

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar-Annaba University
Université Badji Mokhtar-Annaba

جامعة باجي مختار - عنابة



Année: 2020/2021

Faculté des sciences de Technologie
Département de Métallurgie et Génie des Matériaux

Thèse en Vue de l'obtention d'un diplôme de Doctorat 3^{ème} Cycle (LMD)

Thème

**Influence de la microstructure sur les propriétés mécanique et de corrosion
d'alliages (Fe, Cr, X= Ni, Mn, Mo....)**

Option

Ingénierie des Matériaux et des Surfaces

Présenté par

ALIOUI Sarra

DIRECTEUR DE THESE

Mr.HIMOUR Abdelaziz

Professeur

Université Badji Mokhtar-Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT

Mr.ZAHZOUH Moussa

Professeur

Université Badji Mokhtar-Annaba

EXAMINATEURS

Mr. LABAIZ Mohammed

Professeur

Université Badji Mokhtar-Annaba

Mr. BENOUDIA Mohammed Chérif-

Professeur

Ecole Nationale Supérieure des Mines et
de la Métallurgie-Annaba-

Mr. BELBAH Ahmed

M.C.A

Université 8 Mai 1945- Guelma

« Pour explorer le champ des possibles, le bricolage est la méthode la plus efficace »

HUBERT REEVES

Remerciements

J'adresse mes vifs remerciements à mon directeur de thèse le professeur **Abdelaziz Himour** qui n'a eu de cesse de me prodiguer le savoir et de me donner les orientations nécessaires afin de mener à bien mes travaux de recherche inhérents à la préparation de cette thèse. Il m'a fait une confiance en me laissant beaucoup de liberté et d'autonomie pour gérer ce travail. Je suis très reconnaissante pour l'entière disponibilité dont il a fait preuve tout au long de ce travail et aussi pour ses encouragements, son dynamisme et son efficacité.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à l'équipe de l'entreprise **BCL** (base central logistique) Beni – Merad - BLIDA pour l'accueil et leur aide. Ils n'ont ménagé aucun effort pour l'élaboration du revêtement.

Mes remerciements s'adressent également aux **ingénieurs** de l'école Nationale supérieure des mines et Métallurgie d'Annaba (ENSMM), pour leurs précieux aides quant à la caractérisation métallographique des revêtements. Je ne peux oublier de remercier Monsieur **Gasmi Brahim**, ingénieur à l'université Mohamed Khider Biskra, laboratoire de physique des couches minces et applications (LPCMA), pour son aide pour les observations et les analyses EDS sur le MEB.

Egalement, je tiens à remercier :

MOHAMED LABAIZ Professeur à l'Université Badji Mokhtar, Annaba pour m'avoir donné la possibilité de faire un stage à l'étranger pour continuer la caractérisation des échantillons.

Messieurs ; Pr **Alain Iost**, **Alex Montagne** et **Alberto.Mejias** pour les instruments de recherche et l'assistance expérimentale durant la période de stage au sein de laboratoire de recherche (Laboratoire de Mécanique des surfaces de Lille, UMR CNRS 8107, Arts et Métiers Paris Tech-centre de Lille, 8 boulevard Louis XIV, 59046 Lille Cedex, France).

Je ne saurais oublier de remercier **Melle LAMARI SIHEM** technicienne de laboratoire au niveau du département de métallurgie et génie des matériaux, Université Badji Mokhtar, Annaba (UBMA) pour sa disponibilité et toute l'aide pour la réalisation de ce travail.

J'exprime toute ma gratitude et mon profond respect à Madame **A.Gharbi** et Monsieur **S.Boukerche** de m'avoir fait profiter de leurs riche expérience.

J'exprime toute ma sincère reconnaissance à l'ensemble des enseignants du département ainsi qu'à l'ensemble du personnel technique et administratif.

Merci beaucoup à Monsieur **ZAHZOUH Moussa** professeur à l'université UBMA, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Mes sincères remerciements aux membres de jury ; Monsieur le professeur **Labaiz Mohammed** (UBMA), Monsieur **Belbah Ahmed** maître de conférences Classe A (**Université 8 Mai 1945 Guelma**), Monsieur le professeur **Benoudia Mohammed Cherif** (ENSMM) qui ont accepté d'examiner ce travail. Enfin, je tiens particulièrement à exprimer ma profonde reconnaissance à mes parents, mon mari, et mes frères pour leurs encouragements et surtout leur amour qui a toujours été une source mot

Résumé

La poudre Proxon 21021(P21) a été utilisée pour l'élaboration d'un revêtement d'alliage métallique à base de nickel sur un substrat en acier Z200C12(X210Cr12) par projection thermique à flamme pour des applications tribologiques et anticorrosives. Dans le but de diminuer la porosité du revêtement et d'améliorer les propriétés d'adhérence, d'usure et de corrosion, des traitements thermiques ont été réalisés à la température 500°C pendant 2h, 4h et 8h.

Les caractérisations morphologiques, structurales, microstructurales, mécaniques, et électrochimiques du revêtement/substrat ont été menées par des techniques d'investigation appropriées à savoir la diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (SEM), la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS), la cartographie X, la pycnométrie à gaz, la profilométrie optique, la microdureté, des tests de rayure et d'usure, et des mesures potentiodynamiques et d'impédance électrochimiques.

Il découle des résultats de mesures que le revêtement, sans traitement thermique, présente un meilleur comportement à l'usure et à la corrosion que le substrat-acier Z200C12(X210Cr12) ; par ailleurs, le traitement thermique à 500°C pendant 2h lui a conféré un bon compromis entre les propriétés mécaniques et tribologiques, caractérisé par une morphologie fine et de densité élevée, une microdureté de $(203,13 \pm 10,58) \text{ HV}_{0,3}$, une faible porosité $(11,93 \pm 0,05170) \%$ environ, un faible taux d'usure de l'ordre de $13,10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$, et une bonne adhérence sous des charges critiques : $LC_1= 16.21\text{N}$, $LC_2= 37.05\text{N}$, $LC_3= 51.27\text{N}$, et $LC_4=62.82\text{N}$. Toutefois Les paramètres, déduits des courbes potentiodynamiques et l'impédance électrochimique, ont indiqué un meilleur comportement à la corrosion du revêtement traité à 500°C/2h, par rapport aux revêtements traités à 500°C/4h et 8h, dans une solution à 3.5% NaCl.

Les mots clés

La pulvérisation à la flamme - revêtement à base de Nickel-traitements thermiques – microstructure- propriétés mécaniques - corrosion.

Abstract

Proxon 21021 (P21) powder was used for the development of a Nickel-based metal alloy coating by thermal flame spraying for tribological and anticorrosive applications. In order to decrease the porosity of the coating and to improve the adhesion, wear and corrosion properties, heat treatments were performed at 500°C for 2h , 4h and 8h.

Morphological, structural, microstructural, mechanical and electrochemical characterizations of the coating/substrate were characterized by appropriate investigative techniques, X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometry (EDS) , X-ray mapping, gaz pycnometer, optical profilometer, microdurometer, scratch and wear tests, and potentiodynamic and electrochemical impedance measurements.

The results of the measurements of the coefficient of friction, potentiodynamic curves and electrochemical impedance show that the as-sprayed coating has a better wear and corrosion behavior than the steel substrate Z200C12 (X210Cr12). Furthermore, the heat treatment at 500°C for 2hours presents the best compromise between mechanical and tribological properties, characterized by a fine and very dense morphology, a microhardness of $(203.13 \pm 10.58) \text{HV}_{0.3}$ a low porosity of about $(11.93 \pm 0.05170) \%$, a lowest wear rate of the order of $13.10^{-6} \text{mm}^3/\text{N.m}$, and the best adhesion with critical loads $L_{C1}= 16.21\text{N}$, $L_{C2}=37.05\text{N}$, $L_{C3}= 51.27\text{N}$, and $L_{C4}= 62.82\text{N}$. However, the parameters deduced from the potentiodynamic curves and the electrochemical impedance, indicated a better corrosion behavior of the of the coating treated at 500°C/2h, compared to the coatings treated at 500°C/4h and 8h, in a 3.5% NaCl .

Keywords

Flame spraying- Ni-based coating- heat treatment- microstructure- mechanical properties – corrosion.

ملخص

(21P) noxorP 21021، مسحوق تم استخدامه في تطوير طلاء سبيكة معدنية أساسها النيكل عن طريق عملية الرش الحراري باللهب، بهدف تحسين السلوك ضد التآكل وسلوك الإحتكاك وكذا التطبيقات الكهروكيميائية. من أجل تقليل المسامية، تحسين الخصائص الهيكلية والبنية الدقيقة للطلاء، تم إضافة المعالجات الحرارية في حرارة 500 درجة مئوية لمدة ساعتين، 4 ساعات، 8 ساعات.

الخصائص المورفولوجية، الهيكلية، البنية الدقيقة، الميكانيكية والكهروكيميائية تم وصفها بواسطة تقنيات التحقيق المناسبة حيود الأشعة السينية (DRX)، و المجهر الإلكتروني الماسح (MES)، و قياس الطيف للتشتت للطاقة (SDE)، و رسم خرائط الأشعة السينية، مقياس الخطى الغاز، مقياس التتميط البصري، مقياس الميكروودوروميتر، تجارب الخدش، الإحتكاك والتجارب الكهروكيميائية.

أظهرت نتائج قيم معامل الإحتكاك والاختبارات الكهروكيميائية سلوك أفضل لطلاء سبيكة النيكل بدون معالجة حرارية مقارنة بالفولاذ Z 200 12C والذي يمثل الركيزة. علاوة على ذلك قدم الطلاء المعالج عند حرارة 500 درجة مئوية لمدة ساعتين أفضل حل وسط بين الخصائص الميكانيكية والكهروكيميائية. كما يقدم أيضا هذا الطلاء شكلا دقيقا وكثيفا للغاية، صلابة عالية تبلغ قيمتها (10.58، 203.13) VH_{0.3}، مسامية منخفضة تبلغ قيمتها حوالي (0.05170، ±11.93) %، و أدنى معدل تآكل بقيمة 13.10 N. m /mm³، وأفضل إلتصاق مع الأحمال الحرجة N_{1cL}=16.20 N، N_{2cL}=37.05 N، N_{3cL}=51.27 N، N_{4cL}=62.82 N.

تؤكد نتائج الإختبارات الكهروكيميائية أحسن سلوك للتآكل لطلاء النيكل المعالج عند حرارة 500 درجة مئوية لمدة ساعتين، مقارنة بالطلاءات الأخرى المعالجة بالحرارة لمدة 4 و 8 ساعات في محلول كلور الصوديوم ذو التركيز 3.5%.

الكلمات المفتاحية: الرش الحراري باللهب-المعالجات الحرارية-الخصائص الميكانيكية-البنية الدقيقة-التآكل.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I Etude Bibliographique	3
I.1 Elaboration des dépôts par projection thermique	3
I.1.1 Généralité	3
I.1.2 Principe des techniques de projection thermiques	3
I.1.3 Les procédés.....	4
I.1.3.1 Procédés à combustion	5
I.1.3.1.1 Torches à flamme	5
I.1.3.1.2 La flamme supersonique (HVOF).....	8
I.1.3.1.3 Détonation gun (D-Gun).....	9
I.1.3.2 Procédés à plasma	10
I.1.3.2.1 Torches à plasma	10
I.1.3.2.2 L'arc électrique	12
I.1.3.2.3 Plasma à l'arc transféré (PTA : plasma transfered arc.....	12
I.1.4 Construction des dépôts.....	13
I.1.4.1 Formation de la porosité.....	14
I.1.4.2 Contraintes résiduelles	15
I.1.4.3 Adhérence	15
I.2 Revêtements en alliages à base de Nickel.....	16
I.3 Traitements thermiques post- projection	16
I.3.1 Traitement thermique sous vide ou gaz inerte	17
I.3.2 Frittage par plasma d'étincelles (SPS).....	17
I.3.3 Pressage isostatique à chaud (HIP)	18
I.3.4 Traitement de refusion au laser	18
I.4 Caractérisations mécaniques des dépôts.....	19
I.4 .1 Mesure de la dureté	19
<i>a- L'essai de dureté Vickers</i>	20
<i>b- Calcul de la dureté à partir de la fonction charge (P) – profondeur (h).....</i>	20
I.4 .2 Adhérence et test de rayure (scratch test)	21
I.5 Etude Tribologique	23
I.5.1 Généralités sur les surfaces	24
I.5.2 Le concept du troisième corps	25

I.5.3 L'usure et le frottement	26
I.5.4 Les Principaux types d'usure	28
I.5.4.1 Usure par abrasion	28
I.5.4.2 Usure par adhésion	30
I.5.4.3 Usure par fatigue	31
I.5.4.4 Usure par réactions tribochimiques	31
I.5.5 Evaluation de l'usure	31
I.6 Etude électrochimique	32
I.6.1 Généralité sur la corrosion	32
I.6.2 Techniques électrochimiques.....	32
I.6.2.1 Techniques stationnaires	33
I.6.2.1.1 Potentiel en circuit ouvert $E = f(t)$	33
I.6.2.1.2 Les courbes de polarisation	33
I.6.2.2 Techniques transitoires	34
I.6.2.3 Représentation traditionnelles des données	35
I.6.2.4 Utilisation des schémas des circuits électriques équivalents	36
Chapitre II Matériaux et Techniques Expérimentales	37
Introduction	37
II.1 Matériaux	37
II.1.1 Substrat	37
II.1.2 Matériau d'apport	38
II.1.3 Dispositif de projection par flamme Oxyacétylénique « flamme-poudre »	39
II.2 Traitement thermique des échantillons sous gaz inerte	42
II.2.1 <i>Lois de Fick</i>	43
II.2.2 Diagrammes d'équilibres et formation des composés intermétalliques	44
II.3 Techniques d'analyses et méthodes de caractérisation	46
II.3.1 Microscopie électronique à balayage	46
II.3.2 Diffraction des rayons X	48

II.3.3 Profilométrie optique	49
II.3.4 Mesure de porosité	51
II.3.5 Caractérisation des propriétés mécaniques	52
II.3.5.1 Microdureté Vickers	52
II.3.5.2 Tests d'usures	53
II.3.5.3 Scratch test	54
II.3.6 Caractérisation électrochimiques	55
II.3.6 .1 Courbe de polarisation potentiodynamique	56
II.3.6 .2 Spectroscopie d'impédance électrochimique	56
Chapitre III Résultats et Discussion	58
III.1 Introduction	58
III.2 Répartition granulométrique de la poudre projetée P21	58
III.3 Analyses microstructurales du revêtement avant et après traitements thermiques ...	58
III.3.1 Analyse microstructurale du revêtement d'alliage à base de Nickel avant traitements thermiques tel que pulvérisé	58
III.3.2 Microstructure du revêtement après traitements thermiques	62
III.3.3 Analyse structurale.....	63
III.4 Propriétés Mécaniques	65
III.4.1 Mesure de la Microdureté et de la porosité	65
III.4.2 Profil de microdureté.....	65
III.4.3 Adhérence des revêtements.....	68
III.4.4 Résistance à l'usure	72
III.4.4.1 Evolution des coefficients de frottement (μ) sous charge de 4N pour substrat et revêtement non traité	72
III.4.4.2 Evolution des coefficients de frottement (μ) sous charge de 6N pour les revêtements traités et non traité	73
III.4.4.3. Observations MEB et analyses EDS des pistes d'usure et Mise en évidence des mécanismes d'usure	75
III.4.4.4. Analyse quantitative de l'usure par profilométrie : Calcul du taux d'usure....	80
III.5 Comportement à la corrosion	85
III.5.1 Comparaison entre le substrat et le revêtement tel que pulvérisé	86

a- Courbes potentiodynamiques	86
b- Diagrammes d'impédance électrochimique (SIE)	87
III.5.2 Effet Des Traitements Thermiques.....	88
a- Courbes potentiodynamiques	88
b- Diagrammes d'impédance électrochimique	90
III.5.3 Observation MEB des surfaces après essais de corrosion	93
Conclusion	96
Références bibliographiques.....	97

Liste des figures

N°Figure	Titre	Page
I.1	Principe de la projection thermique	3
I.2	Classification des technologies de projection thermique	4
I.3	Schéma illustre le principe d'un pistolet flamme-poudre	6
I.4	Températures de flamme de combustion obtenue avec différents combustibles mélangés avec de l'oxygène	7
I.5	Distribution de la température dans chaque zone d'une flamme oxyacétylénique	8
I.6	Schéma de principe de la projection HVOF	9
I.7	Schéma de principe du fonctionnement d'un canon à détonation	10
I.8	Schéma illustrant le principe d'une torche à plasma d'arc	11
I.9	Températures et vitesses des particules obtenues dans différents procédés de pulvérisation thermique, telles que mesurées pour les matériaux à haute densité. La barre indique la tendance observée des récentes développements (AS : Projection de poudre à la flamme, FS : Projection à la flamme métallique, PS : Projection au plasma d'air, VPS : Projection au plasma sous vide, C.S. : Pulvérisation à froid).	11
I.10	Schéma présente le dispositif de projection à l'arc électrique	12
I.11	Schéma présente une coupe d'un dépôt en croissance élaboré par projection thermique.	13
I.12	(a) Revêtement d'acier inoxydable (304L) déposé par projection de plasma d'air sur un substrat d'acier à faible teneur en carbone (1040), (b) Revêtement Y-PSZ (8 % en poids) déposé par projection de plasma d'air sur un super alliage	14
I.13	Images (SEM) en coupe transversale de revêtements d'alliage Ni- Al 5% en poids, obtenus par (a) pulvérisation par plasma d'air (APS), (b) pulvérisation par arc métallique, et (c) pulvérisation (HVOF)	15
I.14	Géométrie de l'indenteur Vickers	20
I.15	Courbe P-h pendant un cycle complet de charge et décharge	21
I.16	Schéma de principe du test de la rayure (scratch-test)	22
I.17	Détermination de l'énergie d'adhésion par la méthode du scratch test	23
I.18	Vue théorique en coupe d'une surface	24
I.19	Circuit tribologique pour un contact élémentaire	26
I.20	Les mécanismes, à l'échelle microscopique, générant la friction ; (a) Adhésion, (b) Labourage, (c) Déformation et fracture des oxydes, et (d) Particule d'usure piégée	27
I.21	Deux corps solides en contact	28
I.22	Schéma représentant une usure abrasive	29
I.23	Mécanismes d'usure abrasive glissante	29
I.24	Déformation plastique sur la sous surface par effet de coupure d'une surface dû à une particule ou un débris d'usure	30
I.25	Schéma représentant une usure adhésive	30
I.26	Schéma représentant mécanisme d'usure par fatigue	31
I.27	Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmiques présentant les droites de Tafel	33

I.28	Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale	34
I.29	Diagrammes d'impédance électrochimique présentée par Orazem et al	35
I.30	Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés : (a) électrode bloquante idéalement polarisable, b) électrode bloquante avec comportement CPE, c) électrode avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel, d) modèle de Randles et e) modèle du film de peinture.	36
II.1	Profil caractéristique de la rugosité superficielle du substrat après l'usinage	38
II.2	La surface de l'acier Z200C12 après l'usinage	38
II.3	Images MEB (contraste topographique) de la poudre d'alliage à base de Nickel avec différents grossissement ; (a) X200, (b) X400	39
II.4	Diffractomètre laser Mastersizer 2000	39
II.5	Dispositif expérimental de la projection à la flamme oxyacétylénique	40
II.6	Aperçu simplifié le procédé de la projection thermique	40
II.7	Torche CastoDyn DS 8000 livrée dans une valise robuste et pratique	41
II.8	(a) placement de l'échantillon dans un mandrin à 4 more, (b) vérification de l'emplacement à l'aide d'un comparateur.	41
II.9	Schéma de formation plausible des intermétalliques de type Mexmey	42
II.10	Diagramme de phase binaire des alliages Ni – Fe	44
II.11	Diagramme de phase binaire des alliages Fe-Al	44
II.12	Diagramme de phase binaire des alliages Al-Ni	45
II.13	Diagramme de phase binaire des alliages Al-Cr	45
II.14	Four tubulaire Marque Nabertherm	46
II.15	(a) Interaction électrons /matière, (b) Zones d'interaction faisceau d'électrons/ matière	46
II.16	Schéma représentant le principe de fonctionnement du MEB	47
II.17	Microscope électronique à balayage type QUANTA 250	48
II.18	Principe d'une diffraction des RX	49
II.19	Photographie d'un diffractomètre X'pert Pro PANalytical	49
II.20	Schéma représentant le principe de l'interférométrie	50
II.21	(a) Profilomètre optique VEECO, Wyko NT-9300, (b) Franges D'interférences.	51
II.22	pycnomètre à gaz Micromeritics AccuPac, série 1430 utilisé pour la mesure de la porosité.	51
II.23	Microduromètre Vickers INNOVATEST 412D	52
II.24	Tribomètre configuration Pion/Plan, Ecole Arts et Métiers ParisTech de Lille.	54
II.25	Dispositif de scratch-test CER Arts et Métiers Lille	55
II.26	Cellule électrochimique conventionnelle à trois électrodes ; électrode de référence, électrode de travail, et contre électrode	56

II.27	Photographie d'un potenstioestat/galvanostat type AUTOLAB, URASM	57
III. 1	Répartition en taille de la poudre d'alliage à base de nickel Proxon 21 (P21)	58
III.2	Observations en microscopie électronique à balayage (MEB) ; (a) Contraste topographique (ES) du dépôt d'alliage à base de Nickel, (b) contraste de phase BSE à l'interface substrat-revêtement,	60
III.3	Analyses EDS : (c) spectre EDS du revêtement, (d) et (e) spectres EDS correspondants aux Zone1 et 2	60
III.4	Cartographies X du revêtement ; (a) Image en électrons secondaires, (b) image combinée, (C) Ni, (d) Mo, (e) Al et (f) O	61
III.5	Microstructure en coupe transversale (x200) du revêtement a) non traité, (b), (c) et (d) après traitement thermique à 500 ° C respectivement pendant 2h, 4h, et 8h	62
III.6	a) Spectres de diffraction RX du revêtement non traité (tel que pulvérisée) et traités à 500°C, 2h, 4h, et 8h. b) Détails du pic (111) de tous les dépôts	64
III.7	Empreintes de mesure de la microdureté sur les sections transversales des revêtements :a)non traité et Traité à 500°C (b) /2h ; (c) /4h ; et (d) /8h	66
III.8	Profile de microdureté suivant la section transversale	68
III.9	Force de friction, charge, en fonction de la distance de rayure du revêtement tel que pulvérisé et micrographies optiques des rayures pour chaque charge	70
III.10	Force de friction, et charge, en fonction de la distance de rayure du revêtement Traité 500°C/2h et micrographies optiques des rayures pour chaque charge	70
III.11	Force de friction, et charge, en fonction de la distance de rayure du revêtement Traité 500°C/4h et micrographies optiques des rayures pour chaque charge	71
III.12	Force de friction, et charge, en fonction de la distance de rayure du revêtement Traité 500°C/8h et micrographies optiques des rayures pour chaque charge	71
III.13	Evolution du coefficient de frottement du revêtement à base de Nickel en comparaison avec l'acier Z200C12 (Substrat)	73
III.14	Variation des coefficients de frottement des différents dépôts sous une charge de 6N	74
III.15	Image MEB de la surface usée du revêtement tel que pulvérisé (a) image MEB-BSE, (b) analyse EDS, (c) image MEB-SE de la zone marquée (a), et (d, e) cartographie X des zones marquées ; (a)et (c)	76
III.16	Image MEB de la surface usée du revêtement traité thermiquement à 500°C pendant 2h (a) image MEB-BSE, (b) analyse EDS, (c) image MEB-SE de la zone marquée (a), et (d, e) cartographie X des zones marquées ; (a)et (c)	77
III.17	Image MEB de la surface usée du revêtement traité thermiquement à 500°C pendant 4h (a) image MEB-BSE, (b) analyse EDS, (c) image MEB-SE de la zone marquée (a) , et (d, e) cartographie X des zones marquées ; (a) et (c)	78
III.18	Image MEB de la surface usée du revêtement traité thermiquement à 500°C pendant 8h (a) image MEB-BSE, (b) analyse EDS, (c) image MEB-SE de la zone marquée (a), et (d, e) cartographie X des zones marquées ; (a) et (c)	79
III.19	Topographie de la trace d'usure du revêtement non traité : (a) vue 2D (b) Vue 3D (c), extraction du profil	81

III.20	Topographie de la trace d'usure du revêtement traité à 500°C/2h : (a) vue 2D (c), extraction du profil et (b) Vue 3D	82
III.21	Topographie de la trace d'usure du revêtement d'alliage à base de Nickel traité thermiquement à 500°C pendant 4h : (a) vue 2D avec extraction du profil (c), et (b) Vue 3D	83
III.22	Topographie de la trace d'usure du revêtement traité à 500°C/8h : (a) vue 2D avec extraction du profil (c), et (b) Vue 3D	84
III.23	Taux d'usure du revêtement avant et après le traitement à 500°C/2h, 4h et 8h	85
III.24	Courbes potentiodynamiques du revêtement tel que pulvérisé et du substrat dans un milieu à 3,5% NaCl	86
III.25	Diagrammes de Nyquist de revêtement de Nickel et l'acier Z200C12 dans un milieu à 3,5% NaCl	87
III.26	Diagrammes de Bode du revêtement tel que pulvérisé et du substrat (Z200C12) représentant l'angle de phase en fonction de la fréquence dans un milieu à 3,5% NaCl	88
III.27	Diagrammes de Bode du revêtement tel que pulvérisé et du substrat (Z200C12) représentant le module en fonction de la fréquence dans un milieu à 3,5% NaCl	88
III.28	Courbes potentiodynamiques des différents dépôts traités et non traité, dans un milieu à 3.5% NaCl	89
III.29	Diagrammes de Nyquist des différents dépôts d'alliage à base de Nickel avant et après traitements thermiques dans un milieu à 3.5% NaCl	91
III.30	Diagrammes de Bode des différents dépôts d'alliage à base de Nickel avant et après traitements thermiques représentant l'angle de phase en fonction de la fréquence dans un milieu à 3.5% NaCl	91
III.31	Diagrammes de Bode des différents dépôts d'alliage à base de Nickel avant et après traitements thermiques représentant le module en fonction de la fréquence dans un milieu à 3.5% NaCl	92
III.32	Schéma synoptique du circuit équivalent simulant les diagrammes d'impédance électrochimique du substrat et des différents dépôts. (Avant et après traitements thermiques)	92
III.33	Images MEB obtenues après tests de corrosion du substrat dans un milieu à 3.5% NaCl (a) et (b) plage sélectionnée agrandie.	93
III.34	Surface libre des différents revêtements d'alliage à base de Nickel	94
I.35	après tests de corrosion dans un milieu à 3.5% NaCl (a) non traité (tel que pulvérisé), (b) traité à 500°C/2h, (c) traité à 500°C/4h, et (d) traité à 500°C/8h. Micrographies SEM en coupe transversale des différents dépôts après tests de corrosion dans un milieu à 3.5% NaCl, (a) non traité (tel que pulvérisée) ; (b) traité 500°C/2h ; (c) 500°C/4h ; (d) 500°C/8h (e) analyse EDS des produits de corrosion accumulés sur ces revêtements	95

Liste des tableaux

N°Tableau	Titre	Page
II.1	Composition chimique de l'acier Z60CDV5	37
II.2	Paramètres indicatifs de projection avec CastoDyn DS 8000 selon le catalogue de la compagnie Castolin Eutectic.	40
II.3	Propriétés physiques du fer et du nickel	42
II.4	Paramètres des tests d'usure	53
III.1	Proportions en poids des éléments chimiques du revêtement	59
III.2	Proportions en poids des éléments chimiques, zone 1	59
III.3	Proportions en poids des éléments chimiques, zone 2	59
III.4	Mesures de la porosité et de la microdureté HV 0, 3 du revêtement traité et non-traité	65
III.5	Les mesures de la microdureté sur la section transversale du revêtement non traité (tel que pulvérisé)	66
III.6	Les mesures de la microdureté sur la section transversale du revêtement 500°C/2h	66
III.7	Les mesures de la microdureté sur la section transversale du revêtement 500°C/4h	67
III.8	Les mesures de la microdureté sur la section transversale du revêtement 500°C/8h	67
III.9	Tableau récapitulatif des résultats des valeurs du Scratch test pour l'ensemble des dépôts	72
III.10	Coefficient de frottement du revêtement non traité et substrat contre une bille d'alumine sous la charge de 4N	73
III.11	Coefficients de frottement après stabilisation	74
III.12	Valeurs de paramètres de corrosion obtenus par les courbes potentiodynamiques) dans un milieu à 3.5% NaCl	87
III.13	Paramètres de corrosion des différents dépôts déduits des courbes potentiodynamiques ; (avant et après traitements thermiques) dans un milieu à 3.5% NaCl	90
III.14	Paramètres électrochimiques obtenus par le logiciel Nova2 selon le modèle de circuit équivalent pour les différents dépôts	93

Introduction générale

Introduction générale

Depuis de nombreuses décennies, les industriels et les utilisateurs se préoccupaient de plus en plus par la durabilité des pièces mécaniques dans le but d'augmenter le rendement, réduire le coût de la maintenance, améliorer les performances et assurer une productivité de qualité. Pour atteindre ces objectifs, une solution efficace, permettant de protéger les différentes structures contre la corrosion et augmenter leur résistance à l'usure, peut être apportée par des traitements de surfaces ou des revêtements diversifiés. Parmi les différentes techniques utilisées : les traitements thermochimiques [1], le dépôt chimique en phase vapeur [2], le dépôt physique en phase vapeur [3], l'électrodéposition [4] et la projection thermique [5]. La technique de la projection thermique comporte plusieurs procédés de pulvérisation : à flamme, à l'arc électrique, à l'arc plasma et l'oxycombustion à haute vitesse (HVOF) ; le principe est basé sur la fusion de la matière première en forme de poudre, fil ou baguette, et sa projection ensuite sur un substrat où se produit une solidification rapide et une accumulation de dépôts [5.7]. Deux sources principales d'énergie sont utilisées [6] : – (a) énergie chimique des gaz carburants qui alimentent les chalumeaux pulvérisateurs à flamme (pulvérisation d'oxygène à haute vitesse (HVOF) [8] ; - (b) et l'énergie des courants électriques fournie pour le plasmaton (APS) [9]. Un avantage majeur des procédés de projection thermique est la possibilité de déposer une grande variété de matériaux permettant de réaliser des revêtements [6] tels que les intermétalliques [5, 9], les superalliages, les aciers inoxydables [10, 11], les alliages Ni-NiCr [12, 13] et des revêtements composites [14]. Tous ces revêtements sont utilisés pour de nombreuses applications industrielles [15-21]. Un deuxième avantage est la possibilité, dans la plupart des cas, de rénover des pièces usées ou endommagées, tout en conservant leurs propriétés d'usage [6].

La pulvérisation à la flamme était le premier procédé de pulvérisation thermique développé ; à la base, des brûleurs oxyacétyléniques utilisent, comme combustible principal, l'acétylène associé à l'oxygène. Les températures générées de la combustion sont autour de 2873K (2600°C) et les particules projetées atteignent des vitesses de l'ordre de 200-300 m/s. De plus, la projection à la flamme a un avantage économique intéressant en raison de son faible coût, de la simplicité de sa mise en œuvre et de la possibilité de travailler sur des pièces de grandes dimensions. Parmi les alliages déposés, les revêtements d'alliages de nickel sont souvent utilisés pour des applications diverses : barrière thermique sur les composants de turbines, protection contre la corrosion de tubes de chaudières, ainsi que de nombreuses autres applications nécessitant des surfaces résistantes à l'usure, aux températures élevées et à la corrosion [22-28] ; ils sont également utilisés en raison de leur faible densité, de leur température de fusion élevée, ainsi que de leur bonne compatibilité avec le substrat, permettant d'assurer de ce fait de bonnes propriétés mécaniques [10]. Ainsi, le choix de ce revêtement vise à améliorer la résistance à l'usure des pièces mécaniques rénovées pour leurs donner une réutilisation, malgré une dégradation première en service. Par ailleurs, des études antérieures [29-31] ont montré que les alliages à base de nickel présentent d'excellentes propriétés tribologiques. Cependant, la technique de projection à la flamme présente plusieurs inconvénients par rapport aux méthodes HVOF et APS, en particulier une microstructure granulométrique grossière et une porosité élevée [32]. Certains procédés technologiques sont utilisés pour améliorer les caractéristiques de revêtements par projection thermique et son

applicabilité dans des conditions d'emploi sévères, telles que : le traitement électromagnétique [33], le traitement au laser [34], le frittage par plasma-étincelle (SPS) [35], et le traitement thermique sous vide ou gaz inerte [36] ; le traitement thermique sous gaz inerte apparait moins couteux que les autres traitements; de plus, il stabilise la structure du revêtement, diminue les contraintes résiduelles, augmente la force de liaison entre les couches déposées en accélérant la formation des couches de diffusion aux interfaces, et réduit la porosité du revêtement [37-40].

De ce fait, ce travail vise deux objectifs, qui sont :

- 1- L'élaboration d'un revêtement d'alliage à base de Nickel sur un substrat en acier (Z200C12) par le procédé de projection thermique à la flamme dans le but d'améliorer le comportement à l'usure et à la corrosion.
- 2- L'étude de l'influence d'un traitement thermique à 500°C, à des temps de maintien de 2h, 4h, et 8h, sur l'évolution de la microstructure, la microdureté, l'adhérence et la résistance à la corrosion et à l'usure du revêtement d'alliage à base de Nickel.

La microstructure, la distribution des éléments chimiques, et la composition des phases du revêtement obtenu par le procédé de projection thermique à la flamme oxyacétylénique ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage MEB, EDS, cartographie aux rayons X et par diffraction des rayons X (DRX), avec une étude comparative des comportements mécaniques, et électrochimiques entre le substrat et le revêtement d'alliage à base de Nickel d'une part et d'autre part entre le revêtement base Nickel non traité (tel que pulvérisé) et les revêtements traités thermiquement à 500°C pour des différents maintiens 2h, 4h et 8h.

Cette thèse est structurée en une introduction générale, suivie de trois chapitres : **le premier chapitre** est consacré à une revue bibliographique concernant l'élaboration des dépôts par la technique de projection thermique et les différents procédés utilisés dans cette technique, son principe et la construction des dépôts obtenus, des travaux antérieurs relatifs aux revêtements d'alliages à base de Nickel obtenus par projection thermique, ainsi que les différents post-traitements après la projection pour l'amélioration de leurs comportements vis-à-vis de l'usure et la corrosion. **Le deuxième chapitre** présente la méthode et les conditions d'élaboration du revêtement, les différentes techniques d'analyses ; microscope électronique à balayage, analyse dispersive en énergie, diffraction des rayons X pour les caractérisations structurales et microstructurales, propriétés mécaniques, propriétés tribologiques et propriétés électrochimiques. Dans **le troisième chapitre** sont exposés les résultats de l'étude et leur interprétation ; des conclusions spécifiques sont présentées après chaque étape d'investigation. Enfin, une conclusion générale, résume l'essentiel des résultats obtenus dans le cadre de ce travail.

Chapitre I
Etude bibliographique

I.1 Elaboration des dépôts par projection thermique

I.1.1 Généralité

C'est en 1917 que Schoope et Guenther ont développé la technique de la projection thermique pour l'élaboration des dépôts métalliques de Zinc, en utilisant une flamme oxyacétylénique comme source de chaleur. Toutefois, l'impact technologique de cette technique a commencé à se manifester seulement à partir de la deuxième moitié du XXème siècle avec le développement de l'industrie aéronautique, durant la deuxième guerre mondiale ; ce qui a entraîné un perfectionnement de cette technique, puis l'apparition de technologies plus évoluées comme le D.-GUNTM et la projection plasma en utilisant un arc électrique.

En 1962, des études techniques ont été intensifiées sur la projection thermique, et en 1973 une nouvelle technique de projection thermique par plasma sous un vide partiel a été développée. De grands progrès ont été réalisés avec le développement des techniques HVOF (High Velocity Oxyfuel Flame) et HVAF (High Velocity Air-fuel Flame) pour des applications industrielles, notamment dans les secteurs de l'aérospatiale, l'aéronautique, l'industrie militaire, l'énergie, la pétrochimie, la sidérurgie, le textile, l'agriculture et la médecine durant la décennie 1980- 1990.

I.1.2 Principe des techniques de projection thermiques

Les méthodes de revêtement par projection thermique sont basées sur le principe de dépôts de matériaux métalliques, de céramiques ou de cermets sous forme de poudre, fil ou baguettes sur des substrats métalliques, après avoir été chauffés au préalable à des températures proches ou supérieures à la température de fusion, grâce à une source de chaleur (flamme, arc électrique, plasma). Ensuite, le produit de fusion est accéléré par un flux de gaz à haute température et à grande vitesse vers un substrat où les gouttelettes se déforment et/ou s'aplatissent sous l'impact et génèrent des lamelles appelées "splats". L'empilement de ces lamelles sur plusieurs couches forme un revêtement, comme le montre la figure I.1.

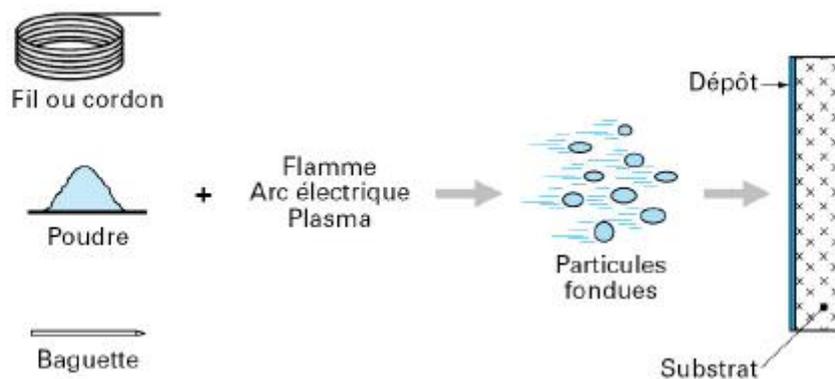


Figure I.1. Principe de la projection thermique [41]

Les procédés de la projection thermique peuvent être différenciés par la source d'énergie utilisée ; la figure I.2 montre les différentes techniques utilisées pour la réalisation de revêtements :

- la flamme oxyacétylénique ;
- la torche flamme à grande vitesse, (HVOF ou HVAF) ;
- la torche à détonation (D-Gun™) ;
- l'arc électrique ;
- la torche à plasma ;
- l'arc transféré (PTA).

Dans ce travail, c'est la technique de projection par flamme oxyacétylénique qui a été utilisée pour l'élaboration de dépôts d'alliage de Nickel ; une présentation détaillée est donnée ci-dessous.

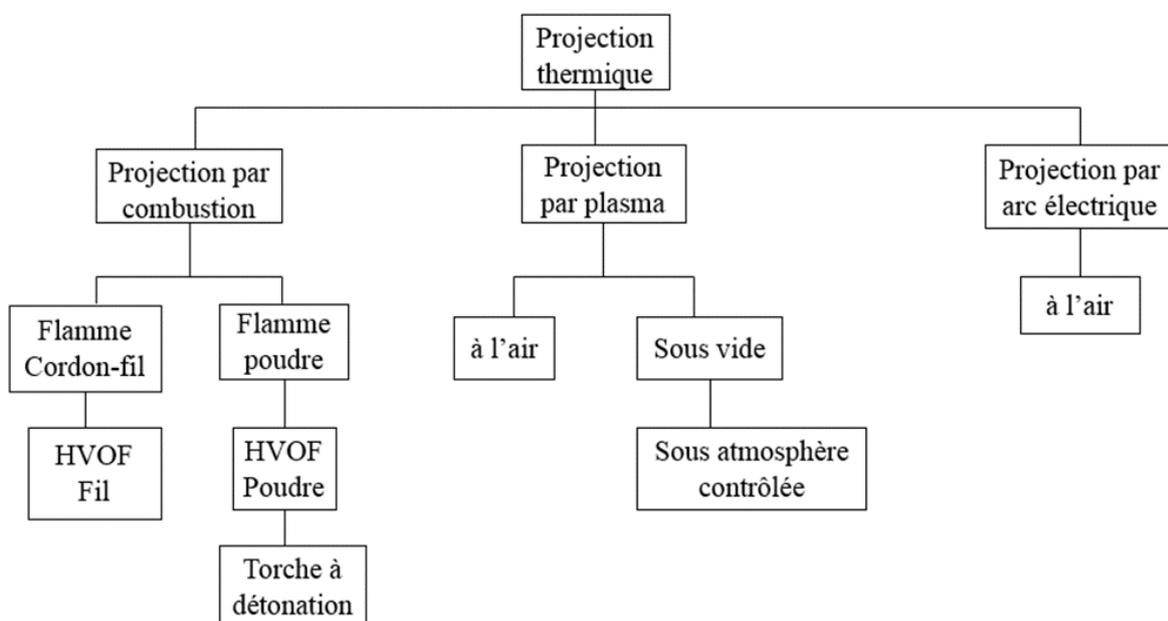


Figure I.2. Classification des technologies de projection thermique.

I.1.3 Les procédés

Les procédés de projection thermique sont devenus largement utilisés pour la réalisation de revêtements contre l'usure, la corrosion, la chaleur (revêtement de barrière thermique). Le choix du procédé dépend beaucoup du coût de réalisation et des propriétés attendues de l'usage du revêtement ; ces propriétés dépendent de la nature du matériau de revêtement, de sa forme initiale, et de l'ensemble des paramètres du procédé.

Dans tous les équipements de pulvérisation, La partie centrale du système est une torche qui convertit l'énergie, fournie sous forme chimique pour la combustion ou électrique pour les procédés à base de plasma et d'arc, en un flux de gaz chaud.

I.1.3.1 Procédés à combustion

Ils comprennent principalement la pulvérisation à la flamme, la flamme Oxy-fuel à haute vitesse (HVOF), la flamme air-fuel à haute vitesse (HVAF) et le pistolet à détonation (D-gun).

