallisé, mais pour le corps amorphe, il existe un véritable spectre qui lui est propre.

En spectroscopie Raman, la forme et l'état de surface ne nécessitent pas une préparation spéciale, le volume examiné est de quelques μm^3 . L'épaisseur étudiée est fonction du coefficient d'absorption, mais généralement elle varie de quelques nm à plusieurs μm . L'échantillon est positionné de manière à être attaqué sous un angle d'incidence variable et élevé. Pour éviter tout risque d'échauffement de la surface, nous avons utilisé une faible puissance laser de tel sorte que la lumière est collectée avec une température 90°C environ.

L'objectif de notre analyse est de révéler les phases en extrême surface et en sous couche. Le spectromètre Raman utilisé est de type Nicolet Almega XR Dispersive Raman doté d'un microscope optique de type Olympus utilisant un laser. Un objectif de 10 x a été utilisé pour focaliser le faisceau sur l'échantillon. Des spectres ont été enregistrés à la température ambiante. Le spectre dispersant la région de détection s'étend de 400 to 2000 cm^{-1} et la puissance utilisée est de 514 nm.

II.4.4. Microscopie à force atomique :

Le microscope à force atomique (ou AFM pour atomic force microscope) est un dérivé du [microscope à effet tunnel](#), qui peut servir à visualiser la topologie de la surface d'un échantillon ne conduisant pas l'électricité. La microscopie à force atomique, inventée en 1986 par Binnig et al, est l'une de ces nouvelles microscopies dites de proximité,

Le principe sur le quel se base le fonctionnement de l'AFM sont les forces inter atomiques qui ont lieu entre la pointe et la surface. Lorsque la pointe est très proche de la surface il y a des forces de répulsion qui apparaissent entre la surface et la pointe, et lorsque on s'éloigne un peu il y a des forces d'attraction qui ont lieu entre l'apex de la pointe et la surface. Cette technique nous permet de réaliser des topographies surfaciques avec une résolution approchant le nanomètre. L'image obtenue est de très petite dimension de l'ordre de quelques μm à 150 μm maximum. La M.F.A (AFM) est devenue ces dernières années un instrument d'analyse des surfaces de plus en plus performantes, capable de donner des informations concernant certaines propriétés physiques des surfaces dans la mesure où sa pointe sonde est sensible à différents types de forces dans un domaine de forces très faibles pouvant varier de 10^{-6} à 10^{-12} N. Le test a été réalisé au laboratoire de l'université de Siegen, et le microscope est de type Halcyonics PSIA XE-100 Advanced Scanning Probe Microscope.

II.5. Abrasion :

La perte de masse liée à l'usure résulte de la moyenne de 3 à 5 mesures pour chaque condition. En se référant à la littérature, il existe, plusieurs modes d'usures des surfaces à savoir : l'usure abrasive, usure par érosion, adhésion et par corrosion. La notion de fréquence de chaque type est spécifique pour chaque domaine. Par conséquent, l'abrasion dans les industries confondues se classe en première position dont le taux par rapport aux autres modes d'usure est de 58%. Dans cette partie de travail nous nous intéressons et nous accordons une grande importance à la résistance à l'usure définie par la perte de masse des surfaces nitrocarburees. Dans le cas des alliages et en particulier pour l'alliage en question est d'augmenter sa dureté superficielle sur une profondeur importante. Dans le cas des alliages ; l'usure dépend également de la microstructure qui doit contenir des précipités durs contenus dans une matrice suffisamment résistante, pour qu'ils ne soient pas arrachés. L'usure abrasive dépend de l'état de surface initial, plus cette dernière est faible plus la résistance à l'usure est moins importante.

II.5.1. Dispositif expérimental et les conditions d'essai :

Le dispositif utilisé est composé d'un système porte échantillon fixé sur une polisseuse à vitesse variable. Les paramètres pris en considération sont le poids appliqué à l'échantillon de forme parallélépipédique (10x10x05) mm est de (5N), le temps de l'essai est de 1 minute, la vitesse angulaire (65 tours/minutes) mesurée par tachymètre à laser et enfin le grade du papier en carbure de silicium (800). La perte de masse absolue a été déterminée selon la relation suivante:

$$\Delta P = P_0 - P_i$$

où P_i le poids mesuré après chaque temps d'usure et P_0 la teneur initiale. Le parcours X est déterminé comme suit

et comme la vitesse linéaire (V) est égale au produit de la vitesse angulaire (ω) par le rayon du papier abrasif (r),

$$V = \omega \cdot r$$

$$X = \omega \cdot r \cdot \tau$$

Comme la dureté suit la résistance à l'usure, l'évolution de la micro dureté des surfaces usées a été déterminée en fonction du parcours. La perte de poids est mesurée après chaque minute (01min) en utilisant une microbalance électronique dont la précision de mesure est de l'ordre de 10^{-3} g. On note que les échantillons sont nettoyés avec de l'acétone avant chaque prise de poids.

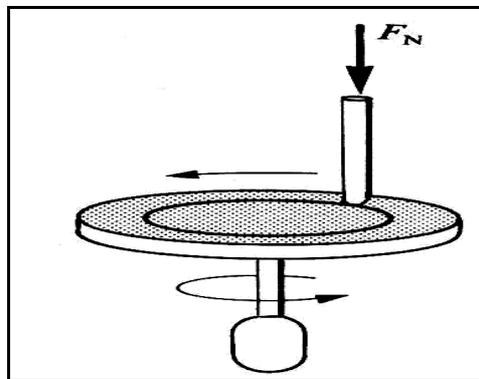


Figure II.6 : Schéma de l'installation d'usure par abrasion

II.6. Essai de corrosion électrochimique:

L'essai électrochimique a été réalisé à l'aide d'une chaîne électrochimique (Fig.II. 7) qui comprend :

- une unité de traitement informatique dotée d'un logiciel permettant de tracer la courbe de polarisation et de déterminer la vitesse, le courant et le potentiel de corrosion.
- une cellule d'électrolyse à trois électrodes reliées à un potentiostat – galvanostat de type EGG modèle M273 A. Cette cellule est composée d'un bûcher sur lequel est posé un couvercle muni de trois orifices permettant l'introduction des électrodes,

- Une électrode de travail (l'échantillon),

- Une électrode de référence (électrode au calomel saturé ECS),
- Contre électrode en platine.

Les essais ont été effectués dans un milieu de chlorure de sodium (solution de NaCl à 3%), non aéré avec une agitation de 500 tours / minute, un potentiel imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (ECS) variant entre -600 mV, +2000 mV et une vitesse de balayage en tension de l'ordre de 0,5 mV / S.

Il est à noter que les échantillons ont été découpés et enrobés dans une résine de façon à ne laisser apparaître qu'une partie de la surface à étudier. Avant l'enrobage un fil d'amenée de courant est fixé à chaque échantillon.

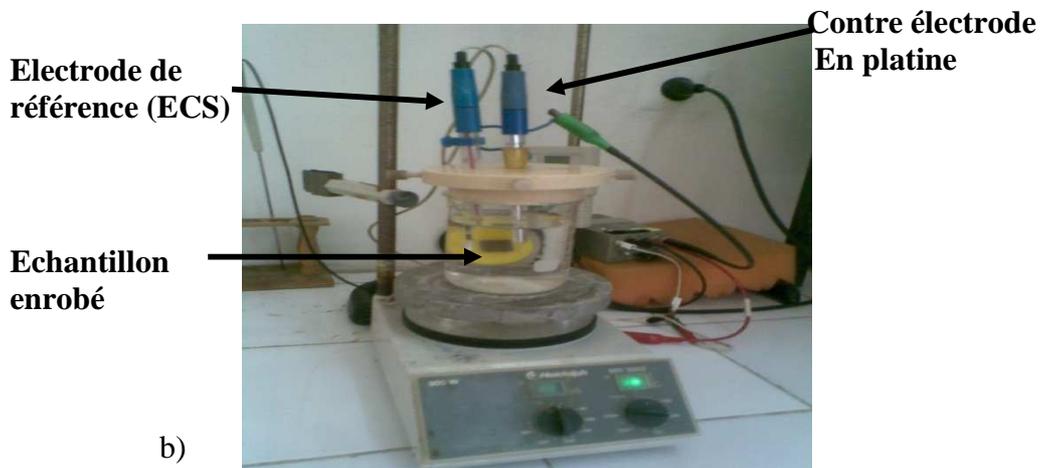
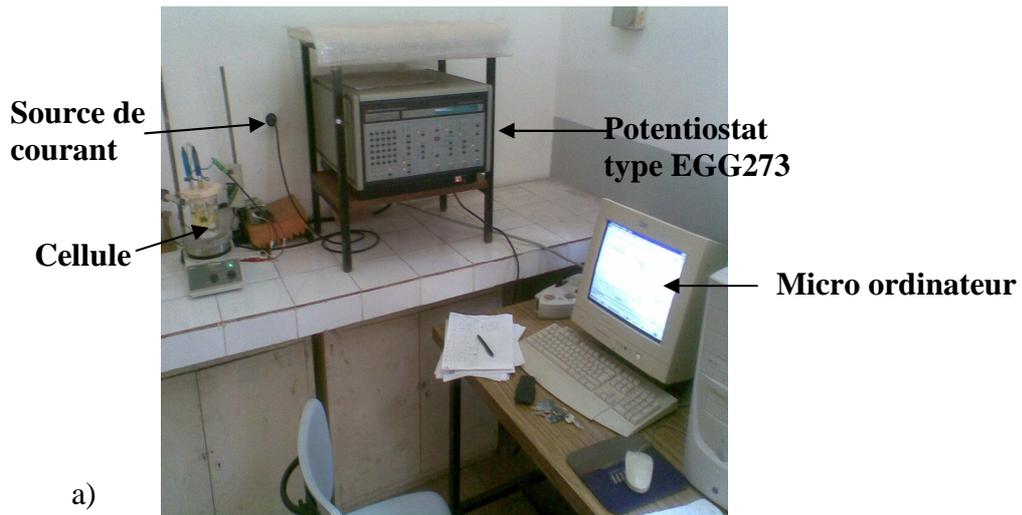


Figure II.7 (a, b): Cellule contenant l'électrolyte

b). Mode opératoire :

La caractérisation électrochimique a pour but de tracer les courbes de polarisations potentiodynamiques et l'exploration de domaine anodique. Les échantillons préparés sous forme de pastille, la surface exposée de l'alliage Ti 6%Al brut est 1cm² et 1,56 cm² pour l'alliage nitrocarbure 6 heures. L'échantillon est placé dans un porte échantillon qui constitue l'électrode de travail est mis dans une cellule contenant l'électrolyte et où sont introduites également les deux autres électrodes, une électrode de référence au calomel saturé et une

contre électrode de graphite , de telle sorte que les trois électrodes soient alignées et proches l'une de l'autre afin d'éviter la chute Ohmique pouvant erroné le bon déroulement de l'essai donc la caractérisation est faite dans les deux cas échantillon non nitrocarburé et nitrocarburé pour la même solution 3% NaCl .

II.7. Mesure de la rugosité

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de la variation de l'état de surface, à savoir, les paramètres Ra et Ry. Le rugosimètre utilisé est de type Mitutoyo Surftest SJ-301, doté d'un enregistreur permettant de donner un profil de rugosité de la surface étudiée. La distance parcourue est de l'ordre de 1cm et la valeur moyenne représente la valeur de (10) parcours. Les valeurs prises dans notre cas Ra et Ry sont données par les relations suivantes : Nous donnons un exemple de profil de rugosité Ra, Ry et Rq.

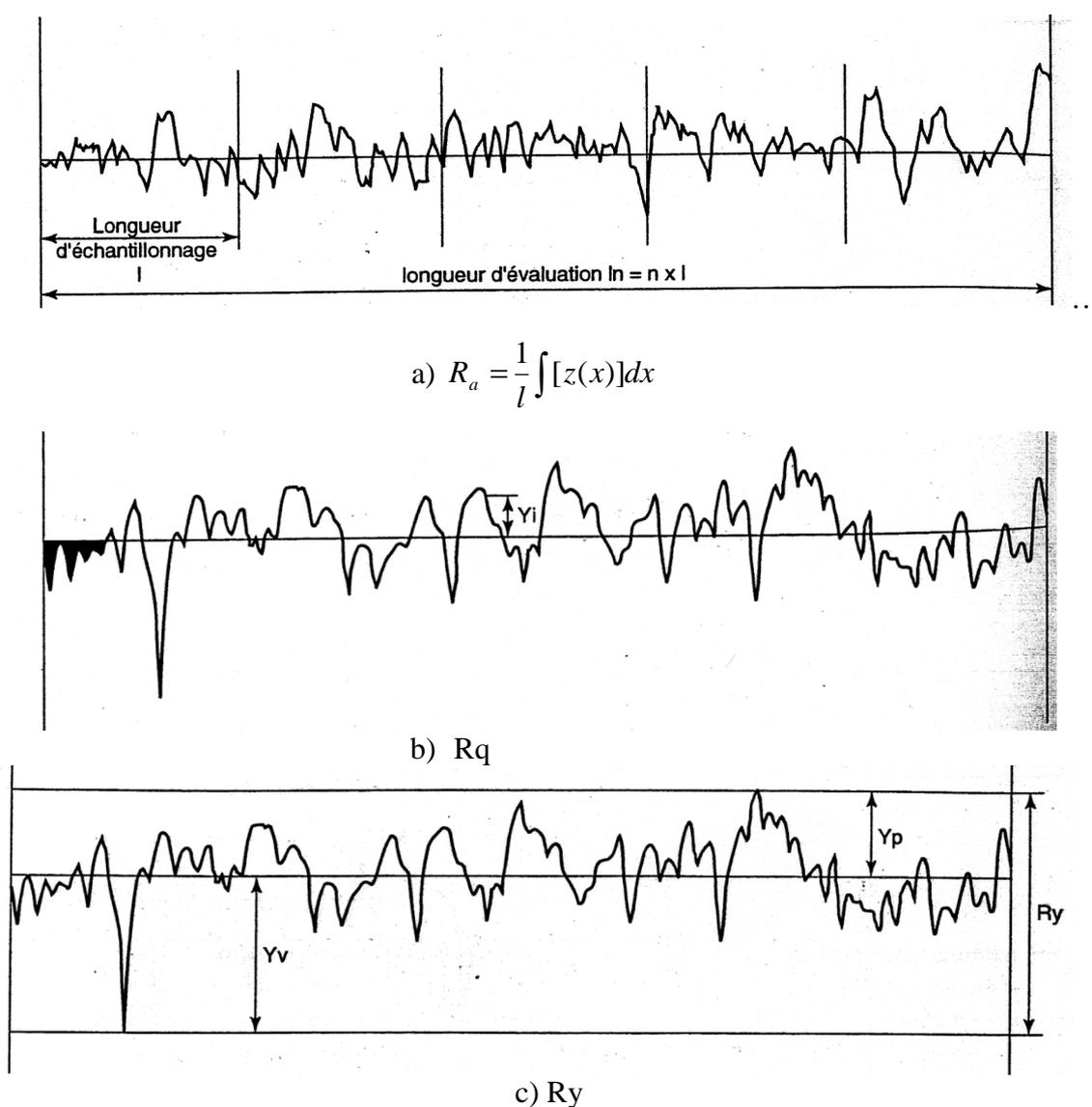


Figure II.8 (a, b, c) : Exemples de profils de rugosité de surfaces

Chapitre III :

Résultats et discussions

III. Résultats et discussions :

III. 1. Position du problème :

Les alliages à base de titane sont caractérisés par une excellente résistance à la corrosion mais leur usage en construction mécanique est très limité à cause de leurs propriétés mécaniques (faible dureté, haut coefficient de frottement, et une susceptibilité à la fatigue et à la rupture). Pour porter un élément de réponse à ce problème, et en se référant à la littérature, nous avons pensé serai t-il possible de modifier la composition chimique en extrême surface en appliquant un traitement de nitrocarburation en bain de sels. Ce traitement est préconisé d'améliorer les propriétés de surface en diffusant simultanément l'azote, le carbone et éventuellement de l'oxygène pour former les phase nitrures et carbonitrures et les oxydes qui assurent une meilleure résistance à l'usure et à la corrosion. Beaucoup de travaux récents [7 - 14] ont évoqué la modification de la surface des alliages à base de titane en leur appliquant une nitruration ionique, gazeuse, des cémentations et bien évidemment des revêtements par laser, CVD et PVD. Tous ces traitements améliorent les propriétés tribologiques telles que l'anti usure, le coefficient de frottement et la résistance à la corrosion des alliages à base de titane. Des recherches antérieures ont trouvé qu'une couche mince de nitrures de titane (TiN)) et AlN sont efficaces pour augmenter les propriétés de résistance [9,15]. L'objectif visé dans cette étude est d'améliorer par nitrocarburation liquide les propriétés de surface à la température 580°C en faisant varier le temps de maintien de 1h à 6h. Les propriétés recherchées une extrême dureté en surface, une bonne résistance à l'usure et le meilleur temps pour assurer une meilleure résistance à la corrosion.