I.1.3.1.1 Torches à flamme

Ils travaillent à la pression atmosphérique en utilisant principalement des mélanges d'oxy-acétylène atteignant des températures de combustion d'environ 3000 °C, et par conséquent, les températures des particules projetées ne dépassent pas les 2000 °C. Les matériaux pulvérisés sont introduits axialement dans le chalumeau soit sous forme de poudre, soit sous forme de fils, de tiges ou de cordons, *figure I.3*. A la sortie de la torche, la vitesse des flammes est inférieure à 100 m/s et celle des particules à l'impact atteint environ 50 m/s. Les matériaux pulvérisés sont principalement des métaux, des alliages ou des polymères. De nombreux matériaux, très faciles à pulvériser, sont disponibles dans le commerce. De même que des alliages auto-fusibles de Nickel ou de Cobalt, contenant des éléments chimiques de petite taille tels que le bore et/ ou le silicium, et chargés éventuellement en carbures ; ces matériaux restent les plus utilisés. Pendant la pulvérisation, le revêtement et le substrat doivent être refroidis. Après le dépôt, le revêtement est réchauffé à 1200 °C pour améliorer son adhérence, et sa microstructure [42]. En général, les revêtements pulvérisés à la flamme présentent une porosité élevée (> 10 %), une faible adhérence (< 30MPa) et une teneur en oxyde comprise entre 6 et 12 % ; l'efficacité du dépôt est d'environ 50 %. Le débit de particules est compris entre 3 et 7 kg/h. Lorsque le matériau de revêtement se présente sous forme de (a) fil métallique ductile, fourré avec une céramique ou un matériau non ductile, (b) de tige ou de corde pour la céramique, un jet de gaz comprimé est utilisé pour atomiser la pointe fondue ; dans ce cas, le niveau de bruit du processus n'est pas négligeable. La vitesse des particules devient environ 150 m/s. Cependant, pour les poudres, la variété des matériaux à pulvériser est plus grande. Par ailleurs, des fils d'alliages auto-fondants [43] peuvent être pulvérisés ; par comparaison avec les poudres : (a) les oxydes générés au cours du processus de pulvérisation ont une teneur de 4 à 8% environ, moins importante que celle des poudres ; (b) une efficacité du dépôt environ 70 % celle des poudres ; (c) le débit de matière varie de 5 à 15 kg/h ; (d) l'adhérence du revêtement est légèrement meilleure ; (e) la porosité est similaire, à l'exception des matériaux céramiques plus poreux qui présentent, en contrepartie, une excellente résistance à l'usure et à la corrosion ; en général, ces revêtements sont justement utilisés contre l'usure la corrosion.

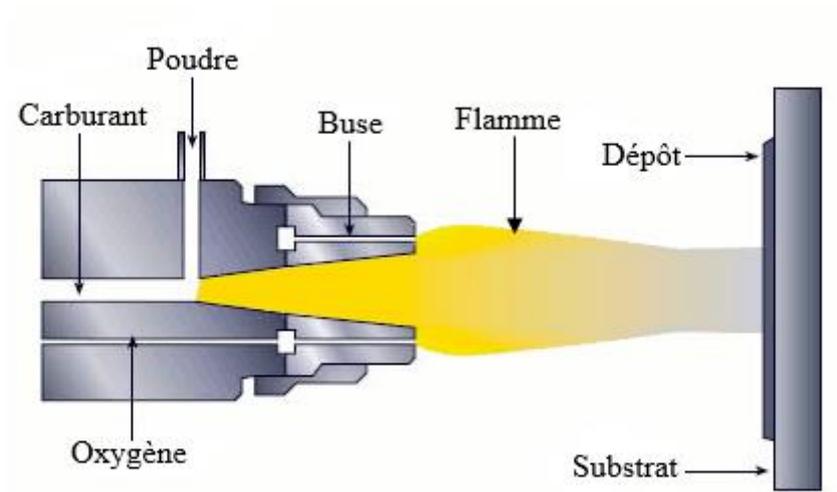


Figure I.3. Schéma illustre le principe d'un pistolet flamme-poudre.

-Génération de la flamme oxyacétylénique

L'évolution de la température de la flamme, obtenue avec différents combustibles et pour divers rapports combustible/oxygène, est présentée dans la *figure I.4*. L'acétylène est utilisé pour l'élaboration de dépôts métalliques, céramiques et cermets, à cause des hautes températures générées ; le propane, le propylène et le méthylacétylène sont utilisés, plutôt, pour l'élaboration des dépôts polymériques et de matériaux à bas point de fusion. Le choix du gaz combustible dans le procédé de projection thermique par flamme se fait d'après son pouvoir calorifique, la vitesse de propagation de la flamme et la température maximale à atteindre.

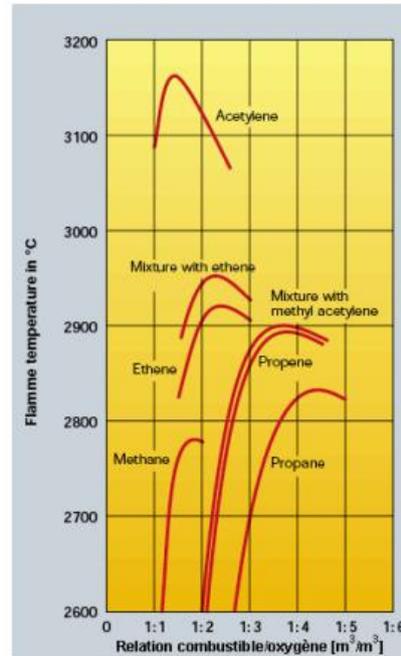


Figure I.4 .Températures de flamme de combustion obtenue avec différents combustibles mélangés avec de l'oxygène [44].

La combustion totale de l'acétylène avec l'oxygène s'effectue en deux étapes. Dans la première étape, une réaction incomplète se produit entre des quantités molaires presque égales d'acétylène et d'oxygène, en formant le monoxyde du carbone et l'hydrogène, selon la réaction de l'Équation I. 1. L'enthalpie de la réaction est égale à 8,714 kJ/kg, elle est partiellement responsable de l'efficacité énergétique.



Sachant que la température d'inflammation de l'acétylène dans l'oxygène est de 300 °C, un apport de chaleur externe est nécessaire pour initier la réaction ; une étincelle produite par un arc électrique ou par le frottement entre deux corps permet d'initier la combustion oxyacétylénique. Le résultat de cette interaction produit une flamme constituée de trois zones :

- La première zone présente le mélange des gaz. Elle a l'aspect d'un dard conique éblouissant, produit par les premières réactions de combustion du mélange physique du combustible et de l'oxygène, *Figure I-5*.
- La deuxième zone est une zone primaire ou flamme primaire, elle est caractérisée par un dard de couleur bleue, produit par la réaction de combustion ; la température s'approche de 3200 °C et constitue la plus haute température des particules projetées.
- La troisième zone est la zone froide où se produit une flamme secondaire en présence de dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau, selon la réaction spontanée de l'équation I. 2.



Quand la flamme s'éloigne de la buse du pistolet, La température diminue à cause de la faible concentration d'hydrogène, nécessaire à la réaction de l'équation 1.2, par conséquent, la chaleur produite diminue aussi, comme le montre la *figure 1.5*.

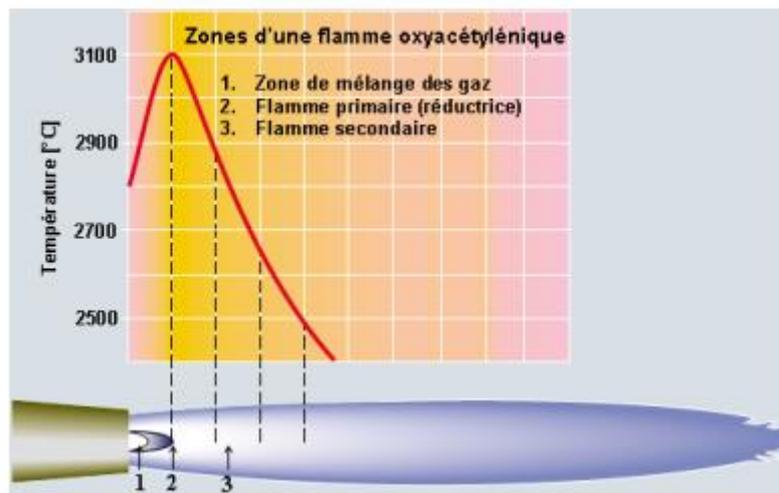


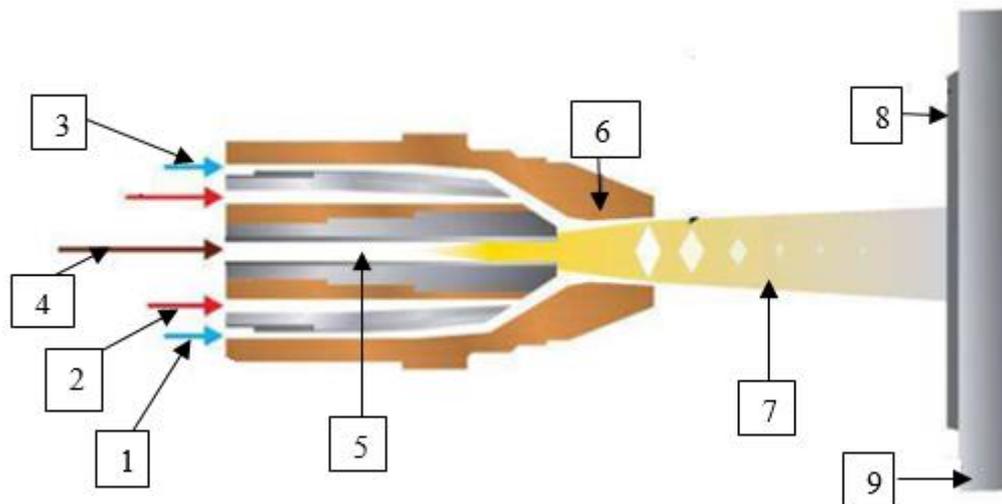
Figure I.5. Distribution de la température dans chaque zone d'une flamme oxyacétylénique [44].

I.1.3.1.2 La flamme supersonique (HVOF)

Le procédé d'oxy-combustible à haute vitesse (HVOF) est considéré comme une technologie polyvalente, il a été adopté par de nombreuses industries en raison de sa flexibilité, sa rentabilité et la bonne qualité du revêtement produit.

Le principe de la technique (HVOF) est caractérisé par deux particularités ; la première : un processus de déflagration qui se produit dans un volume confiné, et la deuxième : l'expulsion des gaz à travers un divergent de type Laval, (*figure 1.6*). Pour le procédé appelé HVOF (High Velocity Air Fuel) deux types de mélanges sont utilisés, gazeux (oxygène hydrogène/propane et propylène/gaz naturel) et liquide (air comprimé – kérosène). La réaction de réduction de ces gaz provoque une forte expansion. Le mélange gazeux résultant se propage à une vitesse sonique dans la tuyère et passe au-delà dans le divergent et le jet externe. La vitesse hypersonique de la flamme raccourcit le temps d'interaction entre la poudre et la flamme, et son atténuation en direction du substrat limite la décomposition du revêtement et la croissance des grains qui le composent. En raison de la vitesse d'impact élevée des particules, le revêtement présente une force d'adhérence de l'ordre de 70-90 MP, une cohésion des spalts, une microstructure uniforme, une haute densité et une faible porosité, généralement inférieure à 2% [45-47]. Le niveau de puissance des canons HVOF, travaillant aux gaz, est d'environ 100-120kW, alors qu'il peut atteindre 300 kW pour les canons travaillant avec des liquides.

Globalement, ce procédé, qui fonctionne principalement avec des métaux, des alliages et bien réussi pour des applications de cermets, a des rendements de dépôt de 70% environ pour les débits de poudre allant jusqu'à 7,2 kg/h et 12 kg/h, respectivement pour les canons à gaz et à combustible liquide. Cependant, ce processus est plutôt bruyant, poussiéreux avec de grandes quantités de gaz réactifs. Les principales applications des revêtements sont la protection contre l'abrasion, le frottement sous faible charge et la protection contre la corrosion.



(1) Air comprimé, (2) combustible, (3) Oxygène, (4) Poudre, (5) chambre de combustion, (6) Buse, (7) Flamme, (8) dépôt et (9) Substrat.

Figure I.6 .Schéma de principe de la projection HVOF

I.1.3.1.3 Détonation gun (D-Gun)

Le procédé D-Gun (détonation gun) est schématisé sur la *figure 1.7* ; le canon est constitué d'un tube de diamètre 21 à 25 mm et d'une longueur d'environ 1 m, fermée à une extrémité où le mélange de l'acétylène et l'oxygène génère une détonation dont les paramètres sont ajustés par l'ajout d'azote. L'onde de choc créée par le mélange explosif, hautement comprimé, provoque une pression de 2 MPa environ qui propulse les particules de poudre à l'extérieur du milieu. Des vitesses de plus de 2000 m/s sont atteintes. Contrairement au dispositif à flamme et HVOF, où l'alimentation de l'intérieur du canon par les gaz et la poudre se fait en continu, dans le procédé D- Gun elle se fait par des cycles répétés à des fréquences de 3 à 100 Hz.

Les revêtements obtenus sont caractérisés par un faible taux de porosité (moins de 1%) et une très bonne adhérence (80Mpa), leur épaisseur ne dépasse pas 300µm. La teneur en oxygène est comprise entre 0,1% et 0,5 %. L'efficacité du dépôt est d'environ 90 %, pour des débits de poudre de 1 à 2 kg/h. Les matériaux fréquemment utilisés sont des poudres de métaux,

des alliages, des cermets, des carbures de tungstène et de chrome avec des liants nickel ou cobalt ; certains oxydes peuvent être pulvérisés aussi, néanmoins la taille des particules ne doit pas excéder 20 μm . Les principales applications de cette technique sont la protection contre l'usure et la corrosion dans le domaine de l'aéronautique et de la sidérurgie.

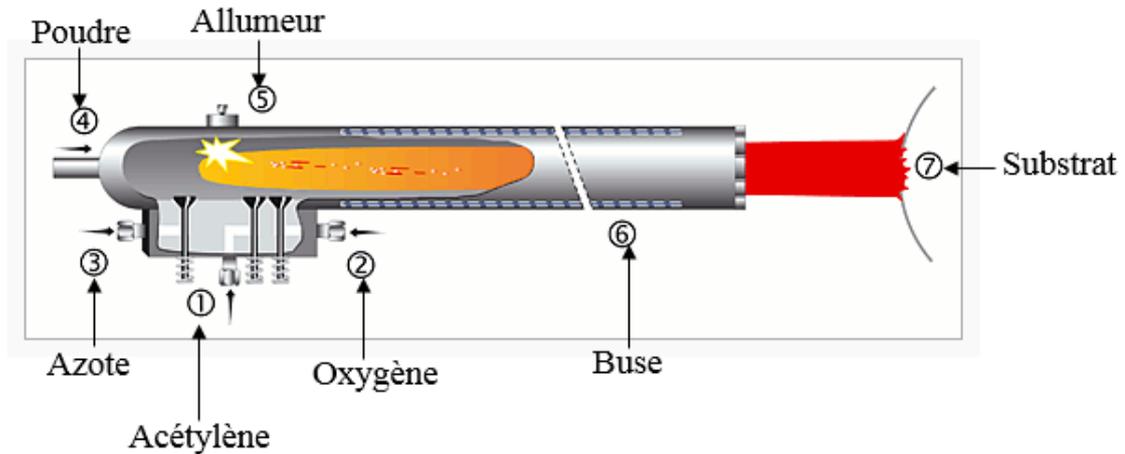


Figure I.7. Schéma de principe du fonctionnement d'un canon à détonation.

I.1.3.2 Procédés à plasma

Ils comportent la projection par torche à plasma, à l'arc électrique, et l'arc transféré (PTA - plasma transferred arc).

I.1.3.2.1 Torches à plasma

Ce procédé génère un jet de plasma par l'ionisation partielle d'un gaz plasmagène circulant en continu, chauffé par conversion grâce à un arc électrique frappant entre une cathode au tungstène thorié et une anode concentrique qui joue également le rôle de buse, *figure 1.8*. La cathode a le plus souvent une forme de bâton à extrémité conique pour les niveaux de puissance d'arc inférieurs à 60-80 kW. Les torches à plasma fonctionnent avec les gaz Ar, Ar-H₂, Ar-He, Ar-He-H₂, N₂ et les mélanges de N₂-H₂, elles donnent des températures supérieures à 8000 K, allant même à 14000K, et des vitesses comprises entre 500 et 2800 m/s à la sortie de la buse. La plupart des applications utilisent des matières première sous forme de poudres, cependant, certaines d'elles ont utilisé récemment des liquides sous forme de suspensions ou de solutions. La *figure 1.9* illustre les températures et vitesses moyennes des particules obtenues avec les différents procédés de pulvérisation.

La plupart des torches à plasma ont une cathode ; leur puissance électrique varie de 30 à 90 kW. Pour des puissances électriques comprises entre 40 et 50 kW, le débit d'alimentation en poudre est compris entre 3 et 6 kg/h et le rendement de dépôt est de 50 % environ. Alors que pour les torches à plasma de grande puissance (250 kW), les débits de poudre peuvent atteindre 15-20 kg/h. Les torches tricathodes sont apparues plus récemment sur le marché avec une puissance électrique variant de 60 à 100 kW. En général, la porosité des revêtements obtenus

varie de 3 à 8 %, la teneur en oxygène des revêtements métalliques ou d'alliages est comprise entre 1 et 5 % et leur adhérence est supérieure à 50 MPa. Les procédés de projection au plasma sont principalement utilisés pour pulvériser des oxydes de céramiques. Ainsi, la projection des matériaux réfractaires est généralement réalisée par le mélange de gaz Ar-H₂.

Cette technique permet la réalisation d'implants médicaux, des revêtements sur des conducteurs électriques et isolants, comme barrières thermiques, et des dépôts pour des applications contre le frottement, l'usure, l'oxydation et la corrosion.

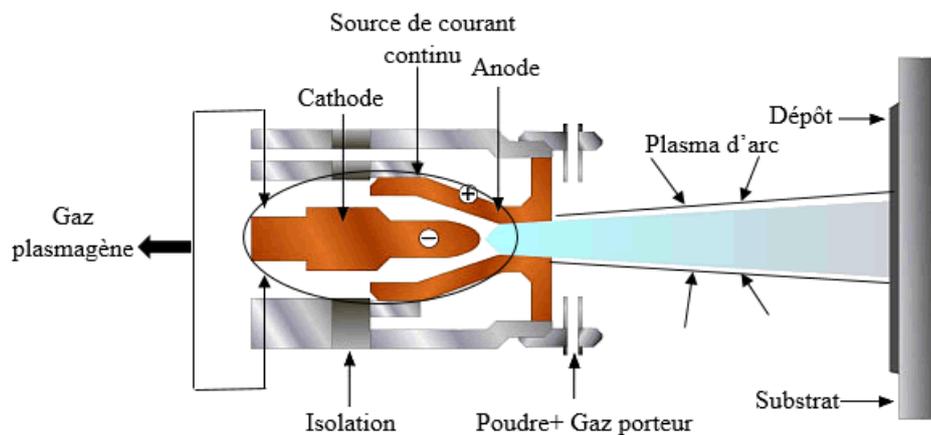


Figure I.8. Schéma illustrant le principe d'une torche à plasma d'arc.

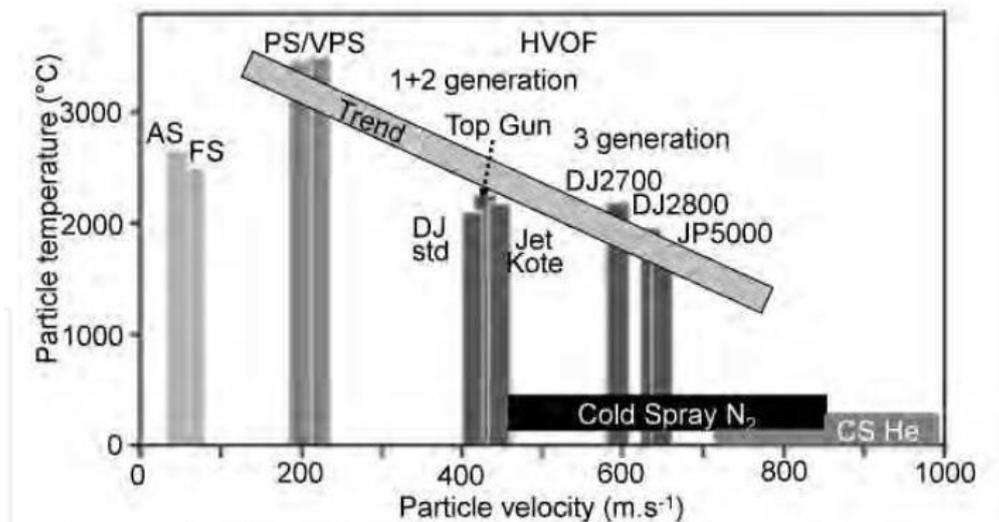


Figure I.9. Températures et vitesses des particules obtenues dans différents procédés de pulvérisation thermique, telles que mesurées pour les matériaux à haute densité. La barre indique la tendance observée des récentes développements (AS : Projection de poudre à la flamme, FS : Projection à la flamme métallique, PS : Projection au plasma d'air, VPS : Projection au plasma sous vide, C.S. : Pulvérisation à froid). [48]

I.1.3.2.2 L'arc électrique

Au lieu d'utiliser des électrodes solides, le procédé utilise des fils fourrés – des fils ductiles, ou à enveloppe ductile, remplis d'un matériau non ductile ou céramique. L'arc se produit entre deux fils conducteurs, constituant une cathode et une anode. Il est maintenu par une avancée continue durant laquelle les extrémités des fils sont fragmentées en gouttelettes de quelques dizaines de microns de diamètre ; un gaz atomisant est soufflé dans l'arc pour projeter les particules en dehors, *figure I.10*. Ce gaz est généralement de l'air comprimé. Toutefois un gaz non oxydant, comme l'azote ou l'argon, est parfois utilisé. Toutes les particules qui sortent des fils ductiles sont entièrement fondues, leur vitesse d'impact avec le substrat peut atteindre 120 m/s. Les températures élevées des gouttelettes produisent des zones de diffusion entre les couches déposées successivement.

Le courant maximum de l'arc peut varier de 200 à 1500 A, il caractérise les différents pistolets de pulvérisation à l'arc. Ce procédé a des débits de pulvérisation plus élevés de 5 à 30 kg/h par rapport aux autres procédés et son efficacité de dépôt est de 80 % environ ; il est le plus économique pour les matériaux sous forme de fils ou de fils fourrés. La teneur en oxydes dans le revêtement dépend fortement du matériau pulvérisé et du gaz d'atomisation ; pour les revêtements en aluminium, par exemple, elle est en général de 25 % plus élevée. L'utilisation de l'azote à la place de l'air peut la réduire, mais le processus devient coûteux pour un débit supérieur à 1 m³/mn environ. Les revêtements obtenus par cette technique peuvent être utilisés contre l'abrasion et le frottement sous faible charge, de même, contre la corrosion atmosphérique et marine et pour des applications électriques.

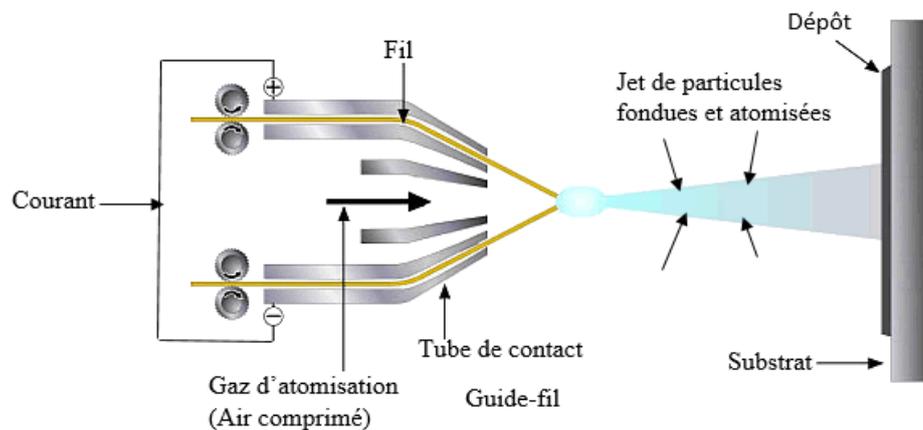


Figure.I.10. Schéma présente le dispositif de projection à l'arc électrique .

I.1.3.2.3 Plasma à l'arc transféré (PTA : plasma transferred arc)

La particularité de ce procédé est que le substrat sert en même temps d'électrode-Anode. Techniquement c'est une combinaison du procédé de soudage et de la projection thermique. Dans ce cas, le substrat doit être un conducteur électrique. Ainsi L'arc établi provoque une fusion locale du substrat ; et les particules, chauffées dans le plasma de la colonne sont transférées par l'arc qui les fixe sur les zones fondues du substrat. Cette caractéristique permet

d'obtenir une excellente liaison revêtement-substrat, et des densités de revêtements très élevées. La matière première est, soit des fils, soit des poudres de cent micromètres de diamètre moyen. Les métaux, les alliages et les cermets peuvent être pulvérisés aussi.

Les canons du PTA se distinguent par un courant d'arc variant de 200 à 600 A au maximum. Le débit de poudre peut être de 18 kg/h ou même plus avec des dispositifs PTA de grande puissance.

I.1.4 Construction des dépôts

Les revêtements par projection thermique sont formés par l'impact des gouttelettes fondues ou semi-fondues sur le substrat, suite à une déformation et une solidification rapide des couches qui s'empilent successivement. La structure formée est de type lamellaire [49-50], elle renferme en général des défauts : (a) des pores, de forme souvent globulaire, générés pendant la réalisation du dépôt ; (b) des oxydes dans la zone de contact entre les lamelles et le substrat, et (c) des fissures formées pendant la relaxation des contraintes résiduelles. Les fissures apparaissent sous forme de microfissures à l'intérieur des éclaboussures et de macrofissures intra-éclaboussures, en particulier aux interfaces, tentant d'initier des pores interconnectés.

Par ailleurs, les mécanismes d'étalement et de solidification des gouttelettes dépendent de leur viscosité, de leur énergie cinétique et thermique ; et de la mouillabilité avec le substrat. La nature de ce dernier, son état de surface et sa température sont déterminants aussi [51-53]. La *figure I.11* illustre schématiquement la structure d'un revêtement en croissance, élaboré par projection thermique.

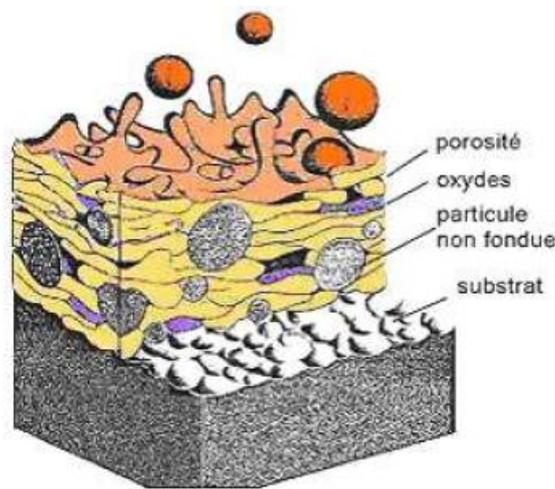


Figure I.11. Coupe d'un dépôt en croissance élaboré par projection thermique [54].

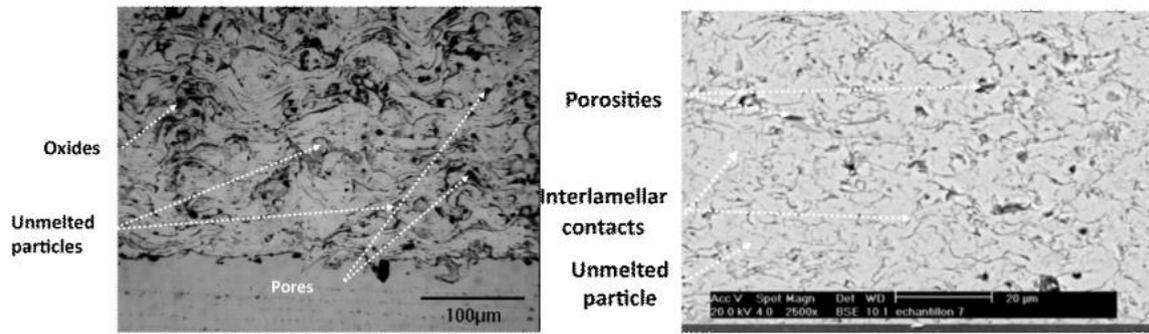


Figure I.12. (a) Revêtement d'acier inoxydable (304L) déposé par projection de plasma d'air sur un substrat d'acier à faible teneur en carbone (1040), (b) Revêtement Y-PSZ (8 % en poids) déposé par projection de plasma d'air sur un super alliage [56].

I.1.4.1 Formation de la porosité

Les pores, appelés souvent globulaires, se forment lors de la solidification ; il s'agit de trous étroits non remplis complètement, qui se situent entre des spalts ; ils génèrent un réseau tridimensionnel de pores interconnectés anisotropes ; la configuration tridimensionnelle des pores provient d'un écrasement insuffisant des particules ainsi que de l'emprisonnement du gaz ; l'irrégularité des pores est causée par un contact imparfait des particules. Ces zones de contact entre spalts-substrat et entre les couches déposées successivement déterminent les propriétés du revêtement [63].

Les microfissures inter lamellaires résultent d'un mauvais mouillage entre le substrat et les lamelles et entre les lamelles elles-mêmes. Alors que les macro-fissures sont souvent dues à la relaxation des contraintes résiduelles, elles passent par des splats, en particulier à leurs interfaces, et tendent donc à provoquer des porosités interconnectées. Selon le matériau utilisé et le procédé de pulvérisation, la porosité totale varie généralement entre 0,5 et 15 %. [56]

S.Deshpande et al. ont étudiés les microstructures des revêtements de l'alliage Ni-Al 5% en poids par différentes techniques, à savoir : la pulvérisation par plasma d'air (APS), la pulvérisation par arc métallique et la pulvérisation d'oxy-carburant à grande vitesse (HVOF). Il s'avère que la pulvérisation à plasma d'air et à l'arc électrique donnent des dépôts très poreux avec de nombreux pores interlamellaires, alors que ceux, réalisés par la technique HVOF, sont très denses. Des images métallographiques de revêtements obtenues par les techniques respectives sont montrées sur de la *figure. 1.13*, la porosité et les oxydes apparaissent sous forme des zones sombres [64]

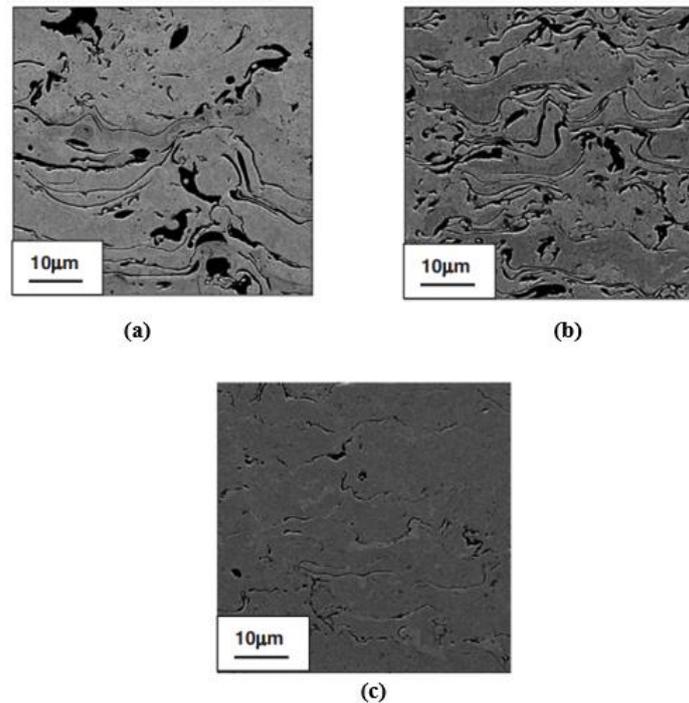


Fig.I.13 . Images (SEM) en coupe transversale de revêtements d’alliage Ni- Al 5% en poids, obtenus par (a) pulvérisation par plasma d’air (APS), (b) pulvérisation par arc métallique, et (c) pulvérisation (HVOF).

I.1.4.2 Contraintes résiduelles

Durant le processus d’élaboration de revêtement par projection, les contraintes résiduelles résultent d’un changement de volume spécifique des particules projetées, suite au passage rapide de la température de fusion à la température du substrat (refroidissement primaire). Ces contraintes sont appelées contraintes de trempe ou contraintes intrinsèques. De plus, au contact avec le substrat, l’énergie échangée entre les particules et le substrat entraîne un deuxième type de contraintes qui sont dues à la différence des coefficients de dilatation thermique du revêtement et du substrat (refroidissement secondaire). Enfin, les vitesses de refroidissement différentes du revêtement et du substrat induisent des contraintes résiduelles.

I.1.4.3 Adhérence

L'adhérence du revêtement sur le substrat est un paramètre important de fiabilité et de performance du système revêtement/substrat. Elle peut être assurée par des mécanismes de diffusion, de réactions chimiques, de forces électrostatiques, et surtout par un accrochage mécanique de la matière projetée en fusion sur le substrat. Pratiquement, cette adhésion mécanique est une propriété complexe qui dépend du processus de projection thermique, de l'épaisseur du revêtement, et de la rugosité de l'interface ; peuvent aussi influencer sur l'adhérence les contraintes résiduelles dans le revêtement [26, 64].

Par ailleurs, l'accrochage mécanique du dépôt dépend de la morphologie de particules, du contact entre les lamelles et surtout de la rugosité du substrat. De là, un traitement préalable pour créer une surface de forte rugosité s'avère indispensable afin d'assurer un accrochage maximal du dépôt sur le substrat. Ce dernier est généralement dégraissé à l'aide de solvants non

chlorés (acétone et éthanol) puis sablé à l'alumine de type corindon ; sa température semble aussi influencer l'accrochage mécanique et, par conséquent, l'adhérence du dépôt. En effet, des travaux antérieurs ont montré que l'augmentation de la température du substrat conduit à un meilleur mouillage, donc à une meilleure adhérence du dépôt [65]. En outre, les contraintes résiduelles (de nature compressives) produites pendant la pulvérisation entraînent également une forte adhérence du revêtement, ainsi qu'une augmentation de sa ténacité et de sa dureté.

I.2 Revêtements en alliages à base de Nickel

Les revêtements en alliage à base de nickel sont réalisés sur les surfaces des pièces industrielles dans le but d'une réutilisation performante contre l'usure et/ou la corrosion. Ils sont également utilisés en remplacement de revêtements de chrome dur, dangereux pour la santé humaine et nocif pour l'environnement [66]. Plusieurs études sur les propriétés tribologiques et chimiques de ces revêtements sont rapportées dans la littérature scientifique ; à titre d'exemples :

Des revêtements à base de Nickel pulvérisés à la flamme sur un acier à faible teneur en carbone, améliore la résistance à l'usure par glissement à sec presque 10 fois que celui-ci. [67]. D.Yung et al, ont été évalués le comportement tribologiques des revêtements durs à base de Nickel renforcés de cermets TiC-Ni et ZrC-Ni élaborés par le procédé de soudage à l'arc avec transfert de plasma, par un test d'abrasion cyclique à haute température utilisant le G65 avec de la silice fluide et un chauffage de l'inducteur jusqu'à 700°C. Ils ont montré que pour la matrice renforcée en TiC-Ni et ZrC-Ni, la résistance à l'usure augmente régulièrement avec l'augmentation des températures. Cela est principalement dû à la formation d'oxyde fournir une couche de protection contre l'usure par abrasion [68]. H, Skulev et al. Ont étudié la résistance à l'usure des revêtements à base de Nickel projetés au plasma, sur deux types de substrats, l'acier et la fonte. Alors, ils ont trouvé que la base de substrat pour la pulvérisation a une influence sur la composition chimique de la phase de revêtement [69].

Hesam Rezvani Sichani et al. ont étudiés la résistance à la corrosion d'un revêtement intermétallique (Ni-Ti-Al), élaboré par le procédé de projection thermique par plasma sur substrat en acier (AISI 1045) dans un milieu à 3.5% NaCl. Ils ont trouvées que la performance de la corrosion du substrat est améliorée par le revêtement Ni-Ti-Al [9]. Aussi, une poudre d'alliage Ni-20Cr déposée sur un acier de chaudière SA16, par le procédé de pulvérisation à froid améliore le comportement à la corrosion de celui-ci dans un environnement de sel fondu à 900°C. [70]

A partir de cette synthèse bibliographique, on peut conclure que les revêtements d'alliage à base de Nickel, sont souvent utilisés en raison de leurs propriétés mécaniques, chimiques, structurales et la stabilité thermique.

I.3 Traitements thermiques post- projection

Les revêtements produits par projection thermique présentent généralement de nombreux défauts, porosité, fissures, contraintes résiduelles et une faible adhérence ; les raisons sont liées au procédé, à la nature du matériau à déposer, et au refroidissement rapide qui suit sa pulvérisation. Par conséquent, quand le revêtement est utilisé dans des environnements agressifs, des agents corrosifs peuvent s'infiltrer dans le revêtement et causer une dégradation de celui-ci. Pour pallier cette dégradation, différents post-traitements tels que le traitement par

laser, le pressage isostatique à chaud (HIP), le frittage par plasma d'étincelle (SPS) et les traitements thermique sous vide ou sous gaz inerte sont préconisés. Aussi ces post-traitements sont envisagés dans le but d'amélioration de la microstructure pour des applications tribologique.

I.3.1 Traitement thermique sous vide ou gaz inerte

Les traitements thermiques sous gaz inerte sont des opérations qui consistent à faire varier la température en fonction du temps. Les conditions et les paramètres opératoires des traitements sont déterminés en fonction de la nature du revêtement et de ses conditions d'utilisation.

De manière générale, un traitement thermique sous vide ou gaz inerte est souvent privilégié pour l'amélioration de la qualité du revêtement projeté thermiquement pour des applications chimiques et tribologiques avec un faible coût. Il présente plusieurs avantages, à savoir :

- 1- Accélérer la formation des couches de diffusion aux interfaces. Cuong et al ont étudié l'effet du traitement thermique à 550°C sur l'évolution microstructurale et la variation de la microdureté. Les observations microstructurales montrent la formation des couches de diffusion à l'interface revêtement / substrat. [71]
- 2- Améliorer la cohésion entre les spalts et augmenter la micro dureté ce qui limite l'usure du dépôt. [71-73]
- 3- Eliminer les contraintes résiduelles, stabiliser la structure du revêtement, et améliorer la liaison entre les couches du revêtement.
- 4- Diminuer la porosité du revêtement, ce qui minimise la diffusion des agents agressifs et préserve l'interface revêtement/substrat [74]

I.3.2 Frittage par plasma d'étincelles (SPS)

Parfois, le traitement thermique sous un gaz inerte n'est pas suffisant pour améliorer les propriétés des revêtements projeté thermiquement, et dans ce cas la technique de traitement thermique de frittage par plasma d'étincelle est appliquée.

Un plasma d'étincelle est généré par un courant électrique à haute pulsation ; la décharge produit, en traversant une poudre, un état de fusion local momentané pouvant atteindre des températures de dix mille degrés. Au cours de ce processus (SPS), les surfaces des particules en contact s'agglomèrent les unes aux autres en formant un col caractéristique à un assemblage par frittage.

En raison de ses caractéristiques uniques, le SPS peut également être utilisé comme une méthode de traitement thermique pour ;

-Consolider un compact homogène et de haute qualité grâce au chauffage uniforme, à la purification de la surface et à l'activation réalisée par la dispersion des points d'étincelle, comme l'exemple d'une poudre composite nanocristalline de type WC-6.29Co préparée par décomposition thermique par pulvérisation, ensuite cette dernière est consolidée par frittage par plasma d'étincelles (SPS), et aussi pour fabriquer divers types de matériaux, par exemple $Ti_3 SiC_2$, $Al_2 O_3$, AlN , ZrO_2 , $WC-10Co$, et TiO_2 , etc. [75]

- Densifier les matériaux poreux dans le but d'amélioration de la microdureté et la force d'adhérence. B. Pataras et al ont rapporté que La force d'adhérence et la microdureté des revêtements de zircone stabilisée à la magnésie après le traitement SPS a été multipliée par trois par rapport au revêtement tels que pulvérisés. [76]

I.3.3 Pressage isostatique à chaud (HIP)

C'est une application de post-traitement qui consiste à placer des lots d'échantillons enrobés à l'intérieur d'un four qui est contenu dans une cuve sous pression. Les échantillons enrobés sont normalement encapsulés afin d'éviter les fissures de surface qui peuvent entraver les conditions imposées par HIP. Cette mesure de sécurité limite la forme et la taille des échantillons [77].

L'effet de ce genre de post-traitement sur les revêtements projetés thermiquement est mené dans la littérature. Des revêtements de cermet WC-NiCrBSi pressés isostatiquement à chaud (HIP ed) à des températures de 850 à 1200 °C, où il a été démontré que les deux températures amélioraient de manière significative la résistance à l'usure par glissement des couples d'essai [78] S. Stewart, et al ont investigué l'influence du post-traitement, le pressage isostatique à chaud (HIP ing) sur les performances des revêtements (WC-12% Co) obtenus par projection thermique, notamment la résistance à la fatigue de contact par roulement (RCF). Ils ont trouvé que la microstructure des revêtements projetés thermiquement est considérablement améliorée par densification des micro-vides entre les pores à des températures élevées de HIPing. Aussi, une diffusion produite à l'interface substrat/ revêtement, en formant une couche de 50µm d'épaisseur, permis d'une amélioration significative des performances de la RCF. [79]

I.3.4 Traitement de refusion au laser

La refusion au laser offre un processus de chauffage plus contrôlé que les autres procédés de post-traitement : l'utilisation d'une large gamme de densité spectrale permet d'obtenir des profils de température précis à des endroits choisis et à des profondeurs différentes dans le revêtement. Pendant le processus de refusion au laser, trois facteurs sont à prendre en considération pour contrôler la densité linéaire de l'énergie ; Il s'agit de la durée de l'impulsion, la vitesse du spot de balayage et la densité d'énergie. La durée de chaque cycle de traitement laser ($d = 1/f$) est calculée à partir de la fréquence choisie (f).

Ce post - traitement améliore les propriétés microstructurale, mécaniques et chimiques des revêtements projetée thermiquement sans affecter les propriétés et les dimensions du substrat. J.Tuominen et al ont rapporté que les revêtements à haute teneur en chrome et nickel-chrome obtenues par la projection thermique HVOF possèdent une meilleure résistance à la corrosion après la refusion au laser ; cela est principalement dû à la formation d'une couche d'oxyde dense permettant de réduire la pénétration des sels fondus à travers la surface revêtu et aussi à l'homogénéisation complète de la structure pulvérisé [80].

D'autres chercheurs ont étudiée l'effet de ce traitement sur l'évolution microstructurales et le comportement mécaniques des revêtements d'alliage à base de Nickels produits par deux techniques de projection thermique : la pulvérisation à la flamme et la projection HVOF. Les résultats obtenus montrent que ce post-traitement augmente la dureté et densifier la microstructure favorable pour des applications tribologiques et chimiques. De plus, une

augmentation remarquable de la force d'adhérence presque 10 fois par rapport aux revêtements non traité thermiquement. [74].

I.4 Caractérisations mécaniques des dépôts

Les propriétés mécaniques du revêtement dépendent de l'hétérogénéité, la porosité, la rugosité et le réseau de fissures qu'il peut renfermer ; elles sont principalement influencées par les conditions opératoires du procédé de projection [81]. L'essai d'indentation instrumenté est utilisé pour déterminer une grande variété de paramètres tels que la dureté [7,8] [83,84], le module d'élasticité [83] [84], la résistance à l'indentation [9] [85], les propriétés de traction [10] [86] , le comportement à la fatigue et au fluage [11] [87], et la résistance à l'indentation interfaciale [12] [88] dans le cas de l'adhésion d'un revêtement épais. De plus, les matériaux peuvent être étudiés à multi-échelles, de la macro à la nano indentation. Par exemple, la nano indentation est surtout utilisée pour étudier les propriétés mécaniques d'une particule, d'une phase locale ou d'un film très mince, tandis que la micro indentation peut donner des propriétés mécaniques à une échelle intermédiaire, alors que la macro-indentation peut être utilisée pour une caractérisation globale d'un matériau, puisque le matériau peut être considéré comme homogène sous ce type d'indentation.