III.1.Caractérisation du matériau à l'état brut de laminage à chaud

III.1.1. Structure métallographique

Le matériau utilisé dans cette étude, il s'agit d'un alliage à base de titane contenant 6%Al de composition Ti6Al. Cet alliage qui est obtenu par laminage à chaud présente une microstructure hétérogène et recristallisée caractérisée par une différence de taille des grains, sur la figure III.1 (a, b), nous observons de très fines particules dégagées à l'intérieur des grains de forme globulaire

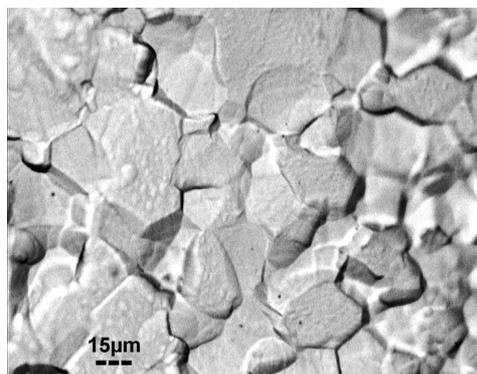
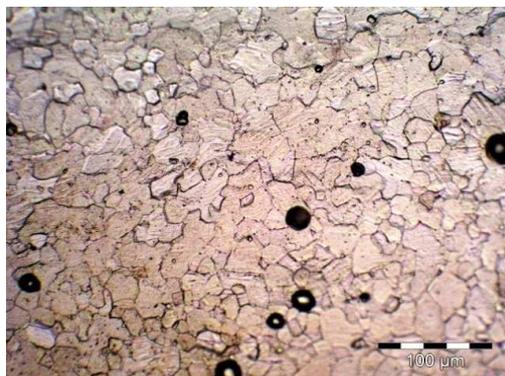


Figure III.1 (a, b) : Micrographies optiques de l'alliage Ti6Al brut de laminage à chaud

Les résultats de la diffraction des rayons X représentés par la figure III.2 montrent la présence des différents pics caractéristiques des phases suivantes. Un pic très intense qui correspond à la solution solide de substitution de l'aluminium en titane (α -Titane) qui apparaît à l'angle ($2\theta=38.79^\circ$). Nous remarquons aussi d'autres pics qui apparaissent tels que la phase intermétallique $AlTi_3$ et Al_2O_3 ainsi que les nitrures de titane de type Ti_xN_y .

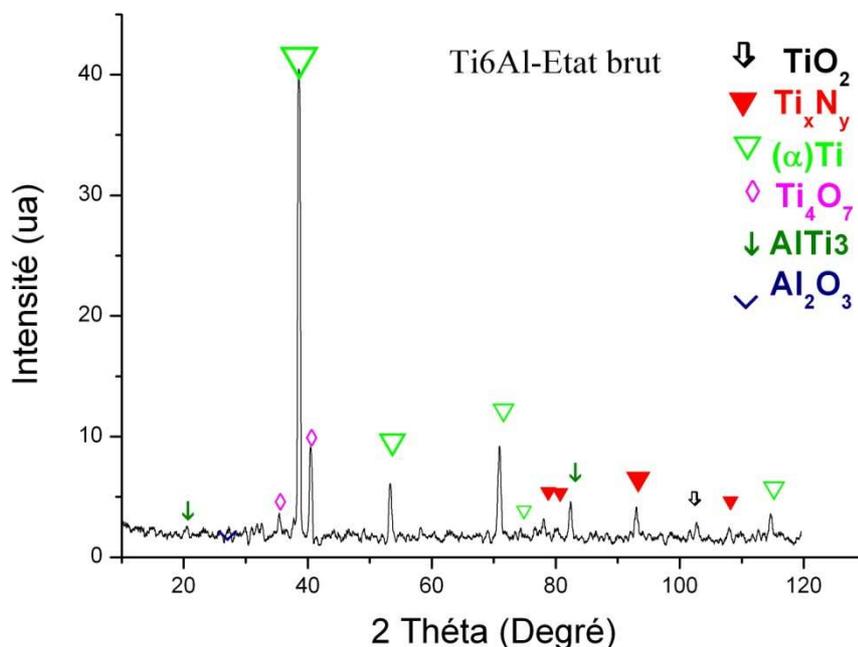


Figure III.2: Spectre de diffraction de l'alliage Ti6Al brut de laminage à chaud

Conformément au diagramme d'équilibre TiAl (Voir Fig. III. 3), et à 6% d'aluminium, l'alliage présente une structure monophasée alpha titane. Etant donné que ce matériau est laminé à chaud et comme le montre le spectre de diffraction RX la présence de Ti_3Al est précipité au cours du refroidissement. On observe aussi la présence des couches passives [20] d'oxydes de type Ti_xO_y (TiO_2). Plusieurs études ont montré que cette couche passive se forme systématiquement dans les alliages à base de titane compte tenu de la grande affinité du titane pour l'oxygène. Cette couche est d'une épaisseur très fine d'ailleurs non lisible au microscope optique.

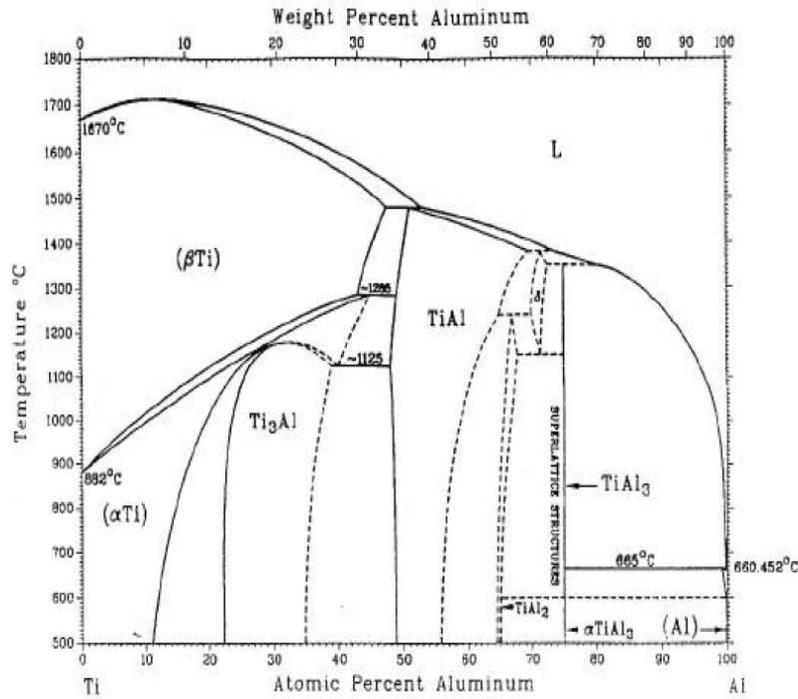


Figure. III.3 : Digramme d'équilibre binaire (Ti-Al) [30-31]

III.1.2. Microdureté Vickers :

Plusieurs tests ont été effectués sur l'échantillon brut de laminage à chaud et les résultats ont montré que la dureté moyenne est de l'ordre de 436 HV. Nous montrons dans la microstructure les empreintes Vickers localisées dans différentes plages (*voir Fig.III.4*).

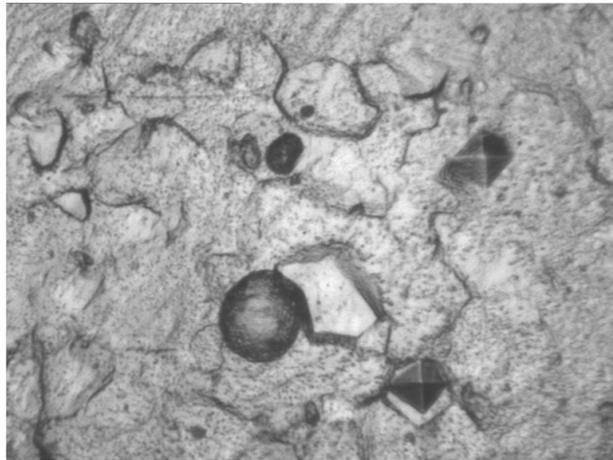


Figure III. 4 : Micrographie optique montrant les empreintes Vickers sur l'alliage Ti6Al brut de laminage à chaud.

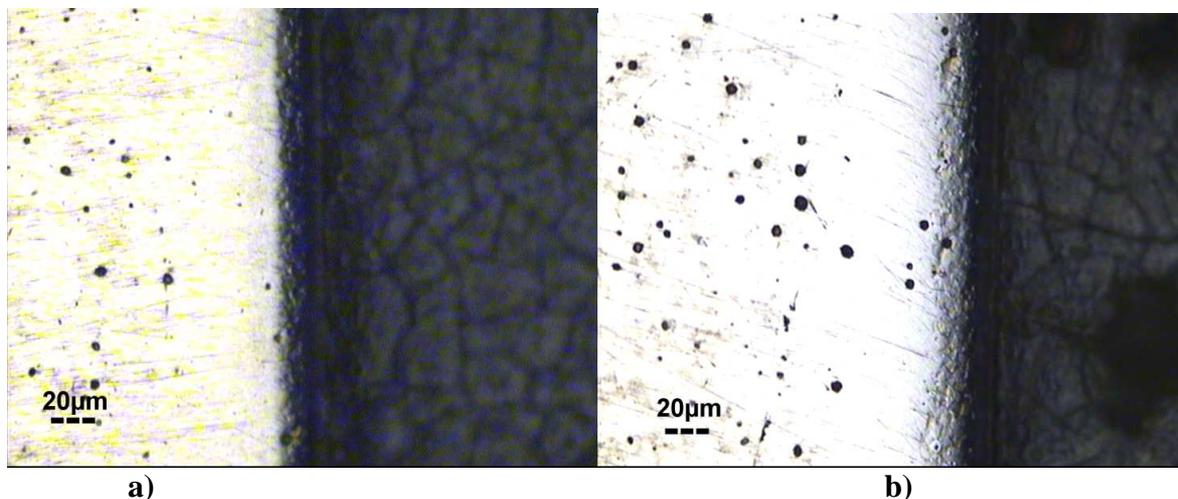
III.2. Nitrocarburation liquide de l'alliage binaire Ti6Al :

III.2.1. Influence du temps de diffusion sur la cinétique de croissance des couches nitrocarburrées:

La nitrocarburation liquide a été réalisée sur les échantillons Ti6Al brut de laminage à chaud de dimensions 10-12 mm de côté et d'épaisseur 5 mm. La température du processus de nitrocarburation est de 580°C et le temps de diffusion allant de 1h jusqu'à 6h avec un pas de 1heure. Le bain de sel est composé de cyanure (KCN), après insufflation de l'oxygène y'a formation de cyanate de type KCNO. La décomposition de ces cyanates donne les atomes d'azote, carbone et éventuellement de l'oxygène selon la réaction mentionnée par l'équation 2 (voir chapitre II). Ces atomes libérés diffusent en surface et forment avec le titane et l'aluminium des couches nitrocarburrées formées de plusieurs phases.

D'après les résultats de la microscopie optique, nous pouvons remarquer d'après les micrographies obtenues sans attaque chimique de la surface des échantillons en coupe transversale (Fig.III. (a-f)) que le temps de diffusion a un effet sur la croissance de la couche de combinaison et bien évidemment sur la couche de diffusion. A titre d'exemple pour un temps de diffusion de 1h l'épaisseur est de 20µm ; et quant on passe de 1 jusqu'à 6h, l'épaisseur est de 60µm. La courbe de la figure III.6 montre que la variation de l'épaisseur de la couche de combinaison en fonction du temps de diffusion est linéaire.

En se basant sur les travaux récents réalisés par *W. Shaa., et al* [66] qui montrent la nitruration gazeuse des alliages à base de titane ($\beta 21s$, *Tim et al* 205 et l'alliage Ti-Al) réalisée à 850 °C - 950 °C ($\beta 21s$), 730 °C - 830 °C (*Tim et al* 205), et 950 °C - 1050 °C (Ti-Al) durant 1 h et 3 h, ils ont trouvé que ces alliages sont dotés de plusieurs phases formant les couches nitrurées et les oxydes de titane de types TiN, TiN_{0.3} et TiO₂. Le développement de ces couches nitrurées en surface de ces alliages est le résultat d'un processus de diffusion (voir Fig.III.7).