I.4 .1 Mesure de la dureté

La dureté des dépôts, élaborés par projection thermique, dépend principalement de la microstructure, la composition chimique des phases, la morphologie des lamelles et les aires de contact réelles entre-elles. En grande partie, ces propriétés sont liées aux conditions d'élaboration des dépôts. La signification de la dureté, l'échelle et les unités utilisées changent en fonction des méthodes de mesures ; il n'existe pas une description universelle, ou assez précise de la dureté, qui spécifie et inclut toutes les caractéristiques des matériaux. Ainsi, celles-ci, sont classées en deux catégories : l'indentation statique et la rayure. L'indentation statique est la méthode la plus utilisée et la mieux adaptée, car elle utilise différents types d'indenteurs (Vickers, Knoop, Berkovich et Rockwell), sous différentes conditions [89]. L'indentation statique consiste à faire pénétrer, pendant un temps donné, un indenteur en diamant ou en acier sous une charge (P) dans une surface plane d'un échantillon ; l'empreinte produite par l'indenteur de forme spécifique (pyramide, cône ou sphère) correspondant à la géométrie de sa forme. Le rapport de la charge P sur la surface de cette empreinte permet de définir la dureté du matériau. En fonction de l'indenteur utilisé, le paramètre qui permet le calcul est, soit la mesure de la diagonale d'une empreinte résiduelle (*équation 1*) soit une profondeur (h) en fonction de la charge (*équation 2*). Dans tous les cas, la micro dureté est une propriété significative qui donne une indication de la résistance à l'usure abrasive [90]. Ainsi La dureté des dépôts dépend de la nature du gaz de projection [33] [91] En outre, elle est fortement influencée par la présence de pores et/ou de fissures et de la rugosité de la surface du revêtement [34] [92].

a-L'essai de dureté Vickers

L'essai de dureté Vickers, doté d'un indenteur pyramidal à base carré (*figI.14*), est le plus utilisé pour la mesure de la dureté des revêtements projetés thermiquement. Toutefois cet essai peut être délicat, dans le cas par exemple, de revêtements poreux ou composites, une décohésion de splats pendant l'indentation peut fausser la mesure [93].

La dureté Vickers peut être calculée en utilisant l'équation I.3 :

$$HV = \frac{1854.4P}{d^2} \quad \text{I. 3}$$

HV s'exprime en [GPa] dans le système international (SI), P est la charge [N] et d est la longueur moyenne des deux diagonales de l'empreinte produites par l'indentation [μm].

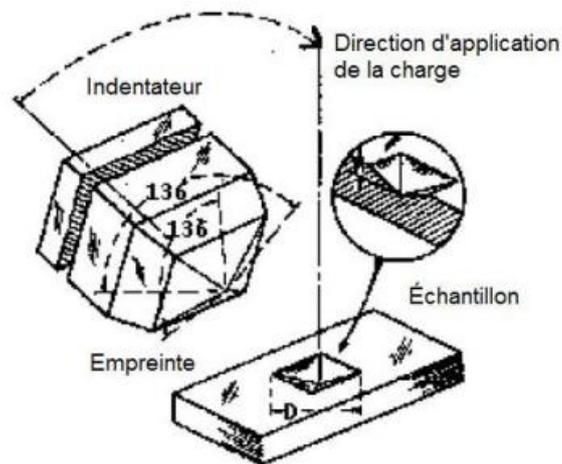


Figure I.14 . Géométrie de l'indenteur Vickers [94].

b-Calcul de la dureté à partir de la fonction charge (P) – profondeur (h)

Le comportement d'un matériau pendant l'indentation peut être déterminée par la relation entre la charge appliquée (P) et la profondeur de pénétration de l'indenteur dans la zone d'essai (h). Cette relation est connue sous la dénomination « courbe caractéristique P-h », elle est obtenue en deux étapes : (a) application de la charge (étape de charge) ; (b) et enlèvement de la charge (étape de décharge) (*figureI.15*). Généralement, la réponse d'un matériau pendant la charge comprend une déformation élastique et une déformation plastique qui obéit à la loi de Kich équation I.4 [94].

$$P = Kh^2 \quad \text{I. 4}$$

P - la charge ; h – la pénétration, mesurée depuis la surface ; k – une constante qui dépend de la géométrie de l'indenteur et des propriétés mécaniques du matériau.

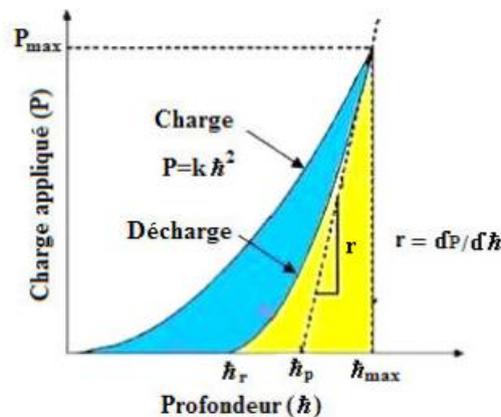


Figure I.15. Courbe P-h pendant un cycle complet de charge et décharge [94].

I.4.2 Adhérence et test de rayure (scratch test)

L'adhérence des revêtements au substrat dépend de son état de surface, rugosité, nettoyage, dégraissage et élimination des résidus de sablage. Ces opérations effectuées favorisent un bon contact entre les lamelles étalées et le substrat. Plusieurs mécanismes tels que la diffusion, les réactions chimiques, les forces électrostatiques, et l'accrochage mécanique peuvent intervenir lors de l'adhérence du dépôt. Toutefois trois types de liaisons sont à la base de l'adhérence. [91]

- 1- l'accrochage mécanique,
- 2- les liaisons chimiques,
- 3- les liaisons métalliques.

Il est évident que la qualité d'un revêtement est dans une large mesure déterminée par la qualité de son adhérence au substrat et de la cohésion entre les spatls, c'est-à-dire la force d'adhérence/cohésion ; la force d'adhérence détermine principalement la qualité du revêtement, tandis que la cohésion et l'adhérence assure un bon comportement à l'usure [95].

Pour mesurer l'adhérence de couches minces sur divers types de substrat, le test de rayure (scratch test) est l'un des tests les plus utilisés depuis de nombreuses années. [96]. Il consiste à rayer la surface d'un substrat revêtu avec une pointe en diamant, type Rockwell, soumise à une charge perpendiculaire à cette surface et se déplaçant parallèlement à elle. (Figure I.16). La charge correspondant au début de la fissuration, l'écaillage et la délamination du dépôt est nommée charge critique L_c . L'analyse qualitative de la résistance mécanique du revêtement peut être réalisée à partir de l'intensité de l'émission acoustique et de la force normale appliquée au moment de la rupture. Des informations complémentaires sur la taille, la nature et la répartition des fissures sont obtenues par l'examen visuel (microscope optique) de la rayure.

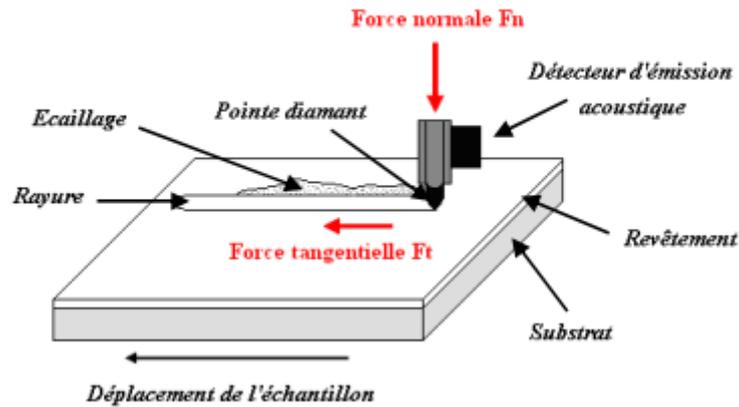


Figure.I.16. Schéma de principe du test de la rayure (scratch-test).

Certains auteurs [97] proposent de caractériser l'adhérence des revêtements par la mesure de la contrainte moyenne σ , qui est égale à la charge critique L_c rapportée à la surface projetée de la rayure, équation I.5

$$\sigma = \frac{4L_c}{\pi d} \quad \text{I.5}$$

Avec

d : largeur de la rayure,
 L_c : charge critique.

Rickerby et al. [98, 99] Préfèrent utiliser la force critique de frottement « F » pour caractériser l'adhérence des dépôts. Cette force critique est égale à la charge critique multipliée par le coefficient de frottement du couple diamant/revêtement et reliée à l'énergie d'adhésion substrat-revêtement (W) par l'expression I.6 :

$$F = \frac{A_1}{V_r} \sqrt{2E_r W / e} \quad \text{I.6}$$

Avec

A_1 : Surface de la section de la rayure,
 V_r : Coefficient de poisson du revêtement,
 E_r : module d'élasticité du revêtement,
 e : épaisseur de revêtement.

Par conséquent, le test de la rayure permet de déterminer l'énergie d'adhésion W ainsi que les constantes élastiques du revêtement et de la surface de rayure *fig.I.17*

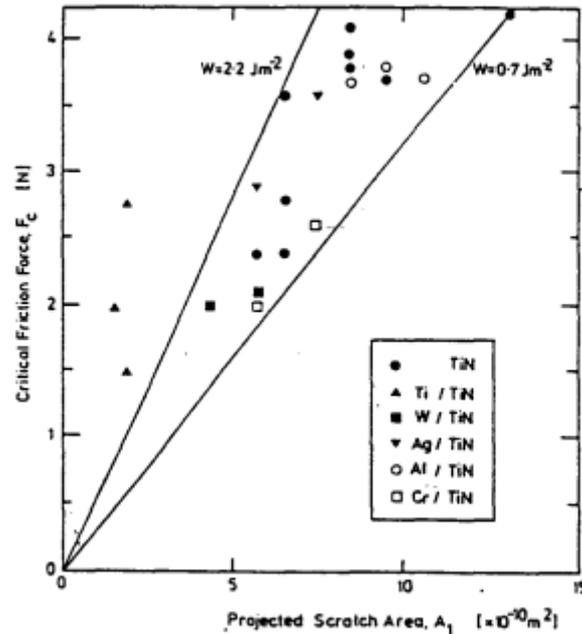


Figure. I.17 .Détermination de l'énergie d'adhésion par la méthode du scratch test [100].

Mis à part les paramètres de projection de revêtements, la charge critique L_c dépend aussi de facteurs caractéristiques du dépôt et du substrat, et des conditions d'essai, qui sont [98] :

Paramètres relatifs au dépôt et au substrat ; - Propriétés du substrat : dureté, ténacité, ductilité, et module d'élasticité ; - Propriétés du dépôt : dureté, ténacité, ductilité, module d'élasticité, et contraintes résiduelles ; - Coefficient de frottement ; - Etat de surface et environnement.

Paramètres relatifs aux conditions d'essai ; - Rayon de l'indentateur ; - Vitesse de montée en charge ; - Vitesse de déplacement de l'indentateur ; - Usure de l'indentateur ; - Facteurs machine.

I.5 Etude Tribologique

La tribologie, est une science qui étudie le frottement, l'usure et la lubrification de mise en contact de surfaces. Au début du vingtième siècle, la tribologie s'appuyait sur l'étude des volumes, avec une domination des concepts de la mécanique permettant d'établir des lois de comportement. Au milieu du vingtième siècle, la tribologie s'est tournée vers l'étude des surfaces grâce aux concepts de la physique des surfaces, introduites par F. Bowden et D. Tabor [101], deux surfaces évoluent dans un milieu ambiant et peuvent être séparés partiellement ou entièrement par un film intercalaire appelé troisième corps. Il est introduit dans le contact, par

un entraînement cinématique (lubrifiants solides ou liquides) ou bien par formation in situ (particules détachées). Dans un système tribologique, le troisième corps [102] est un agent qui transmet la charge (ou portance) d'un corps à un autre et s'accommode en s'écoulant (débit) d'une façon dissipative (frottement).

I.5.1 Généralités sur les surfaces

La surface d'un corps se caractérise, en plus de sa géométrie, par l'ensemble de ses propriétés mécaniques et physico-chimiques. Elle correspond à une discontinuité dans l'aménagement périodique des atomes, par comparaison au volume. Dans le cas de contact de deux surfaces, on parle d'interface solide-solide, solide-liquide, solide-gaz. L'état de surface comprend deux états différents, qui sont :

- L'état physico-chimique (nature, structure, texture des couches superficielles) ;
- L'état géométrique (ensemble des écarts géométriques de la surface réelle par rapport à la surface géométrique idéale).

Des défauts géométriques de différentes échelles (macroscopiques et microscopiques) introduisent aussi des surfaces. En réalité, le terme surface représente une couche d'épaisseur comprise entre 10^{-2} et 10^{-6} mm dont la composition chimique et les propriétés mécaniques peuvent être très différentes de celles en volume. Par conséquent, la surface peut être recouverte de films contaminants (gaz adsorbés, produits organiques), d'oxydes ; elle peut être dans un état écroui dans le cas de métaux et alliages. La présence de ces écrans modifie le comportement tribologique des corps en contact.

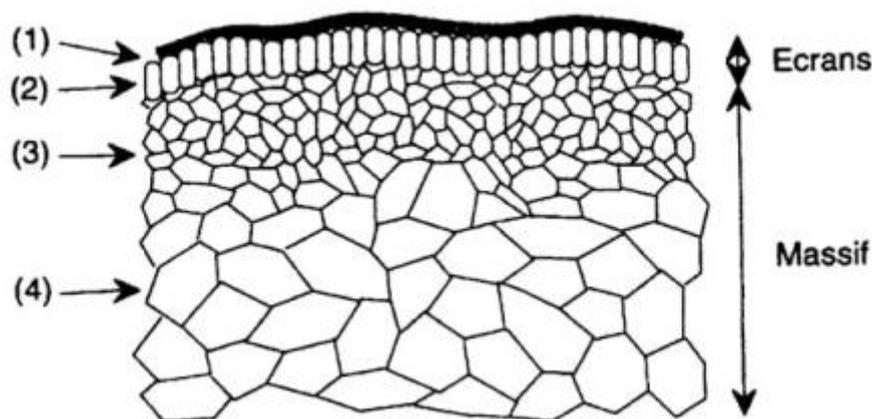


Figure I.18. Vue théorique en coupe d'une surface [103]

Une surface est donc l'endroit le plus perturbé d'une pièce, comme l'illustre la (Figure I.18) ; la vue théorique en coupe d'une surface présente quatre zones différentes : - zone (1)- Un film de contamination (0,3 à 3 nm) constitués de couches absorbées ; - zone (2)- Un film d'oxydes (1 à 10 μm) ; -zone (3)- une zone mécaniquement perturbée (1 à 50 μm) de structure écrouie ou structure de couche de diffusion ; - zone (4) - matériau massif partant de 100 μm . Lorsque l'usure est limitée à l'enlèvement de films de la surface, elle est appelée «

usure douce ». Ces écrans détruits peuvent être reconstitués par réactivité avec l'environnement. Lorsque l'usure s'étend au massif, elle est appelée usure « destructrice » ou « sévère ».

I.5.2 Le concept du troisième corps

Un système tribologique se définit comme un système mécanique, formé de deux matériaux antagonistes en contact, animés de mouvements relatifs. La dégradation des surfaces provoque une émission de débris avec perte de masse, de côtes, de forme, et s'accompagne de transformations physiques et chimiques de celles-ci. Si les débris sont piégés dans le contact, le contact à deux corps devient un contact à trois corps. Les définitions des premiers corps, et des débits constituant le troisième corps ont été introduites par Descartes et Berthier [104].

Les premiers corps : Ce sont les matériaux qui limitent le contact. Ils interviennent par leur géométrie et leurs propriétés ; les sollicitations transmises par la charge et le déplacement (force normale et déplacement imposé), conduisent à des déformations qui forment les zones élémentaires de contact ; sur une profondeur de quelques nanomètres à une cinquantaine de micromètres, les 1ers corps réagissent à ces sollicitations par deux comportements :

- Transformations Tribologiques Superficielles (TTS). Elles se traduisent par un changement de phases ou de structures qui conduit par fragmentation au détachement de particules de taille élémentaire, comprise entre le nanomètre et quelques micromètres.

- La fissuration.

Troisième corps : Il s'agit évidemment du volume de matière présent entre les premiers corps, constitué de films superficiels (molécules absorbées, films d'oxydes...) et de particules issues du mécanisme (frottement) ; il est le produit d'usure. Cet opérateur sépare les premiers corps, et transmet la charge de l'un à l'autre tout en s'accommodant la majeure partie des cas à la différence de vitesse. Les travaux de ZAMB et al [102] montrent que l'accommodation du troisième corps aux vitesses s'effectue par déformation de son épaisseur et le glissement sur les parois et le long de front de rupture.

Le 3ème corps est dit artificiel lorsqu'il est apporté dans le contact comme lubrifiant solide ou fluide. Il est naturel lorsqu'il est issu de l'un ou des deux premiers corps ; sa constitution implique une période de formation par détachement de particules des corps en contact ; son débit dans un contact élémentaire à deux dimensions est dit interne, en opposition au débit externe, associé au troisième corps introduit artificiel dans le contact. (figure I.19).

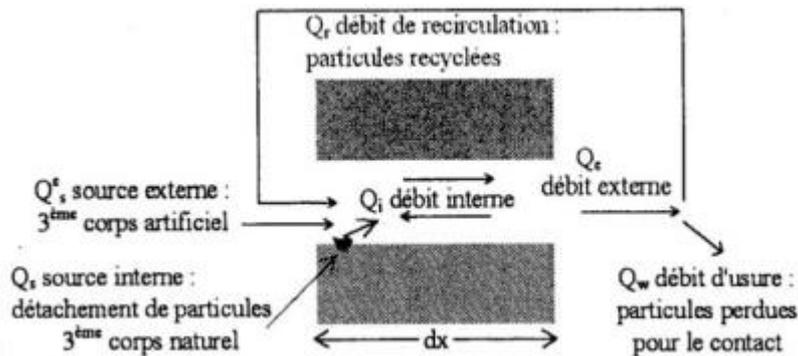


Figure I.19 .Circuit tribologique pour un contact élémentaire [103].

I.5.3 L'usure et le frottement

Les caractéristiques tribologiques de deux corps solides en contact sont principalement définies par le frottement et l'usure produits dans certaines conditions. Le frottement est la résistance au mouvement par glissement ou roulement de l'un par rapport à l'autre. Il est défini par une force tangentielle statique F_s d'initiation du mouvement et une autre cinétique F_k pour le perpétuer avec la condition $F_s \geq F_k$. Il est à noter que le frottement est une réponse du système tribologique. Les mécanismes à base de la friction dans les systèmes microscopiques sont à différents degrés : (1) l'adhésion, (2) les interactions mécaniques des aspérités de surface, (3) le labourage d'une surface par les aspérités de l'autre, (4) la déformation et/ou la fracture des couches de surface telles que les oxydes, et (5) la déformation plastique locale provoquée par le troisième corps [90]. Ces mécanismes sont illustrées par la (figure I.20).

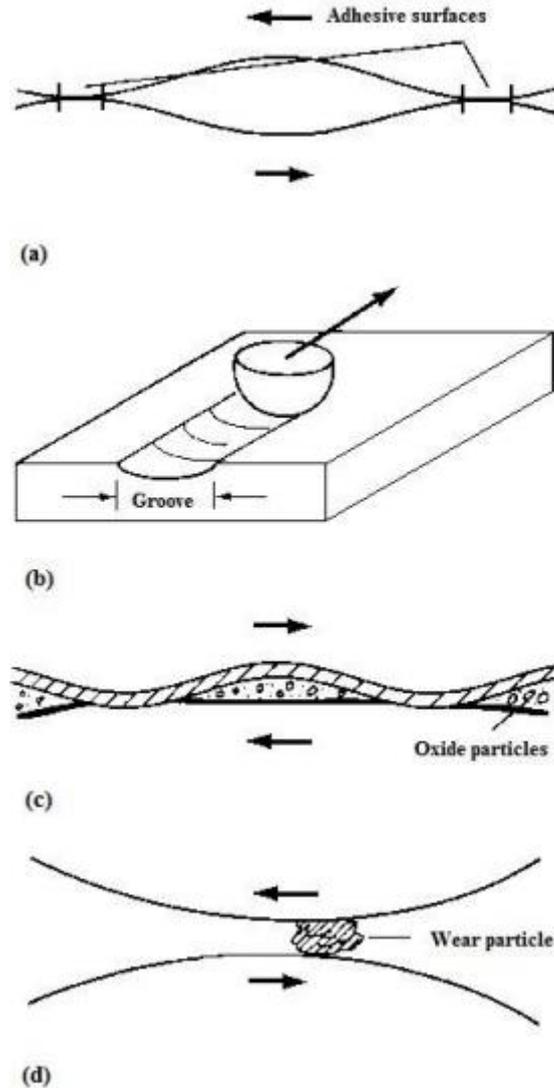


Figure I.20. Les mécanismes, à l'échelle microscopique, générant la friction ; (a) Adhésion, (b) Labourage, (c) Déformation et fracture des oxydes, et (d) Particule d'usure piégée [90].

Le coefficient de frottement

Les lois fondamentales, qui régissent le frottement des corps solides, ont été proposées par Coulomb sur la base des hypothèses suivantes [105,106]

- Le frottement dynamique doit être inférieur au frottement statique ;
- Le frottement est indépendant de la vitesse de glissement ;
- La force de frottement est proportionnelle à la charge appliquée ;
- La force de frottement est indépendante de l'aire de contact.
- Le frottement est caractérisé par le coefficient de frottement (μ), qui est le rapport de la force de frottement (F_f) sur la force normale appliquée (F_N).

Le frottement est caractérisé par le coefficient de frottement (μ), qui est le rapport de la force de frottement (F_f) sur la force normale appliquée (F_N). (Équation I.7)

$$\mu = \frac{F_f}{F_N} \quad \text{I.7}$$

Plusieurs aspects sont soumis au frottement : mécanique (effort tangentiel en sens inverse du déplacement) ; géométrique (pertes de côtes) ; et énergétique (perte de puissance, qui se traduit par une diminution du rendement).

L'usure est une conséquence du frottement, c'est une perte de matière progressive de la surface d'un corps par suite d'un mouvement relatif de corps en contact (fig.I.21) ; il est un phénomène complexe qui génère de nombreux processus mécaniques, physiques et chimiques.

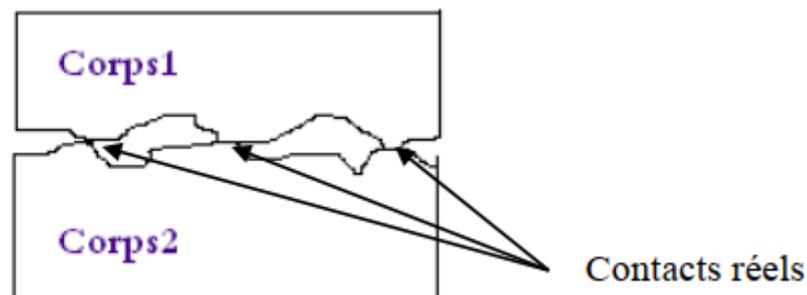


Figure I.21 .Deux corps solides en contact.

I.5.4 Les Principaux types d'usure

L'usure est un ensemble de phénomènes complexes et difficiles à interpréter. Les propriétés de surface d'un matériau telles que la dureté, la résistance, la ductilité, l'écaillage, etc. sont des paramètres très importants pour la résistance à l'usure. Néanmoins d'autres facteurs comme l'état de finition, la lubrification, la charge, la vitesse, la corrosion, la température sont tous aussi importants. Il existe quatre principaux types d'usure responsables de l'endommagement des surfaces : l'usure par abrasion, adhésion, fatigue, et réactions tribochimiques.

I.5.4.1 Usure par abrasion

L'usure abrasive est caractérisée par le déplacement de matière, produite par des particules ou des protubérances dures ; les particules peuvent se trouver encastrées dans l'une des deux surfaces, dans ce cas, l'usure est dite à deux corps .Par contre, lorsqu'elles sont entre les deux surfaces en mouvement relatif, il s'agit alors d'usure à trois corps.

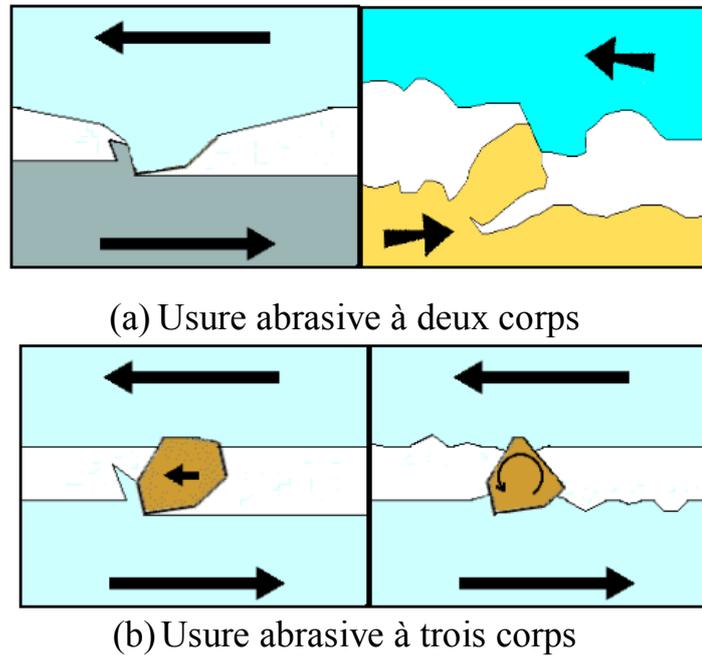


Figure I.22. Schéma représentant une usure abrasive.

L'usure par abrasion à deux corps (*figure I.22. (a)*) se transforme très souvent en abrasion à trois corps (*figure I.22(b)*), car les débris d'usure arrachés agissent alors comme un abrasif entre les deux surfaces. Il est connu que les matériaux solides durs ont un taux d'usure abrasive plus lent que les matériaux souples.

Lors de l'usure abrasive par contact glissant, outre le processus de coupe, de nombreux autres mécanismes sont impliqués, à savoir : la fracture, la fatigue par rayure ou labourage répétitif et le détachement de particules. Ces mécanismes sont schématisés sur la (*figure I.23*).

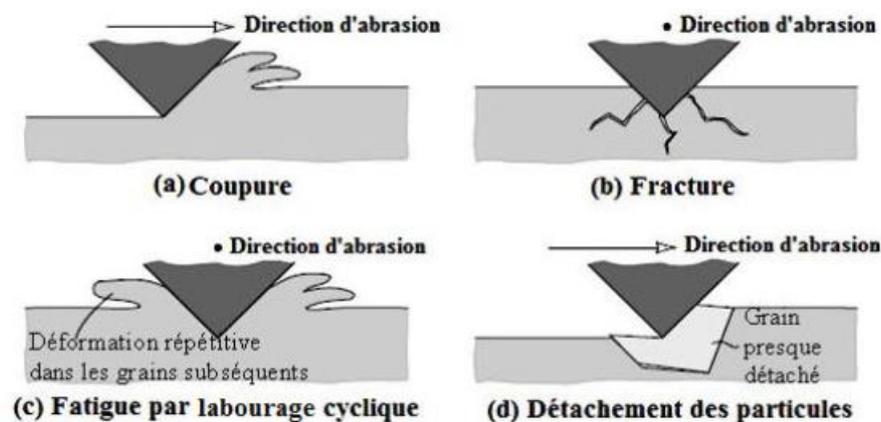


Figure I.23. Mécanismes d'usure abrasive glissante [94]

Un durcissement de la surface par déformation importante peut se produire, dû à une particule ou débris d'usure (*figI.24*). Ce phénomène est présent principalement dans les matériaux métalliques.

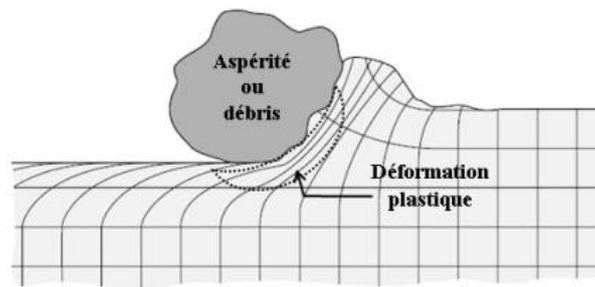
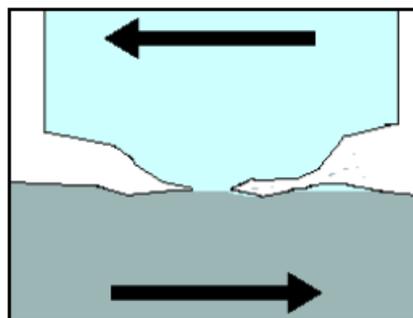


Figure I.24. Déformation plastique sur la sous surface par effet de coupure d'une surface dû à une particule ou un débris d'usure. [94]

Au contraire, pour les matériaux fragiles, le mécanisme d'usure abrasive par contact glissant est principalement caractérisé par une fracture et le détachement de particules (*figI.23 (b) et (d)*), dont la liaison entre les grains est relativement faible, cas des matériaux céramiques.

I.5.4.2 Usure par adhésion

L'usure adhésive est produite par la formation et le cisaillement ultérieur des jonctions soudées entre deux surfaces de glissement en contact intime (*figureI.25*). Les surfaces qui sont maintenues à distance par des films lubrifiants, des films d'oxyde, etc. réduisent la tendance à l'adhésion. Les jonctions peuvent être : (a) mécaniques : par enchâssement des aspérités ; (b) électriques : par transfert d'électrons à travers l'interface ; (c) chimique ou physique : par absorption ; (d) thermochimique : par diffusion atomique à travers l'interface. La charge, la vitesse de glissement relative, les propriétés des surfaces, la température et l'environnement sont des paramètres influents l'usure adhésive.



FigureI.25. Schéma représentant une usure adhésive.

I.5.4.3 Usure par fatigue

L'endommagement des surfaces par fatigue de contact se manifeste lorsque les couches superficielles sont soumises à des contraintes répétées ou alternées qui conduisent à l'amorçage des fissures. Ces sollicitations peuvent être d'origine mécanique ou thermique. Les dégradations apparaissent sous forme de piqûres, fissures, écaillage et s'accompagnent de modifications structurales (*figI.26*). Les avaries par fatigue ou petits débrutements se rattachent à ce type de mécanisme. [107]. D'une manière générale, l'usure par fatigue est produite par contact glissant entre une surface plane et une sphère [108].

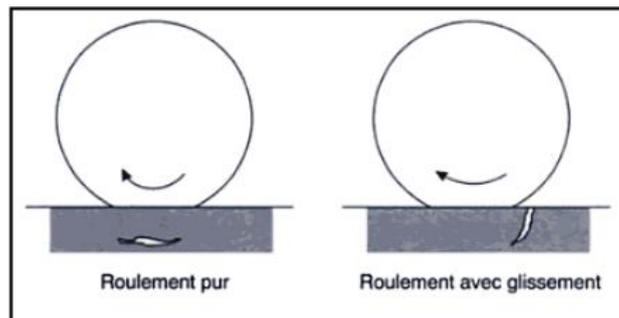


Figure I.26 .Schéma représentant mécanisme d'usure par fatigue [107].

I.5.4.4 Usure par réactions tribochimiques

Ce type d'usure résulte de réactions chimiques sous contraintes mécaniques, en présence d'agent corrosif dans le milieu. Trois phénomènes peuvent intervenir : la réactivité chimique entre les surfaces, avec le milieu environnant et physico-chimique avec les débris. Suite à la triboxydation, des oxydes réactionnels peuvent être créés suivants l'état structural superficiel et environnemental. D'autres types d'usure sont susceptibles d'exister à cause de l'érosion, le choc, l'usure par fracturation (usure rapide), etc. Le comportement tribologique dépend des caractéristiques mécaniques et structurales des deux matériaux en contact et de la nature des sollicitations.

I.5.5 Evaluation de l'usure

L'évaluation quantitative de l'usure, ainsi que les lois génériques associées, est faite en établissant des modèles par une approche énergétique, mécanique, et mathématique. Ces approches sont plutôt phénoménologiques, à l'image du modèle d'Archard [109] qui définit l'usure par la relation suivante (*équation I.8*) :

$$W = \frac{Ka.d.P}{HB} \quad \text{I.8}$$

Où,

W- le volume d'usure exprimé en mm^3 ;

Ka-une constante mesurée expérimentalement ;

d- la distance parcourue pendant le glissement (m) ;

P- la charge normale appliquée (N) ;

HB-la dureté du matériau (Gpa).

Le rapport P/HB introduit une grandeur qui fait intervenir l'effet de structure. La simplicité de ce modèle traduit également ses limitations. Par exemple, Ka peut varier dans un rapport 100 pour un même couple de matériaux, testé dans des conditions de charge et de vitesse différentes. Ces dernières décennies, des lois basées sur les mécanismes d'endommagement ont été développées ; elles englobent les mécanismes de dislocations, les effets de fatigue, le cisaillement par rupture, etc.

I.6 Etude électrochimique

I.6.1 Généralité sur la corrosion

La corrosion est le résultat d'un processus d'oxydo-réduction de la surface d'un matériau avec le milieu environnant. Sa réactivité en fonction du temps est estimée à travers l'établissement des courbes de densité de courant - potentiel. La corrosion génère des modifications de la composition du métal et de son environnement. Par conséquent, elle détruit l'équivalent environ de 3 à 5 % du produit intérieur brut. Parmi les différentes techniques de lutte contre ce phénomène, les revêtements sur les métaux et alliages ; l'efficacité des dépôts dépend principalement de la microstructure, de pores ouverts et de fissures interlamellaires existantes par lesquelles des agents corrosifs peuvent pénétrer jusqu'au substrat et produire une corrosion galvanique entre deux phases ou constituants du dépôt lui-même. Les espaces entre les lamelles sont également à l'origine de corrosion cavernueuse. Le colmatage d'un dépôt poreux peut diminuer significativement le risque de corrosion galvanique et générale. [91 (III)].

I.6.2 Techniques électrochimiques

L'étude des processus électrochimiques nécessite l'utilisation des techniques électrochimiques ; d'un point de vue **phénoménologique**, la caractérisation de l'adsorption est possible par le suivi du potentiel en circuit ouvert, indiquant la modification de l'interface entre un métal et son environnement. **L'aspect quantitatif** est étudié par l'utilisation de courbes potentiodynamiques, de spectroscopie d'impédance électrochimique, etc. Elles permettent de déterminer les vitesses de réaction, le potentiel et le courant de corrosion, la résistance à la polarisation, et les valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (capacité de la double-couche, résistance de transfert de charge, ...). Les méthodes électrochimiques sont classées en deux types : stationnaires et transitoires.

I.6.2.1 Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires étudient les systèmes se trouvant dans un état quasi-statique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution.

I.6.2.1.1 Potentiel en circuit ouvert $E = f(t)$

Egalement désigné par potentiel d'abandon ou libre. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la corrosion et la passivation se déroulant à l'interface métal / électrolyte. Elle permet d'indiquer le temps nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique. La valeur du potentiel à l'équilibre est le potentiel de corrosion.

I.6.2.1.2 Les courbes de polarisation

Les courbes potentiostatiques $E=f(I)$ ou galvanostatiques $I=f(E)$ permettent d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film de passivation. Un métal, prolongé dans un milieu quelconque, tend à se polariser électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long, un régime stationnaire s'établit, et l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion (E_{corr}).

Le tracé des courbes de polarisation permet de connaître la cinétique globale de la corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...). L'extrapolation des droites de Tafel anodiques et cathodiques (*figure I.27*) permet de mesurer le potentiel et la densité de courant de corrosion.

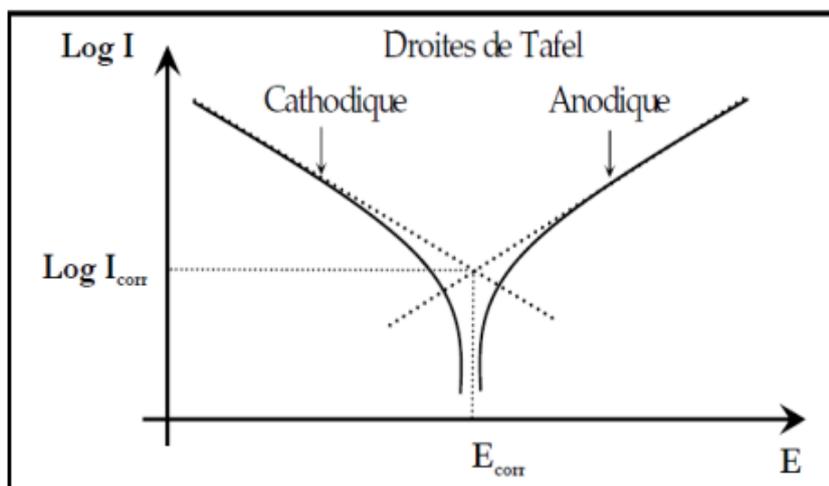
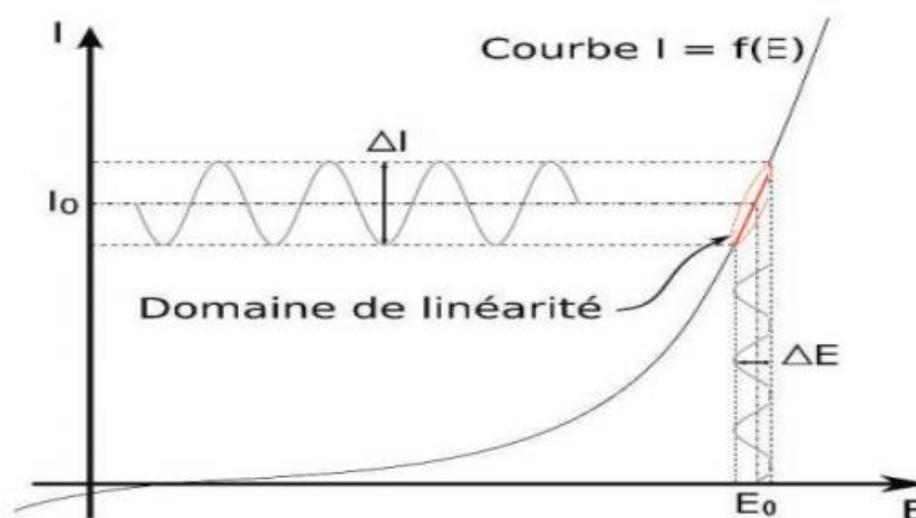


Figure I.27. Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmiques présentant les droites de Tafel.

Toutefois, ces techniques stationnaires restent insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques spécifiques. Alors, l'utilisation des techniques transitoires est nécessaire.

I.6.2.2 Techniques transitoires

Les différentes méthodes transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal utilisé : une impulsion, un balayage ou une modulation ; la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est une technique d'analyse puissante, largement répandue dans l'étude de la corrosion .Elle est utilisée aussi dans différents secteurs de recherche tels que le génie électrique, l'électrochimie, la micro-électronique et l'industrie pharmaceutique. Elle consiste à imposer, à un point de fonctionnement stationnaire, une perturbation sinusoïdale ΔE de faible amplitude notée ΔE et de pulsation $\omega = 2\pi f$ (rad.s⁻¹) ; le potentiel imposé à l'électrode est égal à $E(t) = E + \Delta E$ avec $\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t)$. Il en résulte alors un courant sinusoïdal ΔI de même pulsation ω , superposé au courant stationnaire I , tel que $I(t) = I + \Delta I$ avec $\Delta I = I\Delta I \exp j(\omega t - \varphi)$, φ correspondant au déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel (FigureI.28). [110].



FigureI.28 .Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale. [111]

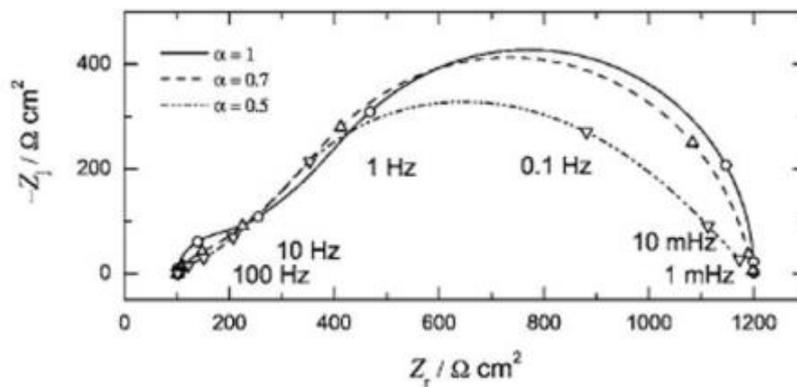
L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à la fréquence sur le diagramme de Nyquist ou de Bode des grandeurs physiques représentatives du phénomène. Cela peut se faire par une modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simples : R , la résistance; $Z_c = -j/c\omega$, la capacité ; $Z_i = jL\omega$; inductance.

L'avantage de cette technique, par rapport aux précédentes, est de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique. Les phénomènes rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine de hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (diffusion, adsorption...) se manifestent à basses fréquences.

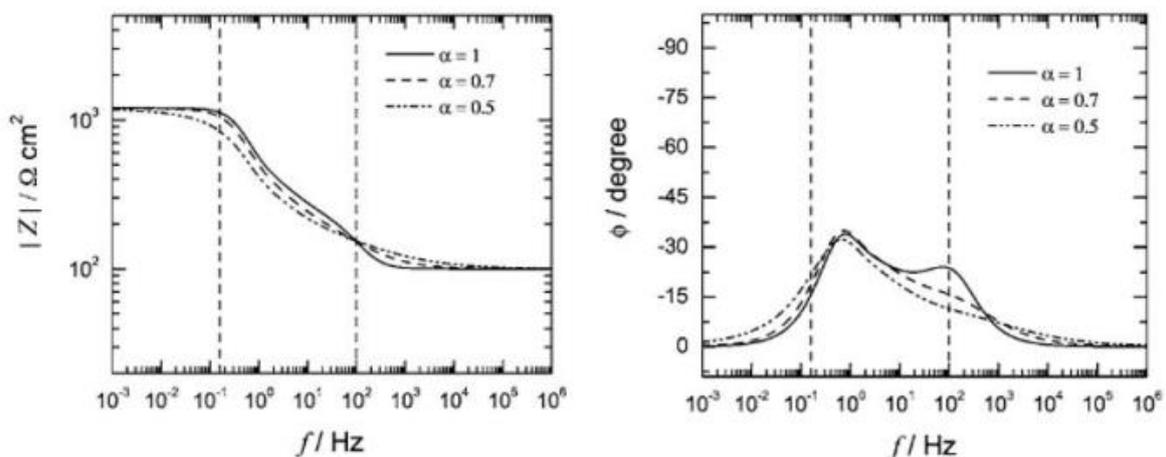
I.6.2.3 Représentation traditionnelles des données

Généralement, il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimiques. Dans le plan complexe de Nyquist, des coordonnées cartésiennes peuvent être tracés, en plaçant les valeurs $Z_r(\omega)$ en abscisse et $-Z_i(\omega)$ en ordonnée. Il est nécessaire d'utiliser des repères orthonormés pour cette représentation, sans quoi les diagrammes sont déformés et l'interprétation peut être faussée. Une autre représentation classique pour visualiser les diagrammes est la représentation de Bode ; dans ce cas, le module de l'impédance $|Z|$ et le déphasage ϕ sont tracés en fonction de la fréquence. Ces deux représentations sont complémentaires ; celle de Nyquist permet de voir les différentes boucles et droites du diagramme mais masque les résultats à hautes fréquences alors que la représentation de Bode offre une vision complète du domaine de fréquence, tout en étant moins expressive pour identifier certains phénomènes caractéristiques.