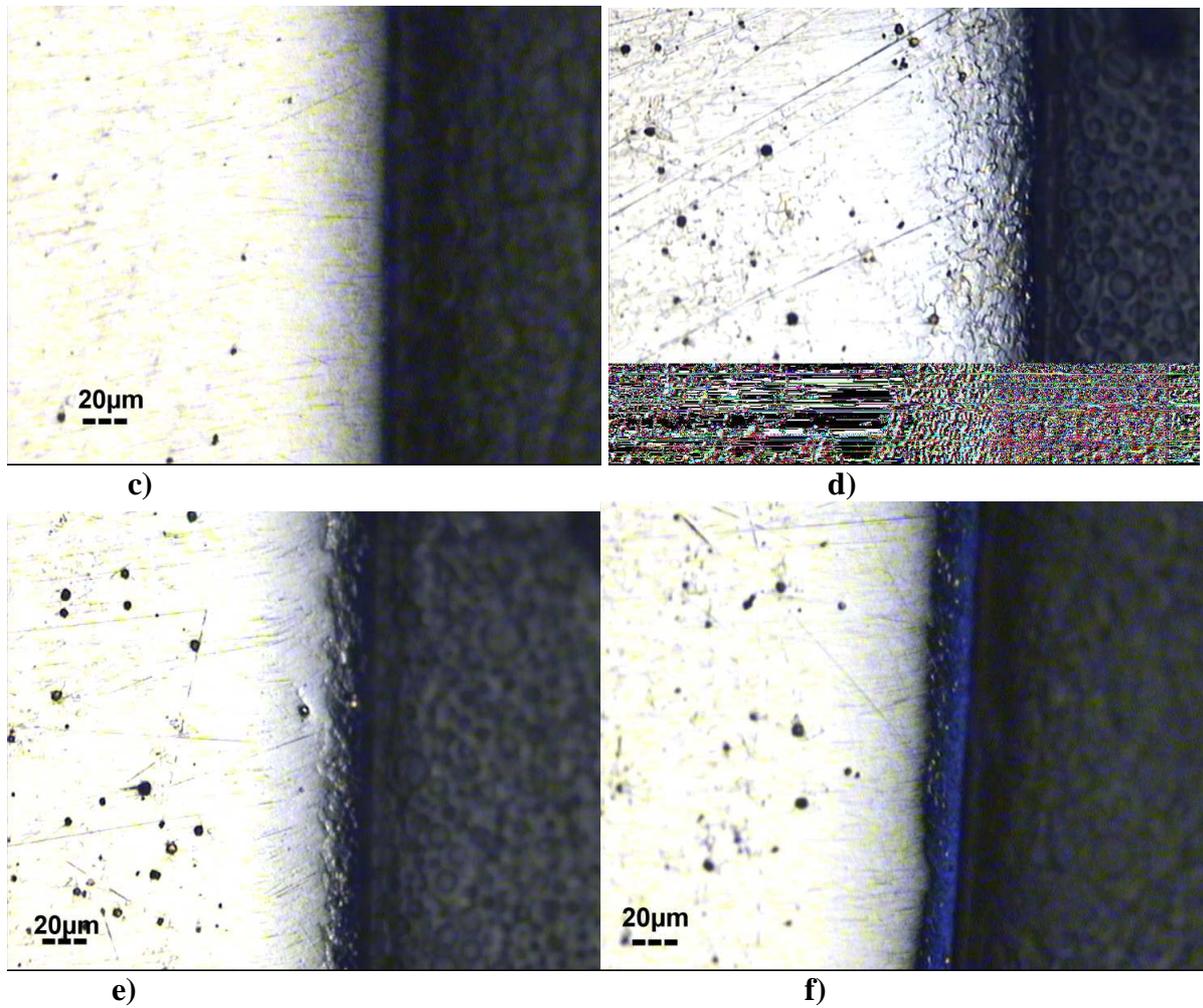


Figure III.5 (a, b, c, d, e,f): Micrographies optiques montrant la croissance des couches de l'alliage Ti6%Al nitrocarburé à 580°C à des temps de diffusion
 a) 1h b) 2h c) 3h d) 4h e) 5h f) 6h

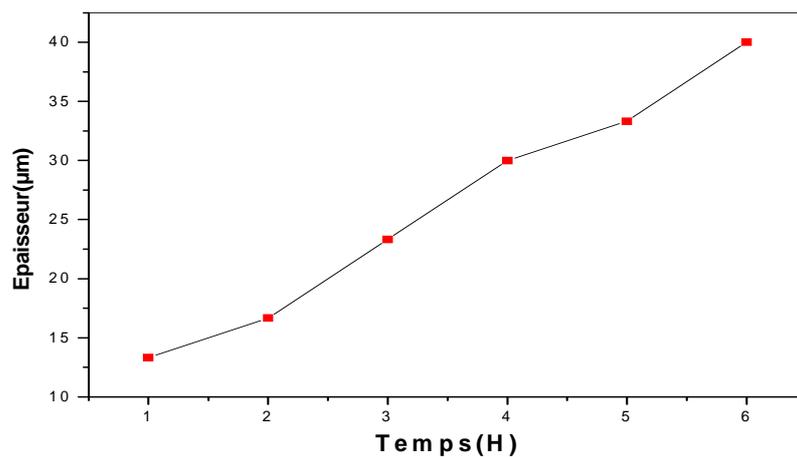


Figure III.6 : Variation de l'épaisseur de la couche de combinaison en fonction du temps de diffusion de l'alliage Ti6%Al nitrocarburé à 580°C

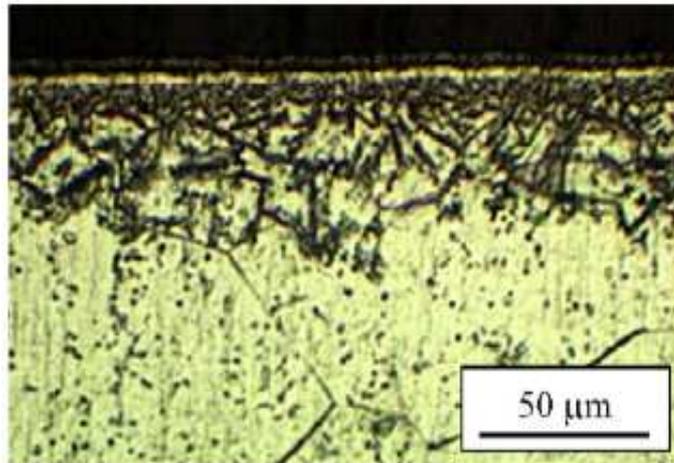


Figure III.7 :Micrographie optique montrant une couche sombre formée en extrême surface de l'alliage Timetal 205 après nitruration gazeuse effectuée à 830°C/5h [66].

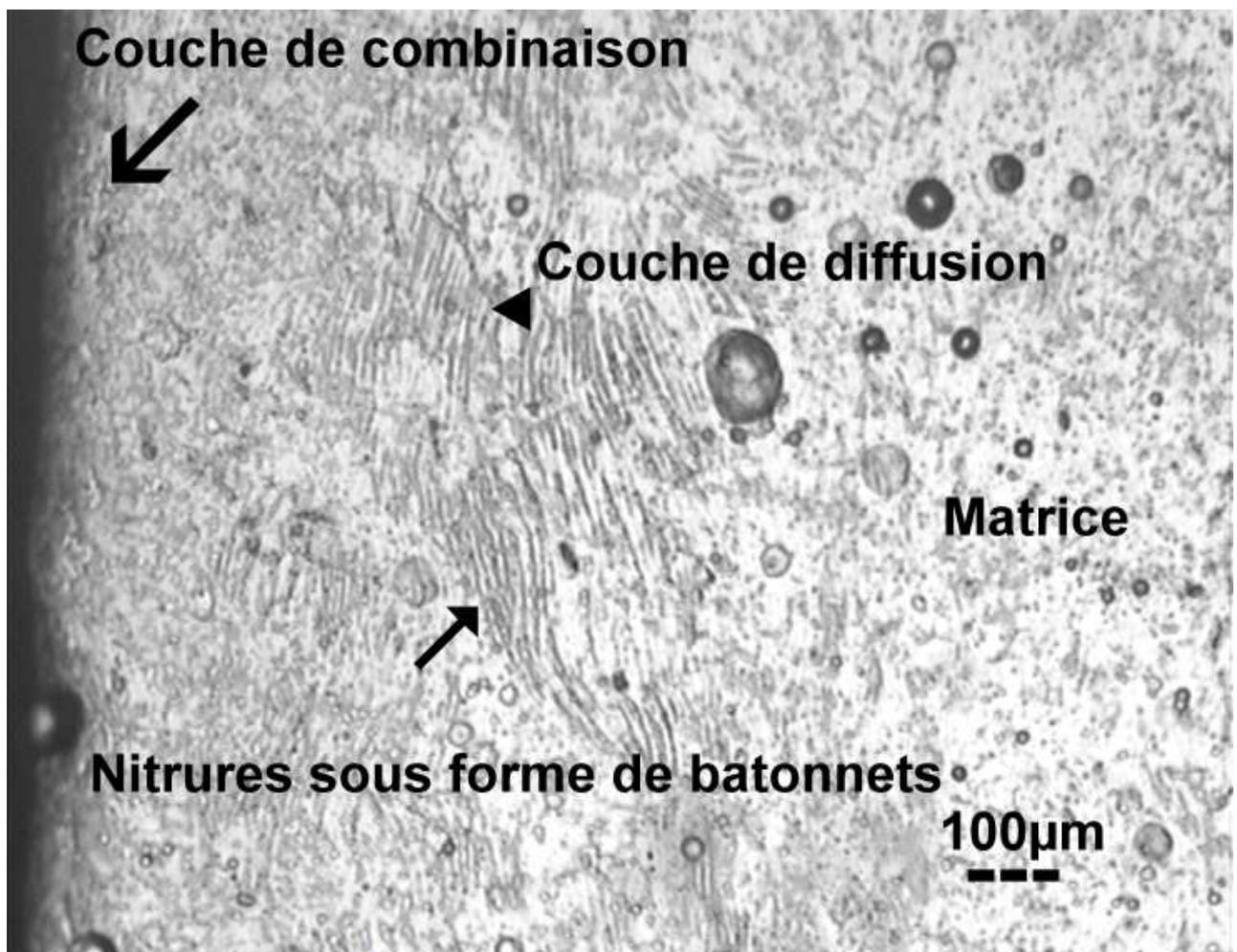


Figure III.8 : Micrographie optique montrant après attaque la couche de combinaison, de diffusion et du substrat après nitrocarburation 580°C/6h-Alliage Ti6%Al

La figure III.8, montre une structure presque similaire à celle obtenue pour l'alliage Tim et al 205 après nitruration gazeuse effectuée à 830°C/5h (Fig.III.7). En effet, la nitrocarburation induit la formation d'une couche de combinaison et une couche de diffusion, l'épaisseur moyenne pour 6heures de diffusion atteint 640 µm. Nous observons aussi que la couche de diffusion est formée principalement de $\alpha(\text{TiN})$ et des nitrures ou carbonitrures de titane sous forme de bâtonnets.

Il a été observé que dans le cas des échantillons nitrocarbures à différents temps et à la température 580°C, une couche sombre nitrocarburee située en extrême surface et qui est formée de plusieurs phases. Parmi ces phases on constate des lamelles qui nous semblent des particules de TiN et $\text{TiN}_{0,3}$ et qui sont identiques à celle formées dans l'alliage Tim et al 205 [66].

La nitruration gazeuse (730-830°C) de Tim *et al* 205 une dispersion de la dureté en surface allant de 310 à 420HK0.2 par contre pour l'alliage Ti-Al nitruré à 1050°C/5h, la dureté en surface est de 610HK0.2. Le gain est de 140HV0.2 (Matrice 450-500 en surface).

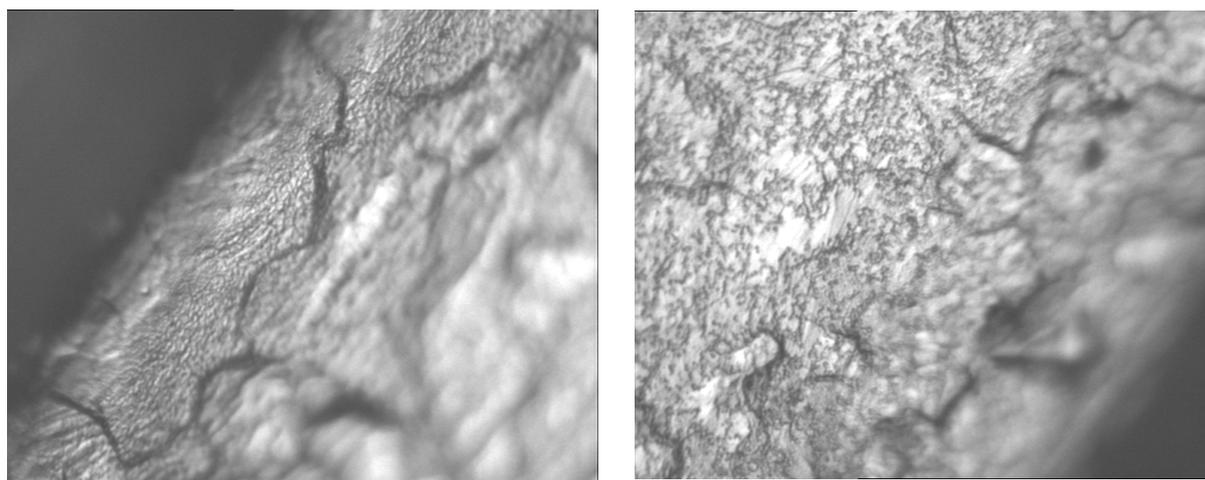


Figure III.9 (a, b) : Micrographies optiques de l'alliage Ti6Al après nitrocarburation liquide effectuée à 580°C/6h.montrant

- c) une couche très dense et sombre formée en extrême surface
- d) une couche moins dense et sombre formée dans la couche de diffusion

Nous remarquons d'après ces deux micrographies (*voir fig.III.9*) qu'il y a une importante densification de phases en extrême surface (TiN ou TiCN et d'autres nitrures déjà citées). Dès qu'on s'éloigne du bord vers le cœur la densité ou la précipitation des nitrures devient de moins en moins importante, comme nous le montre la micrographie ci-dessus qui montre clairement l'absence des précipités (*Fig. III.10*)

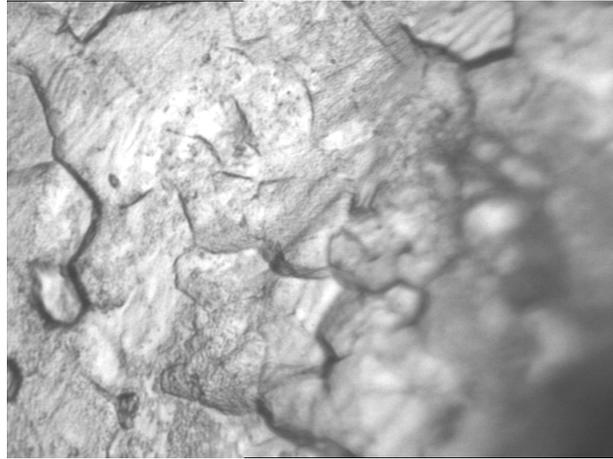
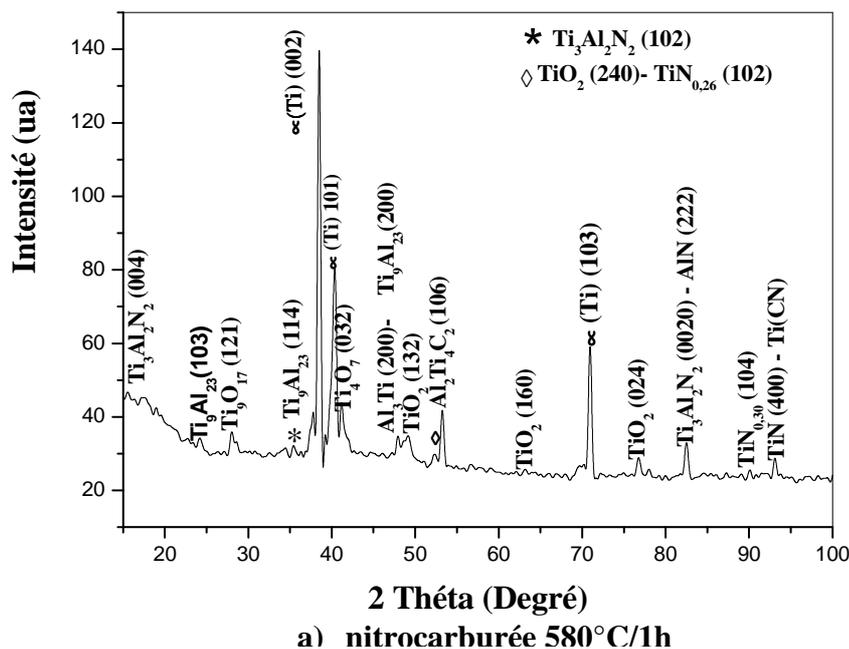
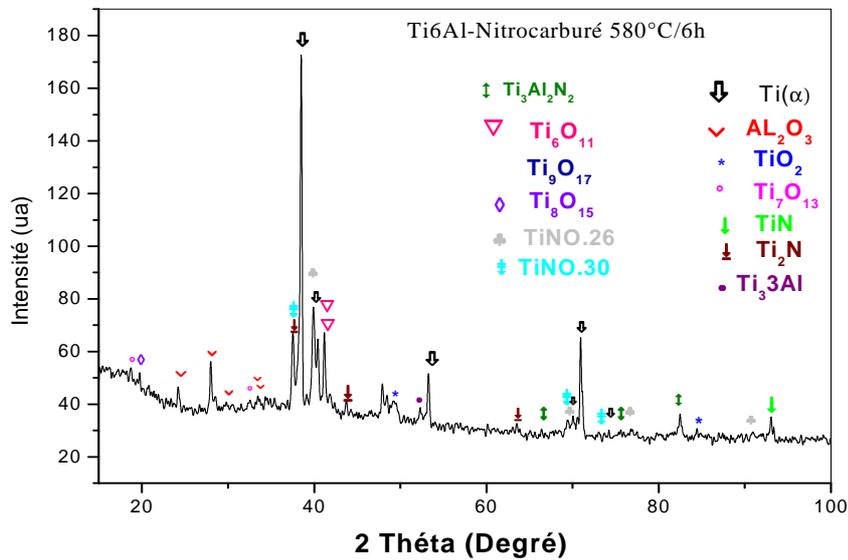


Figure III.10 : Micrographie optique montrant l'absence de précipités de nitrures dans le substrat

III.2.2. Identification par diffraction des rayons X des phases constituant les couches nitrocarburées :

La diffraction des rayons X en conditions normales nous a permis de déceler les différentes phases possibles constituant les couches nitrocarburées. Pour cela, nous avons analysé les échantillons nitrocarburés à 580°C durant 1h et 6h. La figure III.11 (a,b) montre les spectres de diffraction RX. Pour un temps de 1h, nous constatons principalement la phase mère α (Ti) à différents plans et angles de diffraction et les oxydes de titane à différents indices stœchiométriques (TiO_2 , Ti_9O_{17} , Ti_4O_{17}), $\text{Ti}_9\text{Al}_{23}$, $\text{Al}_2\text{Ti}_4\text{C}_2$, $\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$, et TiN. Il en est de même pour le spectre de diffraction réalisé sur l'échantillon nitrocarburé à 580°C/6h.





b) nitrocarburé 580°C/6h

Figure III .11. (a, b) : Spectres de diffraction des rayons X des échantillons en Ti6AL

Pour plus de détails et afin de montrer clairement les phases situées en extrême surface et dans les couches sous jacentes, nous avons examiné par la microscopie électronique à balayage l'échantillon nitrocarburé 580°C/6h (Fig III.12 (a-b)). Il est important de souligner, que l'alliage Ti6%Al présente pour chaque temps de diffusion la même architecture de microstructure. Nous observons trois différentes régions correspondantes à la formation d'une couche d'oxyde de titane ; suivie de la formation d'une couche de combinaison et de diffusion. La couche mince de TiO_2 est d'une épaisseur de quelques micromètres. Les oxydes de titane existent dans une grande variété de compositions correspondant aux différents états possibles d'oxydation de titane [4,15]. Ces oxydes offrent un éventail de propriétés électriques, optiques, chimiques et mécaniques [67-68].

L'oxygène, au même titre que l'azote, est alpha gène et le domaine de solubilité est important (jusqu'à 34% atomique) comme l'indique la figure I-6 du diagramme Ti -O. IL va entraîner un renforcement significatif du matériau. Rappelons que le titane laissé à l'air se recouvre spontanément d'un film constitué d'une couche externe de TiO_2 (10-20 μm) et d'une couche intermédiaire TiO , en contact avec la matrice métallique[69] ce qui lui confère une excellente résistance à la corrosion. L'analyse par EDX en surface de l'échantillon a confirmé l'existence de l'oxygène et du carbone. De ce fait la présence de l'oxygène et du carbone forment respectivement les couches d'oxydes de titane et les carbonitrides de titane (voir Fig. III.13).

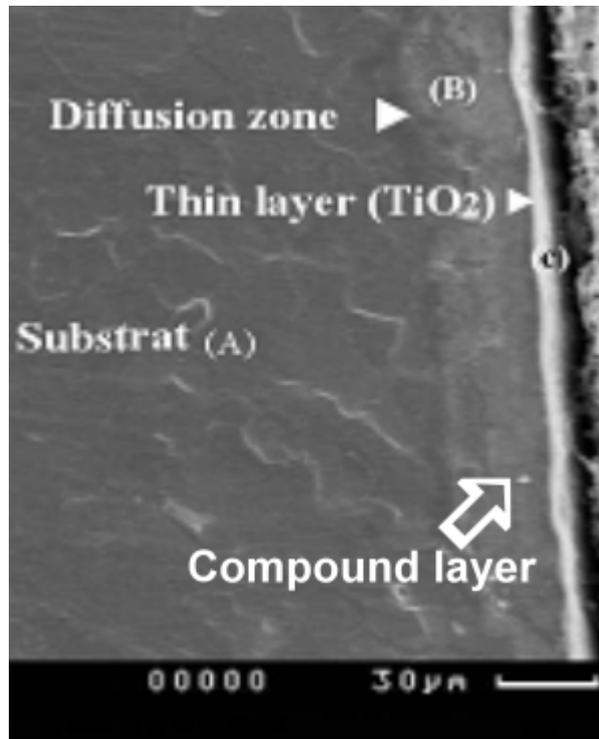


Figure. III .12 (a - b) : Micrographie électronique à balayage de l'échantillon nitrocarburé à 580°C/6h

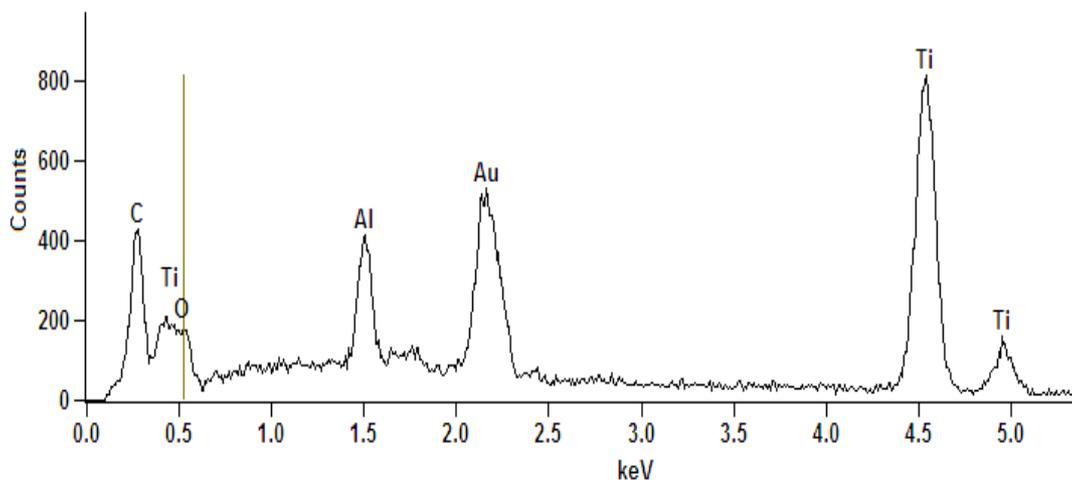


Figure III.13 : EDS (Energy dispersive scanning) de l'échantillon nitrocarburé 580°C/6h

III.3. Dureté des couches nitrocarburées :

D'une manière générale, la variation de la microdureté d'un échantillon à un autre depuis le cœur jusqu'à l'extrême surface est identique. Nous avons trouvé qu'il était plus facile de mesurer la dureté en surface et dans la zone de transition « couche de diffusion – substrat ». Dans ces régions, nous n'avons pas enregistré de déformations des empreintes (voir *fig.III.14*). Par ailleurs, il nous a été très difficile de mesurer des empreintes dans la couche de diffusion et en extrême surface compte tenu de l'hétérogénéité structurale due à la

multitude de phases caractérisées par des propriétés différentes à savoir la dureté et leur degré de déformabilité (*voir fig III 14.*). Face à ce problème, nous étions contraints de considérer la mesure de la dureté en surface (face nitrocarburée). Pour cela, et dans le but d'évaluer la dureté en surface et les couches superficielles (sous jacentes) nous avons fait varier l'effort normal en considérant des petites et grandes charges. La figure III 15 montre la variation de la microdureté en fonction de la charge d'application. Nous remarquons au fur et à mesure que la charge augmente la dureté diminue ce qui est expliquée par la profondeur de la pénétration de l'indenteur. Les faibles charges dans l'intervalle 30 - 50g nous ont permis d'évaluer la dureté des couches superficielles et qui varient respectivement entre 1312 et 1100HV. Dans l'intervalle 100-200g, la dureté varie entre 1020 et 711HV. La valeur de la microdureté moyenne du substrat est de 436 HV. Nous pouvons conclure que le traitement de nitrocarburation a provoqué un durcissement superficiel et que son apport est de 300%. Comparativement aux études antérieures et qui ont porté sur la nitruration ionique [70] et gazeuse [71] des alliages à base de titane, ces dits traitement ont provoqué un durcissement superficiel. Le traitement de nitrocarburation suggéré a donné de meilleurs résultats relativement à ceux trouvés par les auteurs déjà cités.

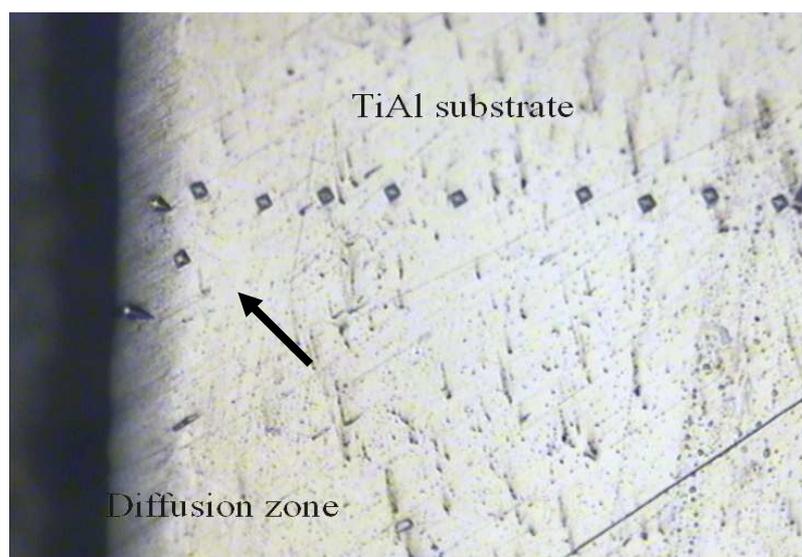


Figure III.14 : Microscopie optique montrant le profil de empreintes Vickers de l'extrême surface substrat. Alliage Ti6Al nitrocarburé à 580°C/6h.

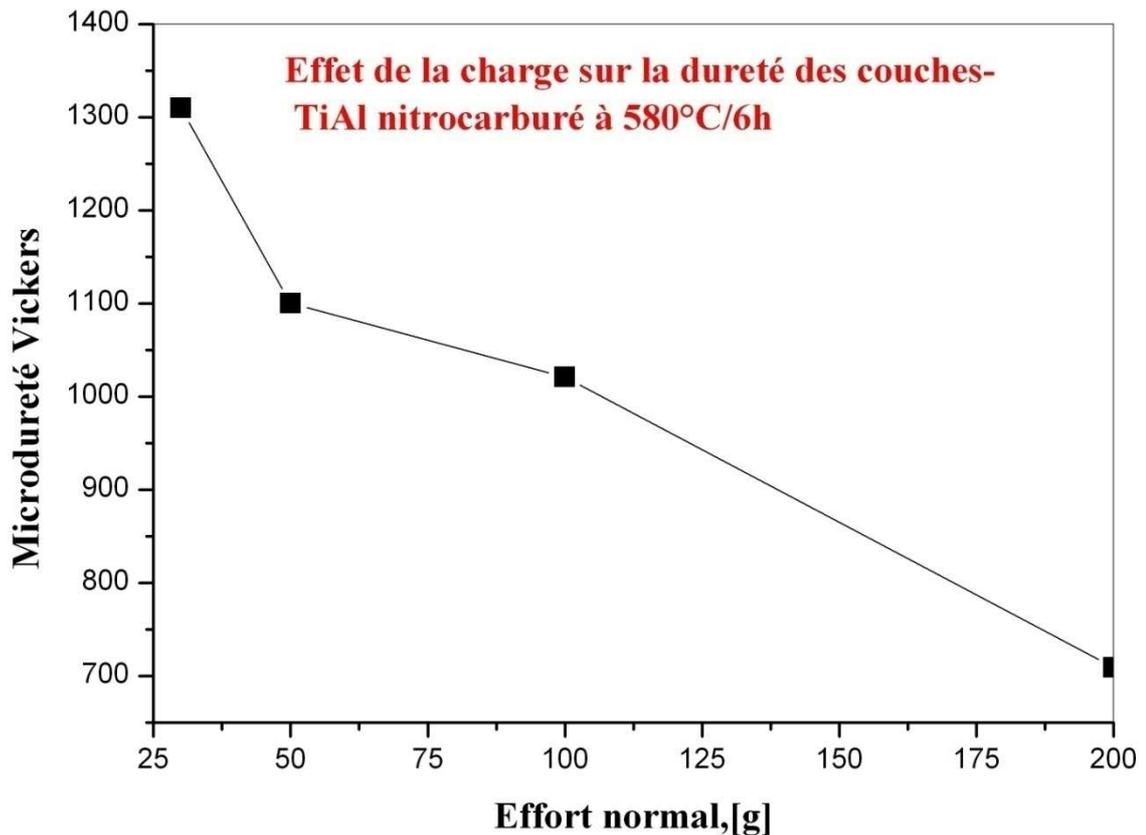


Figure III.15 : Effet de la charge sur la dureté des couches de l'alliage Ti6Al nitrocarburé à 580°C/6h

Plusieurs recherches par Mahfujur, Laid, Budzynski, Zhiyong, Aravind, et autres [72-77] ont montré que les traitements par implantation d'azote, nitruration plasma et en bain de sels mènent à une grande amélioration le comportement tribologique et la résistance à la corrosion de l'alliage à base de titane Ti6Al4V. Ils ont trouvé que l'augmentation de la dureté qui peut atteindre 2000 HV est due à la formation des couches de nitrures TiN et Ti₂N et aussi Ti (C, N)

III.4. Etat de surfaces :

III.4.1. Profilométrie linéaire :

La figure 16 (a, b).montre la variation de la rugosité en fonction du temps de traitement pour l'alliage Ti6%Al nitrocarburé à 580°C durant 1h jusqu'à 6h. D'une manière générale, l'augmentation du temps de diffusion fait augmenter systématiquement la rugosité Ra et Ry. La rugosité Ra varie de 0.20 jusqu'à 0,66 µm, tandis que Ry varie de 2.0 µm jusqu'à 5.6µm Cette variation est linéaire et cette allure se concorde avec l'étude microstructurale et topographique de l'acier AISI 4140 faiblement allié nitruré sous plasma.