D'autres représentations des diagrammes d'impédance électrochimique sont possibles ; ci-dessous celle donnée par **Orazem et al.** (figure I.29).



(a) Diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist



(b) Diagrammes d'impédance en représentation de Bode.

Figure I.29. Diagrammes d'impédance électrochimique présentée par Orazem et al. [112]

I.6.2.4 Utilisation des schémas des circuits électriques équivalents

La construction d'un circuit électrique équivalent ramène à modéliser les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte. Chacun des composants, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces circuits sont ajustés aux diagrammes expérimentaux afin d'extraire les valeurs des paramètres mis en jeu dans le système étudié. Plusieurs modèles de circuits équivalents sont fréquemment utilisés. Le plus simple est constitué d'une résistance d'électrolyte R_e branchée en série avec une capacité interfaciale, C_0 ou un CPE (Q_0, α), si le comportement est non idéal (fig. I.30(a) et (b)). Ce circuit sert à modéliser le comportement d'électrodes bloquantes, c'est-à-dire que l'électrode est placée dans des conditions telles qu'il ne se produit pas de réaction faradique. Selon le type d'échantillon, cette capacité peut être une capacité de double couche, de film d'oxyde. Dans un cas idéal, le coefficient α vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan. Lorsqu'il y a une réaction faradique avec diffusion, le modèle devient plus complexe (fig. I.30(c)). C'est une évolution du modèle de l'électrode bloquante où une résistance R_{tc} traduisant le transfert de charge est branchée en parallèle avec la capacité de la double couche. Par contre, dans le cas de la diffusion, il faut ajouter en série avec la résistance de transfert de charge une impédance de Warburg W (figure I.30(d)). Ce circuit est connu sous le nom de modèle de Randles. Le choix du type d'impédance de Warburg se fait en fonction des conditions expérimentales. Ici, un premier groupe de composants est associé aux caractéristiques du film avec R_{pore} (résistance de pore) et C_f (capacité de film), et un second traduit les processus se déroulant à l'interface métal/peinture (R_{tc} et C_{dc} cités précédemment). Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle.

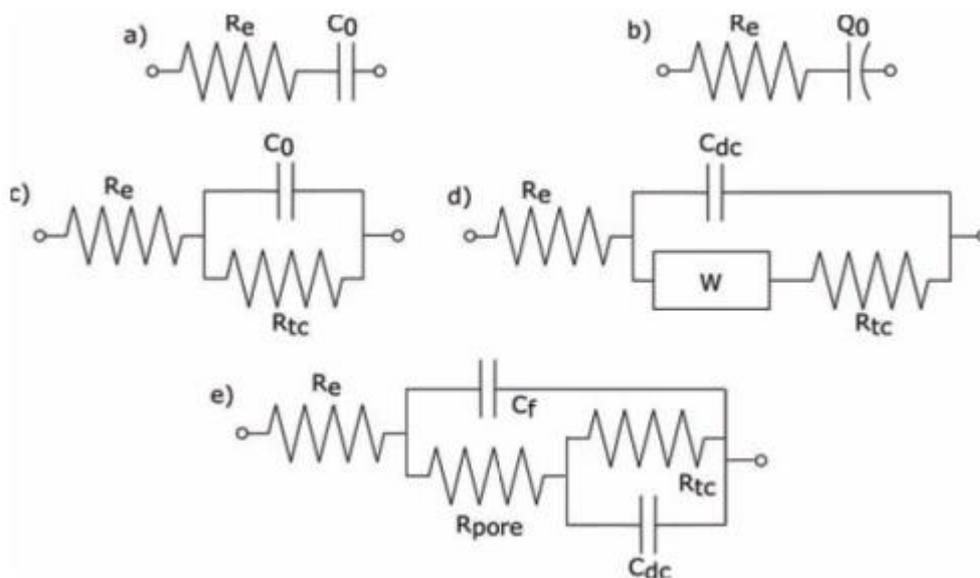


Figure I.30. Schémas de circuits électriques équivalents fréquemment rencontrés : (a) électrode bloquante idéalement polarisable, (b) électrode bloquante avec comportement CPE, (c) électrode avec réaction faradique sans contrôle diffusionnel, (d) modèle de Randles et (e) modèle du film de peinture.

*Chapitre II : Matériaux & Techniques
Expérimentales*

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons en premier lieu les matériaux (poudre et substrat) utilisés dans le cadre de cette étude, la technique d'élaboration des dépôts (pistolet de projection) avec les paramètres expérimentaux ainsi que les techniques d'investigation qui nous ont permis de procéder à la caractérisation microstructurale, mécanique et électrochimiques à la fois du substrat et des dépôts.

De nombreuses techniques de caractérisation ont été utilisées, on cite la mesure de densité des pores, la microscopie optique et électronique à balayage (MEB), la microdureté, les tests d'usure, scratch-test, profilométrie optique, et la diffraction des rayons X (XRD).

II.1 Matériaux

L'objectif de cette étude est de déposer un revêtement à partir d'une poudre d'alliage métallique à base de Nickel (Proxon 21021) de la société Castolin Eutectique, sur un substrat Z200C12(X210Cr12) afin de lui conférer une meilleure résistance à la corrosion et à l'usure.

Il a été procédé à des traitements thermiques des dépôts à 500°C pour des temps de maintien de 2, 4 et 8 heures pour voir leurs effets sur le comportement à la corrosion et à l'usure.

II.1.1 Substrat

Le substrat utilisé est un acier fortement allié Z200C12(X210Cr12) de forme cylindrique de diamètre 55 mm et d'épaisseur 4 mm ; dont la composition chimique (% en poids) est indiquée dans tableau II.1.

Element	Fe	C	Cr	Mn	Si	P	S	Ni	Mo	Al	V
Wt. %	Bal	1.70	11.83	0.301	0.380	0.020	0.025	0.191	0.024	0.021	0.028

Tableau II.1. Composition chimique de l'acier X210Cr12.

Préparation des échantillons

Avant de procéder à la projection thermique flamme-poudre, les échantillons ont subi au préalable un usinage par fraisage pour rendre la surface rugueuse ($R_a = 30.82 \mu\text{m}$) (*fig. II.1*), et donner un état de surface favorisant l'adhérence. (*Figure II.2*). Les surfaces à recharger doivent être propres et exemptes de graisses, un nettoyage a été effectué par un solvant chimique PFINDER 890.

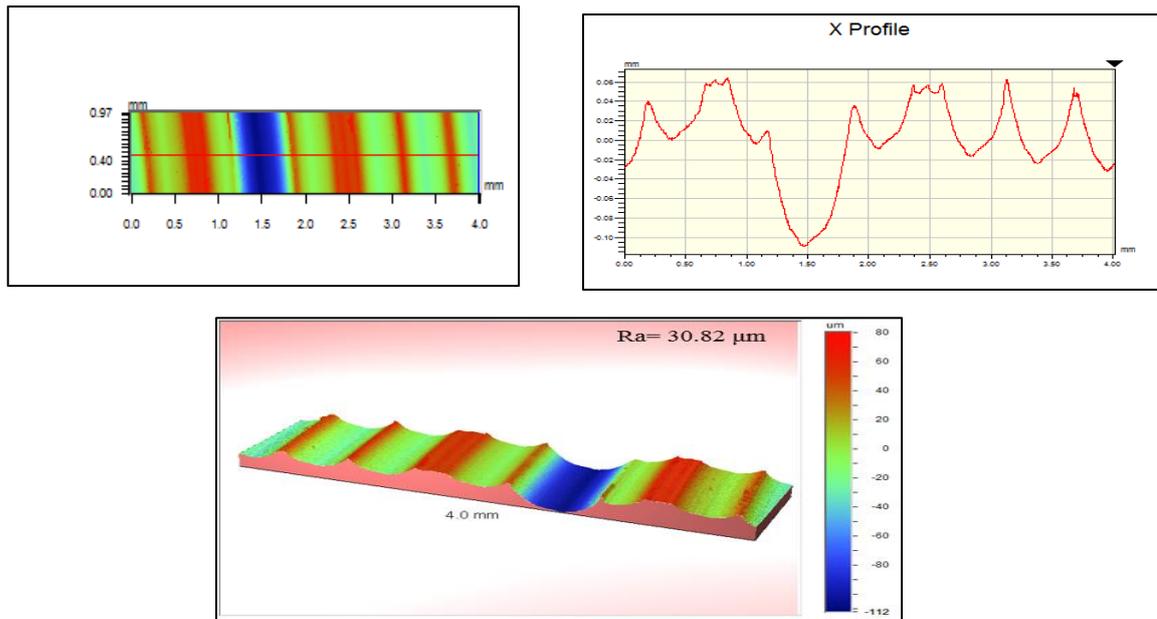


Figure II.1. Profil caractéristique de la rugosité superficielle du substrat après l’usinage.



Figure II.2. La surface de l’acier Z200C12 après l’usinage

II.1.2 Matériau d’apport

La matière première destinée au revêtement est une poudre, commercialisée par la compagnie Castolin Eutectic sous l’appellation Proxon 21021 (P21), de composition chimique (5.80 % Al, % 5.60 Mo, Ni Bal.), de densité 2.7g/cm^3 , et une taille de particules variant de 20.216 à $143.461\mu\text{m}$. La *figure II.3* montre l’image typique au microscope électronique à balayage (SME) de la poudre projetée thermiquement (P21) [7]. Il est constaté que la poudre (p 21) a une morphologie angulaire avec tailles différentes et irrégulières des particules. La distribution granulométrique est déterminée par un diffractomètre laser Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd, UK) (*fig II.4*).

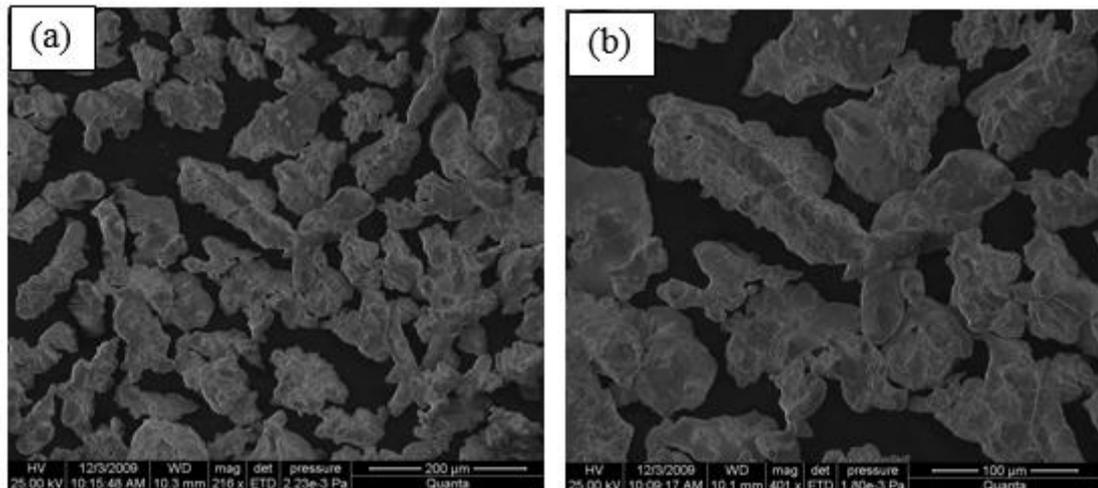


Figure II.3. Images MEB (contraste topographique) de la poudre d'alliage à base de Nickel avec différents grossissement ; (a) X200, (b) X400.



Figure II.4. Diffractomètre laser Mastersizer 2000.

II.1.3 Dispositif de projection par flamme Oxyacétylénique « flamme-poudre »

Le dispositif utilisé pour l'élaboration du revêtement est un pistolet à oxygène-acétylène, modèle CastoDyn DS8000 (*fig II.5*). La projection thermique est appliquée à l'aide d'un système de projection oxyacétylénique « flamme-poudre ». La poudre est injectée à l'aide d'un gaz porteur (air) dans la flamme. Les particules chauffées sont propulsées sur le substrat pour former un revêtement dense (*figII.6*). Les conditions opératoires de la projection thermique sont donnés dans le *tableau II. 2* selon le manuel de la compagnie Castolin Eutectic.

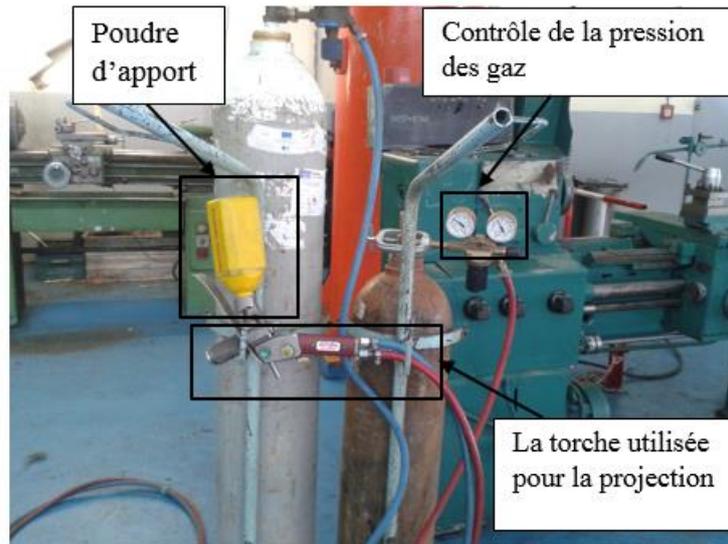


Fig II.5. Dispositif expérimental de la projection à la flamme oxyacétylénique.

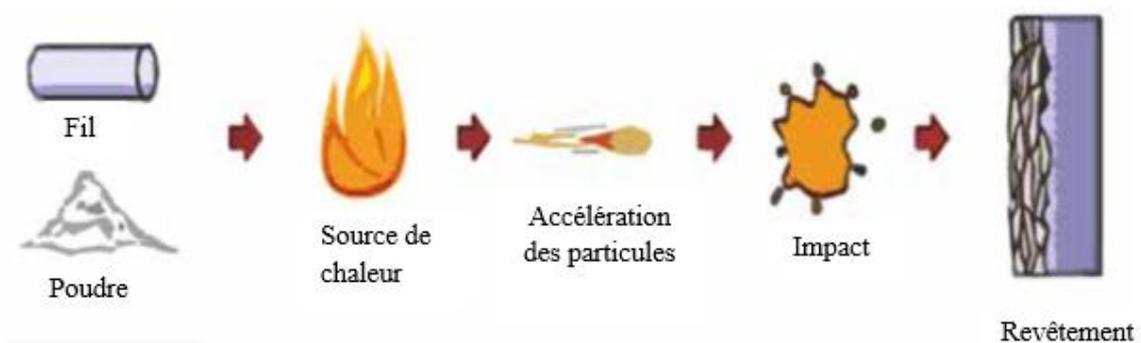


Fig II.6. Aperçu simplifié le procédé de la projection thermique.

Poudre	21021
Module de projection standard	SSM 10
Réglage du porte-module	3-4
Réglage de la flamme	Neutre
Pression de l'air (bar)	4
Pression d'oxygène (bar)	4
Pression de l'acétylène (bar)	0.7
Distance de projection (mm)	150
vitesse de rotation (m/min)	20

Tableau II.2 .Paramètres indicatifs de projection avec CastoDyn DS 8000 selon le catalogue de la compagnie Castolin Eutectic.

La torche CastoDyn DS 8000 sous forme de kit CDS 8000 est livrée prête à l'emploi avec un kit SF Lance et ne contient pas de Module Standard de Projection (SSM) *fig II.7*.

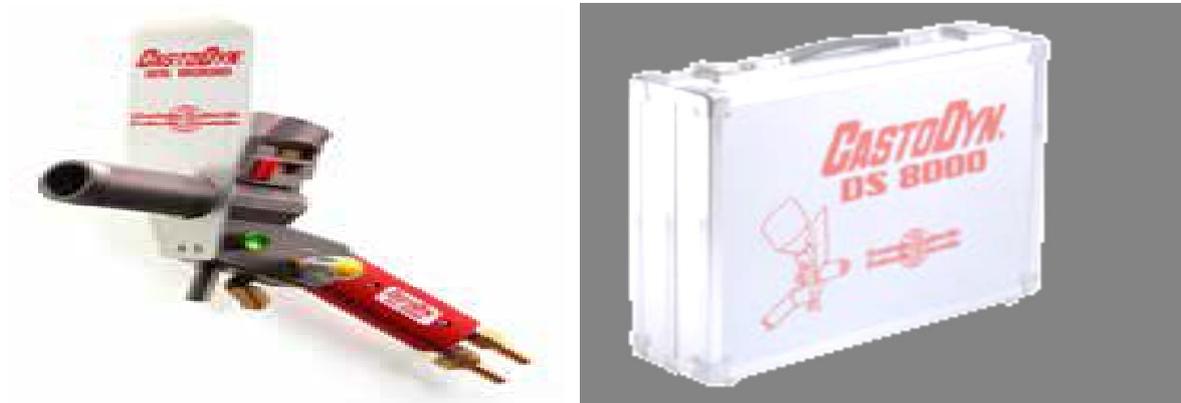


Fig II.7 .Torche CastoDyn DS 8000 livrée dans une valise robuste et pratique.

Technique de rechargement

Le rechargement de la pièce a été effectué immédiatement après préparation de la surface. Le ProXon 21021 est auto-adhérent ; il nous permet de s'affranchir de la couche d'adhérence.

Les échantillons sont placés dans un mandrin à 4 mores (*figure II.8.a*). Les surfaces à recharger doivent être accessibles, de manière à ce que l'angle de projection de 90° puisse être respecté, ceci est vérifié à l'aide d'un comparateur (*figure II.8.b*). Ces conditions permettent de garantir un rechargement uniforme sur toute la surface métallique.

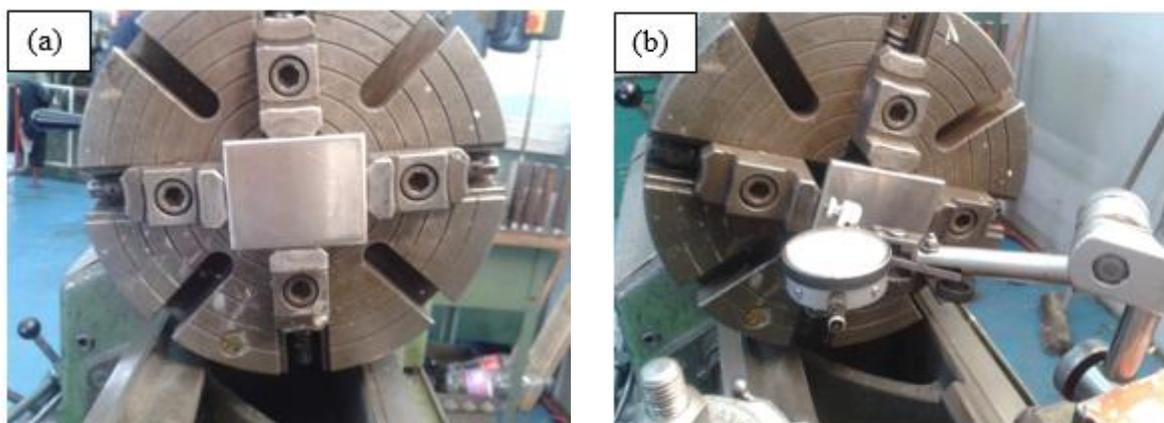


Figure II.8. (a) placement de l'échantillon dans un mandrin à 4 more, (b) vérification de l'emplacement à l'aide d'un comparateur.

II.2 Traitement thermique des échantillons sous gaz inerte

Compte tenu du fait que le substrat est à base de Fer (*tableau II.1*), et le dépôt à base de Nickel, le choix de la température d'interdiffusion dépend de ces deux éléments chimiques. Le Fe et le Ni ont des propriétés physiques et chimiques similaires. Les propriétés physiques du nickel et du fer sont présentées dans le tableau ci-dessous (*tableau II.3*) [113].

	Fe	Ni
Structure électronique	[Ar] 3d64s2	[Ar] 3d84s2
Numéro atomique (Z)	26	28
Rayon métallique (Å)	1,27	1,24
Point de fusion (°C)	1535	1453
Dilatation thermique à 20 °C (10-6/°C)	12	13
Résistivité à 20 °C (10-8Ωm).	10	7,8
Etat magnétique	Ferromagnétique	Ferromagnétique
Température de Curie (°C).	770	350
Moment magnétique (μB)/atome	2.274	0.6

Tableau II.3. Propriétés physiques du fer et du nickel

Il est établi que la température du début d'interdiffusion des deux éléments chimique (le Ni et le Fe) est de l'ordre de 500°C. [114]

On peut de ce fait prévoir qu'un recuit à 500°C pourrait conduire à la formation de composés intermétalliques, et à la formation de nouvelles phases entre le Nickel constituant de base de dépôt et les éléments constitutifs de l'acier. Un schéma général de formation des nouveaux composants est donné à la *figure II.9*.

De cette interaction entre le Nickel, constituant de base de dépôt, et les éléments chimiques du substrat, et d'après les diagrammes d'équilibres des phases (*figure II.10, 11, 12, et 13*), on peut déterminer les différents intermétalliques tels que Ni_xFe_y, Al_xFe_y, Al_xNi_y et Al_xCr_y. Susceptibles de se former.

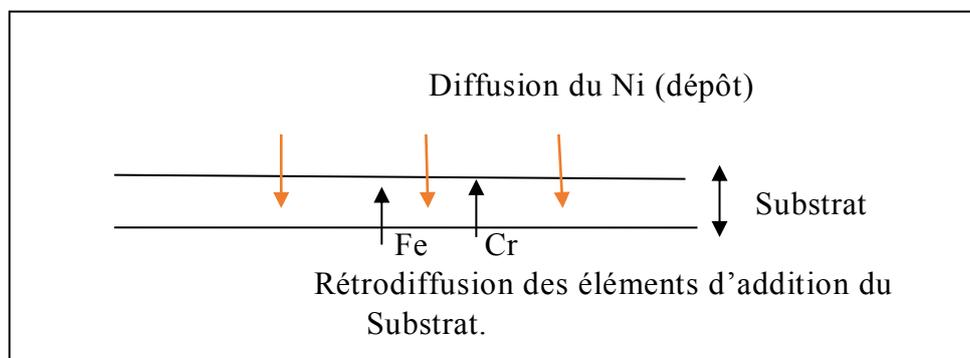


Figure II.9. Schéma de formation plausible des intermétalliques de type Mexmey.

II.2 .1 Lois de Fick

Pour étudier le phénomène de diffusion, on fait appel aux deux lois de Fick. D'après la première loi de Fick, donnée par (l'équation II.1), il y a proportionnalité entre le flux de diffusion et le gradient de concentration de l'élément diffusant à travers la surface du substrat métallique dans le cas d'une diffusion monodimensionnelle sur l'axe (Ox).

$$J(x) = -D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \quad \text{II.1}$$

Dans le cas d'une diffusion en régime transitoire, on introduit la deuxième loi de Fick (équation II. 2) qui tient compte de la variation de flux de diffusion au cours du temps.

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{II.2}$$

Dans le cas où le coefficient de diffusion ne dépend que de la température, il suit donc une loi de type Arrhenius donnée par (l'équation II. 3).

$$D(T) = D_0 \exp(-Q/RT) \quad \text{II.3}$$

Où Q représente la valeur de l'énergie d'activation en (J/mole) et T la température en Kelvin. L'équation II. 2 se simplifie en :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad \text{II.4}$$

La solution analytique de l'équation II.4 est donnée par (l'équation II.5) :

$$C(x, t) = A + B \times \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D.t}}\right) \quad \text{II.5}$$

Où les constantes A et B dépendent des conditions initiales et aux limites du problème de diffusion.

La fonction $\operatorname{erf}(Z)$ est appelée la fonction erreur donnée par l'équation II. 6 :

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-u^2) du \quad \text{II.6}$$

Si on tient compte du phénomène de précipitation couplé à la diffusion, on doit faire appel à des modèles de diffusion plus complexes.

II.2.2 Diagrammes d'équilibres et formation des composés intermétalliques

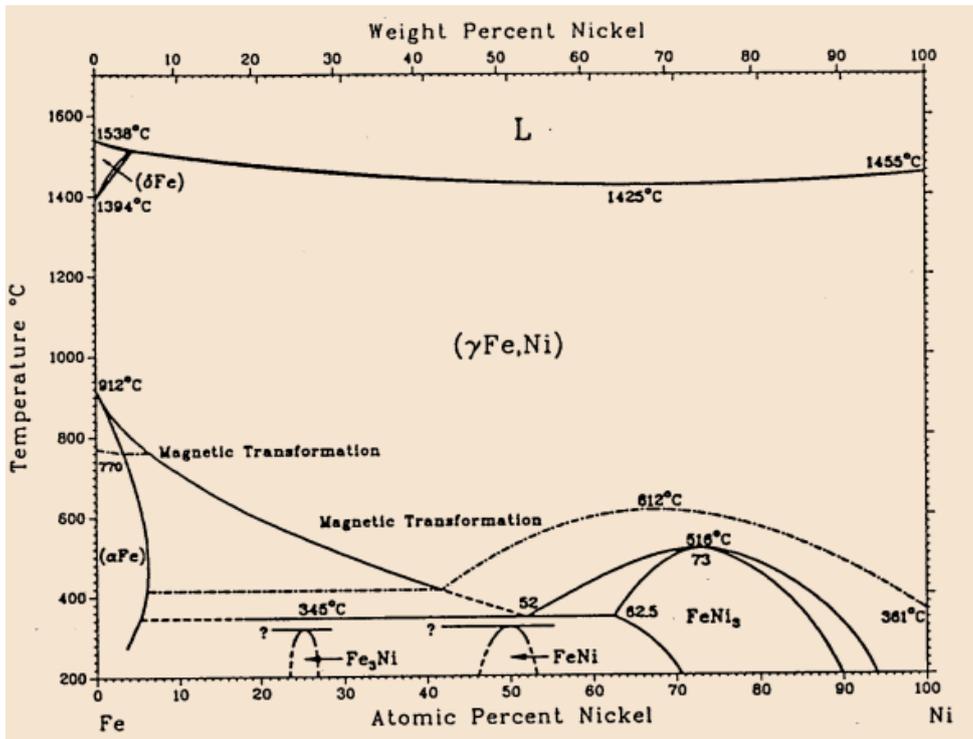


Figure II.10. Diagramme de phase binaire des alliages Ni – Fe [113-115]

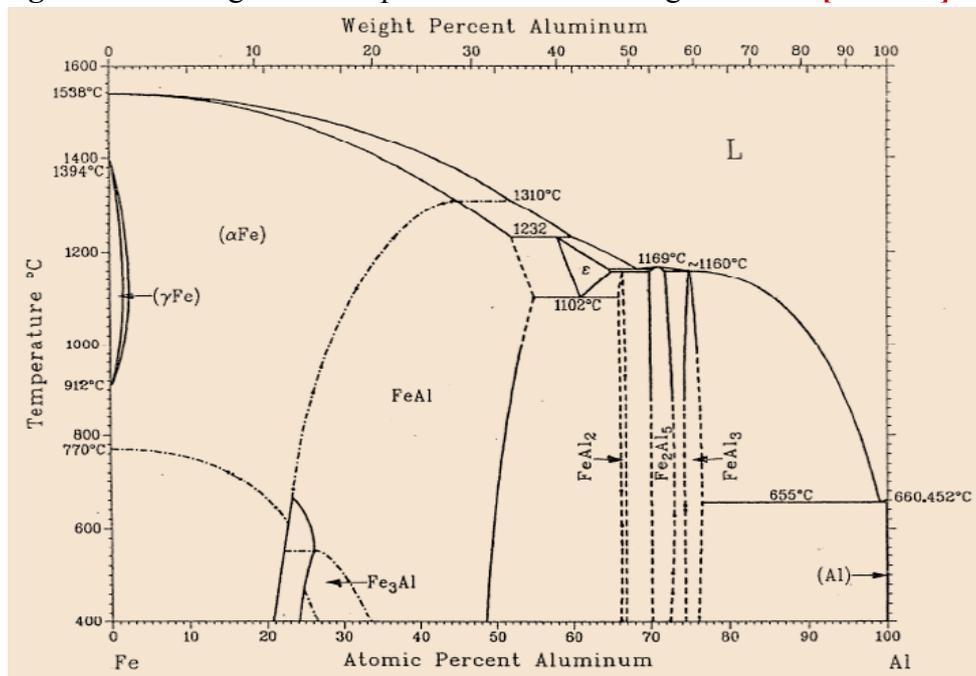


Figure II.11. Diagramme de phase binaire des alliages Fe-Al [116].

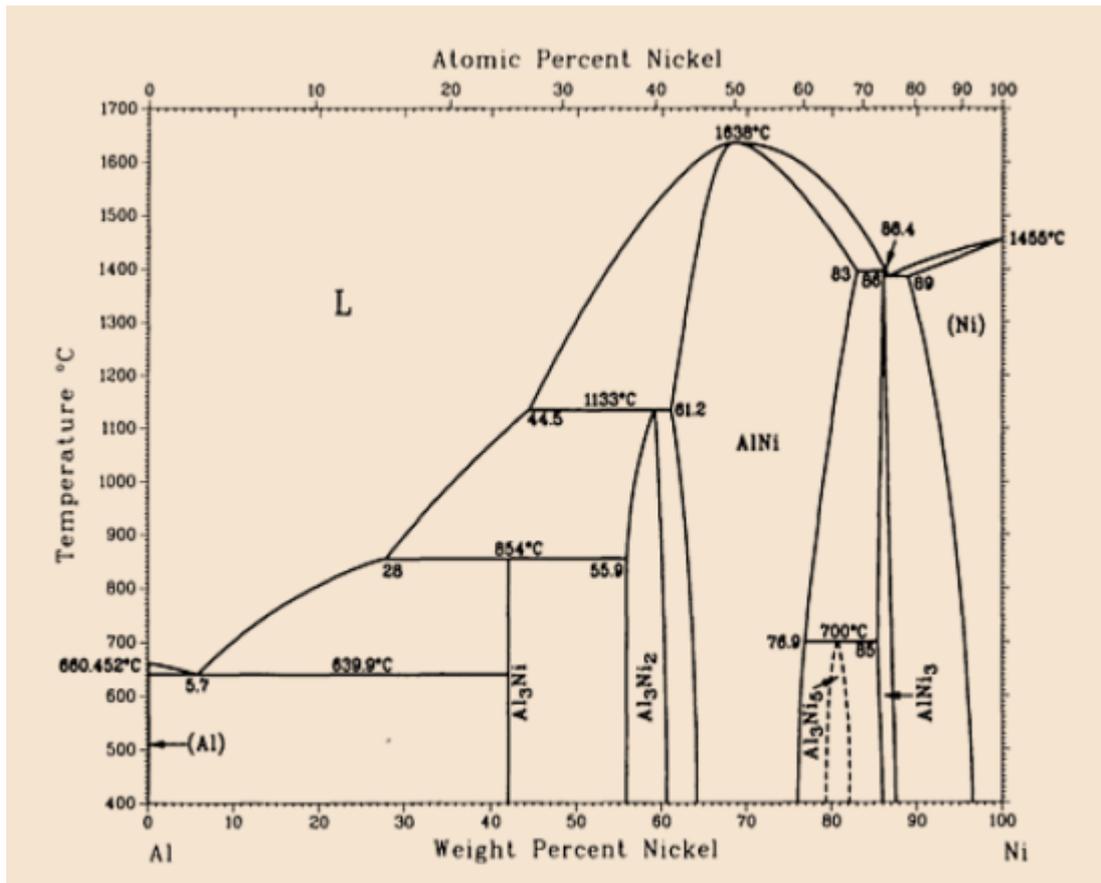


Figure II.12. Diagramme de phase binaire des alliages Al-Ni [117].

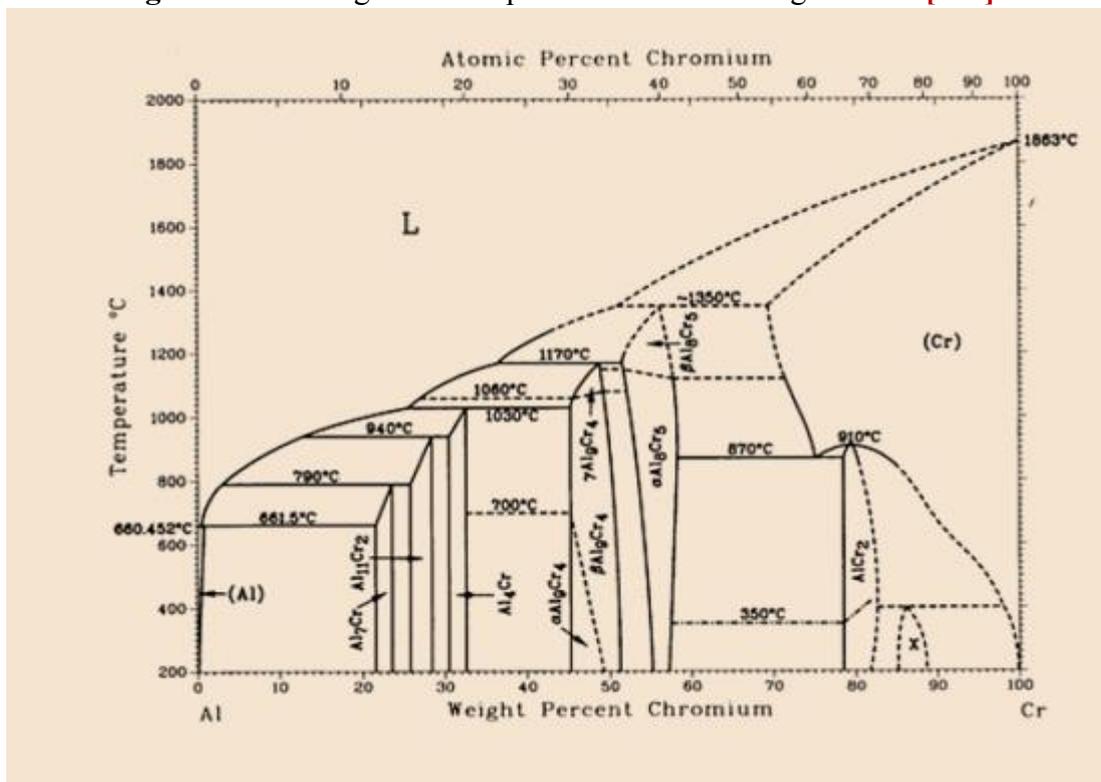


Figure II.13. Diagramme de phase binaire des alliages Al-Cr [117].

Le traitement thermique des revêtements à base de Nickel déposé sur l'acier Z200C12 est réalisé à une température de 500°C pendant des temps de maintien de 2, 4 et 8 heures dans un four tubulaire Nabertherm modèle P320 (figure II.14) sous argon, suivi d'un refroidissement.



Figure II.14. Four tubulaire Marque Nabertherm.

II.3 Techniques d'analyses et méthodes de caractérisation

II.3.1 Microscopie électronique à balayage

La technique de la microscopie électronique à balayage est basée sur l'interaction électrons/matière qui consiste en un faisceau entre en contact avec la surface à analyser, celle-ci réagit en émettant en retour une série de particules et d'ondes (Fig. II.15. a). L'interaction n'est pas seulement surfacique, mais un volume en forme de poire situé sous le point d'impact est également sensibilisé par la pénétration du faisceau (Fig. II.15. b). Les particules et ondes émises proviennent chacune d'une zone spécifique de ce volume après la pénétration du faisceau.

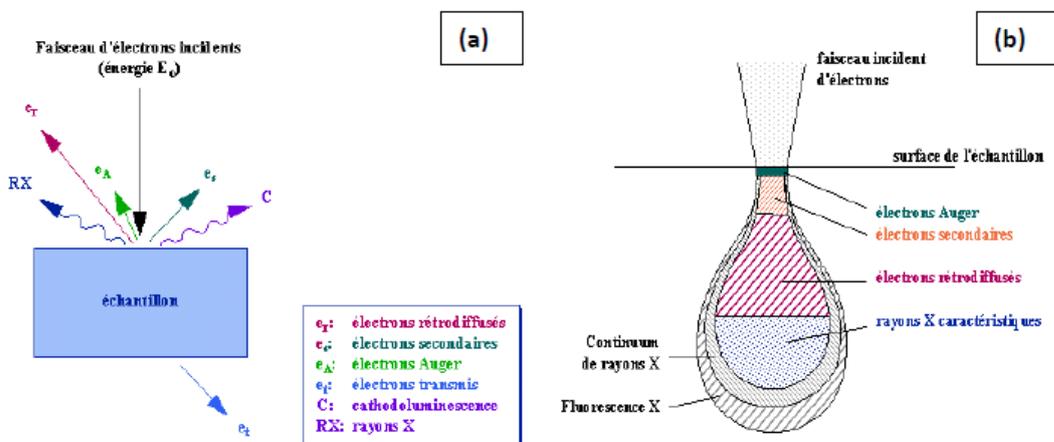


Figure II.15. (a) Interaction électrons /matière, (b) Zones d'interaction faisceau d'électrons/matière [118]

Le MEB est constitué de deux éléments spécifiques : la colonne électronique et la chambre d'analyse (Fig. II.16). Aussi, il est couplé à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) pour la détermination de la composition élémentaire.

Un canon à électrons (filament de tungstène) au sommet de la colonne (A) génère le faisceau d'électrons, puis ce dernier est focalisé par une série de lentilles électromagnétiques (C).

La déviation du faisceau est manipulée par un système de balayage constitué d'un diaphragme (D) et de deux bobines déflectrices (E). Le faisceau d'énergie E_0 entre dans la chambre d'analyse et balaye la surface de l'échantillon (H).

Les électrons issus de l'ionisation par le faisceau incident d'atomes situés immédiatement sous la surface, sont détectés par le détecteur d'électrons secondaires (G). Ces électrons de faible énergie ($< 50\text{eV}$) renseignent uniquement sur le relief de l'échantillon. Tandis que, les électrons du faisceau incident renvoyés élastiquement par les atomes situés dans le haut du volume d'interaction sont détectés par le détecteur d'électrons rétrodiffusés (F). Ces électrons sont de forte énergie ($E \approx E_0$).

Généralement, la technique de microscopie électronique à balayage nécessite de travailler sous un vide secondaire de 10^{-5} à 10^{-6} mbar, avec une capacité de grossissement de 10 à 100 000 fois. Un avantage majeur du MEB vis-à-vis de la microscopie optique est la très grande profondeur de champ qui peut être obtenue (jusqu'à quelques mm).

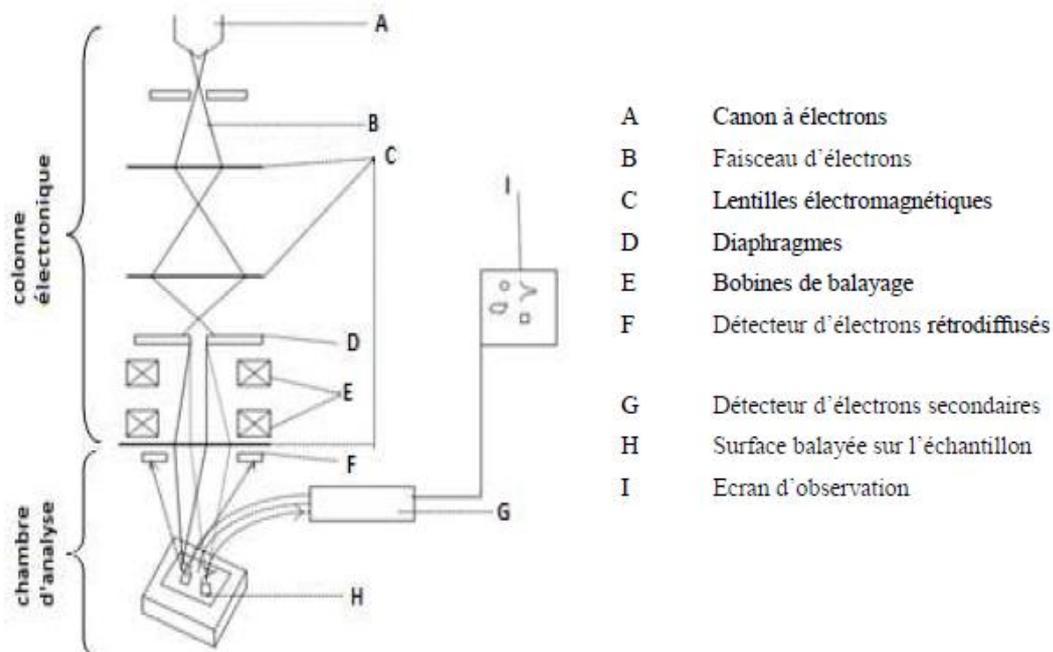


Figure II.16. Schéma représentant le principe de fonctionnement du MEB [119].

Un MEB type QUANTA 250, localisé au Laboratoire d' ENSMM, Annaba figure II.17 a permis d'observer en mode image, électrons rétrodiffusés (ESB) et électrons secondaires (SE), la microstructure et la morphologie du revêtement d'alliage à base de Nickel tel que pulvérisé et après les traitements thermiques au niveau de la section transversale, ainsi que les mécanismes d'endommagements des surfaces après les tests d'usures et les tests électrochimiques. La composition chimique des éléments du revêtement est déterminée par analyse dispersive d'énergie des rayons X (EDX) à partir des pics correspondants émis. La cartographie par rayons X est également utilisée pour confirmer les résultats obtenus par EDX.



Figure II.17. Microscope électronique à balayage type QUANTA 250.

II.3.2 Diffraction des rayons X

Afin de caractériser les phases, une analyse par diffraction des rayons X est effectuée. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0,1Å et 10Å.

L'échantillon à analyser est placé dans un porte échantillon qui est fixé par aimantation sur le goniomètre. Il reçoit un faisceau de rayons incidents provenant du tube et qui est renvoyé, après diffraction, sur le détecteur des rayons X tournant autour de cet échantillon. Une rotation de θ du l'échantillon et de 2θ du détecteur avec une source de RX fixe (figure II.18) ou bien une rotation de θ du détecteur et de la source de RX avec un échantillon fixe. Le diffractomètre est piloté par ordinateur où sont injectés les paramètres d'analyse dans le logiciel X pert High Score.

Si l'on considère un ensemble de plan réticulaire $\{hkl\}$ équidistants de d_{hkl} (distance interréticulaire), il y a diffraction lorsque la loi de bragg est respectée, c'est-à-dire :

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

Avec :

d (hkl) : distance réticulaire entre deux plans de même famille.

θ : Angle des rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire.

λ : Longueur d'onde du faisceau incident.

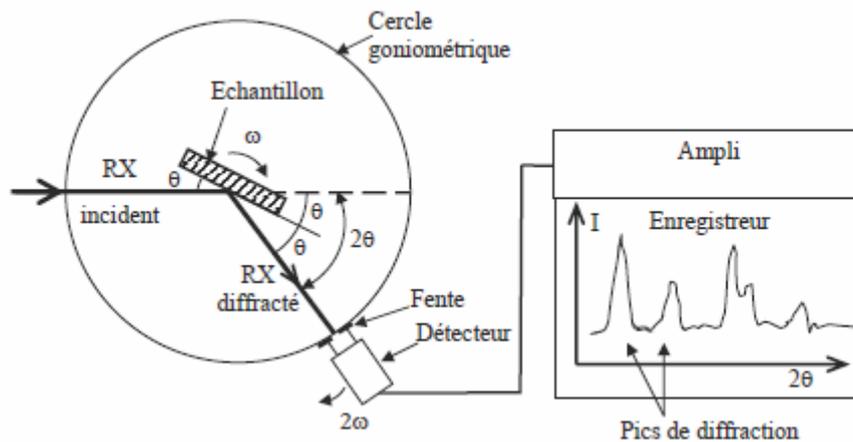


Figure II.18. Principe d'une diffraction des RX.

L'évolution des phases composant le revêtement avant et après traitement thermique est caractérisée par diffraction des rayons X (XRD) ; toutes les expériences sont effectuées sur un diffractomètre X'Pert PRO PANalytical de l'université de Bejaia (*figure II.19*) avec un rayonnement Cu K α ($\lambda=0.154$ nm) fonctionnant avec un pas d'avancement de 0.04° , un temps de comptage de 40s par pas, sous un angle de diffraction (2θ) entre 20° et 120° .

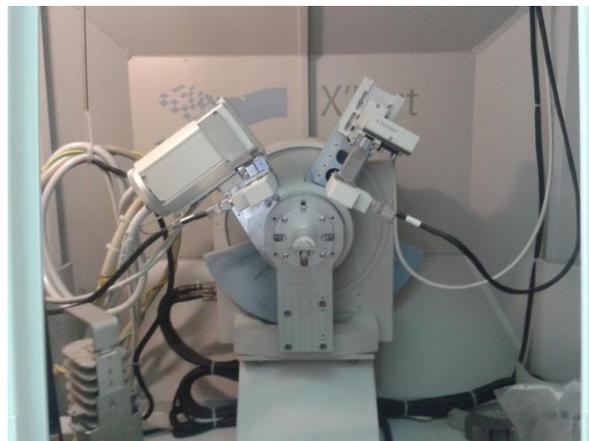


Figure II.19. Photographie d'un diffractomètre X'pert Pro PANalytical.

II.3.3 Profilométrie optique

Le principe du profilomètre optique repose sur l'interféromètre de Michelson (*Figure II.20*). Un faisceau lumineux passe par un objectif qui le focalise sur la surface de l'échantillon. Au sein de l'objectif, il est séparé par une lame semi-réfléchissante. D'un côté, le faisceau de

référence se réfléchit sur un miroir de référence fixe ; de l'autre côté, le faisceau de mesure se réfléchit sur l'échantillon observé. Celui-ci se translate suivant l'axe d'incidence du faisceau de mesure. Ainsi chaque hauteur de l'échantillon passe dans le plan focal de l'objectif. La recombinaison des deux faisceaux crée des franges d'interférences lumineuses, claires là où les deux faisceaux sont en phase, et sombres dans le cas contraire.

L'écart de hauteur sur la surface de l'échantillon entre deux franges claires vaut le quart de la longueur d'onde du faisceau lumineux. Un logiciel fait la corrélation entre le glissement des franges lors du déplacement de la table porte-échantillons et la hauteur connue de cette table porte-échantillons. Le résultat est un relevé topographique de la surface de l'échantillon.

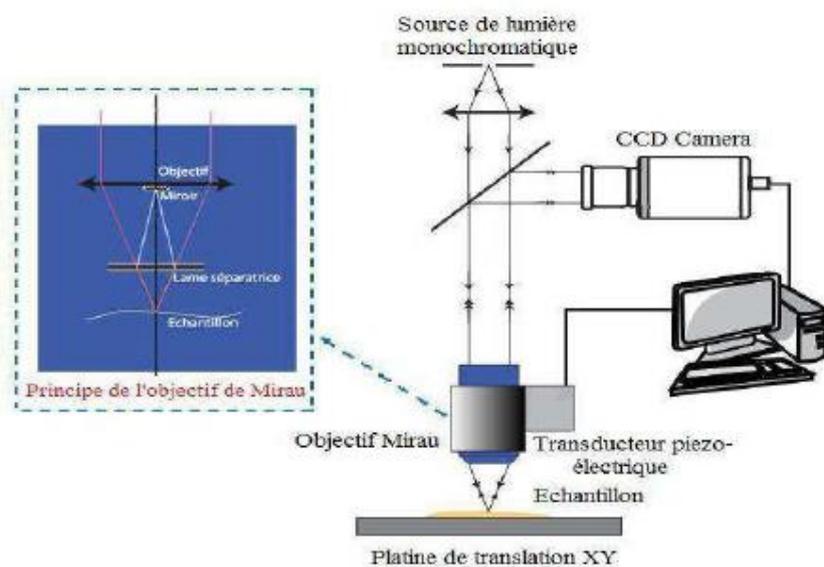


Figure II.20 . Schéma représentant le principe de l'interférométrie [120]

Un profilomètre optique Wyko NT-9300 de marque VEECO, localisé au CRE Arts et Métiers Paris-Tech Lille) est utilisée dans cette étude (Figure II.21). Cette technique permet de cartographier la topologie de surface en 2D et 3D, de déterminer la rugosité de surface et d'estimer le volume d'usure après des essais de tribométrie en exploitant les cartographies 3D des traces de frottement.

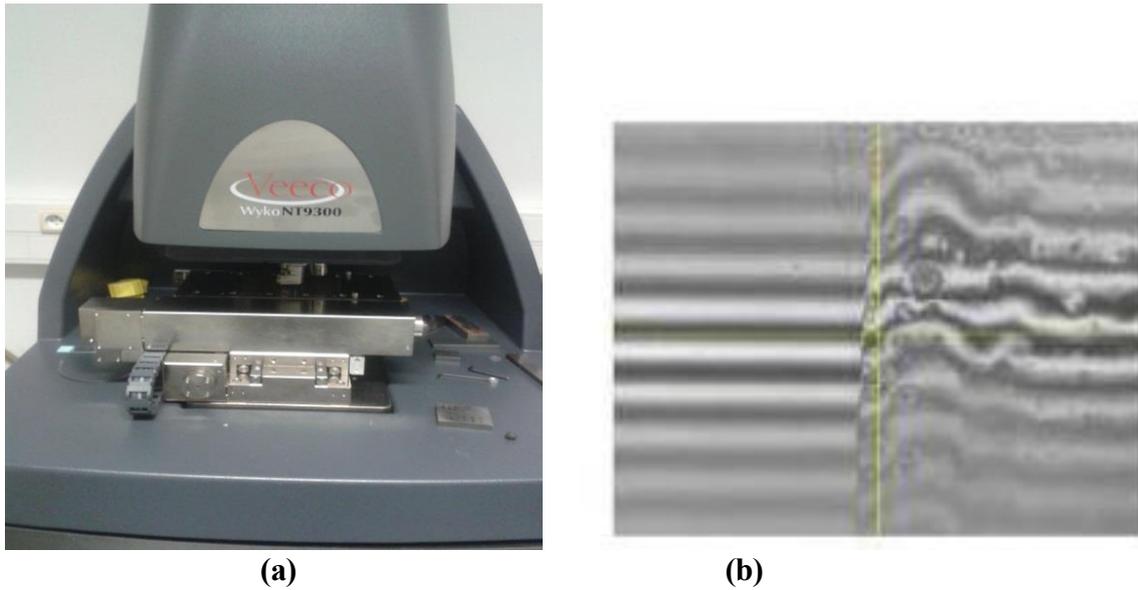


Figure II.21. (a) Profilomètre optique VEECO, Wyko NT-9300, (b) Franges D'interférences.

II.3.4 Mesure de porosité

La porosité peut être caractérisée par différentes méthodes dont les plus utilisées sont basées sur l'infiltration d'un corps étranger (eau, mercure, gaz) dans les pores (pycnométrie) et l'observation de coupes métallographiques par microscopie et quantification par analyse d'image. Les méthodes pycnométriques donnent accès au volume de porosité connecté avec la surface du dépôt, c'est-à-dire la porosité ouverte. Par calcul on peut ensuite déterminer la porosité fermée [91].

La porosité des revêtements avant et après traitements thermiques est mesurée avec un pycnomètre à gaz AccuPII, série 1430 (Micromeritics Instrument company, USA) *figure II.22*, équipé d'un logiciel d'analyse [121]. Chaque valeur est calculée à partir d'une moyenne de 20 mesures.



Figure II.22. Pycnomètre à gaz Micromeritics AccuPII, série 1430 utilisé pour la mesure de la porosité.

II.3.5 Caractérisation des propriétés mécaniques

II.3.5.1 Microdureté Vickers

L'essai de microdureté permet de mettre en évidence le comportement mécanique des matériaux, et de soulever des informations sur la répartition des tensions internes et des précipités en présence. Ce test rapide se fait avec un indenteur en forme de pyramide normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre faces égale à 136° sur lequel on applique une force F . Si le matériau est plastiquement déformable, une empreinte de surface latérale S et de profondeur subsiste après retrait de la charge. Alors, La dureté s'exprime par :

$$Hv = F/S$$

II.7

Les empreintes de microdureté sont réalisées sur les sections polies du revêtement selon la norme ASTM E384, à l'aide d'un microduromètre INNOVATEST 412D équipé d'un indenteur Vickers (ENSMM, Annaba) (*figure II.23*) Sous une charge de 300g pendant un temps de 15s [122]. Les microduretés sont des valeurs moyennes, obtenues à partir de 10 empreintes par échantillon.



Figure II.23. Microduromètre Vickers INNOVATEST 412D.

II.3.5.2 Tests d'usures

Des essais d'usure unidirectionnelles par glissement à sec sont réalisés à l'aide d'un tribomètre type TRIBO Tester au laboratoire de l'école Arts et Métiers ParisTech de Lille (Figure II.24), sur une surface rugueuse $= 0.26\mu\text{m}$ après un traitement de surface par rectification. Ces tests tribologiques sont effectués pour mesurer le coefficient de frottement et le taux d'usure de chaque revêtement (tel que pulvérisé et traité thermiquement) contre une bille d'oxyde d'alumine (Al_2O_3) dans des conditions sèches à température ambiante et à une humidité de 38%. Les paramètres d'essai sont regroupés dans le (tableau II.4).

Counter material	Al_2O_3 ball (6mm diameter)
Applied load	6N
Sliding speed	30mm/s
Test duration	27 min
Sliding distance	50m

Tableau II.4. Paramètres des tests d'usure.

Le volume d'usure est estimé à partir des pistes d'usure à l'aide d'un profilomètre optique VEECO Wyko NT-9300, une valeur moyenne de 10 mesures est utilisée pour calculer chaque volume. Afin de comparer la résistance à l'usure des revêtements, le taux d'usure K [$10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$] est calculé en utilisant l'équation suivante [13]. Les mécanismes d'usure pour chaque surface usée sont observés par SEM.

$$K = \frac{V}{W.S} \quad \text{II.8}$$

Où :

K est le taux d'usure spécifique [mm^3/Nm], V est le volume d'usure [mm^3], W est la charge normale [N] et S est la distance de glissement [m].

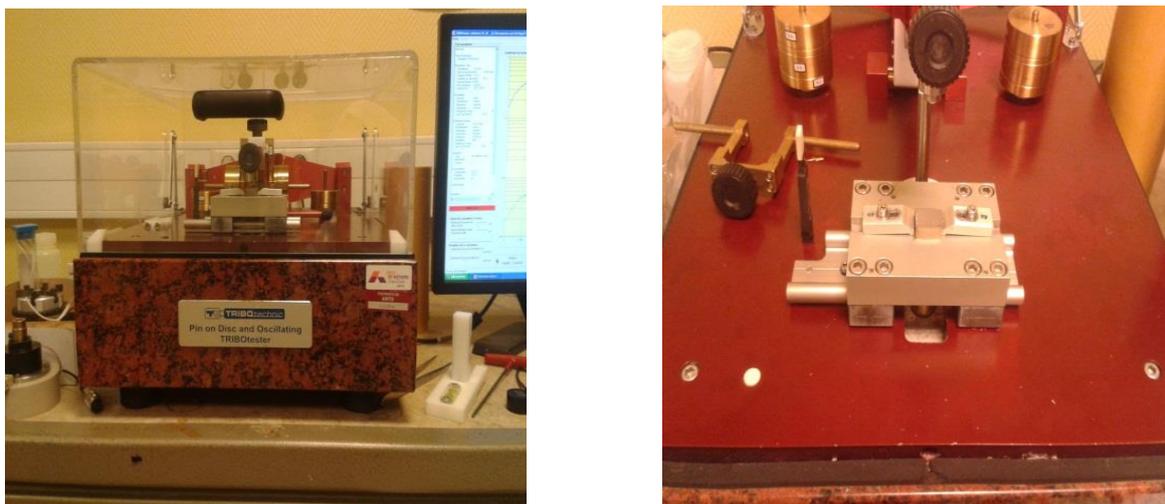


Figure II.24. Tribomètre configuration Pion/Plan, Ecole Arts et Métiers ParisTech de Lille.

II.3.5.3 Scratch test

L'adhérence d'un couple (revêtement/substrat), et la résistance aux déformations plastiques et élastiques des revêtements sont assurées par certaines conditions.

Afin de déterminer ces caractéristiques, plusieurs méthodes sont à disposition. Parmi elle, le scratch test qui consiste à tracer une rayure par une pointe en diamant à une vitesse constante à la surface d'un matériau revêtu tout en augmentant progressivement la charge normale appliquée notée L . Meneses-Amador, et al ont montré que les propriétés du dépôt et du substrat, les liaisons métallurgiques entre le dépôt et le substrat, l'épaisseur de la couche et la géométrie de l'indenteur déterminent le type de détachement du dépôt [123]. De plus, la réponse de test de rayure des revêtements par projection thermique était très différente de celle des films minces [124].

Les essais de scratch-test ont été réalisés au CER Arts et Métiers ParisTech de Lille en utilisant un « Scratch Tester Millenium 200 » équipé d'un microscope optique, d'un système de détection de l'émission acoustique et d'un capteur de force tangentielle (figure II.25). La charge normale est appliquée par l'intermédiaire d'un moteur électrique. La charge minimale est de 0,1 N et la charge maximale est de 200 N. Ce dispositif permet de faire des essais sur une longueur de rayage maximale de 30 mm avec une pointe conique en diamant de type Rockwell C de 200 μm de rayon et d'angle au sommet de 120°. La sensibilité acoustique est calibrée entre 5 et 16, et la fréquence d'acquisition des données est de 5 kHz. Dans notre étude nous avons utilisé cet appareil pour la caractérisation de l'adhérence du dépôt d'alliage à base de Nickel avant et après traitements thermiques, en appliquons une charge progressif de **150 N** sur une longueur de 10 mm. La qualité de l'adhérence du revêtement est qualifiée selon l'évolution de la force de friction, et les observations optiques. La force tangentielle, la profondeur de pénétration et les signaux d'émission acoustique sont enregistrés comme données de test secondaires, en même temps que la force normale de friction.



Figure II.25. Dispositif de scratch-test CER Arts et Métiers Lille.

II.3.6 Caractérisation électrochimiques

Les essais électrochimiques sont réalisées dans une cellule conventionnelle à trois électrode (*figure II.26*) :

- Une électrode de travail (dépôt). Les surfaces actives étudiées des électrodes de travail sont maintenues égales à $0,5 \pm 0,02 \text{ cm}^2$.
- Une électrode de référence en Calomel saturé (ECS).
- Une contre électrode en platine pour permettre la circulation de courant dans la cellule électrochimique sans endommager l'électrode de référence.

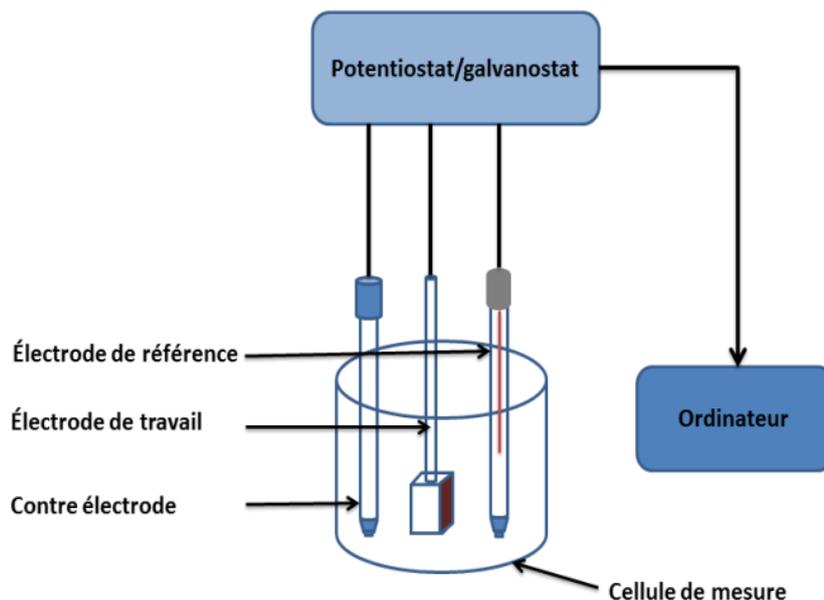


Figure II.26. Cellule électrochimique conventionnelle à trois électrodes ; électrode de référence, électrode de travail, et contre électrode.

Le comportement à la corrosion des revêtements d'alliage à base de Nickel avant et après traitement thermique a été étudié dans une solution à 3.5% NaCl, qui a été préparé par la dissolution de 35 g de NaCl en poudre cristallisée dans un litre d'eau distillée, puis agitée par un barreau animé afin d'avoir une solution homogène. Les mesures ont été effectuées à température ambiante dans des conditions aérées à pH neutre de l'ordre de 7.

Tous les mesures électrochimiques (courbes de polarisation potentiodynamiques et les diagrammes d'impédances électrochimiques) ont été effectués dans un potentiostat/galvanostat type AUTOLAB (*fig II.27*) associé au logiciel Nova pour l'acquisition et le traitement des données.

II.3.6 .1 Courbe de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation potentiodynamique ont été obtenues dans un domaine de balayage de (-1000 à +1000) mV/ECS avec une vitesse de balayage de 1mV/sec. Les courbes de polarisation globale sont généralement tracées du domaine cathodique vers le domaine anodique.

II.3.6 .2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique (SIE), tous les revêtements ont été soumis à une perturbation de l'amplitude du signal de 10 mV dans une gamme de fréquences de 100 kHz à 0,1 Hz.

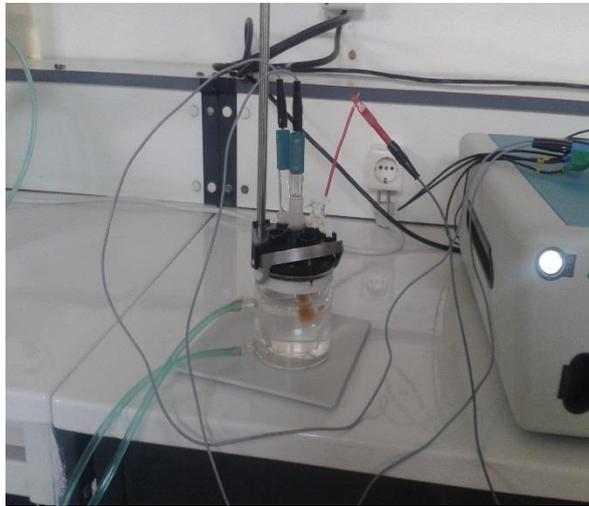


Figure II.27. Photographie d'un potentiostat/galvanostat type AUTOLAB, URASM.

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1 Introduction

Ce chapitre regroupe les résultats obtenus relatifs au revêtement d'alliage à base de Nickel sur un substrat en acier Z200C12 (X210Cr12) par projection thermique à la flamme. Ces résultats se rapportent aux analyses morphologiques, structurales, microstructurales, mécaniques et électrochimiques, du substrat et du revêtement avant et après traitement.

L'accent a été mis sur l'effet des traitements de recuit à 500°C et à différents temps de maintien sur le comportement à l'usure, l'adhérence et à la corrosion des revêtements.

III.2 Répartition granulométrique de la poudre projetée P21

La figure III. 1 présente la distribution volumique et le pourcentage volumique cumulé en taille de la poudre (P21) .La distribution des particules se présente sous forme d'une gaussienne, centrée autour de 143,461 μm , d (0,9) avec un écart type allant de 50,216 μm d (0,1) à 143,461 μm d (0,5). Les particules de diamètre $d < 150\mu\text{m}$ occupe la totalité du volume en conformité avec les données du fournisseur [125].

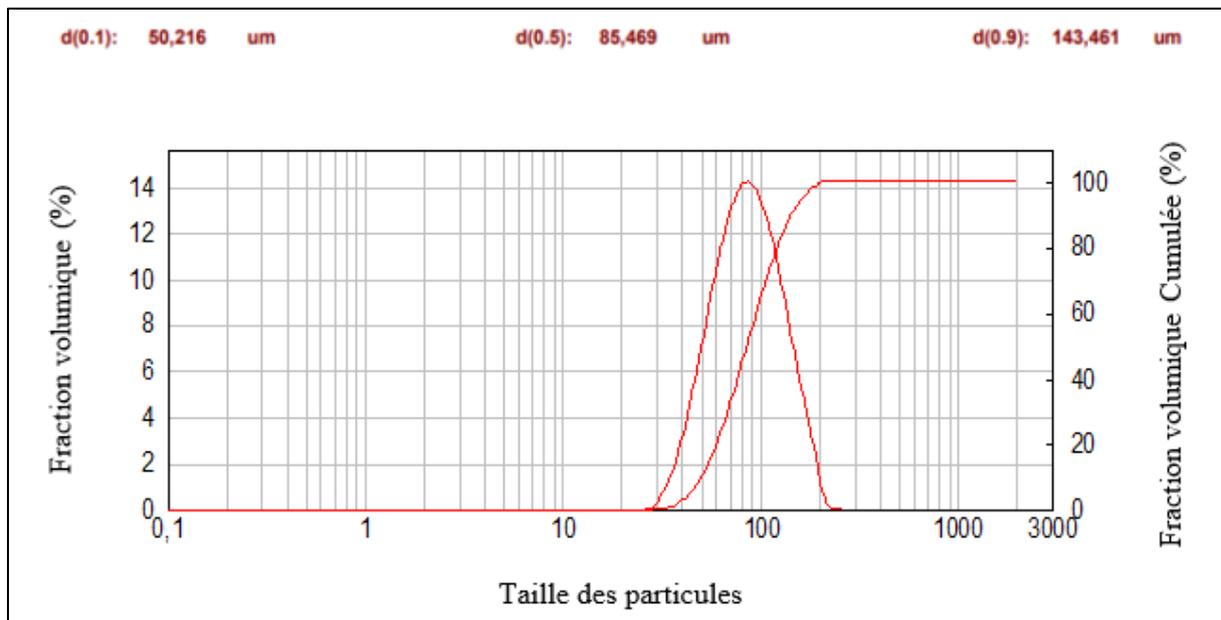


Fig.III. 1. Répartition en taille de la poudre d'alliage à base de nickel Proxon 21 (P21)

III.3 Analyses microstructurales du revêtement avant et après traitements thermiques

III.3.1 Analyse microstructurale du revêtement d'alliage à base de Nickel avant traitements thermique tel que pulvérisé

Les observations en microscopie électronique à balayage indiquées à la figure III.2 révèlent une microstructure composée essentiellement d'oxydes et de particules non fondues en présence de porosités et de microfissures FigIII.2a. Ces observations sont confirmées par les travaux d'Amokrane B et al [7] sur des échantillons de même composition. Les microfissures et les porosités sont induites par le refroidissement rapide et l'emprisonnement de l'air entre les particules en fusion lors de la projection thermique.

L'image MEB en mode électrons rétrodiffusés (BSE) de l'interface substrat/revêtement met en évidence un phénomène de délamination marqué, dû à l'irrégularité de la taille des éclats fondus et à la fluctuation de leur composition chimique comme le montre le contraste de phase observé dans le volume du revêtement (Fig. III.2 b). Ce constat est confirmé par les analyses EDS indiquées aux figures III.3 c, d et e.

Les analyses en EDS de l'image fig. III.2 b dont les spectrogrammes sont représentés à la figure III.3c, d

et e révèlent la présence des éléments chimiques suivants : Ni, Mo, Al, O. dont les proportions en poids sont indiquées dans les tableaux ci-dessous.

Eléments	Ni	Mo	Al	O
% en poids	90.45	5.07	4.39	0.09

Tableau III.1. Proportions en poids des éléments chimiques du revêtement.

Eléments	Ni	O	Al
% en poids	79.21	11.92	8.86

Tableau III.2. Proportions en poids des éléments chimiques, zone 1.

Eléments	Ni	Mo	Al	O
% en poids	89.79	5.56	4.53	0.12

Tableau III.3. Proportions en poids des éléments chimiques, zone 2.

A la lecture du tableau (III.1), on remarque que le nickel est le principal constituant du dépôt tandis que les éléments aluminium, molybdène et oxygène se trouvent en petites quantités.

Afin de déterminer la répartition des éléments chimiques et la nature des oxydes une cartographie X a été effectuée en utilisant les énergies caractéristiques des éléments chimiques $E(\lambda(k\alpha))$. Les résultats sont indiqués dans la figure III.4. On constate que le Ni et le Mo sont répartis uniformément sur les plages d'observation (figure III.4 (a) et (b)) par contre l'Al et l'O se trouvent localisés simultanément au niveau des nodules et des lamelles (figure III.4 (c) et (d)), éléments constitutifs de l'alumine Al_2O_3 . Ces résultats confirment nos observations en mode image en concordance avec les résultats obtenus par Amokrane B et al [7]

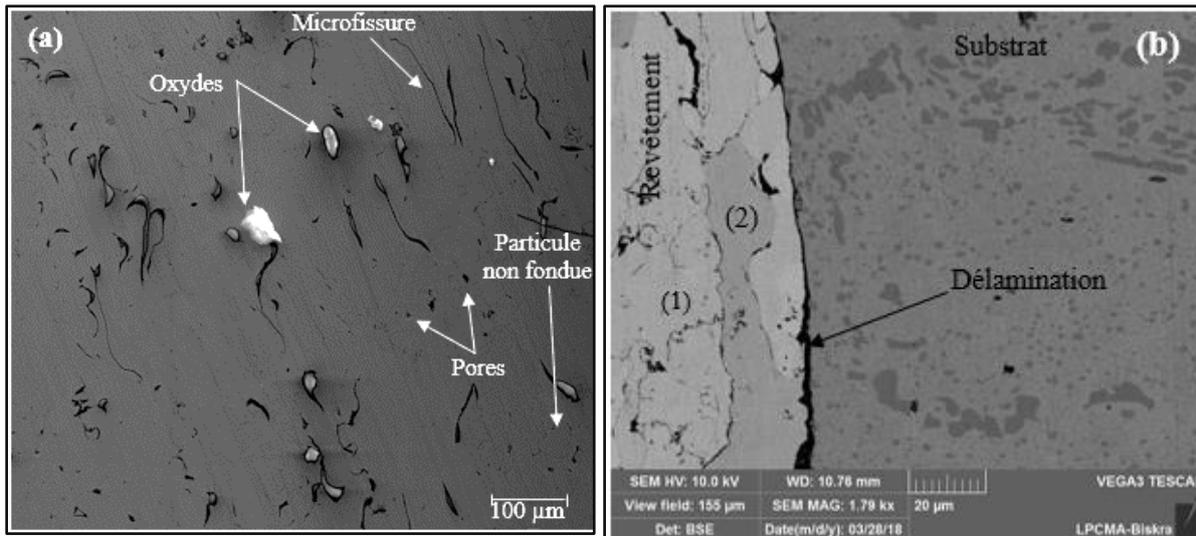


Figure III.2 .Observations en microscopie électronique à balayage (MEB) ;

(a) Contraste topographique (ES) du dépôt d'alliage à base de Nickel,

(b) contraste de phase BSE à l'interface substrat-revêtement,

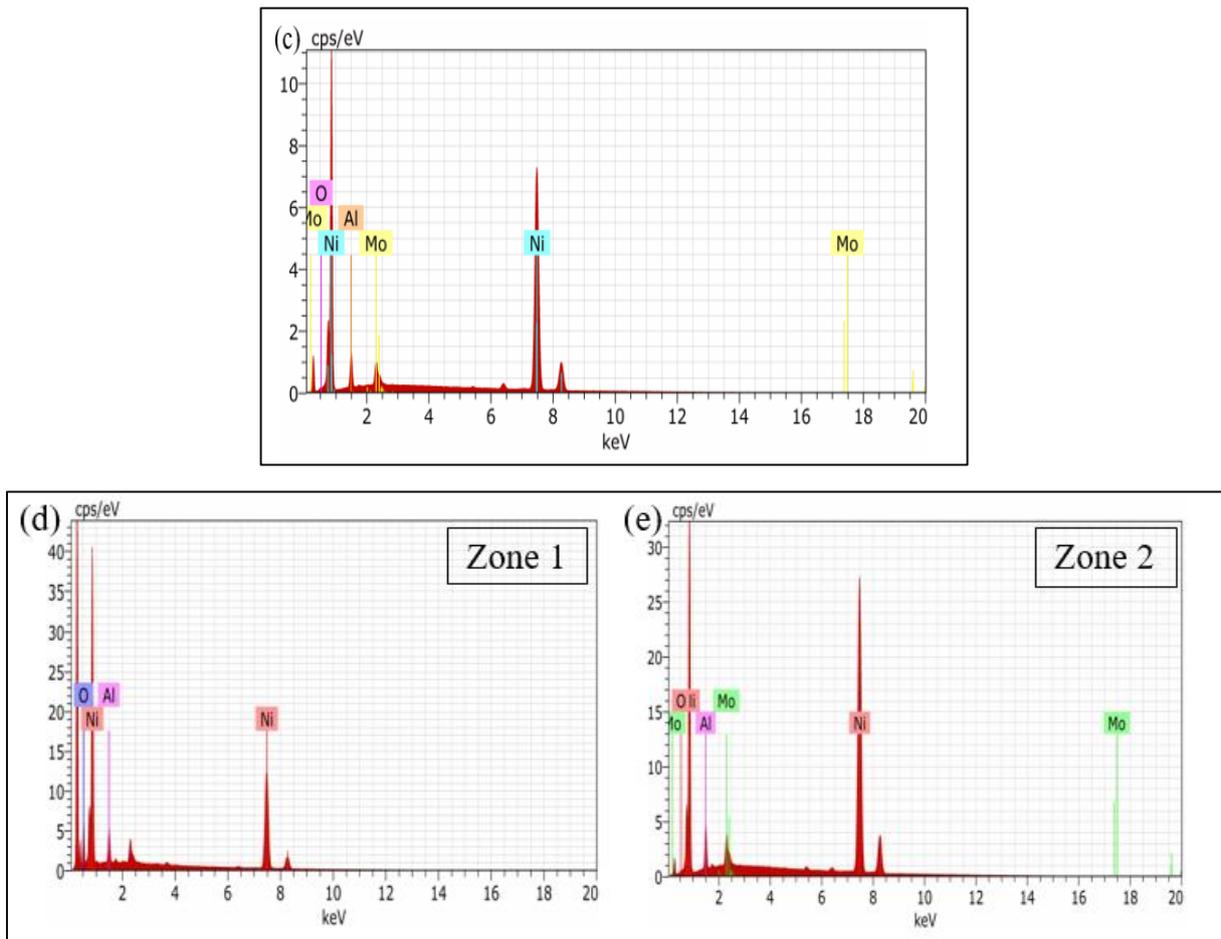


Figure III.3. Analyses EDS : (c) spectre EDS du revêtement, (d) et (e) spectres EDS correspondants aux Zone1 et 2.

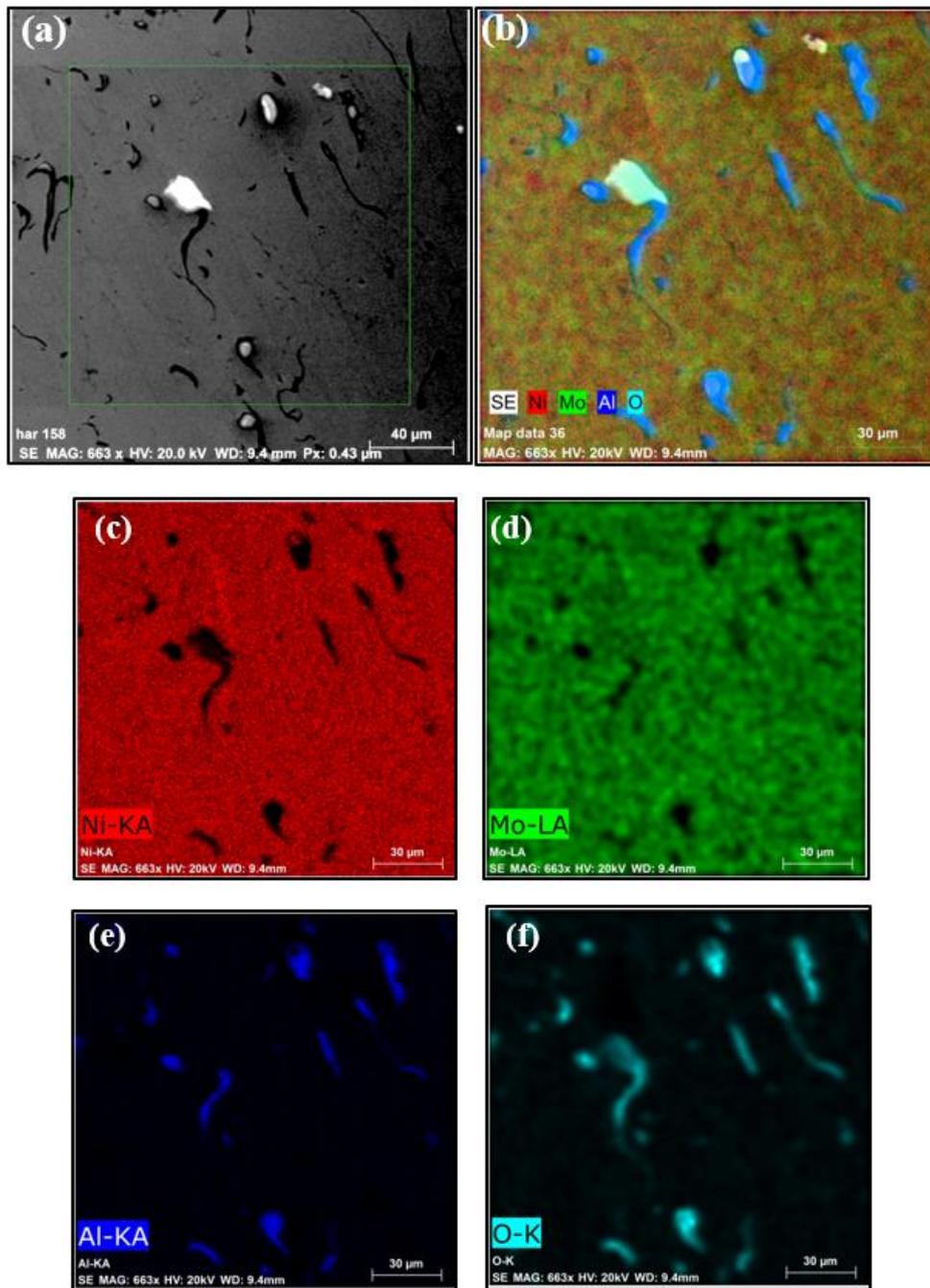


Figure III.4. Cartographies X du revêtement ; (a) Image en électrons secondaires, (b) image combinée, (c) Ni, (d) Mo, (e) Al et (f) O.

III.3.2 Microstructure du revêtement après traitements thermiques

La fig III.5 révèle la microstructure en coupe transversale du revêtement d'alliage à base de Nickel avant et après traitements thermique à 500°C pour différents temps de maintien 2h, 4h, et 8h. Les micrographies mettent en évidence la diminution de la densité des pores et des

fissures suite au traitement thermique appliqué . Ce constat est corroboré par les mesures de porosité effectuées par le pycnomètre dont les valeurs sont indiquées au tableau III.4. Les interfaces entre particules et les pores sont comblés par un mécanisme de diffusion atomique entraînant le colmatage d'où l'augmentation de la densité du revêtement.

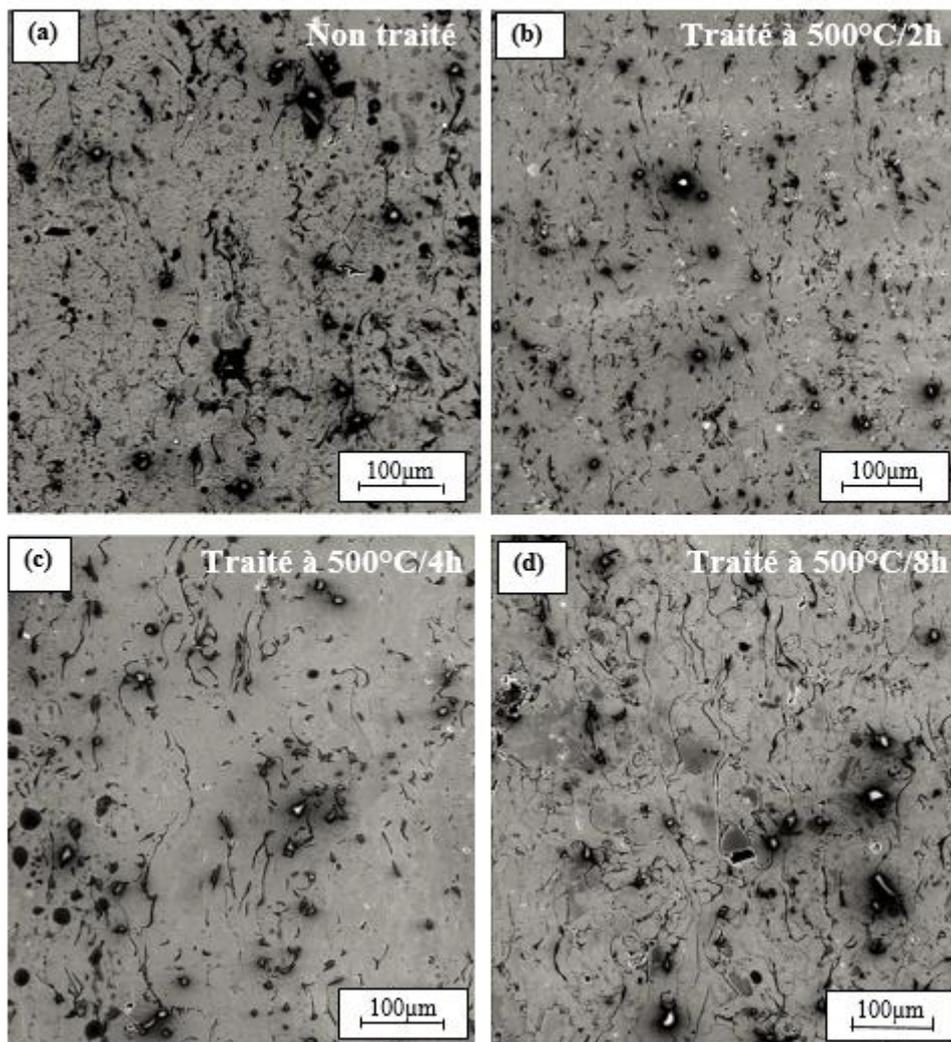


Figure III.5. Microstructure en coupe transversale (x200) du revêtement
c) non traité, (b), (c) et (d) après traitement thermique à 500 ° C respectivement pendant 2h, 4h, et 8h.

III.3.3 Analyse structurale

La figure III.6.a, montre les diffractogrammes (XRD) du revêtement à base de Ni, non traité et traités à 500°C à des temps de maintien de 2h, 4h et 8h. Le diffractogramme du revêtement non traité, révèle l'existence de la phase de Nickel pure, de structure cubique avec un paramètre de réseau $a = 3.5238 \text{ \AA}$ (JCPDS n° 04-0850) dont les pics de diffraction sont (111),

(200), (220), (311) et (222). La présence de l'aluminium laisse supposer l'existence de la phase présumée Ni_3Al de structure cubique avec un paramètre de réseau de 3.5670 \AA (code de référence 03-065-3245) qui n'apparaît pas sur le diffractogramme du dépôt traité 2h et 4h. Par contre le traitement de 8h, donne un diffractogramme avec un pic (111) asymétrique laissant supposée l'existence de cette phase.

Les traitements ont provoqué une diminution de l'intensité des pics et une variation de la largeur des pics à mi-hauteur attribuées au changement de taille des cristallites et à la variation des défauts structuraux (Fig III.6.b.) [9].

Outre cela, on observe un déplacement des pics de Ni vers les petits angles dû à l'augmentation de la distance interréticulaire de la maille. Nous pouvons imputer ce déplacement à la dissolution des atomes Al et Mo dans le réseau du Nickel.