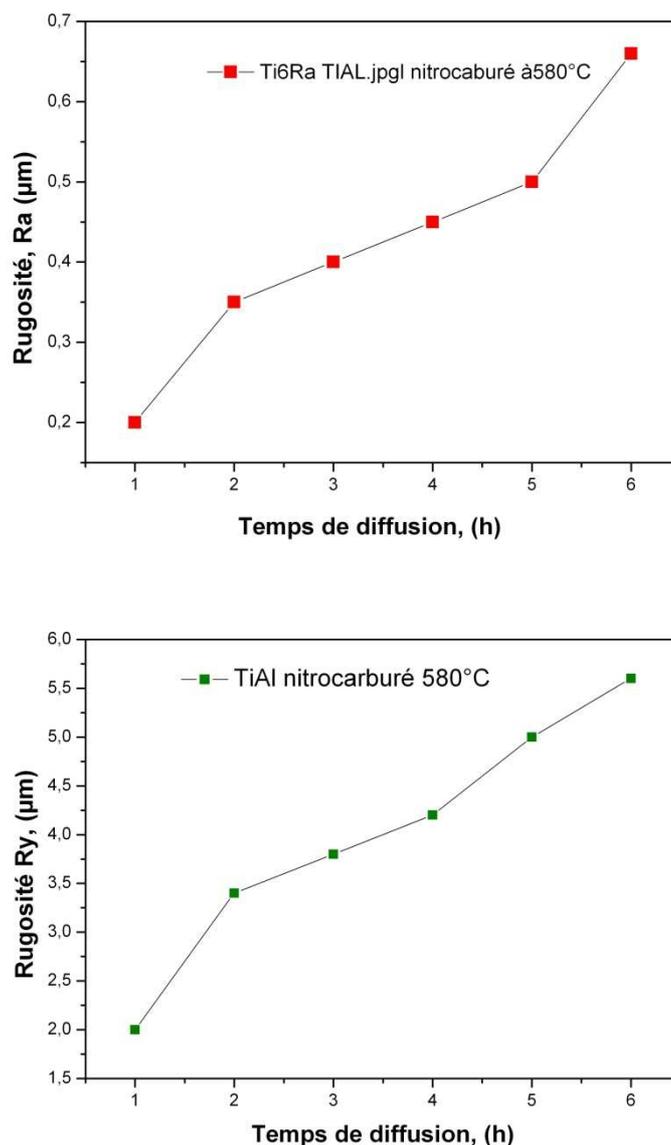


Figure III. 16 : Variation de la rugosité Ra et Ry en fonction du temps de diffusion -Alliage Ti6%Al nitrocarburé à 580°C.

III. 4.2. Topographie de la surface nitrocarburée de l'alliage TiAl par AFM:

Les résultats de la microscopie à force atomique (AFM) nous ont permis de voir la topographie de la surface de l'échantillon nitrocarburé 580°C/6h qui présente les meilleurs résultats en propriétés mécaniques telles que la dureté, et la résistance à l'usure par abrasion. Nous savons que les propriétés tribologiques dépendent fortement de l'état de surface. La figure III.17 (a, b) présente la topographie extérieure par AFM l'image 3D et une surface plan de l'alliage TiAl sur une surface balayée de (20µmx20µm). L'image montre une surface composée de grains polyédriques d'oxydes de titane de diamètre différent confirmés par l'analyse de diffraction des rayons X et par la spectroscopie Raman. Cependant nous constatons dans la majorité des régions une structure compacte en présence de quelques vides

qu'on peut certainement attribuer à la porosité formée pendant le processus de la nitrocarburation en bain de sel.

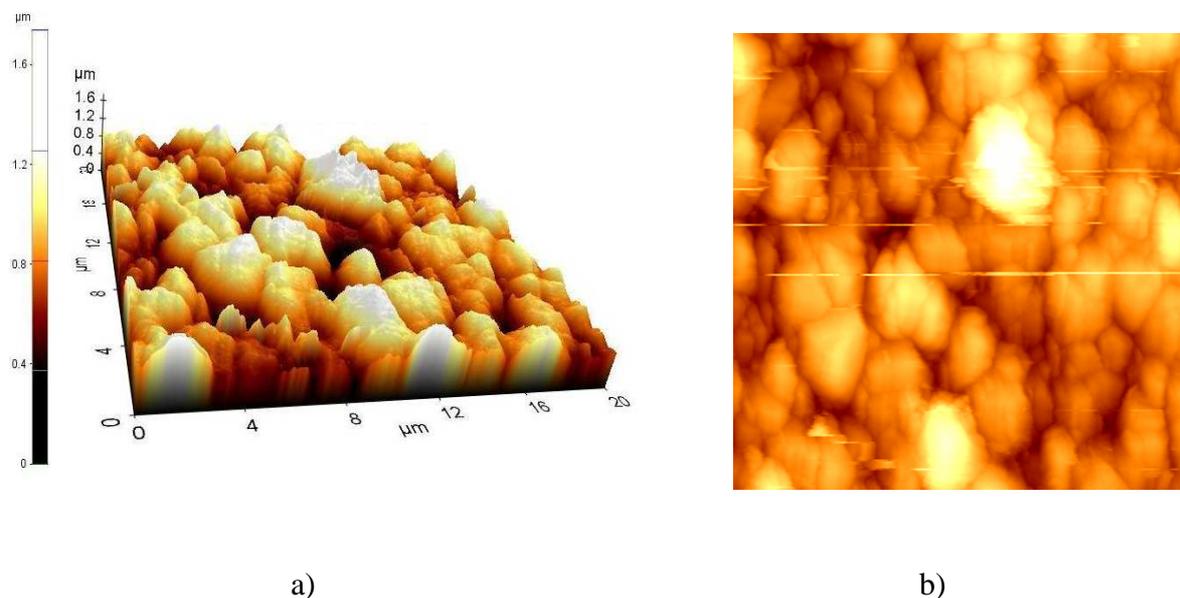


Figure III. 17 (a, b):

- a).** Présentation de la surface en 3D (image AFM)-Topographie extérieure de l'échantillon nitrocarburé à 580°C/6h ; surface balayée (20μm x 20μm)
- b).** Surface plan (AFM)- Topographie extérieure de la couche nitrocarburée 580°C/6h ; surface balayée (20μm x 20μm).

III. 5. : Spectroscopie Raman :

La figure III.18 montre les spectres Raman obtenus sur des surfaces nitrocarburées à différentes temps de diffusion. Nous pouvons observé l'apparition en surfaces des pics assignés ou attribués à des phases cristallines de types oxydes de titane présentés sous différentes formes Rutile et anastase ainsi que des carbonitrides de titane qui apparaissent dans une bande 436.82 cm^{-1} , 688 cm^{-1} , 778 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} et $1600-1615\text{ cm}^{-1}$ [78–83].

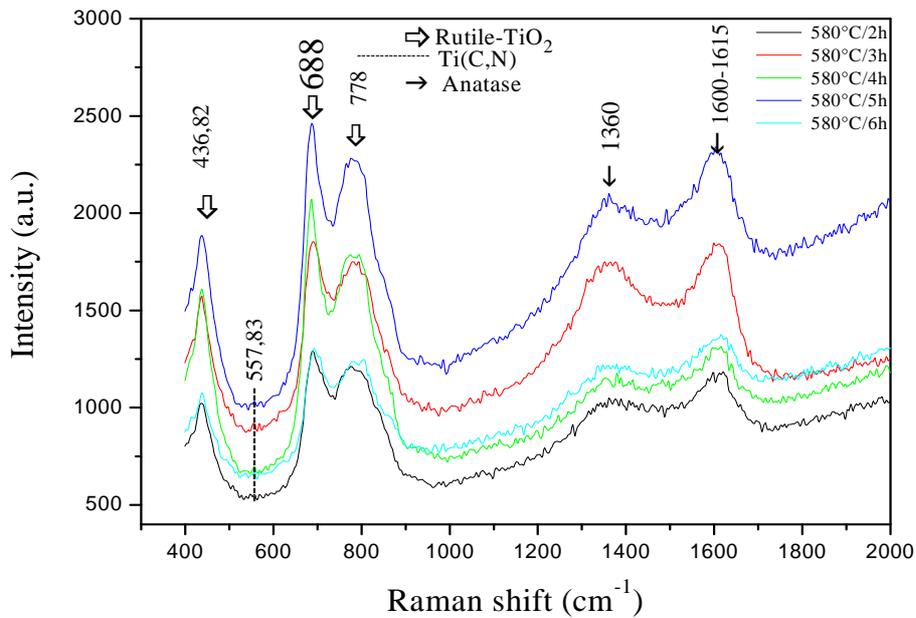


Figure III.18. : Spectres Raman obtenus sur les surfaces des échantillons Ti6%Al nitrocarburés à différents temps de diffusion

III.6. Abrasion du substrat et des couches nitrocarburées et mécanismes d'usure

Zbigniew Gawroński a montré que la résistance à l'usure dépend principalement, de la dureté de la couche de diffusion et que la nature de la couche de combinaison intervient peu en raison de sa faible épaisseur [84]. D'après L.Barralier [85], l'augmentation de la dureté conduit parfois à des fragilités de couche qui altèrent la tenue à l'usure. Comme il est indiqué plus haut, le traitement de nitrocarburation ferritique en bain de sels appliqué à l'alliage Ti6%Al a provoqué la formation en surface des couches d'oxydes TiO_2 très durs et des couches de combinaison (TiN et Ti_2N') et de diffusion $\alpha-Ti(N)$ en présence des nitrures et des précipités très fins).

Pour mieux élucider le comportement de la résistance à l'usure de ce matériau nitrocarburé, nous avons choisi le test d'usure par abrasion.

La figure III 19 montre les courbes d'usure par abrasion (perte de masse en fonction de la distance des échantillons nitrocarburées à 580°C pendant 1 h ,3h, 6 h et de l'état brut. Nous pouvons remarquer que l'allure générale des courbes de forme linéaire est presque identique d'un échantillon à un autre. Nous constatons que l'échantillon nitrocarburé 580°C/6h présente par rapport aux autres échantillons moins de perte en masse c.a.d. il offre une meilleure résistance à l'usure. Cette amélioration est due à notre avis au temps de maintien qui favorise la formation des couches nitrocarburées plus de précipités en surface et dans les couches sous jacentes.

D'après J. Ramkumar et al [86] la précipitation en petite quantité de la phase de type Ti_2AlC (dans notre cas $Ti_4Al_2C_2$) dans les alliages Ti-Al pourra améliorer les propriétés mécaniques telle que la résistance à l'usure [87] et la résistance à l'oxydation à haute température [34]. En plus G.Jaeger et al [88] ont montré aussi l'incorporation des phases de type TiC_xN_{1-y} et $Ti_{1-x}Al_xN$ de dureté variable (2500-4190) HV 0.02 (voir tab.III.1) améliore considérablement la résistance à l'usure.

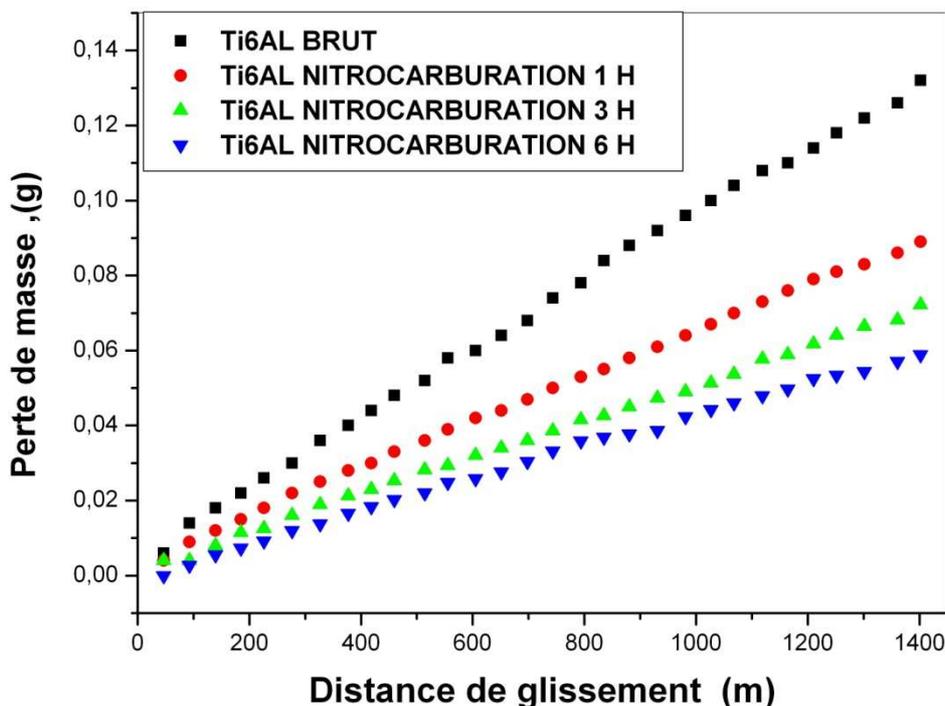


Figure III.19 : Variation de la perte de masse en fonction de la distance de l'alliage Ti6Al nitrocarburé.

Conditions d'usure : vitesse angulaire ($\omega=65$ tours/min, cycle 1min, $F_n= 5N$,
Pion : papier abrasif en SiC grade 800)

Tableau III.1 : Duretés des composites complexes (alliage de titane) D'après G. Jaeger et al

Film	Film Thickness μm	Film composition		Micro-hardness HV [0.02]	Young's Modulus GPa	Residual stress GPa	Texture
		O-content at %	X				
TiC_xN_{1-x}	5.1	2.6	0	3220	482	-1.1	(100)
TiC_xN_{1-x}	6.8	2.4	0.21	3950	417	-3.4	(100)
TiC_xN_{1-x}	5.9	2.3	0.34	4190	456	-6.4	undefined
TiC_xN_{1-x}	4.7	2.7	0.53	3790	477	-5.6	(100)
$Ti_{1-x}Al_xN$	6.4	2.9	0	3540	374	-1.2	(100)
$Ti_{1-x}Al_xN$	3.5	10.4	0.21	2500	313	nm ²	few (100)
$Ti_{1-x}Al_xN$	6.7	4.9	0.36	2500	292	nm ²	few (100)
$Ti_{1-x}Al_xN$	6.6	3.3	0.63	3420	388	nm ²	few (100)
$Ti_{1-x}Al_xN$	8.0	2.4	0.76	3530	367	nm ²	undefined

Nous constatons que les courbes d'usure (perte de masse en fonction de la distance de glissement) ont presque la même allure de variation. La différence entre elles réside dans le degré d'usure et le domaine d'existence d'une ou plusieurs phases ainsi que l'épaisseur de la couche nitrocarburee dans chaque échantillon. L'allure générale et les résultats obtenus se concordent d'ailleurs bien avec la littérature .

Selon l'existence des différentes couches et leurs différents comportements à l'usure, nous avons divisé chaque courbe en 4 domaines.

- Le premier domaine correspond probablement à l'existence en surface des couches d'oxydes adhérentes des types TiO_2 qui sont très minces identifiés par diffraction RX et par spectroscopie Raman. L'insufflation dans ce procédé de nitrocarburation en bain de sels de l'air génère en surface la diffusion de l'oxygène et par conséquent on aura la formation en extrême surface des oxydes de titane. Nous tenons à remarquer qu'en dessous de 150m de distance, la perte de masse est importante ceci est due probablement à la couche située en extrême surface et qui est formée de oxyde de titane qui sont dures mais caractérisées par une grande fragilité qui lors de l'abrasion cette couche s'effrite ou « s'écaille rapidement ».

La micrographie III.20 (a) montre les traces d'usure de la surface de l'échantillon parcourue une distance de glissement de 150 et 300mètres, ce qui correspondent d'après la courbe d'usure perte de masse en fonction de la distance à la zone d'existence de la couche d'oxyde de titane et probablement les sous couches « couche de combinaison ».

Nous pouvons dire que ces phases sont présentes pratiquement dans tous les échantillons nitrocarbures. Ces couches minces d'oxydes de dureté élevée et de faible adhérence, à partir des premières distances de parcours (0-150m) s'écaillent très rapidement à cause de leur fragilité.