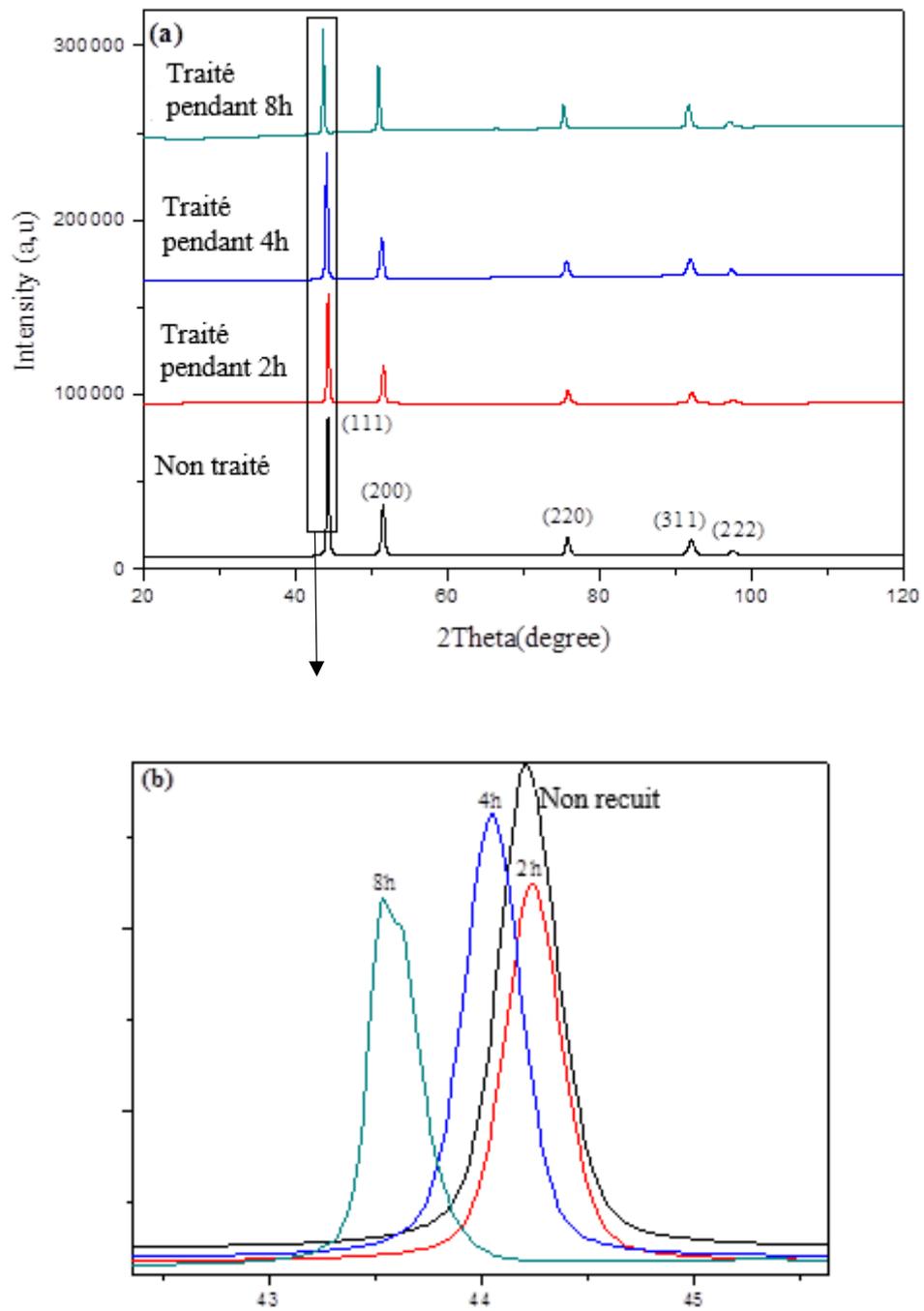


Figure III.6. a) Spectres de diffraction RX du revêtement non traité (tel que pulvérisée) et traités à 500°C, 2h, 4h, et 8h.

d) Détails du pic (111) de tous les dépôts.

III.4 Propriétés Mécaniques

La qualité des revêtements par projection thermique dépendent des conditions expérimentales et des propriétés physico-chimiques du matériau constitutif ou d'apport. Les performances des dépôts résultent à la fois du contact entre le dépôt et le substrat, et entre les lamelles.

L'évolution structurale et microstructurale conditionnent les propriétés mécaniques comme la microdureté, le comportement tribologique et l'adhérence.

La variation de la microdureté est tributaire de la densité et de la distribution des pores, de la taille des particules et du mode de déformation des lamelles pendant l'indentation. [126,127].

III.4.1 Mesure de la Microdureté et de la porosité

Les résultats de mesure de la porosité et de la microdureté HV_{0,3} des revêtements traités et non traité sont regroupées dans le tableau III.1 ; une dureté maximale de $212 \pm 17,02$ HV_{0,3},

est obtenue pour un revêtement non traité, elle passe à 203,13, 176,90 et 185,50 HV pour les dépôts traités à 500°C pendant 2h, 4h et 8h respectivement. Cette variation est due à la présence des oxydes, principalement l'oxyde Al₂O₃ et le NiO dont la présence est révélée par les analyses EDS. Ils ont également une contribution significative sur la résistance à l'usure [91,94] [128,129].

Quant à la porosité, elle est de $17,86 \pm 0,02930$ pour le revêtement brut (non traité) et de $11,93 \pm 0,05170$ pour le revêtement traité thermiquement pendant 2h et elle passe de $15,97 \pm 0,009655$ % à $13,06 \pm 0,006821$ %. Pour les temps de traitement de 4h et 8h.

La porosité est un paramètre déterminant dans la modification des propriétés mécaniques notamment la dureté et le comportement à l'usure [46] [130].

	Revêtement non traité	Traité à 500°C pendant 2h	Traité à 500°C pendant 4h	Traité à 500°C pendant 8h
Microdureté, HV _{0,3}	212 ± 17.02	203.13 ± 10.58	176.90 ± 9.495	185.50 ± 11.79
Porosités, (%)	17.86 ± 0.0293	11.93 ± 0.0517	15.97 ± 0.009655	13.06 ± 0.006821

Tableau III.4. Mesures de la porosité et de la microdureté HV 0, 3 du revêtement traité et non-traité.

III.4.2 Profil de microdureté

Les empreintes (traces) des mesures de la microdureté selon la section transversale des revêtements non traité et traités à 500°C pour différents temps de maintien 2h, 4h, et 8h sont représentées sur la figure III.6. Chaque valeur reportée aux tableaux III.5, 6, 7, et 8, représente la valeur moyenne de quatre mesures.

La première remarque qui se dégage à la lecture de ces résultats est que la plus grande valeur est enregistrée pour la couche d'interdiffusion comparativement aux valeurs du substrat et du

revêtement traité. Cette différence très marquée à l'interface se justifie par la genèse de nouvelles phases intermétalliques dans la couche d'interdiffusion. Ces résultats sont similaires à ceux de **Cuong et al** obtenus lors de l'étude de l'effet des traitements thermiques sur la microdureté d'un revêtement duplex Al-NiCr20 déposé sur un acier CT38 à faible teneur en carbone par projection thermique à arc électrique. Le constat est que la microdureté dans la zone d'interdiffusion est plus élevée que celles du revêtement et du substrat, avant et après traitements thermiques. Ils attribuent les valeurs élevées de la microdureté à la formation de phases intermétalliques de différentes morphologie et composition chimique. [71]

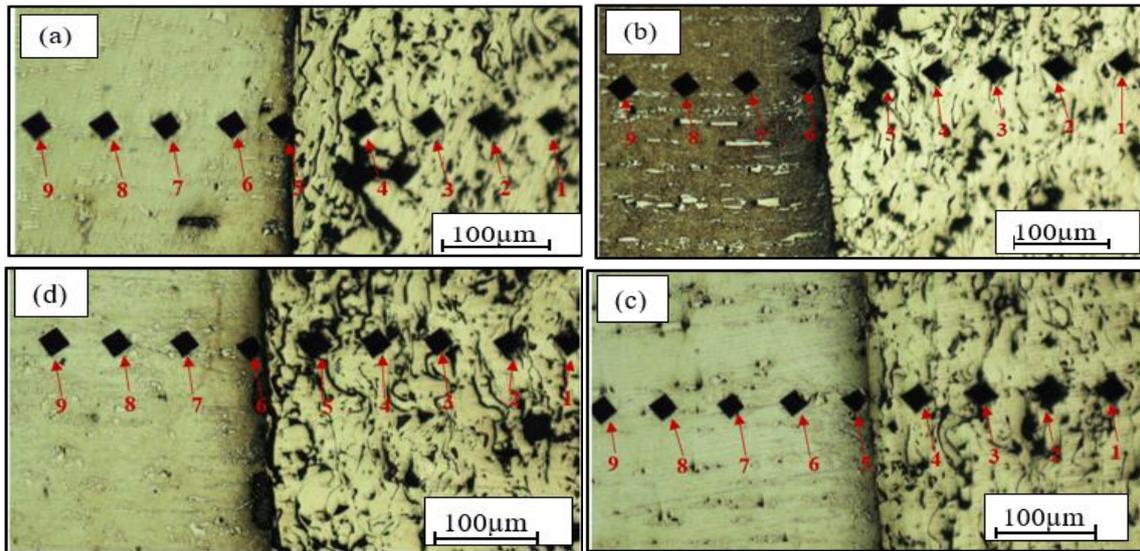


Figure III.7. Empreintes de mesure de la microdureté sur les sections transversales des revêtements : a) non traité et traité à 500°C (b) /2h ; (c) /4h ; et (d) /8h.

Zones analysées	Revêtement non traité (tel que pulvérisée)				Interface Substrat/ revêtement	Substrat				
	1	2	3	4		5	6	7	8	9
Points Correspond à l'analyse										
Microdureté HV	212.4	226	240.7	211.45	321.35	290.95	287.58	268.25	249.93	

Tableau III.5. Les mesures de la microdureté sur la section transversale du revêtement non traité (tel que pulvérisé).

Zones analysées	Revêtement traité à 500°C/2h				Zone d'interdiffusion revêtement/ substrat	Substrat				
	1	2	3	4		5	6	7	8	9
Points Correspond à l'analyse										
Microdureté HV	224.45	210.1	197.78	213.30	330.86	273.28	253.16	248.3	251.6	

Tableau III.6. Les mesures de la microdureté sur la section transversale du revêtement 500°C/2h.

Zones analysées	Revêtement traité à 500°C/4h				Zone d'interdiffusion	Substrat				
	1	2	3	4		5	6	7	8	9
Points Correspond à l'analyse										
Microdureté HV	198.88	192.2	215.33	183.7	<u>358.83</u>	228.35	253.75	275.43	257.35	

Tableau III.7. Les mesures de la microdureté sur la section transversale du revêtement 500°C/4h.

Zones analysées	Revêtement traité à 500°C/8h					Zone d'interdiffusion revêtement/ substrat	Substrat			
	1	2	3	4	5		6	7	8	9
Points Correspond à l'analyse										
Microdureté HV	241.95	213.75	232.15	256.7	281.18	<u>373.53</u>	341.33	280.63	285.63	

Tableau III.8. Les mesures de la microdureté sur la section transversale du revêtement 500°C/8h.

La figure III.8 ; montre les profils de la microdureté sur les sections transversales des revêtements non traité et traités à 500°C pour les différents temps de maintien de 2h, 4h, et 8h. La mesure est effectuée en des points distants de 100µm direction revêtement - substrat. On constate que la microdureté à l'interface est dans tous les cas supérieure à celles du substrat et du revêtement mais diffère d'un revêtement à l'autre. Pour le revêtement traité à 500°C/2h, la microdureté à l'interface est de l'ordre de 330.86 HV et de 358.83HV pour un maintien de 4h ; 373.53HV pour un maintien de 8h. Celle du dépôt non traité est de 321.35HV.

A partir de ces résultats, on peut déduire qu'il y a formation de nouvelles phases durcissantes à la suite de l'interdiffusion, des éléments chimiques. Ce phénomène est fonction du temps et de la température. Ce qui explique l'augmentation de la dureté avec le temps de maintien à température constante.

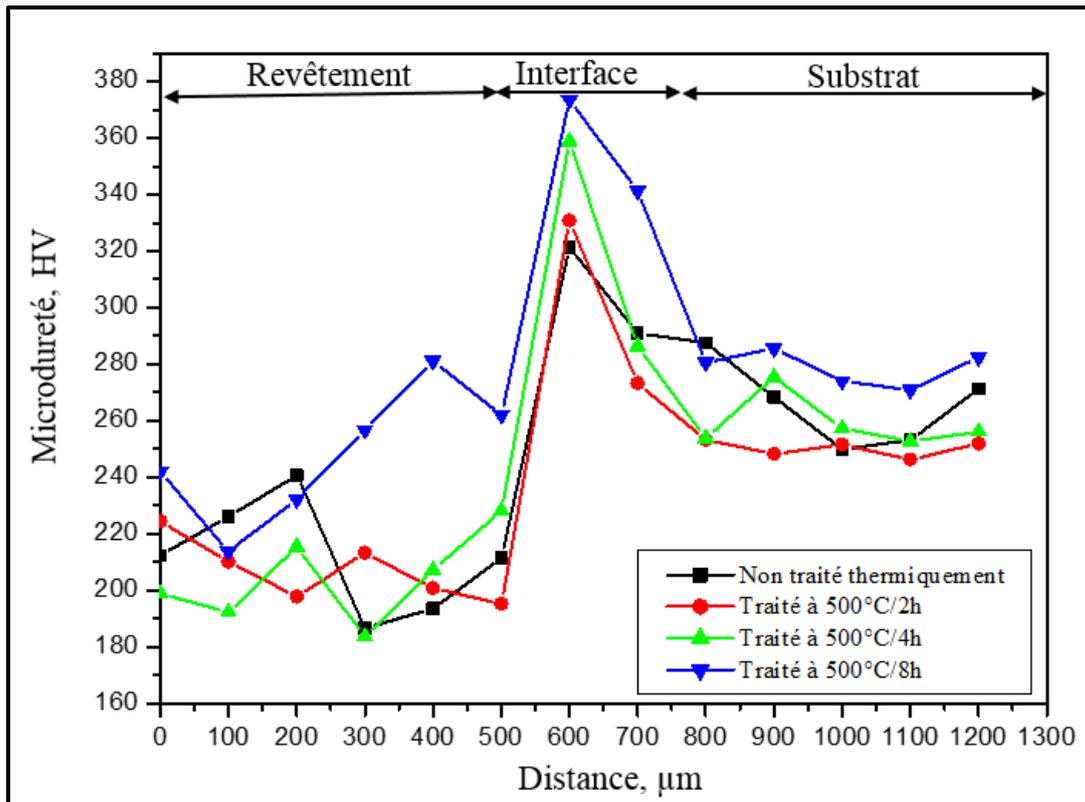


Figure III.8. Profil de microdureté suivant la section transversale.

III.4.3 Adhérence des revêtements

Sur figures III.8.9.10.11, sont représentées les courbes et les micrographies optiques du scratch test relatives aux différents revêtements traités et non traités. L'augmentation progressive de la charge appliquée conduit à la création de différents modes d'endommagement, par conséquent la croissance de la force de friction peut être liée à l'augmentation de la densité des fissures cohésives. De manière générale, l'ensemble des figures présentent quatre charges critiques (L_{C1} , L_{C2} , L_{C3} , et L_{C4}). Chaque charge est déterminée à partir du changement de pente de la courbe d'évolution de la force de friction en fonction de la distance de rayure. Les valeurs des charges critiques et des types de rayures sont indiquées dans le tableau (III.9).

La dégradation du revêtement se produit suite à la déformation plastique induite par le déplacement de la pointe du pénétrateur et l'augmentation de la charge. La déformation plastique est initiée par l'apparition de microfissures en progression longitudinale jusqu'à rupture du revêtement.

La première charge critique à la fissuration (L_{C1}) apparaît à 15.47N pour le revêtement tel que pulvérisé (non traité), à 16.21N pour le revêtement 500°C/2h, à 9.48N pour le revêtement 500°C/4h et à 9.08N pour le revêtement 500°C/8h (Fig.III, 8.9.10.11 - micrographie 1).

Avec l'augmentation de la charge appliquée, les dommages deviennent importants - correspondant à la deuxième charge critique (L_{C2}), où se produit l'écaillage (fig. III.8.9.10.11

- micrographie 2). Ces charges sont de l'ordre de 27.89N pour le revêtement brut (non traité), de 37.05N pour le cas 500°C/2h, de 19.64N pour 500°C/4h et de 12 N pour 500°C/8h.

La délamination des revêtements commence à des valeurs critiques de l'ordre de 40.59N pour le non traité, 51.27N pour 500°C/2h, 38.56N pour 500°C/4h et 30.28N pour 500°C/8h. Les observations au microscope de l'état de déformation à cette charge critique (LC3), montrent que le délaminage se produit selon deux processus successifs ; le labourage et la fracture des spalts de Nickel (fig.III.8.9.10.11 - micrographie 3). La délamination complète des revêtements commence à partir des distances de parcours de 5.906mm, 5.683mm, 6.076mm, et 6.638mm pour des charges appliquées de 55.08N, 54.42N, 62.82N, et 58.49N, respectivement. (Tableau III.9) causant l'abrasion non seulement du revêtement mais aussi du substrat (fig.III.8.9.10.et 11 – micrographie 4).

La résistance à la rayure est fortement influencée par la présence de phases dures telles que les oxydes, les défauts structuraux qui sont à l'origine de l'augmentation de la microdureté, comme relaté par les nombreuses références bibliographiques. [131,132]

La charge critique est une grandeur qui permet d'évaluer la résistance à la rayure des dépôts. Elle dépend donc du comportement élastoplastique de la couche pendant l'essai. La réponse élastoplastique du dépôt est fonction de ses caractéristiques intrinsèques et des conditions expérimentales de l'essai de rayure.

D'après les résultats obtenus, on peut constater que le dépôt traité à 500°C pendant 2h présente une résistance à la rayure bien meilleure que celles des dépôts traités et non traité. Ceci est attribué à la faible densité de porosité, et à la différence de microdureté liée à la répartition des phases dures dans la matrice du Nickel. Il est à souligner que le revêtement tel que pulvérisé présente tout de même une meilleure résistance à la rayure que les revêtements traités à 500°C/4h, et 500°C/8h, et ce malgré la présence de porosité relativement élevée ayant pour conséquence d'affaiblir généralement la cohésion des particules entre elles (tableau III.4).

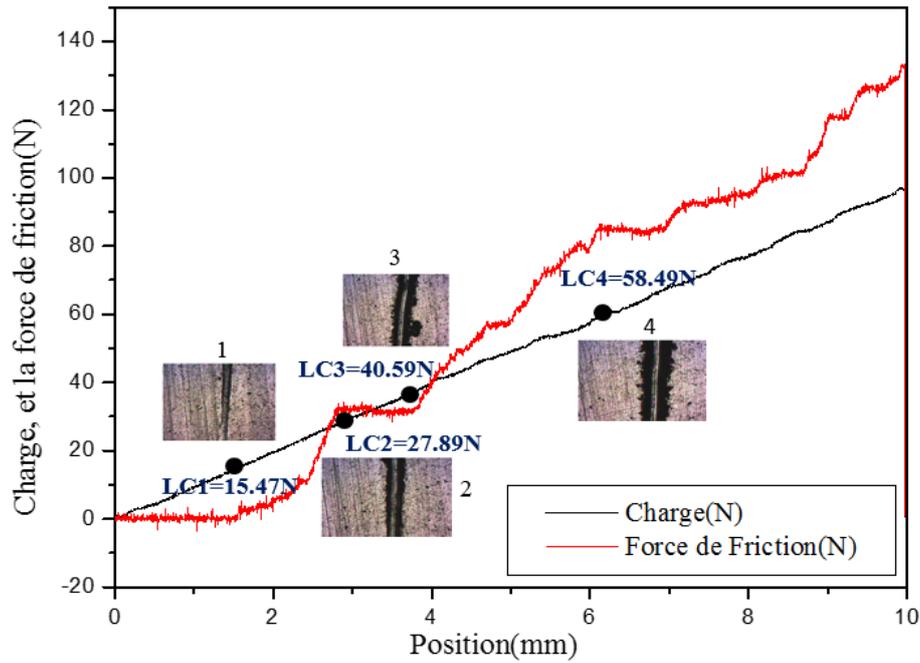


Fig. III.9. Force de friction, charge, en fonction de la distance de rayure du revêtement tel que pulvérisé et micrographies optiques des rayures pour chaque charge.

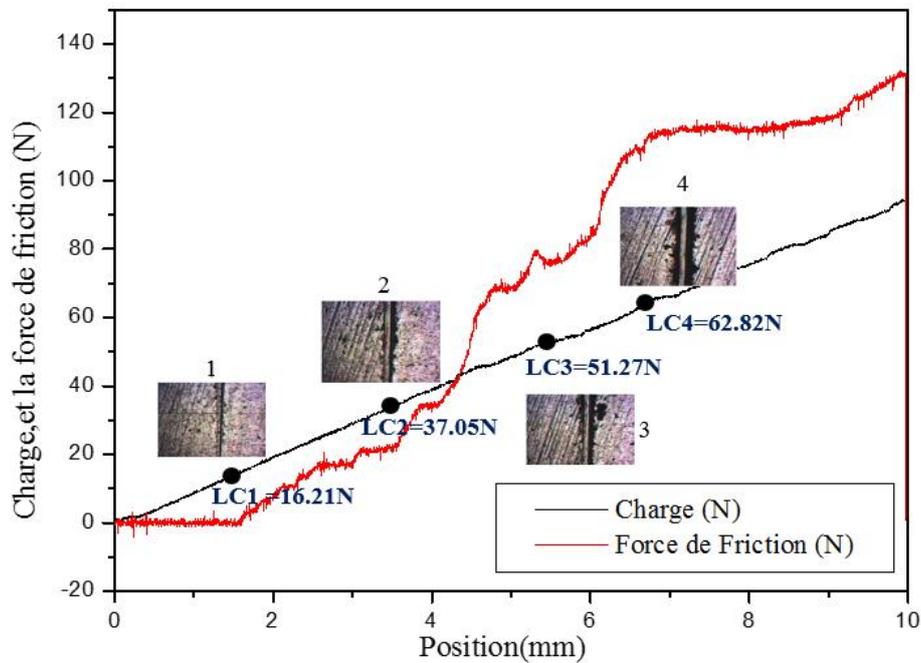
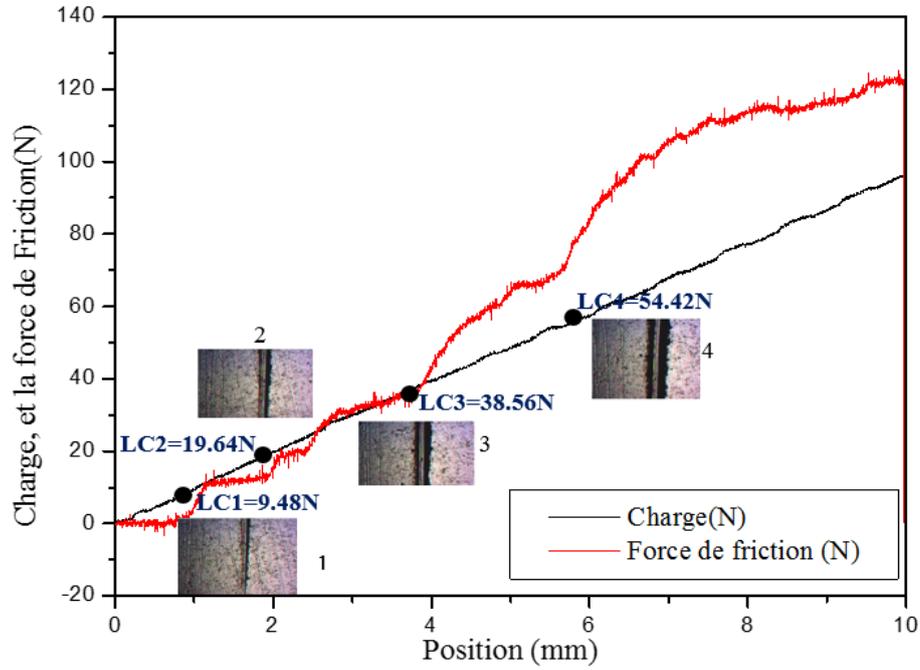
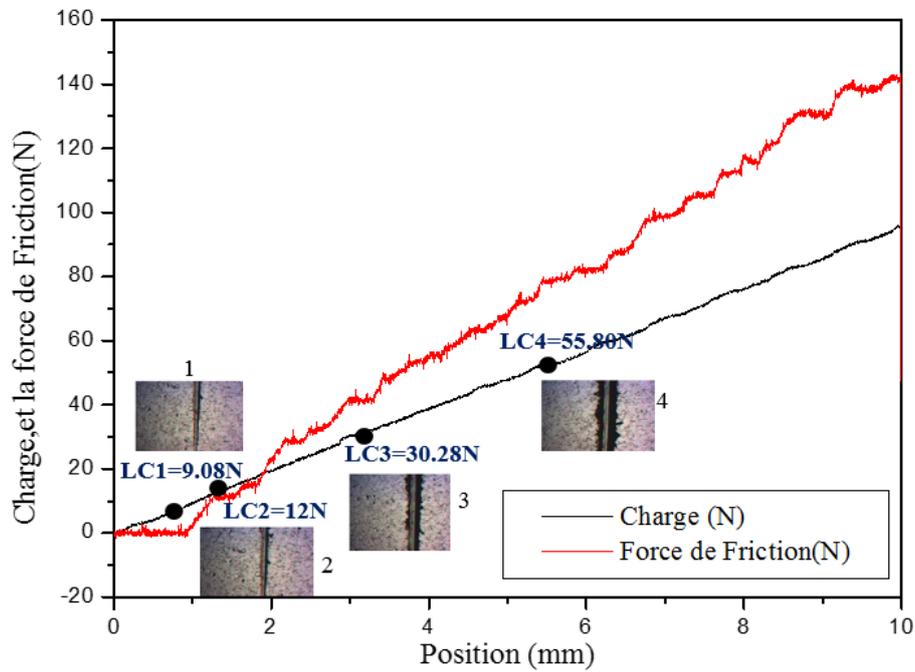


Fig. III.10. Force de friction, et charge, en fonction de la distance de rayure du revêtement Traité 500°C/2h et micrographies optiques des rayures pour chaque charge.



FigIII.11. Force de friction, et charge, en fonction de la distance de rayure du revêtement Traité 500°C/4h et micrographies optiques des rayures pour chaque charge.



FigIII.12. Force de friction, et charge, en fonction de la distance de rayure du revêtement Traité 500°C/8h et micrographies optiques des rayures pour chaque charge.

Type de rayure	Revêtement non traité (tel que pulvérisé)		Revêtement traité 500°C/2h		Revêtement traité 500°C/4h		Revêtement traité 500°C/8h	
	Charge (N)	Déplacement (mm)	Charge (N)	Déplacement (mm)	Charge (N)	Déplacement (mm)	Charge (N)	Déplacement (mm)
1 ^{ère} défor. (fissuration) « LC1 »	15.47	1.621	16.21	1.647	9.48	0.995	9.08	0.952
L'écaillage « LC2 »	27.89	3.811	37.05	2.858	19.64	1.993	12	1.253
Délamination « LC3 »	40.59	5.288	51.27	3.987	38.56	3.922	30.28	3.066
Délami. complète « LC4 »	58.49	6.638	62.82	6.076	54.42	5.683	55.80	5.906

Tableau III.9. Tableau récapitulatif des résultats des valeurs du Scratch test pour l'ensemble des dépôts.

III.4.4 Résistance à l'usure

Cette partie est dédiée à l'étude du comportement à l'usure des revêtements. Pour ce faire des tests tribologiques ont été effectués sur substrat nu et sur revêtements. Pour rappel le substrat est un acier à outil travaillant à froid soumis au frottement et à l'usure. Les dépôts visent à améliorer son comportement sous ce type de sollicitations. Les tests ont été effectués sous une charge de 4N sur une distance de 30mm à la température ambiante pour le substrat et le revêtement non traité et sous une charge de 6N pour les revêtements traités et non traité dans les mêmes conditions de distance et de température.

III.4.4.1 Evolution des coefficients de frottement (μ) sous charge de 4N pour substrat et revêtement non traité

La figure III.12 montre l'évolution du coefficient de frottement du revêtement à base de Nickel en comparaison avec l'acier Z200C12 (Substrat) sous une charge de 4N contre une bille d'alumine de diamètre 6 mm.

Le coefficient de frottement du revêtement d'alliage à base de Nickel (tel que pulvérisée) commence à une valeur de 0.465, puis il augmente immédiatement vers une valeur maximale de 0.860 dès les premiers instants de l'essai, en raison de la déformation plastique des aspérités de la surface lors de l'étape d'accommodation bille/matériau. Après la période de rodage, le coefficient de frottement diminue jusqu'à se stabiliser autour d'une valeur de 0,425. Ce comportement est attribué à la formation de débris d'usure résultant de la fragmentation des spalts et des particules d'oxyde. [133-134]

Pour le substrat (acier Z200C12), le comportement du coefficient de frottement diffère, il débute à une valeur de l'ordre de 0,244 avec une tendance à la hausse jusqu'à atteindre un niveau de 0,770. En conclusion le coefficient de frottement moyen du revêtement à base de Ni est inférieur à celui de l'acier (tableau III.10) d'où une amélioration du comportement tribologique.

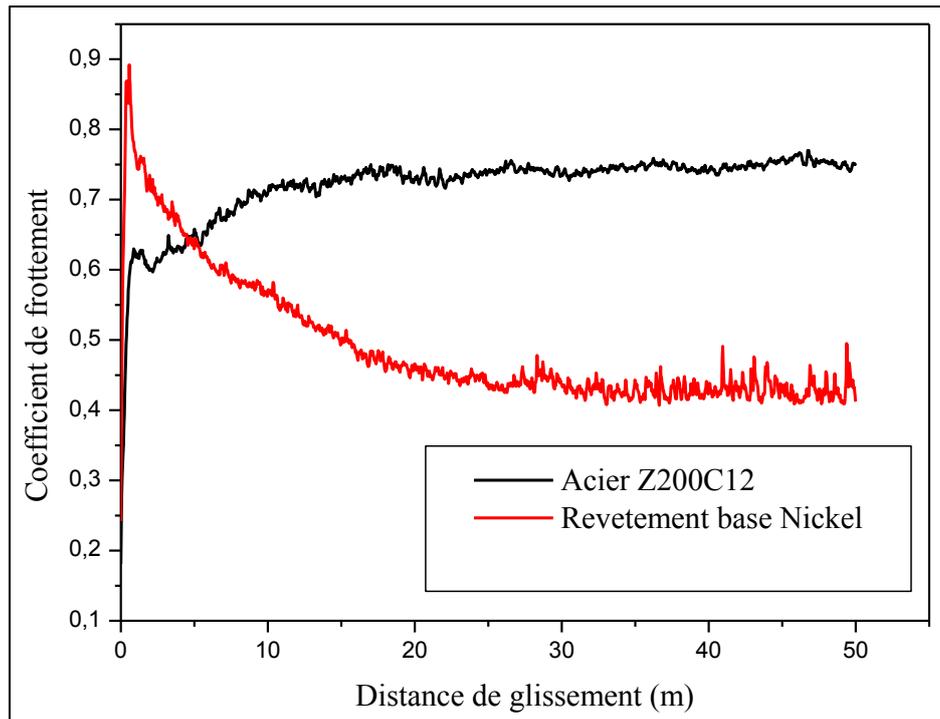


Figure III.13. Evolution du coefficient de frottement du revêtement à base de Nickel en comparaison avec l'acier Z200C12 (Substrat).

	Début du test	Minimum	Moyenne	Maximum
Substrat	0.244	0.244	0.720	0.770
Revêtement	0.465	0.425	0.501	0.860

Tableau III.10. Coefficient de frottement du revêtement non traité et substrat contre une bille d'alumine sous la charge de 4N.

III.4.4.2 Evolution des coefficients de frottement (μ) sous charge de 6N pour les revêtements traités et non traité

La figure III.14 montre l'évolution du coefficient de frottement, contre la bille d'alumine Al_2O_3 sous une charge de 6N, des dépôts non traités et traités à 500°C, 2h, 4h, et 8h. Les courbes obtenues présentent la même tendance d'évolution des coefficients de frottement caractérisé par un processus de rodage au début du test, suivi d'un état stable dû à l'usure des aspérités et à la formation de débris. Les coefficients de frottement ont des valeurs moyennes comparables (tableau.III.11). En effet, le revêtement, traité 500°C/2h, a un COF moyen de 0,125 au début du test, et de 0,446 durant le test. Cette augmentation est due à l'écrasement après déformation plastique à froid suite aux forces tangentielles.

Le revêtement 500°C/8 heures a un coefficient de frottement de 0,517 qui est assez élevée au début du test. La valeur élevée est attribuée à la microgéométrie de surface du revêtement. Il enregistre une diminution pendant l'évolution de l'essai suite à la formation d'une grande quantité de particules du troisième corps formés globalement d'oxydes. L'évacuation des particules de la piste d'usure pendant le processus de glissement met la bille en contact direct avec le substrat et diminue en partie l'effet précédent.

Pour le revêtement 500°C/4h, le coefficient de frottement moyen est de 0,507 légèrement élevé par rapport aux revêtements 500°C/2h, et 500°C/8h ; ce qui s'explique par la petitesse des valeurs de microdureté et de porosité.

Le coefficient de frottement du revêtement non recuit débute à 0,465 correspondant à un stade de rodage, puis augmente pendant l'essai pour atteindre une valeur maximale d'environ 0,860. Cette évolution laisse penser à une triboxydation [135] intense dans la piste d'usure causée principalement par les fragments d'oxydes, et par l'augmentation du nombre de particules du troisième corps. Ce comportement est lié à une forte porosité et à une microdureté élevée (tableau III.4).

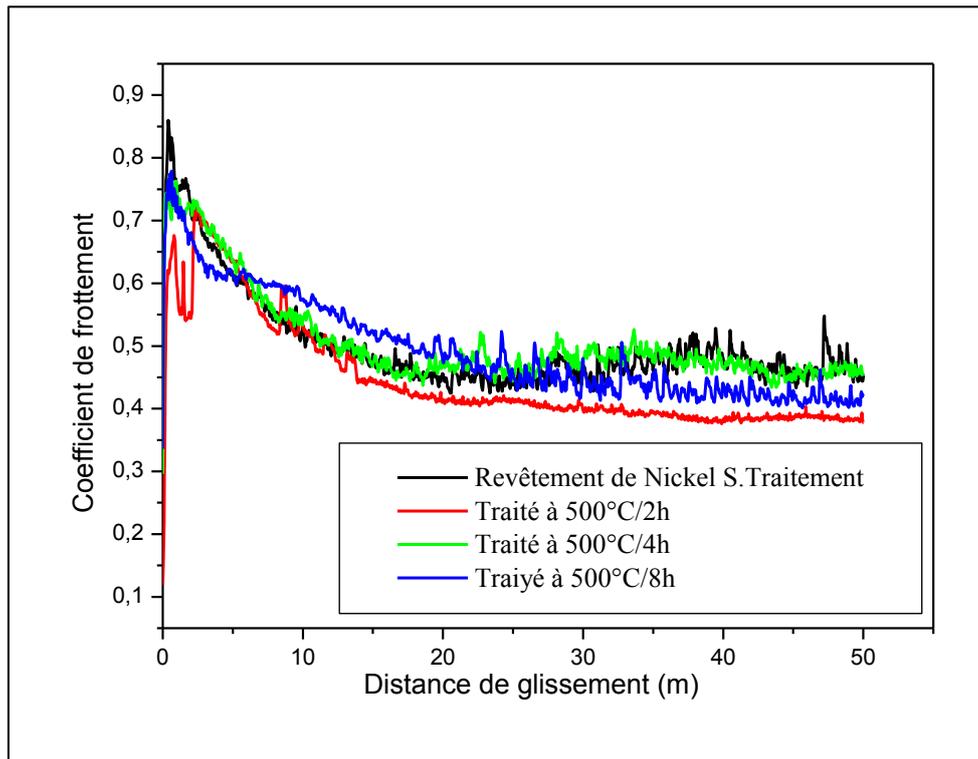


Figure III.14. Variation des coefficients de frottement des différents dépôts sous une charge de 6N.

	Revêtement non traité	Traité à 500°C /2h	Traité à 500°C/4h	Traité à 500°C/8h
Au début du test	0.465	0.152	0.491	0.517
Valeur minimale	0.425	0.152	0.434	0.401
Valeur moyenne	0.501	0.446	0.507	0.494
Valeur maximale	0.860	0.722	0.767	0.779

Tableau III.11. Coefficients de frottement après stabilisation.

III.4.4.3. Observations MEB et analyses EDS des pistes d'usure et Mise en évidence des mécanismes d'usure

Les surfaces des dépôts usées pendant les tests d'usure sont examinées au microscope électronique à balayage afin d'élucider les mécanismes d'usure (Figure III.15.16.17. et 18).

Les observations de la piste d'usure du dépôt non traité (tel que pulvérisé) montrent des mécanismes d'usure abrasifs et adhésives, caractérisés par des spalts fracturés, fragmentation des oxydes, des rainures labourées (fig III. 15a) et des zones adhésives (Fig III. 15c)). L'usure par abrasion se produit principalement au centre du sillon à cause de la concentration de contrainte dans cette zone. Des débris d'usure, accumulés sur les bords du sillon, sont également observés suite à leur adhérence à la bille lors du glissement. L'arrachement des spalts de Nickel indique un frottement important correspondant à un taux d'usure élevé, comme le montre la figure (III.23).

La figure III.15 montre une surface usée, du revêtement traité 500°C/2 h, par frottement. La surface présente une mince couche d'oxyde (fig III.16 (a) et (d)), intercalée entre la surface du revêtement et sa contrepartie formant un tribofilm. Ce dernier réduit considérablement le taux d'usure (III.23) et le COF par un mécanisme de répartition des contraintes de contact. L'analyse et la cartographie X des éléments chimiques au niveau de la piste montrent une teneur élevée en oxygène en présence des éléments constitutifs du revêtement, notamment le Ni et Al. (Fig. III.16 (b), (d) et (e)), ce qui laisse supposer que la couche protectrice se compose d'oxydes d'aluminium et/ou d'oxydes de nickel. Les fissures, visibles sur la piste d'usure (fig III.16 a et fig III.16 c), sont un signe indicateur d'une dureté élevée du revêtement et d'une grande sensibilité à la fissuration [45] [136].

La faible dureté et la densité de porosité élevée du revêtement traité à 500°C/4h expliquent la déformation plastique qui s'est produite parallèlement à la direction de glissement (fig III.17.e.) ; Les couches accumulées sont écaillées par la fatigue de la surface après une certaine période de frottement, ainsi, une extrusion sévère et des marques de rainure sont observées sur la piste d'usure de la surface du revêtement (fig. III.17.a.).

Pour le revêtement traité à 500°C/8h, la surface usée (Fig. III. 18(a) et (c)) est marquée par des ruptures entre éclats, et une fragmentation des débris d'usure (oxydes interlamellaire). Ce phénomène traduit une importante friction pendant l'étape de rodage. Les débris d'usure qui persistent dans la surface de contact, appelés troisième corps, entraînent une abrasion supplémentaire. Ce dernier constitue le principal mécanisme d'usure. Ces débris selon leurs caractéristiques mécaniques et géométriques pourraient éventuellement agir comme lubrifiant par la formation de couches protectrices à la surface du revêtement, réduisant ainsi l'usure par un mécanisme de répartition des contraintes de contact [46, 47, et 137][133, 138, 108]. En effet, l'analyse EDS (composition et cartographie des éléments) (Fig. III.18 (b), (d) et (e)) met en évidence la présence des composés NiO et Al₂ O₃ des débris d'usure. Les (figures III.18(c) et (d)) révèlent une déformation plastique importante, causée par l'adhérence de la bille Al₂ O₃ au revêtement pendant le processus de glissement.

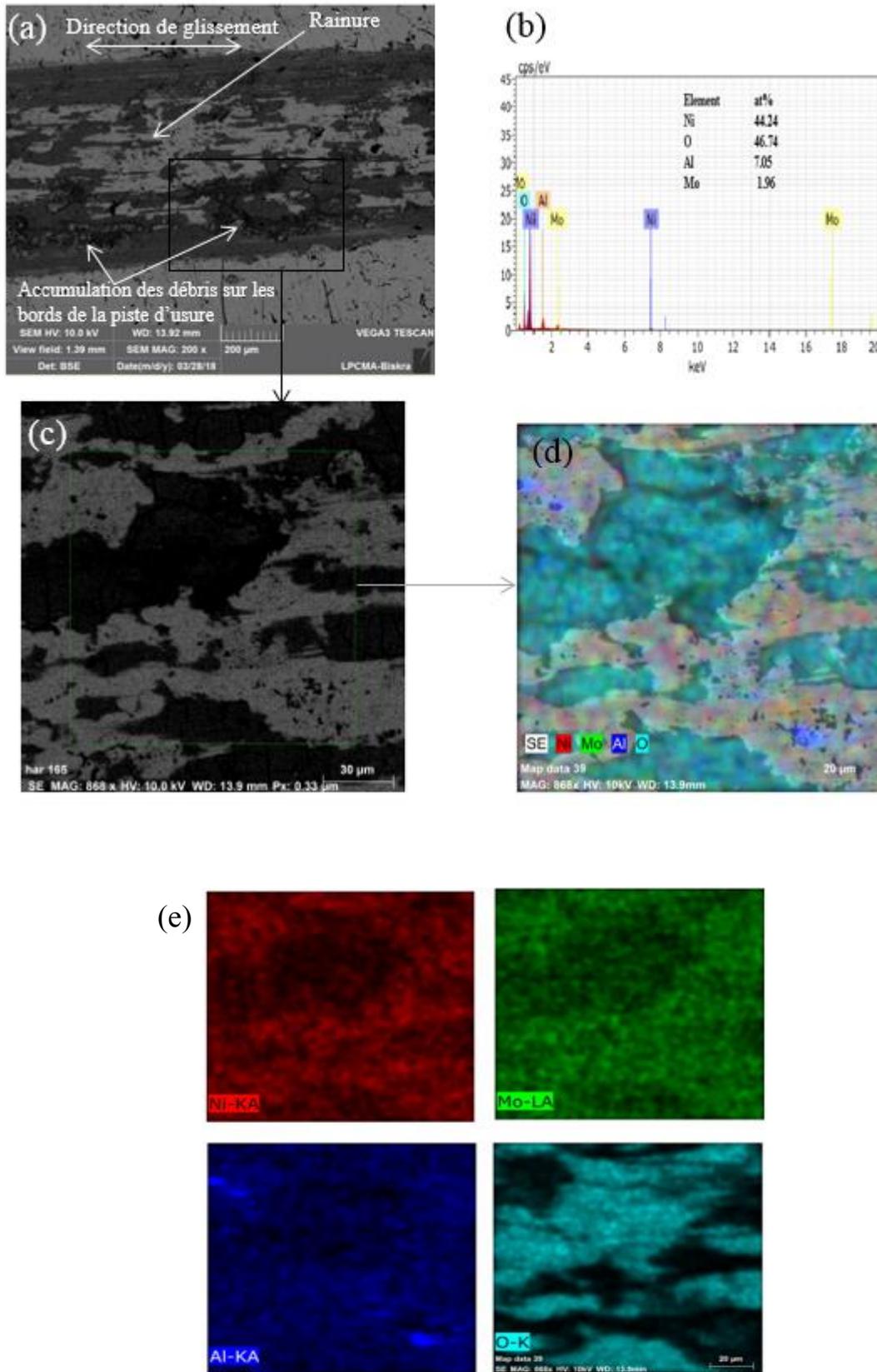
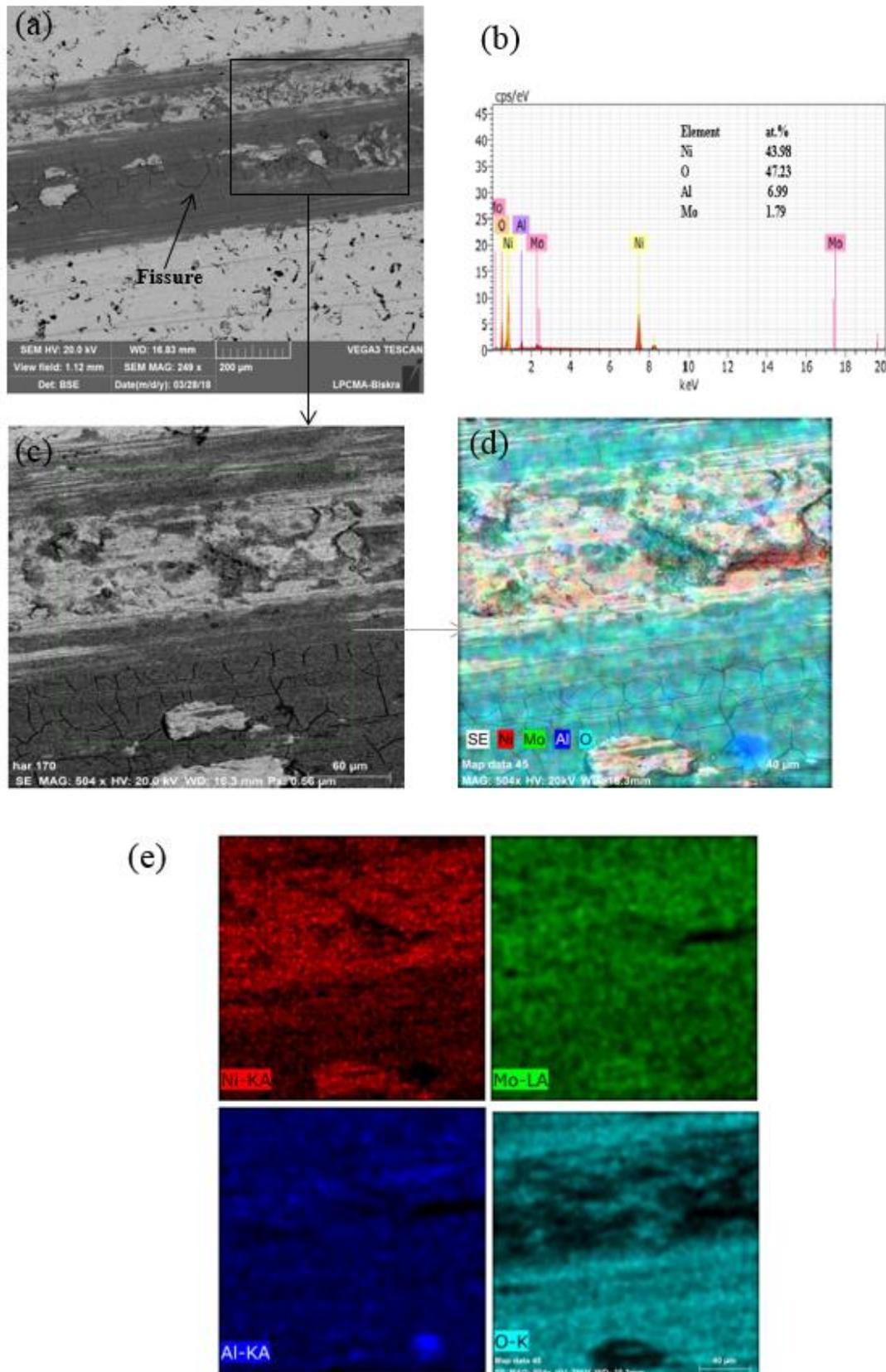


Figure III.15. Image MEB de la surface usée du revêtement tel que pulvérisé (a) image MEB-BSE, (b) analyse EDS, (c) image MEB-SE de la zone marquée (a), et (d, e) cartographie X des zones marquées ; (a) et (c).



FigIII.16. Image MEB de la surface usée du revêtement traité thermiquement à 500°C pendant 2h (a) image MEB-BSE, (b) analyse EDS, (c) image MEB-SE de la zone marquée (a), et (d, e) cartographie X des zones marquées ; (a)et (c).

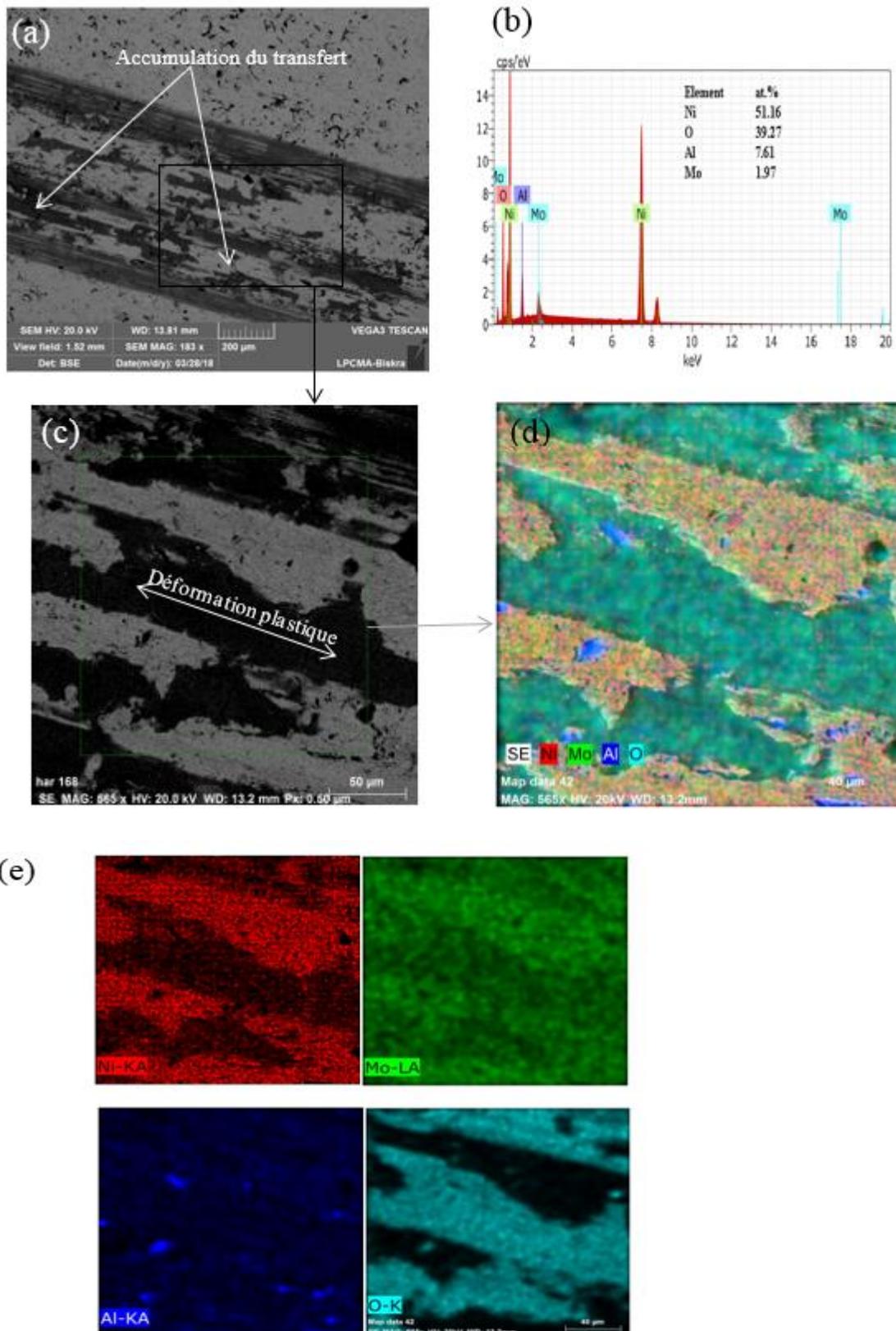


Figure III.17. Image MEB de la surface usée du revêtement traité thermiquement à 500°C pendant 4h (a) image MEB-BSE, (b) analyse EDS, (c) image MEB-SE de la zone marquée (a), et (d, e) cartographie X des zones marquées ; (a) et (c).

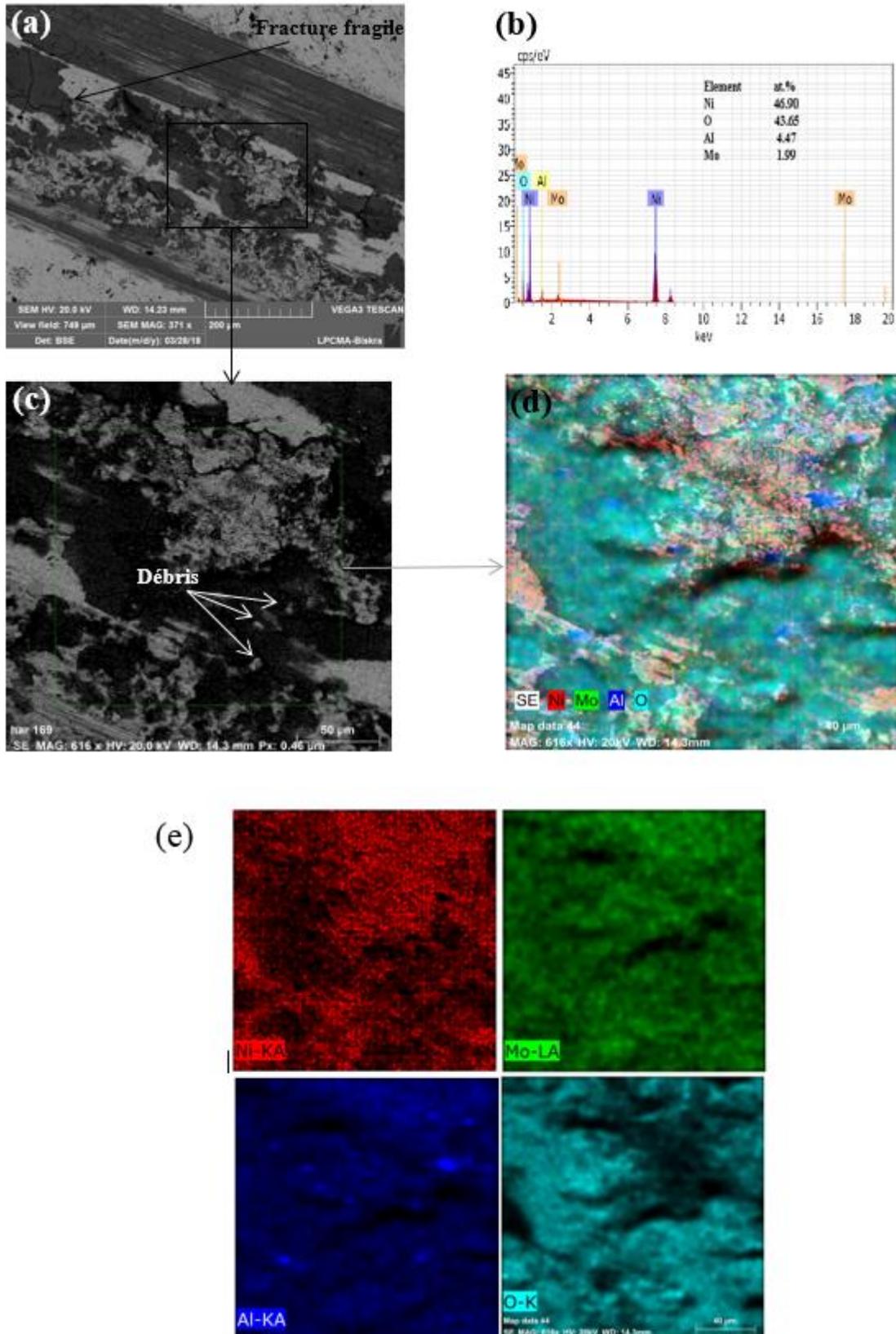


Figure III.18. Image MEB de la surface usée du revêtement traité thermiquement à 500°C pendant 8h (a) image MEB-BSE, (b) analyse EDS, (c) image MEB-SE de la zone marquée (a), et (d, e) cartographie X des zones marquées ; (a) et (c).

III.4.4.4. Analyse quantitative de l'usure par profilométrie : Calcul du taux d'usure

Les dimensions des traces d'usure des différents revêtements sont déterminées quantitativement par un profilomètre 3D VECCO, avec acquisition automatique des données de la topologie de surface sans contact en préservant la surface usée. Cet équipement offre la possibilité de représentations en 2D et 3D avec une bonne résolution (figure III.19.20.21. et 22). Les images en 3D permettent également de vérifier les profondeurs d'usure observées au MEB.

Des informations complémentaires à l'analyse par MEB des pistes d'usures peuvent être obtenues à partir des microtopographies 3D à travers l'évolution de la rugosité arithmétique moyenne **Ra**, et l'évolution de la hauteur et la largeur de la trace d'usure à partir des profils 2D. Les images en 3D peuvent également être exploitées pour la vérification des profondeurs d'usure sur les images MEB. La topographie des traces d'usure (**Vue 3D**) des revêtements non traité et traité 500°C/4h, 8h montrent des marques de frottement accentuées, avec présence de creux et des traces de labourage suite au détachement des particules. Par contre le dépôt traité à 500°C/2h, accuse une faible usure à cause.

Pour chaque revêtement, le taux d'usure R [10^{-6} mm³/N] est calculé d'après l'équation (1) d'Archard indiquée au chapitre I [108-109, 134,137-139] [13], Les résultats statistiques sont regroupés dans la (figure III.23) : on note que le revêtement, non traité, présente un taux d'usure élevé de l'ordre de 69.10^{-6} mm³/N.m. Les dépôts traités 500°C/4h, 8h ont des valeurs respectives de 56.10^{-6} mm³/N.m et 45.10^{-6} mm³/N.m. Le faible taux d'usure correspondant à la valeur de 13.10^{-6} mm³/N.m, est obtenu pour le revêtement traité à 500°C/2h. Cette faible valeur peut s'expliquer par la dureté élevée, la faible porosité du revêtement (Tableau III.4), et l'évolution de sa microstructure après traitement.

Une résistance à l'usure élevée est souvent attribuée à une dureté importante [141] [140], due essentiellement à la présence d'oxydes tels que NiO et Al₂O₃ confirmés dans notre cas par les analyses EDS. (fig III.2 et 3).

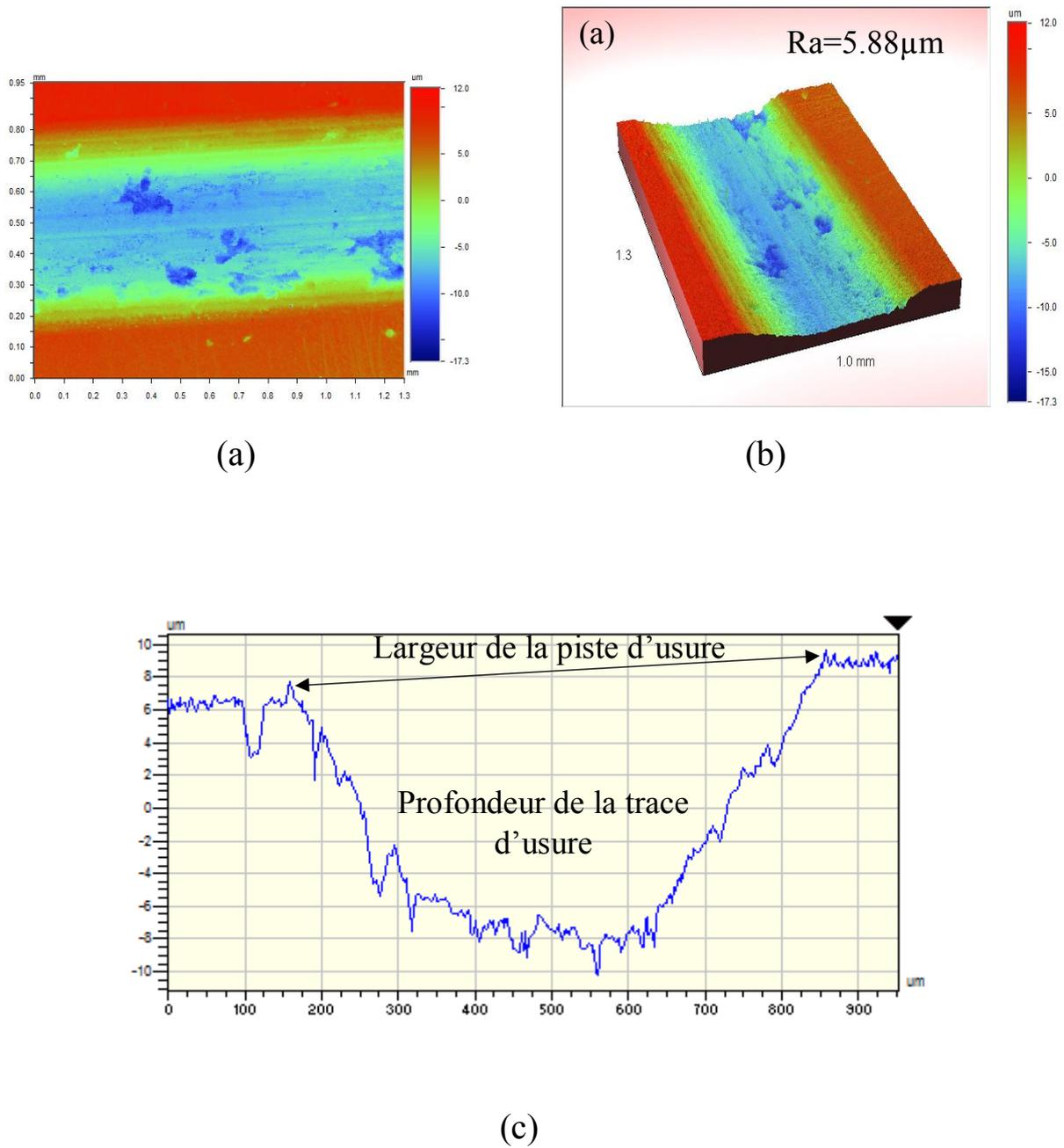
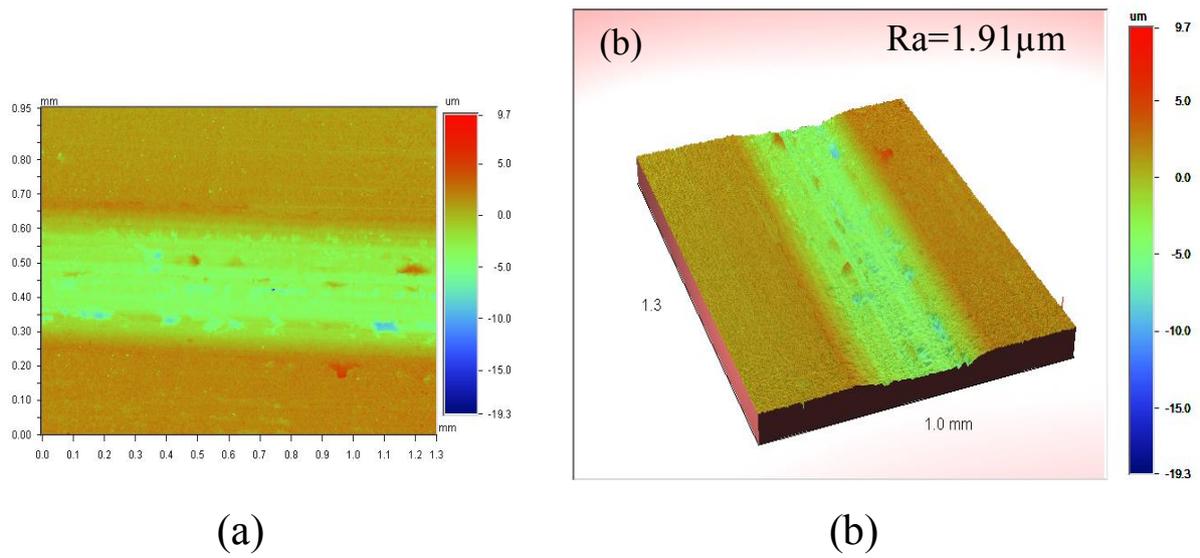


Figure III.19. Topographie de la trace d'usure du revêtement non traité :

(a) vue 2D (b) Vue 3D (c), extraction du profil



(C)

Figure III.20. Topographie de la trace d'usure du revêtement traité à $500^{\circ}\text{C}/2\text{h}$: (a) vue 2D (c), extraction du profil et (b) Vue 3D.

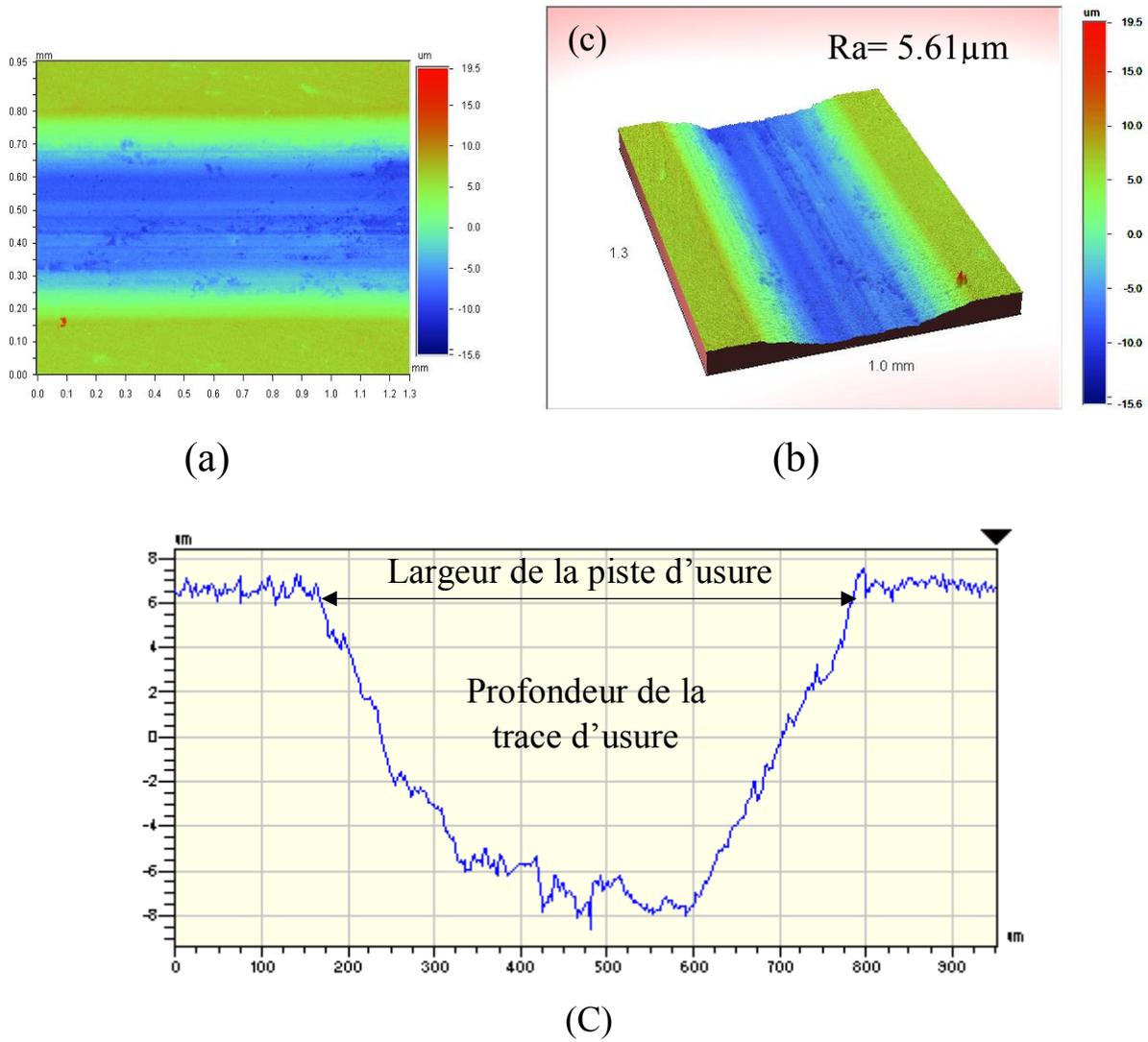


Figure III.21. Topographie de la trace d'usure du revêtement d'alliage à base de Nickel traité thermiquement à 500°C pendant 4h : (a) vue 2D avec extraction du profil (c), et (b) Vue 3D.

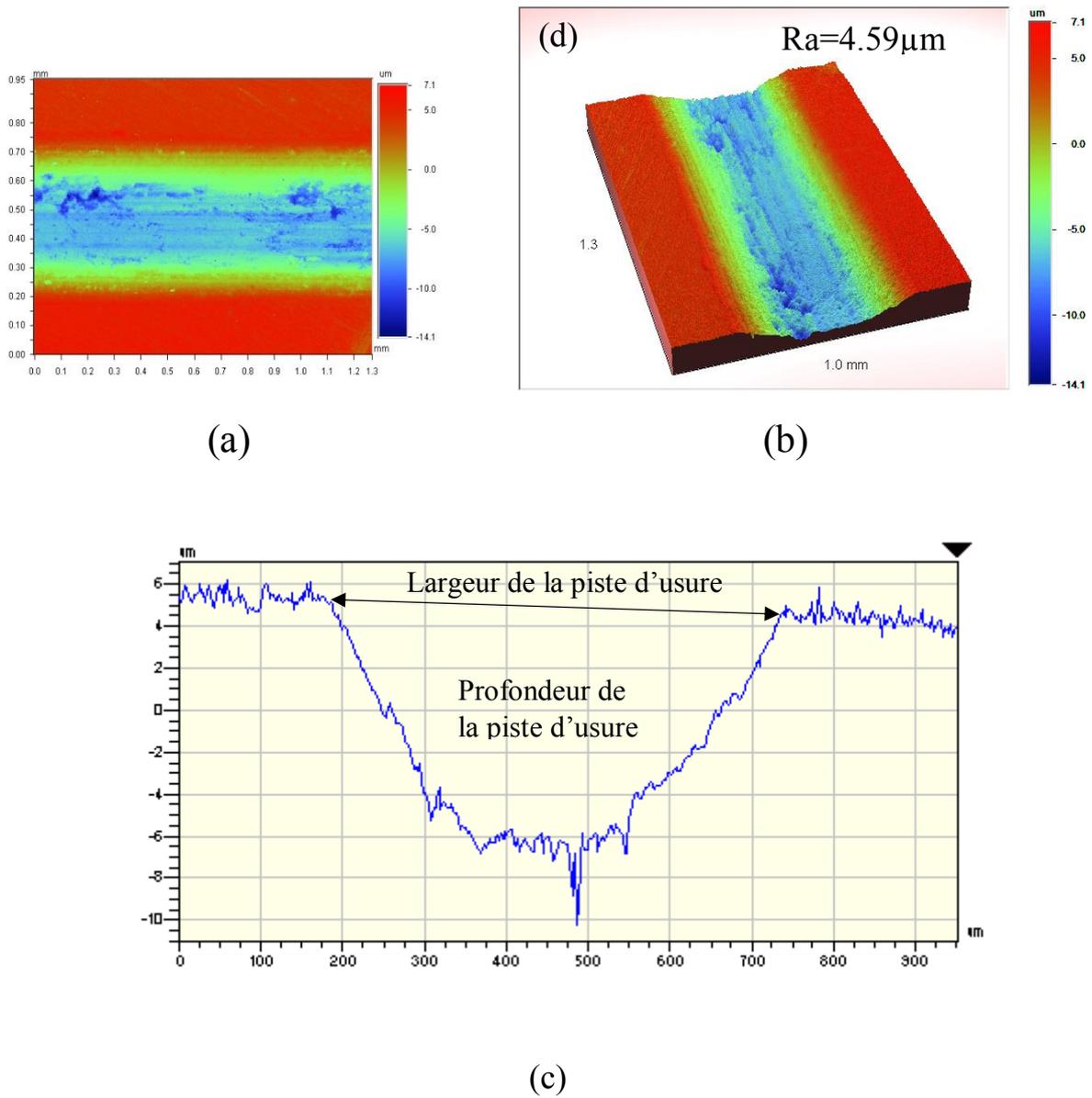


Figure III.22. Topographie de la trace d'usure du revêtement traité à 500°C/8h : (a) vue 2D avec extraction du profil (c), et (b) Vue 3D.

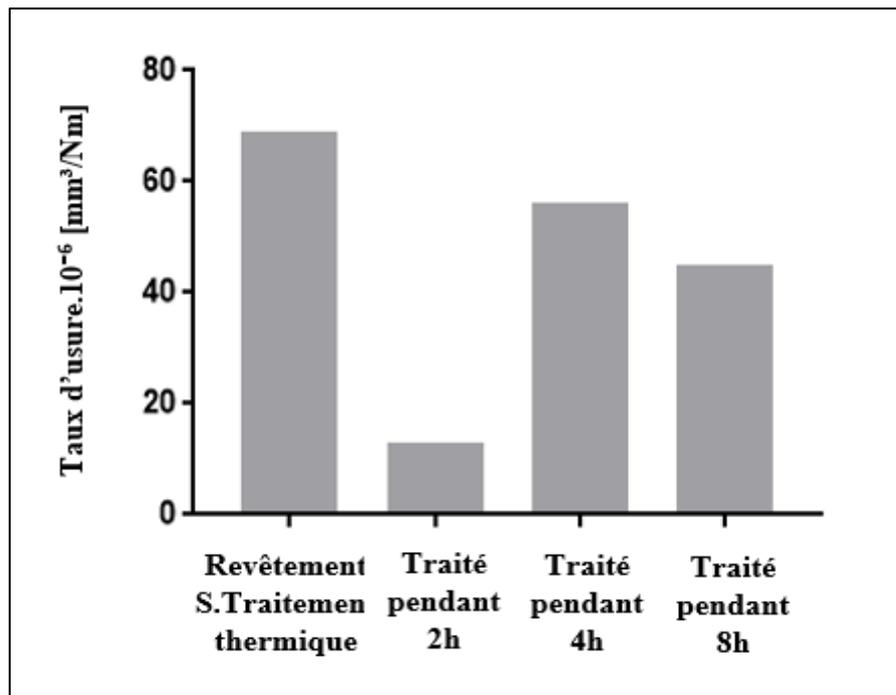


Figure III.23 .Taux d'usure du revêtement avant et après le traitement à 500°C/2h, 4h et 8h.

En conclusion le revêtement traité à 500°C/2h présente un meilleur compromis d'un point de vue comportement tribologique, microdureté et adhérence. Le dépôt présente une morphologie très dense et fine, et une faible porosité de 11.93 % un taux d'usure faible de l'ordre de $13 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ et une meilleure adhérence avec des charges critiques $L_{c1} = 17 \text{ N}$ et $L_{c2} = 43 \text{ N}$.

III.5 Comportement à la corrosion

La corrosion des revêtements par projection thermique se produit généralement localement au niveau des interfaces entre les particules non fondues. En général, une transition rapide du potentiel de corrosion correspond à la corrosion par piqure, alors qu'une transition graduelle du potentiel est caractéristique de la corrosion par crevasse. IL faut souligner que la porosité et la teneur en oxyde du revêtement sont des paramètres importants vis à vis de la résistance à la corrosion des revêtements [142].

Les pores fournissent des voies préférentielles pour la pénétration des espèces corrosives à travers les revêtements. Les inclusions d'oxydes (nodulaires et inter lamellaires) peuvent aussi être des sites privilégiés pour les processus de corrosion. Les microcellules galvaniques, établies entre les oxydes et la matrice métallique, peuvent être à l'origine de la corrosion galvanique des inclusions d'oxydes. La présence de l'aluminium dans les revêtements de Nickel présente la possibilité de formation des intermétalliques de Ni-Al après traitements thermiques. La formation d'une structure d'intermétallique $\gamma/\text{-Ni}_3\text{Al}$ à grain ultrafin est meilleure relativement aux autres structures polycristalline $\gamma/\text{-Ni}_3\text{Al}$ analogue, en raison de sa faible densité et sa grande résistance à l'oxydation à haute température et à la corrosion électrochimique [143].

Nous nous sommes attelés en premier lieu à l'étude comparative d'un point de vue comportement à la corrosion du substrat et du revêtement tel que pulvérisé et en second lieu l'effet des traitements thermiques sur le revêtement.

85

III.5.1 Comparaison entre le substrat et le revêtement tel que pulvérisé.

a- Courbes potentiodynamiques

Les courbes de polarisation potentiodynamiques obtenus pour le revêtement d'alliage à base de Nickel et le substrat dans un milieu à 3.5 % NaCl sont représentées dans la (figure III.24). La méthode d'extrapolation des Tafels est utilisée pour déterminer les paramètres suivants : Potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité du courant de corrosion (I_{corr}), les pentes anodiques et cathodiques (b_a) et (b_c), et la résistance à la polarisation (R_p).

On peut constater que la courbe de polarisation du revêtement tel que pulvérisé est décalée vers des valeurs de potentiel plus nobles avec une densité de courant plus faible par rapport au substrat. Les résultats obtenus à partir des courbes de polarisation, indiqués au tableau III.12, montrent que le substrat présente un potentiel de corrosion (E_{corr}) nettement négatif (-515mv) par rapport au revêtement (-339mv) et la valeur de la densité de courant de corrosion (I_{corr}) du substrat [$1.5537 \cdot 10^{-6}$ (A/cm²)], est supérieure à celle du revêtement [$1.2507 \cdot 10^{-7}$ (A/cm²)]. A priori, les résultats montrent que le revêtement tel que pulvérisé présente de meilleures performances d'un point de vue corrosion par rapport au substrat.

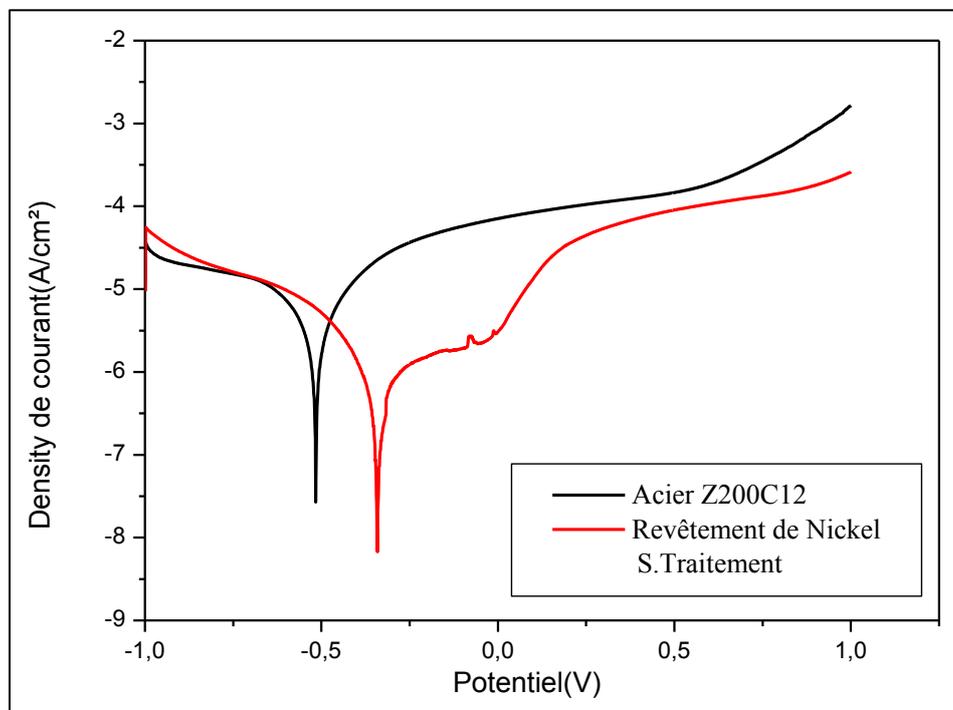


Figure III.24. Courbes potentiodynamiques du revêtement tel que pulvérisé et du substrat dans un milieu à 3,5% NaCl.

Echantillon	E _{corr} (mv/SCE)	I _{corr} (A/cm ²)	B _a (mV/deg)	B _c (mV/deg)	R _p (Ω)
Substrat en acier de nuance Z200C12	-515	1.5537.10 ⁻⁶	117.39	104.88	15484
Revêtement sans traitement thermique	-339	1.2507.10 ⁻⁷ 86	49.322	43.544	80307

Tableau III.12. Valeurs de paramètres de corrosion obtenus par les courbes potentiodynamiques) dans un milieu à 3.5% NaCl.

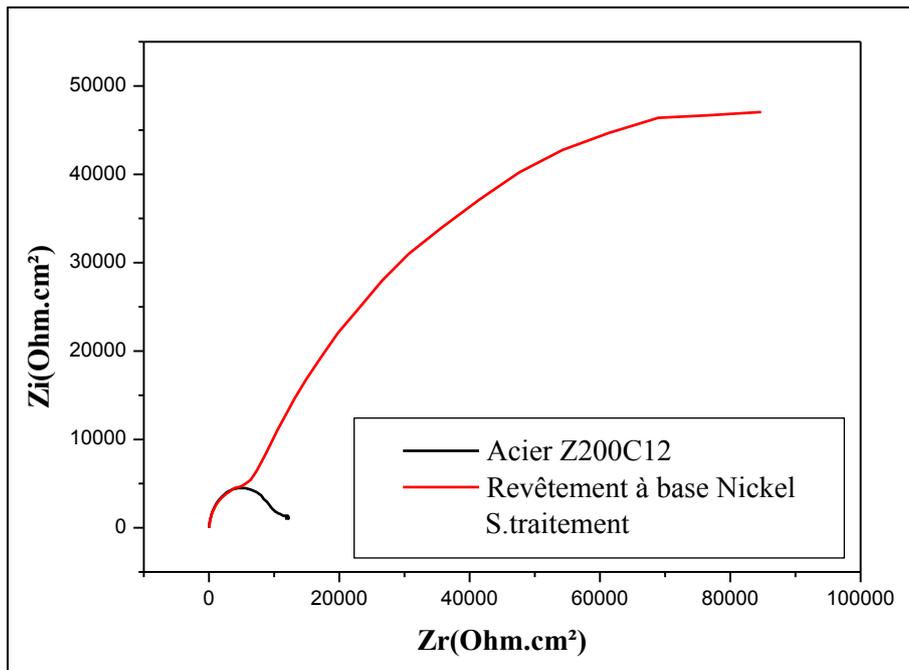
b- Diagrammes d'impédance électrochimique (SIE)

Les spectres d'impédance du revêtement d'alliage à base de Nickel et de l'acier (Z200C12) dans un milieu à 3.5% NaCl sont représentés en formats Nyquist et Bode dans les figures III.24.25.et26.

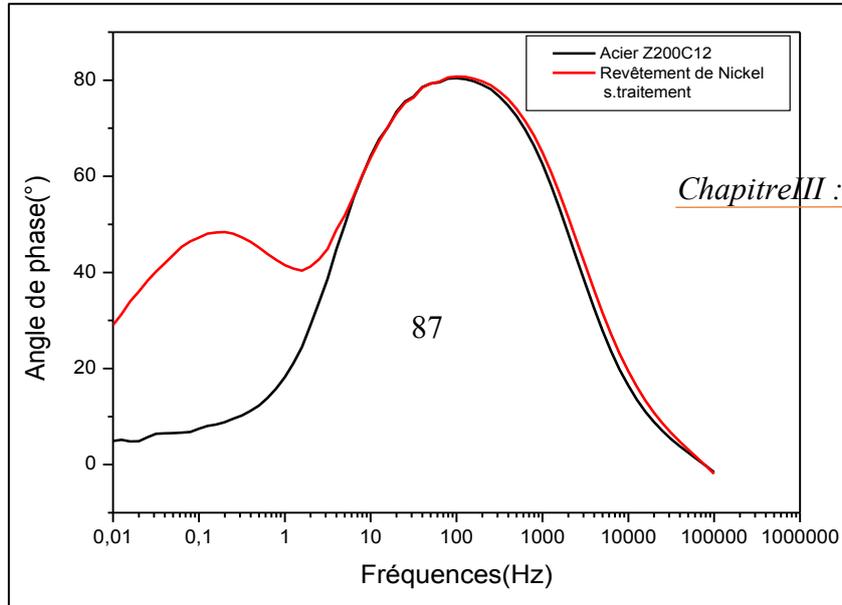
La représentation de Nyquist, figure (III.25) présente des diagrammes composés de deux boucles capacitives, la première boucle est située aux hautes fréquences, tandis que la deuxième boucle est observée aux basses fréquences.

Le diamètre de la boucle capacitive est généralement en corrélation avec la résistance à la corrosion du matériau dans une solution corrosive [143]. D'après les résultats obtenus, le diamètre plus grand du tracé de Nyquist est enregistré pour le revêtement d'alliage à base de Nickel tel que pulvérisé d'où une résistance à la corrosion plus élevée que celle du substrat.

Selon les diagrammes de Bode (fig III.26.et27), et les valeurs de la résistance de polarisation R_p (tableau III.12), le revêtement d'alliage à base de Nickel a une résistance de polarisation R_p d'environ 80307Ω nettement supérieure par rapport au substrat qui lui présente une valeur de l'ordre 15484Ω.



FigIII.25.
de Nyquist
revêtement
l'acier
dans un
3,5% NaCl.



Diagrammes
de
de Nickel et
Z200C12
milieu à

FigureIII.26. Diagrammes de Bode du revêtement tel que pulvérisé et du substrat (Z200C12) représentant l'angle de phase en fonction de la fréquence dans un milieu à 3,5% NaCl.

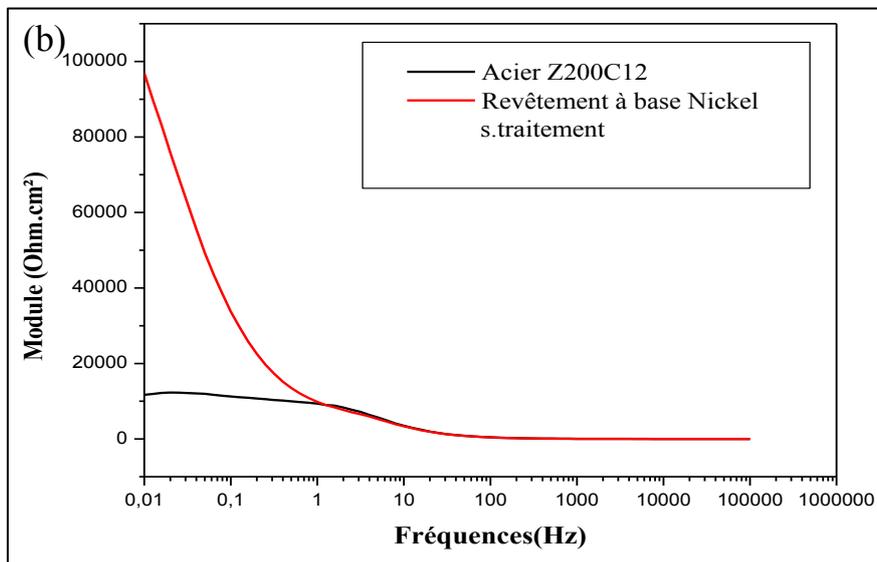


Fig III.27. Diagrammes de Bode du revêtement tel que pulvérisé et du substrat (Z200C12) représentant le module en fonction de la fréquence dans un milieu à 3,5% NaCl.

III.5.2 Effet Des Traitements Thermiques

a- Courbes potentiodynamiques

La figure III.27 présente les courbes potentiodynamiques des dépôts tel que pulvérisé non traité et traités 500°C/2h, 4h, 8h dans un milieu à 3.5% NaCl. La densité du courant de corrosion (I_{corr}), et le potentiel de corrosion (E_{corr}) sont obtenues par l'intersection de l'extrapolation des courbes anodiques et cathodiques de Tafel. Les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation sont regroupées dans tableau III.13.