Le deuxième domaine est attribué à la présence de la couche de combinaison qui est formée de δ (TiN) et ϵ (Ti_2N), cette couche est extrêmement dure et très fragile. L'enlèvement des phases δ et ϵ s'effectue dans un parcours de glissement qui varie entre 150 et 300mètres et plus. Par conséquent, ces couches accusent moins de perte en masse relativement aux couches d'oxydes.

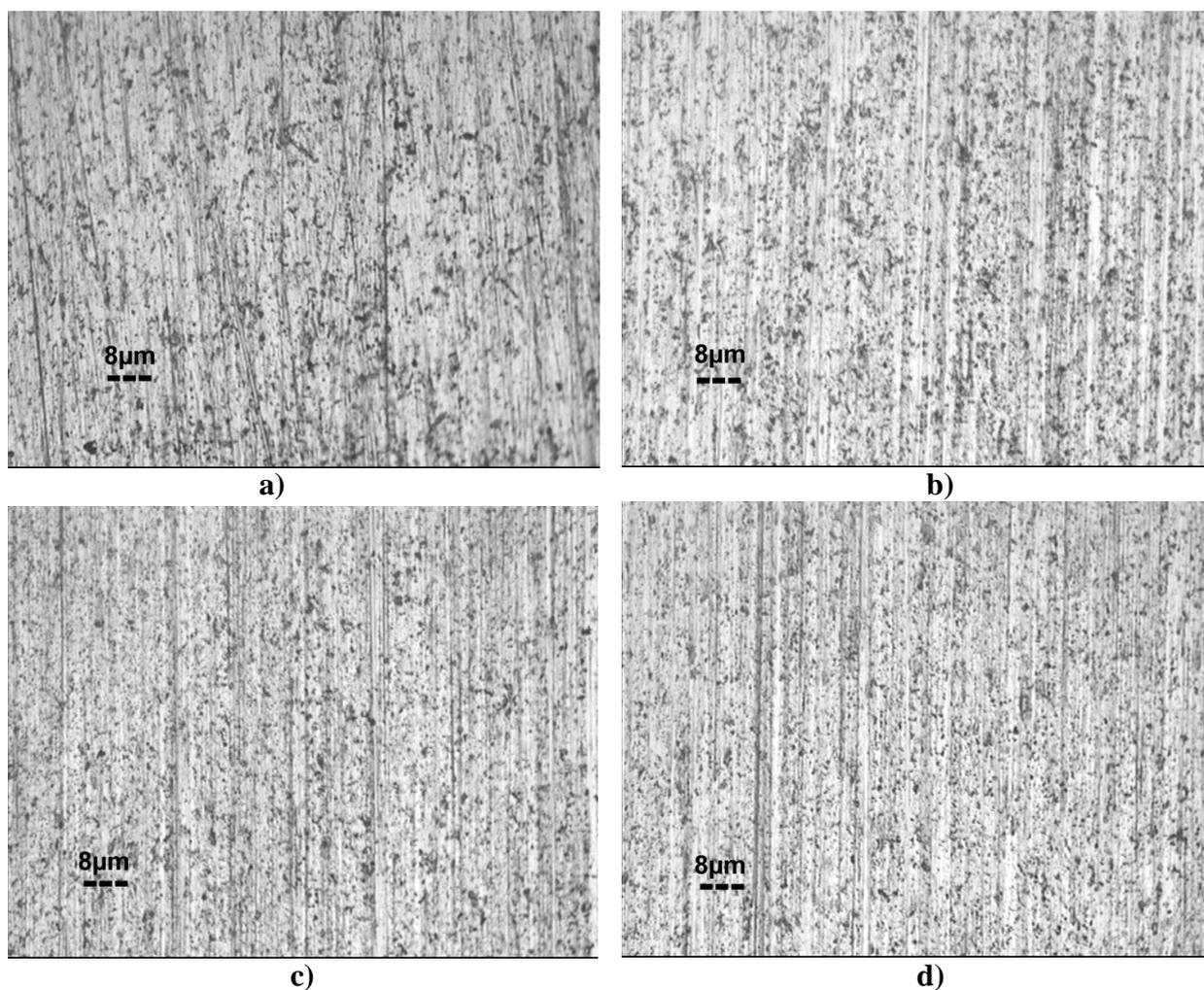
Pour mieux élucider le mécanisme d'usure, nous avons analysé par microscopie optique la surface usée des échantillons parcourus une distance de 300m sous un effort normal de 5N.

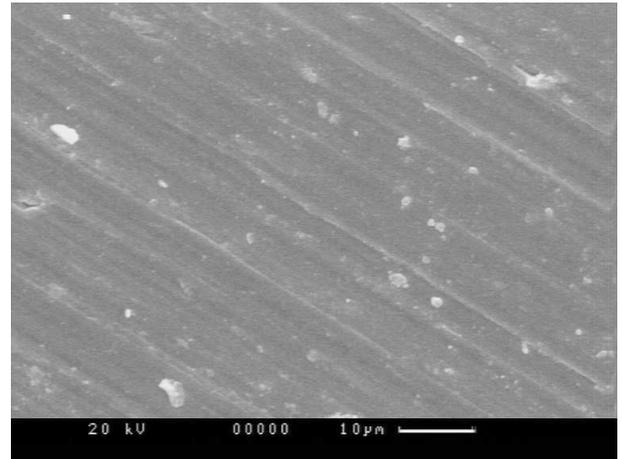
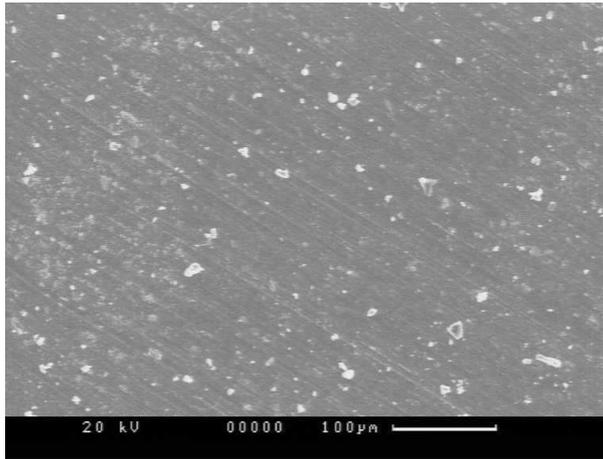
La figure III.20 (b) montre la micrographie de la surface usée des échantillons parcourus une distance de 300 mètres. Nous pouvons remarquer que le mécanisme d'usure de la surface est presque similaire au premier domaine.

La troisième zone correspond à l'existence de la couche de diffusion qui est très épaisse (300 à 700m) comparativement aux autres domaines, elle résiste mieux à l'usure. Cette amélioration dans la résistance à l'usure (moins de perte de masse) est due à une fine précipitation de nitrures et carbures dispersés dans la matrice. D'après la littérature et les résultats de plusieurs auteurs [88] la présence de la couche de diffusion dans un matériau traité thermochimiquement et qui est formée de fins précipités (carbures et les nitrures) favorise la résistance à l'usure par abrasion (*voir Fig.19 III.C*)

La solution solide α -T(N) est très susceptible à l'écrouissage durant le test d'abrasion. La création et l'interaction des dislocations gênent la déformation plastique et il en résulte des contraintes internes. Il est probable aussi que les débris détachés s'incrustent dans la matrice et provoque ainsi un durcissement structural (*voir Fig.III.20 (e, f)*). Enfin le dernier domaine est attribué à l'usure abrasive de la matrice

La meilleure résistance à l'usure par abrasion est obtenue dans le cas de l'échantillon nitruré à 580°C/6h. Ce gain en masse est expliqué par la présence d'une couche de combinaison biphasée avec une dureté de l'ordre 1300 HV en extrême surface et une couche de diffusion plus épaisse qui résiste mieux à l'abrasion





e)

f)

Figure III.20 : Microscopie optique montrant les traces d'usure des faces des échantillons nitrocarburés à 580°C/6h

Distances de glissement : a) 150m, b) 300m c) 600m, d) 1200m e et f) 1200m

III.7. Comportements à la corrosion des couches nitrocarburés :

a). Etude Potentiodynamique :

La courbe de polarisation $\log I=f(E)$ a permis de déterminer le potentiel de corrosion E ($I=0$) par l'exploration des droites de Tafel et la détermination du courant de corrosion. Cette grandeur revêt une importance capitale pour évaluer la vitesse de corrosion à partir de la loi de Faraday. Les valeurs obtenues sont fournies automatiquement par le logiciel utilisé (Soft Corr. III) qui est fondé précisément sur cette loi. Pour des raisons pratiques, les vitesses de corrosion seront donc exprimées par une unité usuelle, $\mu\text{m}/\text{an}$, par application de la loi de Faraday et en faisant l'hypothèse que la corrosion observée est uniforme :

$$m = \frac{M \cdot i \cdot t}{n \cdot F} \quad \text{Où} \quad V_{\text{Corr}} = \frac{M \cdot i_{\text{Corr}}}{n \cdot F}$$

M : Masse molaire [g/mole]

i: Courant [A]

t: Temps (1 an) [s]

i_{Corr} : Densité de courant de corrosion [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]

n : Nombre d'électrons échangés

F : Nombre de Faraday

Sur un large domaine de potentiel [-600 à +3000mV] et à une vitesse de balayage de 1mV/s et après avoir atteint l'équilibre au bout d'une demi-heure, la courbe de polarisation Potentiodynamique montre la variation d'intensité de courant en fonction de potentiel appliqué en mode semi-logarithmique. Les Alliages à base de titane, tels que Ti-Al-V et de Ti-Al-Nb, sont les matériaux du choix en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques et de corrosion.

Fondamentalement, la résistance à la corrosion provient de son comportement passif. Les métaux passifs présentent une couche dense mince d'oxyde à leur surface qui empêche le contact du métal avec l'électrolyte mener à la dissolution rapide

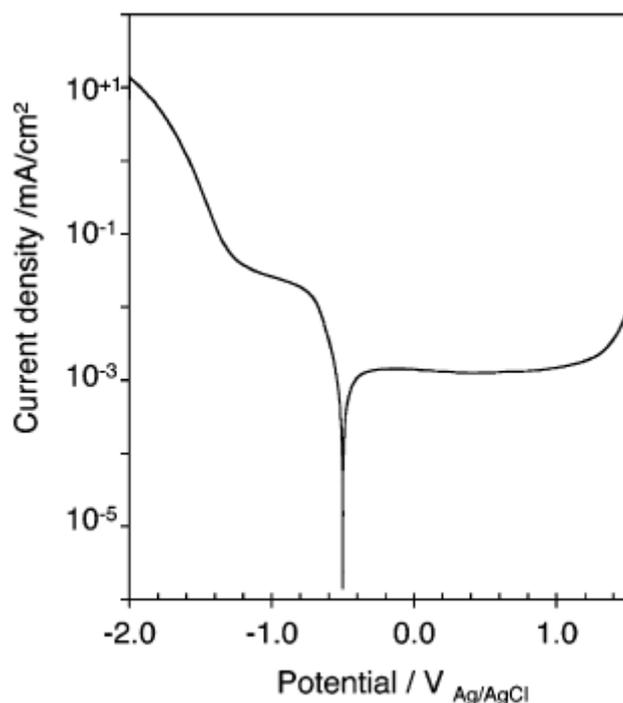


Figure. III.21 : Courbe de polarisation de Potentiodynamique d'alliage de Ti6Al4V en 0.9% NaCl à la température ambiante. [65]

Sergio Luiz de Assis et al (89) ont effectué des essais Potentiodynamique avec un taux de balayage de 1mV/s dans la gamme de -800mV à 3000 mV au système (SCE) employant un Potentiostat d'EG&G27Á, qui sont les mêmes paramètres utilisés pour notre travail, couplé à une Potentiostat/Galvanostat et commandé par un logiciel électrochimique 352 softcorr III. Ce dernier a précédemment proposer que la résistance de corrosion de l'alliage du Ti – 6Al – 7Nb est attribuée à la couche barrière, les capacités devraient être attribuées à la présence de la couche poreuse [90].

Dans un premier temps, l'alliage subit une dissolution rapide qui se traduit par une pente accrue à partir du potentiel de corrosion qui est égale a -311 mV jusqu'au palier de passivation dont le potentiel est de -14 mV et une densité de courant est inférieure à $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cette zone représente la partie active. Ensuite, nous observons que la densité de courant est presque constante et varie peu. Ce phénomène s'apparente au processus de passivation observé pour certains alliages et métaux. Au potentiel de 1300 mV, on remarque une augmentation de la densité de courant. Ceci est dû à un phénomène de piqûration liée à la forte polarisation.

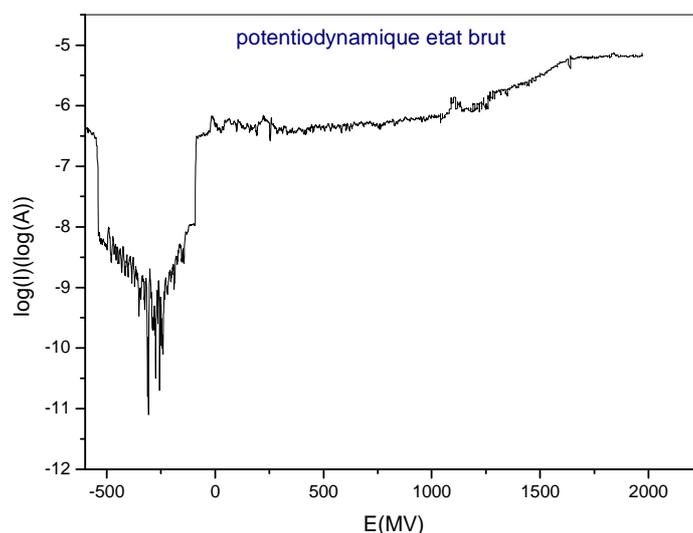


Figure III.22: Courbe de polarisation potentiodynamique du système Ti6Al brut/NaCl 3%.

Afin de mieux comprendre le comportement de l'alliage Ti6Al nitruré, nous avons tracé la courbe de polarisation potentiodynamique dans les mêmes conditions, sur un large domaine de potentiels, et après une demi-heure d'immersion dans la solution chlorurée à 3% NaCl, avec une vitesse de balayage de 1 mV/s (Fig III 22 , 23.). On note l'anoblissement du potentiel de corrosion dans le sens anodique, de l'ordre de -230 mV, avec une densité de courant de corrosion, de l'ordre de $1,56 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. dans la zone de passivation, la densité de courant est de l'ordre de $0,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Cette augmentation est vraisemblablement liée à la dégradation de revêtement lors de la polarisation et la pénétration du fluide agressif dans les pores provoquant une corrosion localisée.

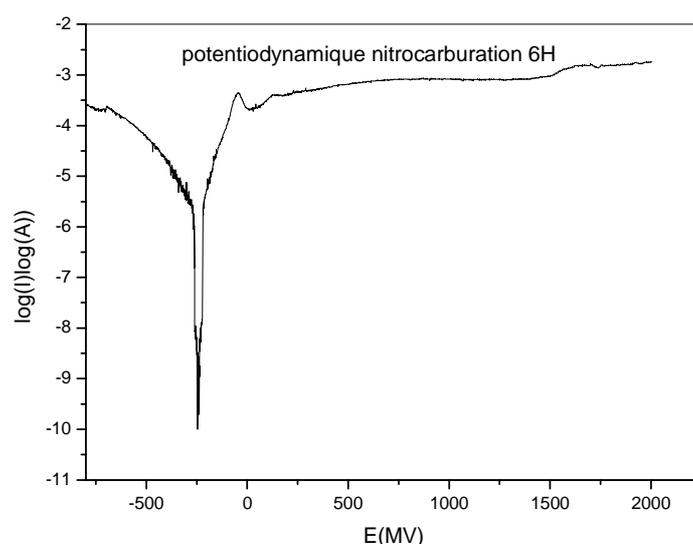


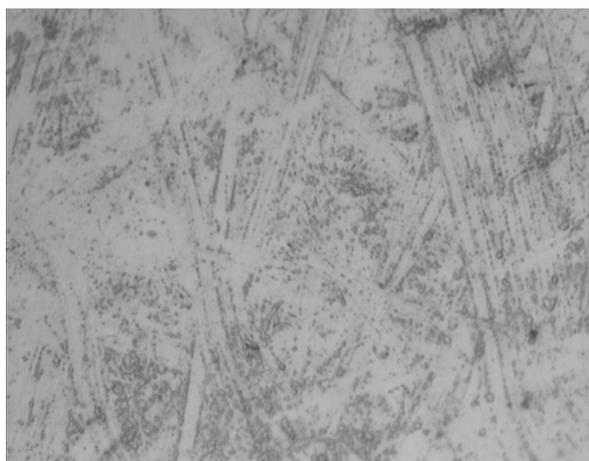
Figure.III.23: Courbe de polarisation Potentiodynamique du système Ti6Al nitruré 6h/NaCl 3%.

Le tableau III. 2 récapitule les valeurs trouvées pour le potentiel et courant de corrosion ainsi que le taux de corrosion pour les deux échantillons (brut et traité). On observe en particulier que le courant de corrosion et le taux de corrosion ainsi que la résistance de polarisation sont sensiblement élevés dans le cas du Ti6Al nitruré.

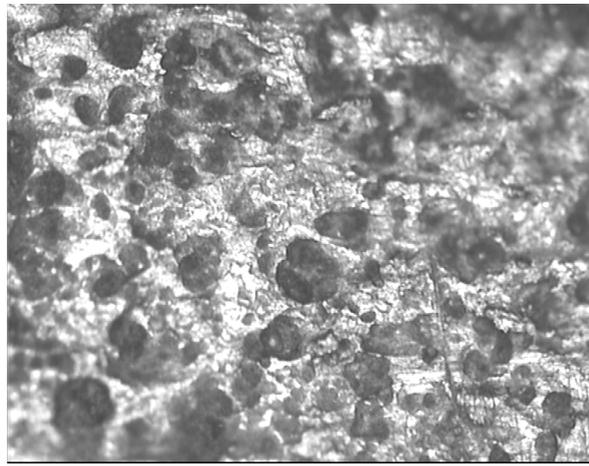
Tableau III.2 : résultats de l'essai Potentiodynamique.

Echantillon	Potentiel de corrosion (mV)	Courant de corrosion (μA)	Taux de corrosion ($\mu\text{m/an}$)	Résistance de polarisation ($\text{K}\Omega$)
Substrat TiAl	-311	$3,64 \cdot 10^{-3}$	0,237	$1,59 \cdot 10^3$
TiAl nitrocarburé 580°C/6h	-244	1,563	17,42	13,9

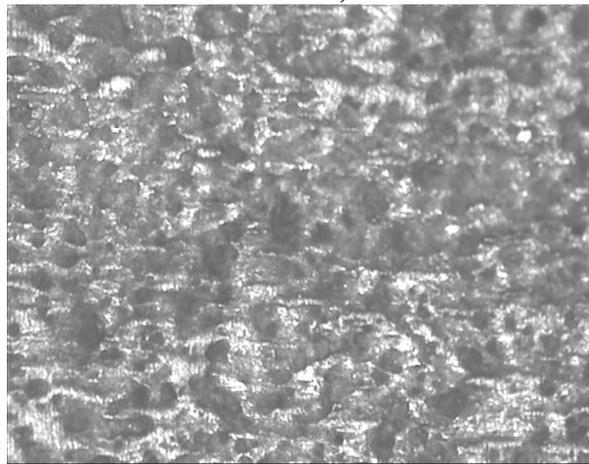
La figure III.24 (a, b, c) montre l'état de surfaces du substrat de l'alliage Ti-6%Al et de l'échantillon nitrocarburé à 580°C/6h après le test électrochimique dans une solution d'attaque à 3%NaCl. Pour la figure III.24(a) , nous remarquons à fort grossissement des piqûres de corrosion de forme circulaire et de taille très fine. Cela explique que cet alliage malgré la sévérité du milieu et après un long temps d'exposition le matériau résiste mieux et montre une certaine noblesse vis-à-vis de la résistance à la corrosion. Cette résistance est montrée par la courbe de polarisation sur la branche cathodique où on observe une stabilité structurale assurée à notre avis à la composition chimique de la solution solide Ti et Al et aux précipités de type Ti_3Al .



a)



b)



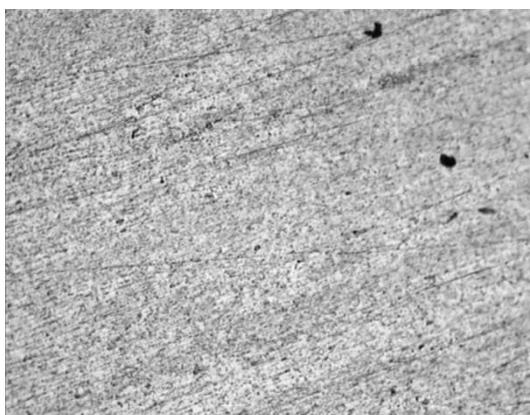
c)

Figure III.24 : Etat de surface de l'alliage Ti-6%Al après le test électrochimique dans la solution d'attaque (3% NaCl)
a) substrat de l'alliage Ti-6%Al
b,c) nitrocarburé 580°C/6h
 Formation des piqûres de corrosion

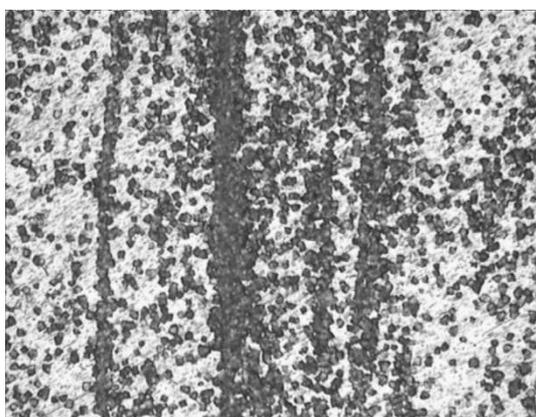
b). Etude par immersion :

Dans cette partie de travail nous allons voir et suivre le comportement à la corrosion de l'échantillon Ti6Al brut du laminage a chaud et les couches nitrocarburés 580°C/6h dans une solution à 3% NaCl, à des temps allant de 44 jusqu'à 163h. La micrographie correspondant à 44h d'immersion nous montre clairement l'apparition des premières piqûres de corrosion, et dès qu'on augmente dans le temps on observe plus de densification de piqûres (voir micrographies de la figure III 26 (a, b, c). Concernant l'échantillon Ti6Al nitrocarburé à 580°C/6h qui se caractérise par une couche de diffusion épaisse et de dureté élevée son comportement a la corrosion dans la solution à 3% NaCl est meilleure par rapport à l'état brut (*fig .III 25 (a, b, c)*). D'après ces figures on constate moins de piqûres de corrosion comme par exemple à 48h d'immersion dans la solution. Dès qu'on augmente le temps on voit l'évolution des piqûres mais pas d'une manière prononcée comme

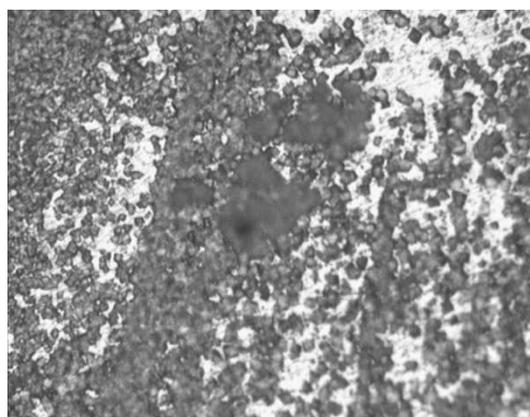
avec l'état brut, ce résultat peut être expliqué par l'apparition en surface des couches passives (Oxydes de titane) et les couches cutanées (nitrures de titane) qui ont une résistance élevée. Nous pouvons dire que le traitement thermochimique (nitrocarburation) a contribué dans l'amélioration de la résistance à la corrosion de notre matériau.



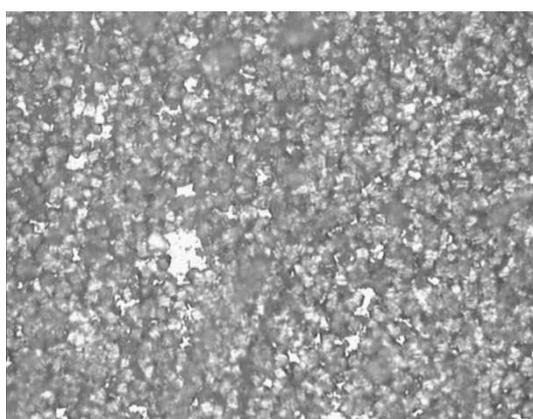
Plages de référence avant immersion



a) Etat brut-NaCl-44h



b) Etat brut-NaCl-72h



c) Etat brut-NaCl-163h d'exposition

Figure III 25 : (a .b.c) Micrographies optiques montrant l'évolution des piqûres de corrosion en fonction du temps d'immersion .Ti6Al brut de L.A.C -3%NaCl

Fig 25 a) Plage de référence avant immersion 580°C/6h

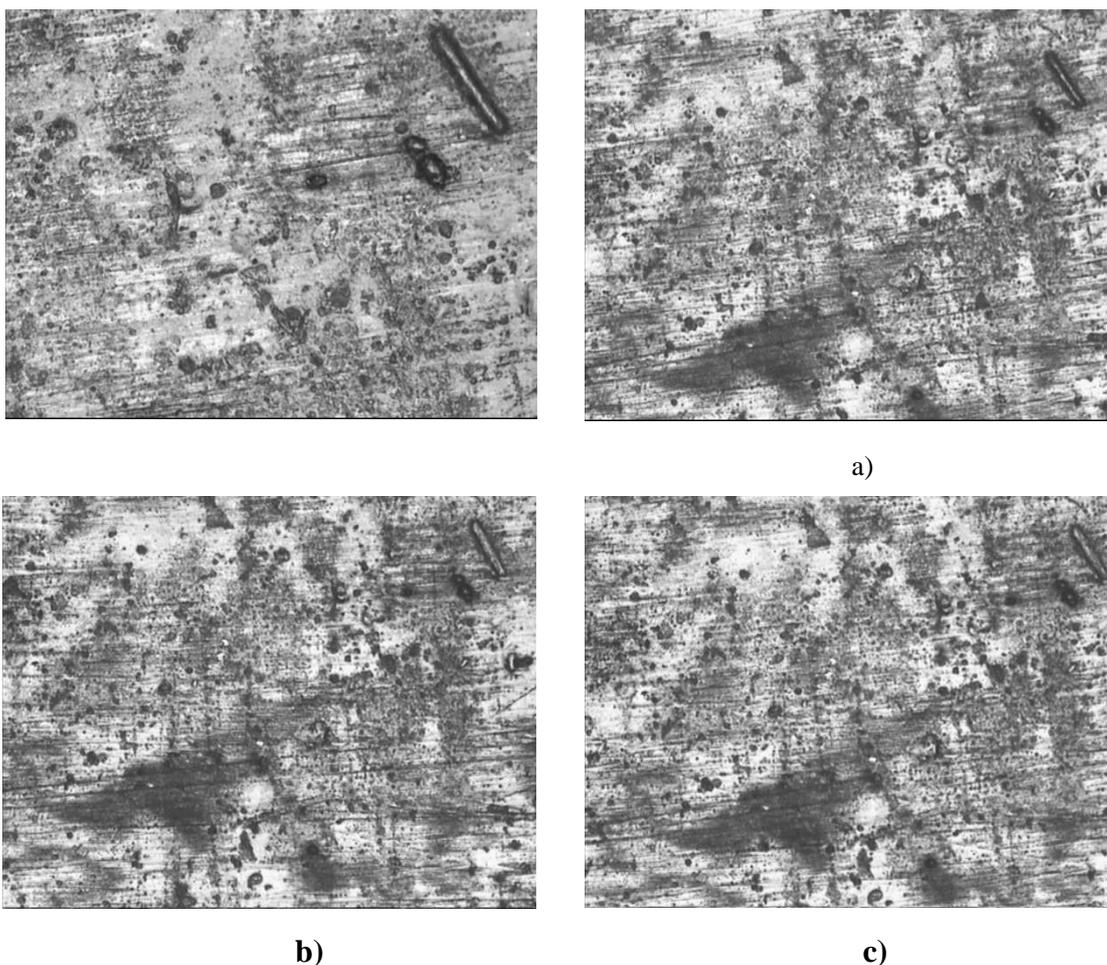


Figure III. 26 : (a, b, c) Micrographies optiques montrant l'évolution des piqûres de corrosion en fonction du temps d'immersion .Ti6Al nitrocarbureé 580°C/6h -3%Na Cl
a) Ti6Al-6H-48H b) Ti6Al-6h-72h c) Ti6Al- 6h-144h-

Conclusion

La nitrocarburation liquide de l'alliage de titane à 6% d'aluminium (Ti6Al) réalisée à la température 580°C à des temps allant de 1h jusqu'à 6h a permis la formation en surface d'un composé céramique de type oxynitride de titane TiN ou (Ti(C,N), Ti₂N ou (Ti₂(C,N) Ti (N, O) et des couches d'oxydes de types TiO₂, Ti₉O₁₇, Ti₄O₁₇ et en sous couche cutanée une couche de diffusion formée de nitrures ou carbonitrures sous forme de bâtonnets. Toutes ces couches présentent un bon comportement vis-à-vis de l'usure abrasive. La formation d'un film d'oxyde(s) de titane très mince à l'extrême surface et dont la nature exacte révélée par diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman est influencée par la quantité d'oxygène disponible. La dureté mesurée en surface sous faibles charges a confirmé que ces phases sont caractérisées par des valeurs allant de 1100 à 2400HV. La microstructure demeure globalement semblable pour tous les échantillons nitrocarbures mais que l'épaisseur des couches varie avec le temps de diffusion. La couche de céramique en surface et la couche de diffusion présentent une dureté élevée et joueront un rôle décisif pour la résistance à l'usure abrasive.

Les résultats de diffraction des rayons X ont révélé notamment la présence en sous couche des nitrures durcissants de types T_XN_Y (TiN, Ti₂N, TiN_{0.3}), Ti₉Al₂₃, Al₂Ti₄C₂, Ti₃Al₂N₂, Ces composés ainsi que leur composition exacte sont directement liés à la teneur en azote, oxygène et carbone issus de la réaction de décomposition des cyanures et cyanates et de la diffusion de ces éléments. La perte de masse observée lors des tests d'usure abrasive a été nettement diminuée dans le cas de l'échantillon nitrocarbure à la température 580°C durant 6h. Nous avons observé que la rugosité de surface R_a et R_y évolue en fonction du temps de diffusion et varie respectivement de 0,2 à 0,66µm et de 2 à 6µm.

La microscopie à force atomique (AFM) nous a révélée la morphologie de la surface de l'échantillon nitrocarbure 580°C/6h en e extrême surface et elle nous a renseignée sur la compacité à l'échelle nanométrique.

Les bons résultats de l'essai de corrosion chimique par immersion sont obtenus dans le cas des couches nitrocarburées ceux-ci peuvent s'expliquer par le fait que ces surfaces présentent moins de piqûres de corrosion dues aux couches passives.

L'alliage à base de titane Ti6%AL a un comportement électrochimique passivable dans la solution NaCl 3% du a la formation d'une couche d'oxyde généralement TiO_2 , TIO qui freine la dissolution du film et leur donne une bonne résistance à la corrosion en général

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence d'un traitement de nitrocarburation en bain de sels sur le comportement électrochimique de l'alliage à base de titane Ti6Al. Il ressort de cette étude que le comportement électrochimique de l'alliage à base de titane Ti6Al à l'état brut est meilleur que celui Ti6Al nitrocarburé dans les conditions considérées.

La nitrocarburation en bain de sels a permis d'améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage Ti6Al4V. Par contre, le comportement électrochimique est peu mauvaise du fait lors de la nitrocarburation les couches sous jacentes ou en extrême surface sont poreuses.

Références Bibliographiques

- [1] J.R. Newman, D. Eylon, J.K. Thorne, Titanium and Titanium Alloys, Metals Handbook, ASM International, Metals Park, OH, USA, 1988, p. 824.
- [2] C. Eriksson, K. Ohlson, K. Richter, N. Billerdahl, M. Johansson, H. Nygren, J. Biomed. Mater. Res. 83A (2007) 1062
- [3] GOU F'AU thèse de doctorat : L'influence de la microstructure sur des propriétés mécaniques et des contraintes internes d'un alliage intermétallique biphasé à base de Ti –Al (juin 2001)
- [4] P.Pascal, in: Traité de Chimie Minérale, vol.IX, Masson, Paris, 1968
- [5] T. Wierzcho, A. Fleszar, Surf. Coat. Technol. 96 (1997) 205.
- [6] T. Nakayama, J. Kato, W. Urushihara, Y. Terada, Kinzoku 66 (1996) 986–989.
- [7] H. Dong, T. Bell, Wear 238 (2000) 131–137.
- [8] Ani Zhecheva, Wei Sha,*, Savko Malinov, Adrian Long. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods, Surface & Coatings Technology 200 (2005) 2192– 2207
- [9] A.D. Wilson, A. Leyland, A. Matthews, Surf. Coat. Technol. 114 (1999) 70–80.
- [10] Eberhardt AW, Pandey R, Williams JM, Weimer JJ, Ila D, Zimmerman RL. The role of residual stress and surface topography on hardness of ion implanted Ti6Al4V. Mater Sci Eng A229 (1997); 147-155.
- [11] Shetty RH. Mechanical and corrosion properties of nitrogen diffusion hardened Ti6Al4V alloy. In: Brown SA, Lemons JE, editors. Medical applications of titanium and its alloys: the material and biological issues. ASTM STP 1272. American Society for Testing and Materials: (1996):240-251.
- [12] Semlitsch MF, Weber H, Streicher RM, Schon R. Joint replacement components made of hot-forged and surface-treated Ti-6Al-7Nb alloy. Biomaterials 13(11) (1992); 781-788.
- [13] Thull R. Semiconductive properties of passivated titanium and titanium based hard coatings on metals for implants*an experimental approach. Med Progr through Technol 16(1990); 225-234.
- [14] Wisbey A, Gregson PJ, Tuke M. Application of PVD TiN coating to Co-Cr-Mo-based surgical implants. Biomaterials 8(1987); 477-480.
- [15] P.Wahlbeck, P.Gilles. J.Am.Cer.Soc.49 (1966)180.
- [16] A. Bloyce, P. Morton, T. Bell, ASM Handbook, 5, ASM International, Materials Park, OH, 1994, pp. 835–851.
- [17] Thongtem S, Thongtem T, McNallan MJ. Surf Interface Anal 28(1999).
- [18] Magnan J, Weatherly GC, Cheynet MC. Metall Mater Trans 30A (1999)

- [19] R. R. Boyer, *Materials science and engineering a* 213, 1-2 (1996) p 103
- [20] B. Gelas, M. Armand, L. Séraphin, R. Tricot, *Titane et alliages de titane*, Techniques de l'ingénieur, M 557, (1976)
- [21] M. Mathieu DELMAS thèse doctorat : revêtements aluminium platine obtenus par dépôt chimique en phase vapeur pour la protection de l'alliage ti6242 contre l'oxydation à des températures inférieures à 600°C novembre 2005 ;
- [22]. F. H. Froes, C. Suryanayana, D. Eliezer, *J. Mater. Sci.*, 27 (1992), pp. 5113.
- [23]. H. A. Lipsitt, *Aviation Week*, 81 (1976), pp. 81.
- [24] C. T., Liu, *J. Nucl. Metall.*, 85-86 (1979), pp. 907.
- [25] Aoki K., O. Izumi, *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, 43 (1979), pp. 1190.
- [26] Chen Y. S., *Material Science and Engineering*, 8 (1990), pp. 30.
- [27] R. C. Westwood, *Metall. Trans. B*, 19 (1988), pp. 155.
- [28] Jurner, C, D, *Acta Metall. Mater.*, 37 (1989), pp. 2635.
- [29] Loiseau A., Lasalmonie A., *Acta Cryst.*, B39 (1983), pp. 580.
- [30] ASM. International, "Binary phase alloys," 1996.
- [31] Murray J. L., *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, ASM Int. Metal Park, Ohio (USA), 1987
- [32]. Hashimoto K., Doi H., Tsujimoto T., *Trans. Jap. Inst. Metals*, 27 (1986), pp. 741.
- [33] B. Champin, B. Gelas, *Traitements thermiques des alliages de titane*. Techniques de l'ingénieur, (1984), M 1335
- [34] J. C. Williams, B. S. Hickman, D. H. Leslie, *Metall. Trans.* 2, (1971) p 477
- [35] Thèse du grade de maître ès sciences (M-Sc.) Amélioration de la résistance à l'usure abrasive: Du titane grâce à la réalisation de traitements De surface par laser (Juillet 2000).
- [36]-Walker A., Follces J., Steen W.M. and West D.RF., *Laser Surface Alloying of Titanium Substrates with Carbon and Nitrogen*, *Surface Engineering*, vol. 1. 1985. p. 23-29
- [37] H. J. Seifert, A. Kussmaul, and F. Adlinger, "Phase equilibria and diffusion paths in the Ti-Al-O-N system," *J. All. Comp.*, vol. 317-318, pp. 19-25, 2001.
- [38] J. -P Bars, E. Etchessahar, J. Debuigne, CNRS RCP N°244(1976)
- [39] S. Yilbas, A.Z. AL-GARNI. *SURFACE AND COATING TECHNOLOGY* 80 (1996) 287-292
- [40] V.M. Fedirko, I.M. Pogrelyuk, *Sov. Mater. Sci.* 19 (6) (1983) 511.
- [41] G.G. Maksimovich, V.M. Fedirko, I.M. Pogrelyuk, *Sov. Mater. Sci.* 23 (6) (1987) 566.
- [42] G.G. Maksimovich, V.M. Fedirko, I.M. Pogrelyuk, *Sov. Mater. Sci.* 24 (6) (1988) 611.
- [43] E. Metin, O.T. Inal, *Metall. Trans.*, A 20 A (1989) 1819.
- [44] G.G. Maksimovich, V.N. Fedirko, I.N. Pogrelyuk, *Sov. Mater. Sci.* 22 (4) (1986) 415.

- [45] J.-P. Bars, D. David, E. Etchessahar, J. Debuigne, *Metall. Trans., A* 14 A (8) (1983) 1537.
- [46] S. Malinov, A. Zhecheva, W. Sha, *Proceedings of the 1st International Surface Engineering Congress and the 13th IFHTSE Congress*, ASM International, Materials Park, OH, 2003, p. 344.
- [47] J.L. Murray, *Phase Diagrams in Binary Titanium Alloys*, ASM International, Materials Park, OH, 1990, p. 176.
- [48] A. Zhecheva, S. Malinov, and W. Sha *Studying and Modelling Surface Gas Nitriding for Titanium Alloys*. *JOM* • June 2007, pp.38-40.
- [49] *Technique De L'ingénieur – Traité des matériaux métallique*
- [50] ELLIOT (R.P.). – 1st supplement (1965).
- [51] PRINCE (A.). – *The constitutional diagrams of alloys: a bibliography*. Inst. Metals
- [52] PRINCE (A.). – *Multi component alloy constitution bibliography*. Metals Society 1955-1973 (1978) et 1974-1977 (1981).
- [53] Dieter Landolt, *Traité des matériaux*, 12 *Corrosion et chimie des surfaces* 1997, p.286-121.
- [54] CASTRO (R.) et SERAPHIN (L.). – *Contribution à l'étude métallographique et structurale de l'alliage de titane TA6*. *Mém. Sci. Rev. Metal* 5F- 63, N° 12, p. 1 025-58, Déc. 1966 diagrams. General Electric Co (1977).
- [55] MOLINIER (R.), SERAPHIN (L.), TRICOT (R.) et CASTRO (R.). – *Développements récents et critères d'emploi des alliages de titane pour l'industrie aéronautique*. *Rev Métallurgique (F)* 71, no 1, p. 1-17, janv. 1974
- [56] COMBRES (Y.) et CHAMPIN (B.). – *Traitements thermiques des alliages de titane*. M 1 335. *Traité Matériaux métalliques*, volume M4, 1995.
- [57] Murray J. L., *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, ASM Int. Metal Park, Ohio (USA), 1987
- [58] H. AKBULUTO. T. INAL, C. A. ZIMMERLY *Ion nitriding of explosively-clad Titanium/steel tandems* *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 34 (1999) 1641 – 1652
- [59] B. Karunagarana, Kyunghae Kima, D. Mangalaraja, Junsin Yia, S. Velumanib. *Structural, optical and Raman scattering studies on DC magnetron sputtered titanium dioxide thin films*. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 88 (2005) 199–208
- [60] B. Karunagaran, R.T. Rajendra Kumar, V. Senthil Kumar, D. Mangalaraj, Sa. K. Narayandass, G. Mohan Rao *Structural characterization of DCmagnetron-sput tered TiO2 thin films using XRD and Raman scattering studies* *Materials Science in Semiconductor Processing* 6 (2003) 547–550

- [61]. Jinlong Li, Mingren Sun, Xinxin Ma. Structural characterization of titanium oxide layers prepared by plasma based ion implantation with oxygen on Ti6Al4V alloy. *Applied Surface Science* 252 (2006) 7503.
- [62] G. Thorwarth, S. Mandl, B. Rauschenbach. Rutile formation and oxygen diffusion in oxygen plasma-treated titanium. *Surface and Coatings Technology* 136,2001. pp.236-240
- [63] A. Zhecheva, S. Malinov, W. Sha. Titanium alloys after surface gas nitriding. *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 2467–2474
- [64] S. Gokul Lakshmi, D. Arivuoli. Tribological behaviour of plasma nitrided Ti-5Al-2Nb-1Ta alloy against UHMWPE. *Tribology International* 37 (2004) 627–631
- [65] S. Barril, S. Mischler, D. Landolt. Electrochemical effects on the fretting corrosion behaviour of Ti6Al4V in 0.9% sodium chloride solution. *Wear* 259 (2005) 282–291
- [66] W. Shaa, M.A. Haji Mat Dona, A. Mohameda, X. Wua, B. Silianga, A. Zhecheva, X-ray diffraction, optical microscopy, and micro hardness studies of gas nitrided titanium alloys and titanium aluminide. *Materials characterization* 59 (2008) 229 – 240.
- [67] M. Mayo, R. Siegel, A. Narayanasamy, W. Nix, *J. Mater. Res.* 5 (5) (1990) 1073.
- [68] L. Kavan, M. Gratzel, J. Rathousky, A. Zukal, *J. Electrochem. Soc.* 143 (6) (1996) 394.
- [69] Pouilleau J., Devilliers D., Garrido F., Durand-Vidal S. and Mahé E., Structure and Composition of Passive Titanium Oxide Films, *Materials Science and Engineering B*, vol. 47, 1997, p. 235-243
- [70] Li Z, GAO W, Zhang DL, CAI ZH. *Oxid Met* 2004; 61:339.
- [71] Ramkumar J, Malhotra SK, Krishnamurthy R, Mabuchi H, Demizu K, Kakitsuji A, et al. *Mater Trans* 44(2003); 1861.
- [72] Mahfujur rahman, I. REID, p. Duggan, D. p. Dowling, g. Hughes, m. s. j. hashmi, structural and tribological properties of the plasma nitrided Ti –alloy biomaterials: influence of the treatment temperature, surface and coating technology, 201(2007) 4865-4872
- [73] F.D. LAID, T.I. WU, surface modification of Ti6Al4V by cyaniding and nitriding, surface and coating technology, 58(1993) 79-81
- [74] P. BUDZYNSKI, A. A. YOUCEF, j. Sielanko, surface modification of Ti6Al4V ALLOY by nitrogen ion implantation, *WEAR*, 261(2006) 1271-1276
- [75] ZHIYONG HE , zhenxia wang , wenbo wang , ailan fan , zhong xu , surface modification of titanium alloy Ti6Al4V by plasma niobium alloying process , surface and coating technology , 210(2007) 5705- 5709
- [76] K. MATSUURA, M. kudon, surface modification of titanium by a diffusion carbonitriding method, *acta materialia*, 50 (2002) 2693-2700
- [77] ARAVIND vadiraj , m. Kmaraj , effect of surface treatment on fretting fatigue damage of biomedical titanium alloys , *tribology international* ,40(2007) 82-88

- [78] H. Dong, T. Bell, *Wear* 238 (2000) 131–137.
- [79] T.M. Muraleedharan, E.I. Meletis, *Thin Solid Films* 221 (1992) 104–113.
- [80] R. Hutchings, W.C. Oliver, *Wear* 92 (1983) 143–153.
- [81] A.D. Wilson, A. Leyland, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.* 114 (1999)70–80.
- [82] Ani Zhecheva, Wei Sha,*, Savko Malinov, Adrian Long. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods, *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 2192– 2207
- [83] Gouma PI, Davey SJ, Loretto MH, *Mater Sci Eng A* (1998); 241-251.
- [84].Zbigniew Gawroński, Residual stresses in the surface layer of M2 steel after conventional and low pressure (NITROVAC 79) nitriding processes, *Surface and Coatings Technology* 124 (2000) 19-24.
- [85].L. Barralliers, J. Banallis et L. Castex : « Caractéristiques mécaniques des couches nitrurées. Cas des pièces en aciers ». p 49, 50. *Revue traitement thermique* N°276. 1994.
- [86] Ramkumar J, Malhotra SK, Krishnamurty R, Mabuchi H, Demizu K, Kakitsuji A, et al . *Mater* [87] Appel F, Oehring M, Wagner R, *Intermetallics* 8(2000):1283. *Trans* 44(2003); 1861.
- [88] G. Jaeger, I. Endler, K. Bartsch, M. Heilmaier, A. Leonhardt. Fatigue behavior of duplex treated TiC_xN_{1-y} - and $Ti_{1-y}Al_xN$ -hard coating steel compounds *Surface and Coatings Technology* 150 (2002) 282–289.
- [89] Sérgio Luiz de Assis ^a, Stephan Wolyneć ^b, Isolda Costa ^a, Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1815–1819.
- [90]I.C. Lavos-Valereto, S. Wolyneć, I. Ramires, A.C. Guastaldi, I. Costa, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* (2004) 55.