La densité de courant, côté cathodique, correspond à la réduction des protons et des oxydes formés en surface à l'air.

La densité de courant est plus faible pour les courbes cathodiques des revêtements tel que pulvérisé non traité et traité 500°C/2h, comparativement aux revêtements traités 500°C/4h, et 8h.

La densité de courant, côté anodique, accuse une augmentation remarquable en fonction du potentiel pour les revêtements traités 500°C/2h, 4h, et 8h par contre le revêtement tel que pulvérisé non traité montre un léger accroissement suivi d'un petit palier de passivation aux environs de $\Delta E = 306\text{mV}$ correspondant au domaine passif suite à la formation d'une couche de produits de corrosion sous forme de film passif. Pour une valeur de potentiel d'environ -105mV, on remarque l'apparition d'un petit pic correspondant à la rupture du film passif amorçant l'augmentation à nouveau du courant caractéristique de la dissolution transpassive.

D'après les courbes présentées sur la figure III.28, et les résultats du tableau III.13, le revêtement tel que pulvérisé présente une faible densité de courant de corrosion signe d'une faible vitesse de corrosion avec un potentiel plus noble par rapport aux revêtements traités 500°C/2h, 4h, et 8h. Ces résultats confirment le bon comportement à la corrosion du revêtement tel que pulvérisé comparativement à l'ensemble des revêtements traités.

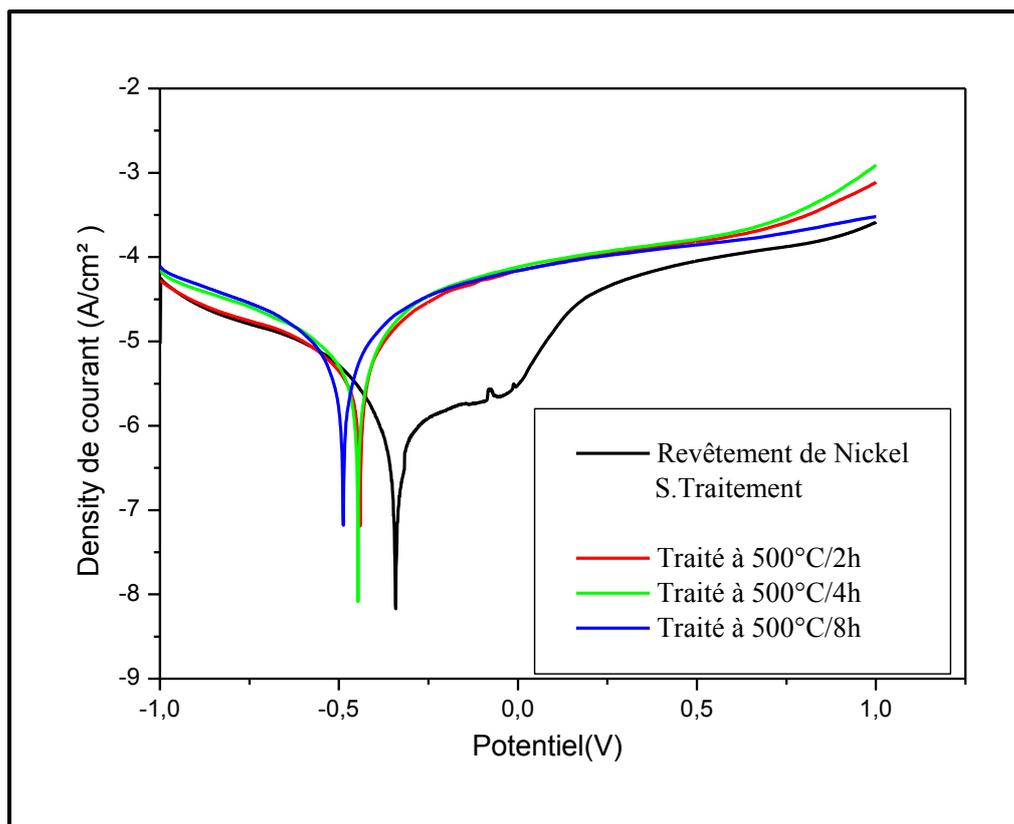


Figure III.28. Courbes potentiodynamiques des différents dépôts traités à 500°C pendant 2h, 4h et 8h dans un milieu à 3.5% NaCl.

Echantillon	E_{corr} (mv)	J_{corr} (A/cm ²)	Ba mV/deg	Bc (mV/deg)	Rp (Ω)
Revêtement non traité	-339	$1.2507 \cdot 10^{-7}$ 89	49.322	43.544	80307
Revêtement traité à 500°C pendant 2h	-442	$1.9098 \cdot 10^{-6}$	155	81.728	12169
Revêtement traité à 500°C pendant 4h	-447	$1.8207 \cdot 10^{-6}$	121.46	84.795	11911
Revêtement traité à 500°C pendant 8h	-486	$2.3844 \cdot 10^{-6}$	142.84	117.89	11864

Tableau III.13. Paramètres de corrosion des différents dépôts déduits des courbes potentiodynamiques ; (avant et après traitements thermiques) dans un milieu à 3.5% NaCl.

b-Diagrammes d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance électrochimique des revêtements non traité et traités à 500°C/2h, 4h et 8h sont représentés dans les figures (III.29, 30 et 31). D'après la représentation de Nyquist (figure III.29), nous remarquons que le revêtement non traité présente une meilleure résistance à la corrosion comparativement aux revêtements traités. Ce résultat est traduit par un

grand diamètre du demi-cercle à haute fréquence et de la grande valeur de la résistance de transfert de charge R_{ct} (tableau III.14). On note également que le traitement de 2heurs donne une meilleure résistance que les traitements prolongés (4h et 8h).

L'utilisation du diagramme de Bode est nécessaire pour la mise en évidence de la présence de différents arcs sur le plan de Nyquist et la confirmation des données SIE obtenues. Elles indiquent l'existence de deux constantes de temps représentant généralement deux réactions différentes au niveau des deux interfaces dépôt/solution du produit de corrosion et substrat/solution sous la couche du produit de corrosion [142]. Le diagramme représentant l'angle de phase en fonction de la fréquence pour les différents revêtements dans un milieu à 3.5% NaCl, sont représentés dans la figure III.30. Il en ressort que le revêtement non traité présente le maximum de résistance à la polarisation soit 80307Ω , viennent ensuite par ordre décroissant les revêtements traités à $500^\circ\text{C}/2\text{h}$, (12169Ω), $500^\circ\text{C}/4\text{h}$ (11911Ω) et $500^\circ\text{C}/8\text{h}$, (11864Ω). Il est à souligner que l'augmentation de la valeur de R_p conduit à une meilleure résistance à la corrosion comme le stipulent les nombreuses références bibliographiques [144-145].

Selon le diagramme de Bode, représentant le module en fonction des fréquences (fig.III.31), les valeurs absolues de l'impédance des revêtements $|Z|$ accusent dans l'ensemble une diminution. Une diminution moins prononcée est enregistrée pour le revêtement non traité, ce qui explique son bon comportement à la corrosion.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Au vue des résultats obtenus les diagrammes de Bode sont en bon accord avec les diagrammes de Nyquist.

De manière générale, les résultats obtenus en spectroscopie d'impédance électrochimique sont en parfait accord avec ceux des tests potentiodynamiques.

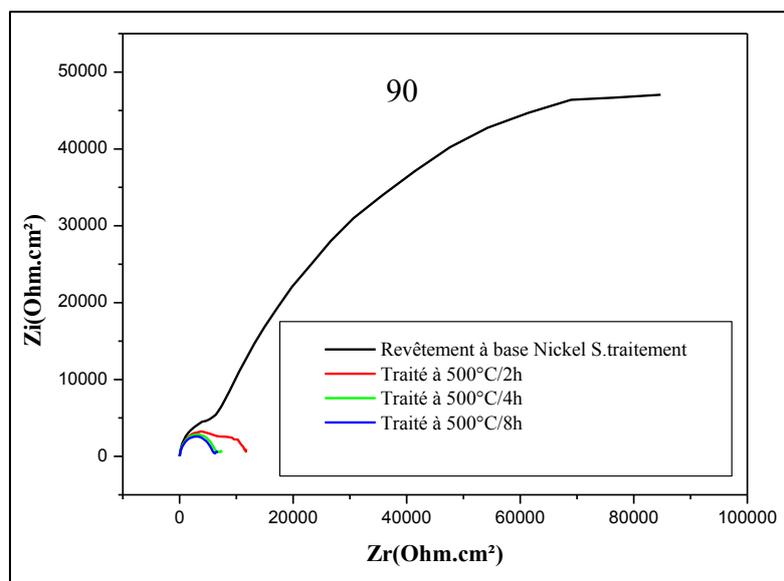


Figure III.29. Diagrammes de Nyquist des différents dépôts d'alliage à base de Nickel avant et après traitements thermiques dans un milieu à 3.5% NaCl.

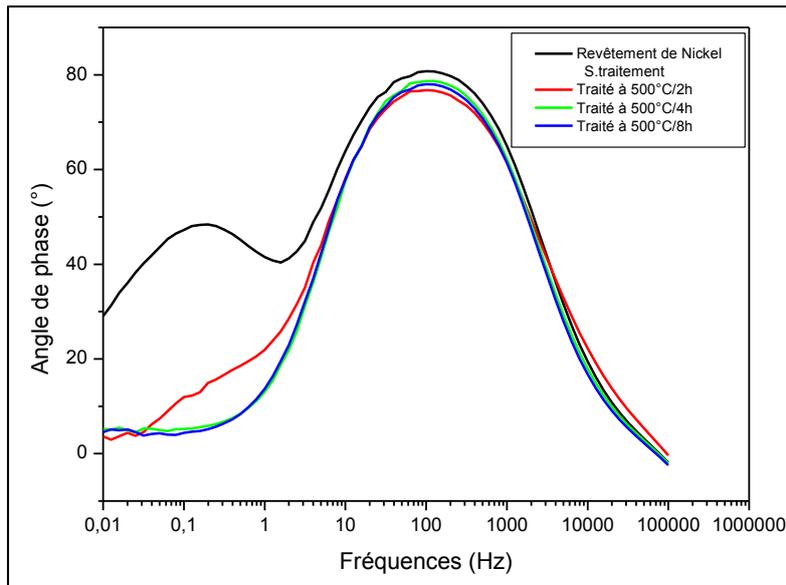


Figure III.30. Diagrammes de Bode des différents dépôts d'alliage à base de Nickel avant et après traitements thermiques représentant l'angle de phase en fonction de la fréquence dans un milieu à 3.5% NaCl .

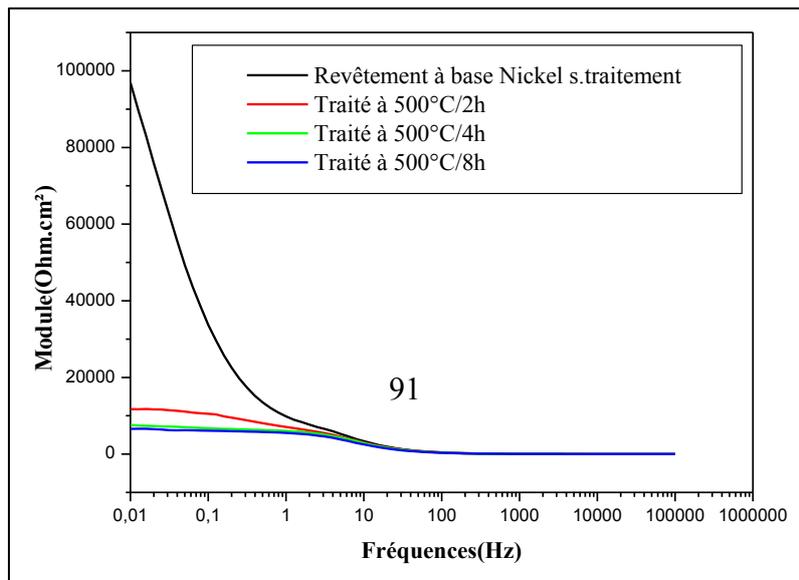


Figure III.31. Diagrammes de Bode des différents dépôts d'alliage à base de Nickel avant et après traitements thermiques représentant le module en fonction de la fréquence dans un milieu à 3.5% NaCl.

Les diagrammes d'impédance électrochimique, modélisés par un programme de simulation Nova2 donne le circuit équivalent (figure III.32) le mieux approprié pour décrire le mécanisme de corrosion électrochimique du substrat et des différents dépôts avant et après traitements dans un milieu à 3.5% NaCl. Les valeurs des composants électriques du circuit équivalent sont regroupées dans le (tableau III.14) où R_s correspond à la résistance de la solution entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, Q_{po} et R_{po} , désignent respectivement, la capacité d'une couche de produit de corrosion et sa résistance au transfert

d'ions et, Q_{dl} et R_{ct} , , représentent respectivement la capacité de la double couche et la résistance au transfert de charge dans les régions situées sous la couche de produits de corrosion.

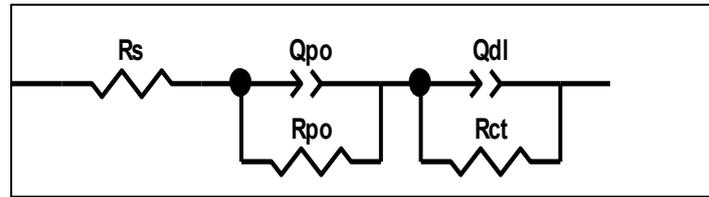


Figure III.32. Schéma synoptique du circuit équivalent simulant les diagrammes d'impédance électrochimique du substrat et des différents dépôts. (Avant et après traitements thermiques).

	$R_s(\Omega)$	$Q_{po} (\mu F/cm^2).E^{-\circ}$	N_1	$R_{po}(K\Omega)$	$Q_{dl}(\mu F/cm^2).E^{-}$	N_2	$R_{ct}(K\Omega)$
Substrat	19.5	5.09	0.96	9.19	353	0.705	3.68
Revêtement Non traité	16.3	3.33	0.9792	4.73	33.4	0.731	142
Traité 500°C/2h	16.3	6.10	0.978	5.01	90.6	0.708	7.14
Traité 500°C/4h	16.5	5.88	0.954	6.01	120	0.6	2.41
Traité 500°C/8h	15.8	8.01	0.945	2.86	29.8	0.834	3.37

Tableau III.14. Paramètres électrochimiques obtenus par le logiciel Nova2 selon le modèle de circuit équivalent pour les différents dépôts.

III.5.3 Observation MEB des surfaces après essais de corrosion

La morphologie des surfaces endommagées est analysée par des observations en microscopie électronique à balayage dans le but de différencier l'état de corrosion des différents dépôts (figure III.34) et du substrat (figure III.33).

La figure III.33, a, correspondant au substrat, montre un état de dégradation généralisé (zone sombre) avec un produit de corrosion dû à l'attaque de la phase ferritique par la solution (zone claire). Les différentes zones sont mises en évidence à fort grandissement dans la figure III.32. b.

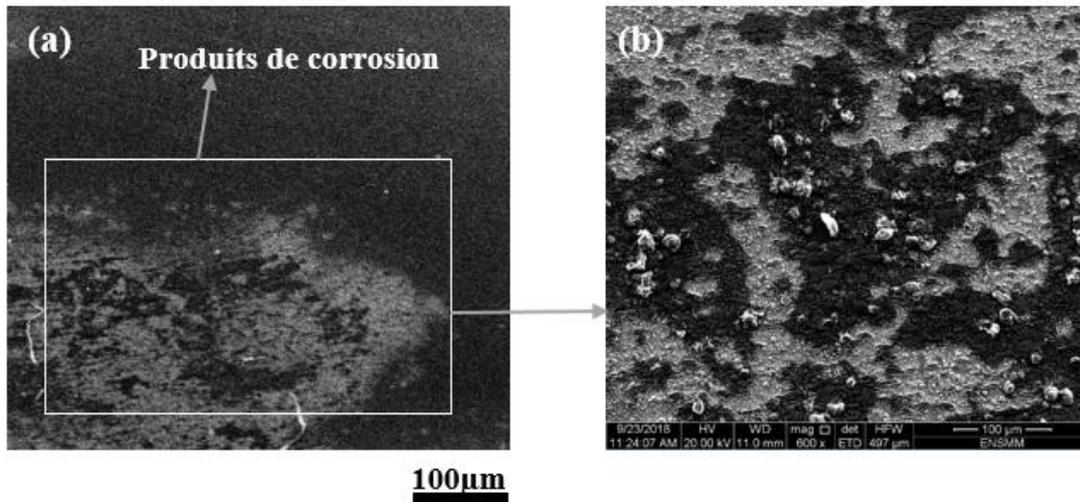
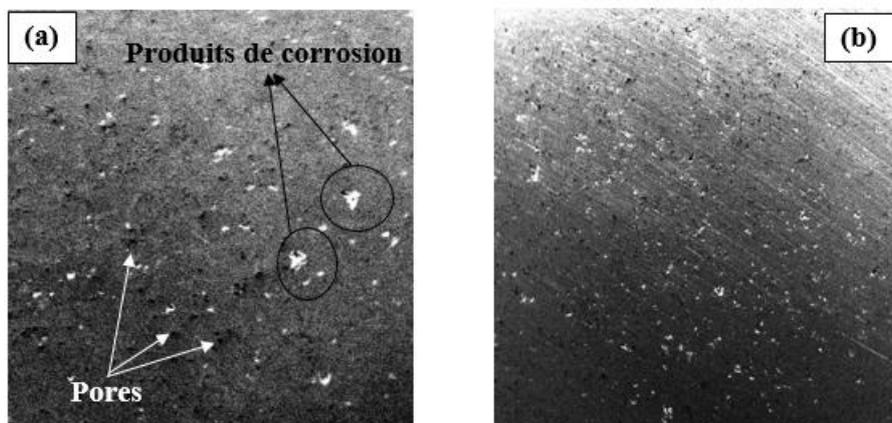


Fig.III.33. Images MEB obtenues après tests de corrosion du substrat dans un milieu à 3.5% NaCl (a) et (b) plage sélectionnée agrandie.

La figure III.34 a, b, c, d montre les états de dégradation des différents dépôts où l'on constate des produits de corrosion localisés (taches blanches) résultat de l'attaque électrochimique des ions Cl^- .

Les micrographies MEB en volume des revêtements (coupe transversale) après test de corrosion dans un milieu à 3.5% NaCl (fig. III.35, a, b, c, et d) révèlent des produits de corrosion dispersés sur les spalts de Nickel et les dommages par corrosion localisés au niveau des pores et des micropores. Les produits de corrosion sont principalement composés d' Al_2O_3 confirmé par l'analyse EDS (figure III.35, e).

La présence d' Al_2O_3 est fondamentale pour la grande résistance à la corrosion de nombreux matériaux contenant l'aluminium [143]. En effet, le dépôt non traité thermiquement présente un meilleur comportement à la corrosion traduite par une résistance à la polarisation plus élevée. Néanmoins, la transformation d' Al_2O_3 en $\text{Al}(\text{OH})_3$ dans une solution aqueuse contenant des ions chlorures, a également été signalé preuve du mauvais comportement à la corrosion [143].



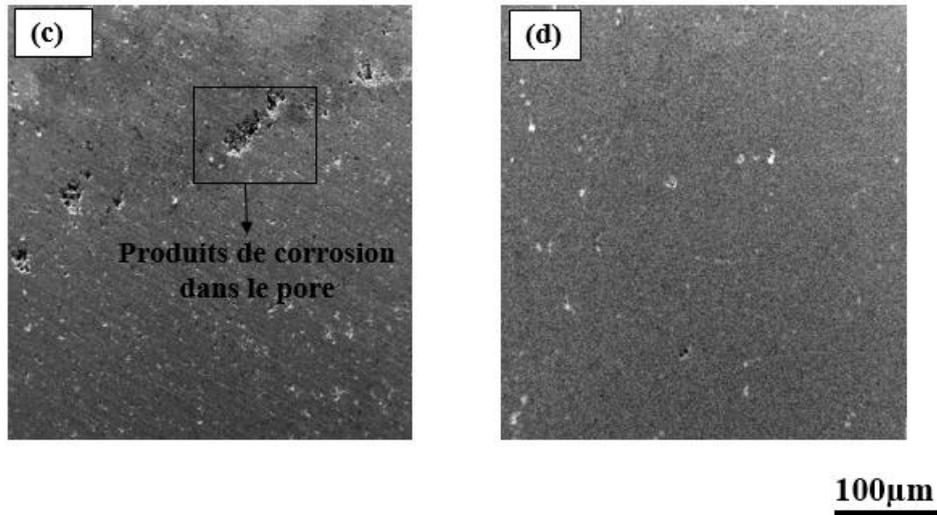
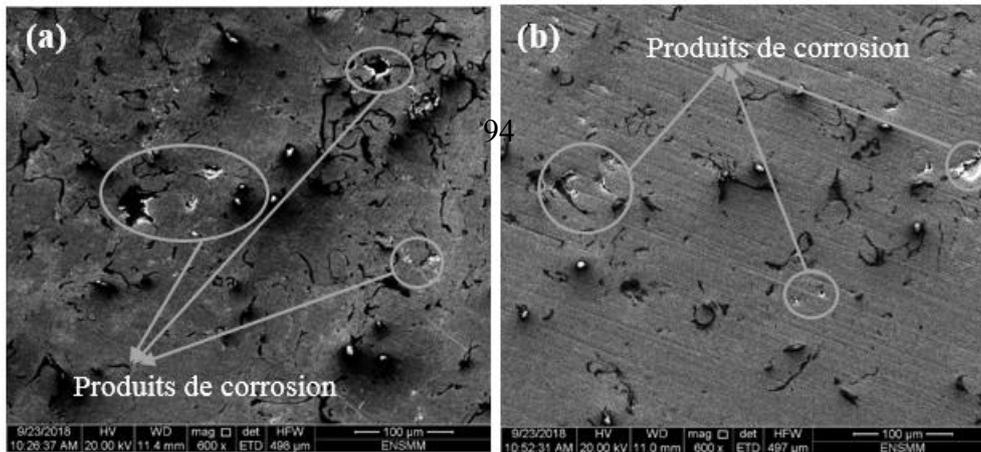
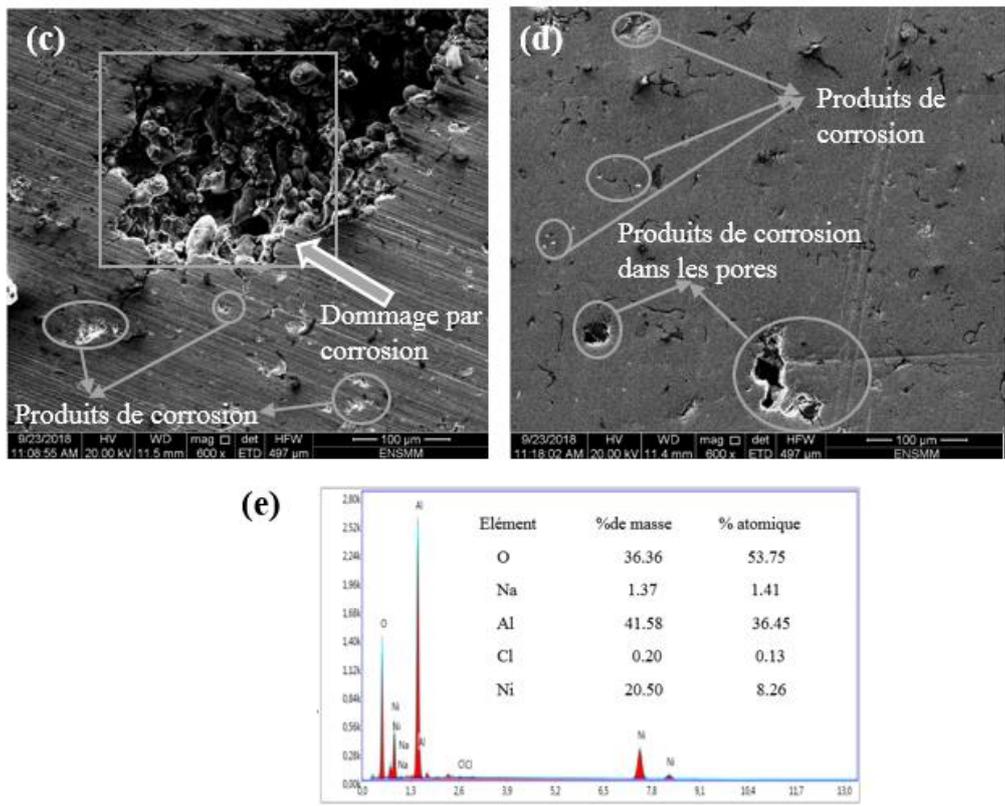


Fig III.34. Surface libre des différents revêtements d'alliage à base de Nickel après tests de corrosion dans un milieu à 3.5% NaCl

(b) non traité (tel que pulvérisé), (b) traité à 500°C/2h, (c) traité à 500°C/4h, et (d) traité à 500°C/8h.

Chapitre III : Résultats et Discussions





FigIII.35. Micrographies SEM en coupe transversale des différents dépôts après tests de corrosion dans un milieu à 3.5% NaCl,

(b) non traité (tel que pulvérisée); (b) traité 500°C/2h; (c) 500°C/4h; (d) 500°C/8h

(e) analyse EDS des produits de corrosion accumulées sur ces revêtements.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse porte sur l'élaboration d'un revêtement d'alliage à base de Nickel sur un substrat en acier (Z200C12) par le procédé projection thermique à la flamme comme en premier, et en second l'étude de l'effet des traitements thermiques à 500°C pour différents temps de maintien 2h, 4h, et 8h. De nombreux aspects relatifs à l'évolution microstructurales, structurales, à la microdureté, l'adhérence, la résistance à la corrosion et la résistance à l'usure ont été réalisés expérimentalement.

Les principales conclusions qui se dégagent de cette étude sont les suivantes :

1-L'analyse des diffractogrammes XRD du revêtement, obtenu par projection thermique, révèle la présence d'une phase de Nickel pure pour les états brut et traités thermiques à 500°C pour des temps de maintien de 2, 4 et 8 heures.

2- Les images SEM révèlent que la microstructure du revêtement à base de Ni est hétérogène ; elle contient des particules non fondues, des microfissures, des porosités, et des oxydes qui sont principalement Al_2O_3 et NiO, corroborée par des analyses EDS et cartographiques aux rayons X.

3-Le revêtement, d'alliage à base de Nickel projeté thermiquement, présente un meilleur comportement à l'usure que le substrat Z200C12.

4- le revêtement a un effet bénéfique sur les performances de corrosion du substrat mis en évidence par les résultats des essais potentiodynamiques et l'impédance électrochimique.

5-Une réduction importante de la porosité du revêtement induite par les traitements thermiques à 500°C pendant 2 ,4 et 8h suite au phénomène de colmatage.

6-La formation des composés intermétalliques suite à l'inter-diffusion Substrat-revêtement.

7-Une meilleure résistance à la rayure (scratch test) du revêtement 500°C/2h par rapport au dépôt tel que pulvérisée et traités thermiquement à 500°C /4h, et 8h.

8- Une résistance élevée associée à un coefficient de frottement et un taux d'usure faibles pour le dépôt 500°C/2h.

9-Un meilleur comportement à la corrosion du revêtement d'alliage à base de Nickel non traité thermiquement (tel que pulvérisée) a été observée relativement aux autres états des revêtements dans un milieu à 3.5%NaCl.

10- Les paramètres, déduits des courbes potentiodynamiques et l'impédance électrochimique, ont indiqué un meilleur comportement à la corrosion du revêtement traité à 500°C/2h, par rapport aux revêtements traités à 500°C/4h et 8h, dans une solution à 3.5% NaCl.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Zandrahimi, M., Vatandoost, J., & Ebrahimifar, H. (2012). Pack cementation coatings for high-temperature oxidation resistance of AISI 304 stainless steel. *Journal of materials engineering and performance*, 21(10), 2074-2079.
- [2] Choy, K. L. (2003). Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in materials science*, 48(2), 57-170.
- [3] Tjong, S. C., & Chen, H. (2004). Nanocrystalline materials and coatings. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 45(1-2), 1-88.
- [4] Su, F., Liu, C., & Huang, P. (2013). Friction and wear of nanocrystalline Co and Co-W alloy coatings produced by pulse reverse electrodeposition. *Wear*, 300(1-2), 114-125.

- [5] Tran, A. T. T., Goutier, S., Vardelle, A., & Hyland, M. M. (2017). Microsecond-scale formation of NiTi intermetallics in thermal spray coatings. *Surface and Coatings Technology*, 321, 425-437.
- [6] Davis, J. R. (Ed.). (2004). Handbook of thermal spray technology. ASM international.
- [7] Amokrane, B. M., Abdelhamid, S., Youcef, M., Abderrahim, B., Nedjemeddine, B., & Ahmed, M. (2011). Microstructural and mechanical properties of Ni-base thermal spray coatings deposited by flame spraying. *Metallurgical and materials transactions B*, 42(5), 932.
- [8] Sahariah, B. J., Vashishtha, N., & Sapate, S. G. (2018). Effect of abrasive particle size on friction and wear behaviour of HVOF sprayed WC-10Co-4Cr coating. *Materials Research Express*, 5(6), 066424.
- [9] Sichani, H. R., Salehi, M., Edris, H., & Farani, M. T. (2017). The effect of APS parameter on the microstructural, mechanical and corrosion properties of plasma sprayed Ni-Ti-Al intermetallic coatings. *Surface and Coatings Technology*, 309, 959-968.
- [10] Cavaliere, P., Silvello, A., Cinca, N., Canales, H., Dosta, S., Cano, I. G., & Guilemany, J. M. (2017). Microstructural and fatigue behavior of cold sprayed Ni-based superalloys coatings. *Surface and Coatings Technology*, 324, 390-402.
- [11] García-Rodríguez, S., López, A. J., Torres, B., & Rams, J. (2016). 316L stainless steel coatings on ZE41 magnesium alloy using HVOF thermal spray for corrosion protection. *Surface and Coatings Technology*, 287, 9-19.
- [12] Sadeghimeresht, E., Markocsan, N., & Joshi, S. (2017). Isothermal oxidation behavior of HVAF-sprayed Ni and NiCr coatings in H₂-H₂O environment. *Surface and Coatings Technology*, 317, 17-25.
- [13] Karaoglanli, A. C., Oge, M., Doleker, K. M., & Hotamis, M. (2017). Comparison of tribological properties of HVOF sprayed coatings with different composition. *Surface and Coatings Technology*, 318, 299-308.
- [14] Grewal, H. S., Singh, H., & Agrawal, A. (2013). Microstructural and mechanical characterization of thermal sprayed nickel–alumina composite coatings. *Surface and coatings Technology*, 216, 78-92.
- [15] Wang, F., Zhang, F., Zheng, L., & Zhang, H. (2017). Structure and corrosion properties of Cr coating deposited on aerospace bearing steel. *Applied Surface Science*, 423, 695-703.
- [16] Lei, J., Shi, C., Zhou, S., Gu, Z., & Zhang, L. C. (2018). Enhanced corrosion and wear resistance properties of carbon fiber reinforced Ni-based composite ~~Coating by laser~~ cladding. *Surface and Coatings Technology*, 334, 274-285.
- [17] Ak, N. F., Tekmen, C., Ozdemir, I., Soykan, H. S., & Celik, E. (2003). NiCr coatings on stainless steel by HVOF technique. *Surface and coatings technology*, 174, 1070-1073.
- [18] Bolelli, G., Cannillo, V., Lusvardi, L., & Manfredini, T. (2006). Wear behaviour of thermally sprayed ceramic oxide coatings. *Wear*, 261(11-12), 1298-1315.
- [19] Fedrizzi, L., Valentinelli, L., Rossi, S., & Segna, S. (2007). Tribocorrosion behaviour of HVOF cermet coatings. *Corrosion science*, 49(7), 2781-2799.
- [20] Lee, C. W., Han, J. H., Yoon, J., Shin, M. C., & Kwun, S. I. (2010). A study on powder mixing for high fracture toughness and wear resistance of WC–Co–Cr coatings sprayed by HVOF. *Surface and coatings technology*, 204(14), 2223-2229.
- [21] Ko, P. L., & Robertson, M. F. (2002). Wear characteristics of electrolytic hard chrome and thermal sprayed WC–10 Co–4 Cr coatings sliding against Al–Ni–bronze in air at 21 C and at–40 C. *Wear*, 252(11-12), 880-893.

- [22] Zhang, S. H., Li, M. X., Yoon, J. H., & Cho, T. Y. (2008). Characterization on the coatings of Ni-base alloy with nano-and micron-size Sm_2O_3 addition prepared by laser deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 112(2), 668-674
- [23] Hidouci, A., Pelletier, J. M., Ducoin, F., Dezert, D., & El Guerjouma, R. (2000). Microstructural and mechanical characteristics of laser coatings. *Surface and Coatings Technology*, 123(1), 17-23.
- [24] Brandl, W., Marginean, G., Marginean, N., Chirila, V., & Utu, D. (2007). Prevention of metal dusting on Ni-based alloys by MCrAlY coatings. *Corrosion Science*, 49(10), 3765-3771.
- [25] La Barbera-Sosa, J. G., Santana, Y. Y., Staia, M. H., Chicot, D., Lesage, J., Caro, J., ... & Puchi-Cabrera, E. S. (2008). Microstructural and mechanical characterization of Ni-base thermal spray coatings deposited by HVOF. *Surface and Coatings Technology*, 202(18), 4552-4559
- [26] Skulev, H., Malinov, S., Sha, W., & Basheer, P. A. M. (2005). Microstructural and mechanical properties of nickel-base plasma sprayed coatings on steel and cast iron substrates. *Surface and Coatings Technology*, 197(2-3), 177-184.
- [27] Zhang, X. C., Xu, B. S., Xuan, F. Z., Wang, H. D., & Wu, Y. X. (2009). Microstructural and porosity variations in the plasma-sprayed Ni-alloy coatings prepared at different spraying powers. *Journal of Alloys and Compounds*, 473(1-2), 145-151
- [28] Cho, T. Y., Yoon, J. H., Cho, J. Y., Joo, Y. K., Kang, J. H., Zhang, S., ... & Kwon, S. C. (2009). Surface properties and tensile bond strength of HVOF thermal spray coatings of WC-Co powder onto the surface of 420J2 steel and the bond coats of Ni, NiCr, and Ni/NiCr. *Surface and Coatings Technology*, 203(20-21), 3250-3253.
- [29] Miguel, J. M., Guilemany, J. M., & Vizcaino, S. (2003). Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different processes. *Tribology international*, 36(3), 181-187.
- [30] Hurricks, P. L. (1972). Some aspects of the metallurgy and wear resistance of surface coatings. *Wear*, 22(3), 291-320.
- [31] Rachidi, R., El Kihel, B., Delaunois, F., Vitry, V., & Deschuyteneer, D. (2017). Wear performance of thermally sprayed NiCrBSi and NiCrBSi-WC coatings under two different wear modes. *J. Mater. Environ. Sci*, 8, 4550-4559.
- [32] Karamış, M. B., Yıldızlı, K., & Çakırer, H. (2005). Wear behaviour of Al-Mo-Ni composite coating at elevated temperature. *Wear*, 258(5-6), 744-751.
- [33] Pawlowski, L. (2008). The science and engineering of thermal spray coatings. John Wiley & Sons. *Références bibliographiques*
- [34] Shi, X. L., Shao, G. Q., Duan, X. L., Yuan, R. Z., & Lin, H. H. (2005). Mechanical properties, phases and microstructure of ultrafine hardmetals prepared by WC-6.29 Co nanocrystalline composite powder. *Materials Science and Engineering: A*, 392(1-2), 335-339.
- [35] Yu, L. G., Khor, K. A., Li, H., Pay, K. C., Yip, T. H., & Cheang, P. (2004). Restoring WC in plasma sprayed WC-Co coatings through spark plasma sintering (SPS). *Surface and Coatings Technology*, 182(2-3), 308-317.
- [36] Ghadami, F., Sohi, M. H., & Ghadami, S. (2015). Effect of bond coat and post-heat treatment on the adhesion of air plasma sprayed WC-Co coatings. *Surface and Coatings Technology*, 261, 289-294.
- [37] Vashishtha, N., Sapate, S. G., Bagde, P., & Rathod, A. B. (2018). Effect of heat treatment on friction and abrasive wear behaviour of WC-12Co and Cr3C2-25NiCr coatings. *Tribology International*, 118, 381-399

- [38] Ahmed, R., Yu, H., Edwards, L., & Santisteban, J. R. (2007, July). Influence of Vacuum Heat Treatment on the Residual Stress of Thermal Spray Cermet Coatings. In *World Congress on Engineering* (pp. 1181-1186).
- [39] Giacomantonio, M., Gulizia, S., Jahedi, M., Wong, Y., Moore, R., & Valimberti, M. (2011). Heat treatment of thermally sprayed Ni-Based wear and corrosion coatings. In *Materials forum* (Vol. 35, pp. 48-55). Institution of Engineers Australia.
- [40] Ly, C. Q., Le, Q. T., Van Nguyen, T., & Phung, H. T. T. (2013). Heat treatment of thermal spray duplex coating system of aluminum-nickel chromium alloy on carbon steel. *Journal of thermal spray technology*, 22(8), 1383-1387.
- [41] Liu, G. (2005). *Modélisation de l'essai d'indentation interfaciale en vue de caractériser l'adhérence de revêtements projetés thermiquement* (Doctoral dissertation, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille).
- [42] Stoica, V., Ahmed, R., & Itsukaichi, T. (2005). Influence of heat-treatment on the sliding wear of thermal spray cermet coatings. *Surface and Coatings Technology*, 199(1), 7-21.
- [43] Wen, Z. H., Bai, Y., Yang, J. F., Huang, J., & Zhang, L. (2015). Effect of vacuum remelting on microstructure and wear resistance of NiCrMoY coatings deposited by supersonic atmospheric plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*, 281, 62-67.
- [44] Messler Jr, R. W. (2008). *Principles of welding : processes, physics, chemistry, and metallurgy*. John Wiley & Sons.
- [45] Scrivani, A., Ianelli, S., Rossi, A., Groppetti, R., Casadei, F., & Rizzi, G. (2001). A contribution to the surface analysis and characterisation of HVOF coatings for petrochemical application. *Wear*, 250(1-12), 107-113.
- [46] Picas, J. A., Forn, A., Igartua, A., & Mendoza, G. (2003). Mechanical and tribological properties of high velocity oxy-fuel thermal sprayed nanocrystalline CrC, NiCr coatings. *Surface and Coatings Technology*, 174, 1095-1100.
- [47] Wirojanapatump, S., Shipway, P. H., & McCartney, D. G. (2001). The influence of HVOF powder feedstock characteristics on the abrasive wear behaviour of CrxCy-NiCr coatings. *Wear*, 249(9), 829-837.
- [48] Gärtner et al (2006)]. Gartner, L. P., & Hiatt, J. L. (2006). Color textbook of histology e-book. Elsevier Health Sciences.
- [49] N. A. Hussary, J. Heberlein, (Pub.) ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (2000), 737-742.
- [50] A.A. Syed, P. Denoirjean, A. Denoirjean, J.C. Labbe, P. Fauchais, Proceedings of the 7th European Conference of Thermal Plasma Processes, Strasbourg, France, Begel house, 2002.
- [51] L. Li, B. Harass, H. Zhang, S. Sampath, Mater. Sci. Eng., 456 (2007), 35-42,
- [52] A.D. Polli, F.F. Lange, C.G. Levi, J. Am. Ceram. Soc., 79 (1996), 1745-1755

[53] X. Wang, J. Heberlein, E. Pfender, W. Gerberich, (Pub.) ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (1995), 31.

[54] Site Internet de Gordon England : www.gordonengland.co.uk.

[56] Référence Fauchais, P., & Vardelle, A. (2012). Thermal sprayed coatings used against corrosion and corrosive wear. *Advanced plasma spray applications*, 10, 34448.

[63] Li, C. J., & Ohmori, A. (2002). Relationships between the microstructure and properties of thermally sprayed deposits. *Journal of thermal spray technology*, 11(3), 365-374.]

[64] Keller, T., Margadant, N., Pirling, T., Riegert-Escribano, M. J., & Wagner, W. (2004). Residual stress determination in thermally sprayed metallic deposits by neutron diffraction. *Materials*.

[65] V. Pershin, M. Lufitha, S.Chandra, J.Mostaghimi, Effect of Substrate Temperature on Adhesion Strength of Plasma-Sprayed Nickel Coatings, *J. Thermal.Spray Technol.* 12 (2003) 370-376.

[66] Houdková, Š. Zahálka, F., Kašparová, M., & Berger, L. M. (2011). Comparative study of thermally sprayed coatings under different types of wear conditions for hard chromium replacement. *Tribology Letters*, 43(2), 139-154.

[67] Kim, H. J., Hwang, S. Y., Lee, C. H., & Juvanon, P. (2003). Assessment of wear performance of flame sprayed and fused Ni-based coatings. *Surface and Coatings Technology*, 172(2-3), 262-269.

[68] Yung, D., Zikin, A., Hussainova, I., Danninger, H., Badisch, E., & Gavrilovic, A. (2017). Tribological performances of ZrC-Ni and TiC-Ni cermet reinforced PTA hardfacings at elevated temperatures. *Surface and Coatings Technology*, 309, 497-505.

[69] Skulev, H., Malinov, S., Sha, W., & Basheer, P. A. M. (2005). Microstructural and mechanical properties of nickel-base plasma sprayed coatings on steel and cast iron substrates. *Surface and Coatings Technology*, 197(2-3), 177-184.

[70] Bala, N., Singh, H., & Prakash, S. (2010). High temperature corrosion behavior of cold spray Ni-20Cr coating on boiler steel in molten salt environment at 900 C. *Journal of Thermal Spray Technology*, 19(1-2), 110-118.

[71] Ly, C. Q., Le, Q. T., Van Nguyen, T., & Phung, H. T. T. (2013). Heat treatment of thermal spray duplex coating system of aluminum-nickel chromium alloy on carbon steel. *Journal of thermal spray technologies*, 22(8), 1383-1387.

[72] Ghadami, F., Sohi, M. H., & Ghadami, S. (2015). Effect of bond coat and post-heat treatment on the adhesion of air plasma sprayed WC-Co coatings. *Surface and Coatings Technology*, 261, 289-294.

[73] Vashishtha, N., Sapate, S. G., Bagde, P., & Rathod, A. B. (2018). Effect of heat treatment on friction and abrasive wear behaviour of WC-12Co and Cr3C2-25NiCr coatings. *Tribology International*, 118, 381-399.

[74] Giacomantonio, M., Gulizia, S., Jahedi, M., Wong, Y., Moore, R., & Valimberti, M. (2011). Heat treatment of thermally sprayed Ni-Based wear and corrosion coatings. In *Materials Forum* (Vol. 35, pp. 48-55). Institution of Engineers Australia.

[75] Shi, X. L., Shao, G. Q., Duan, X. L., Yuan, R. Z., & Lin, H. H. (2005). Mechanical properties, phases and microstructure of ultrafine hardmetals prepared by WC-6.29 Co nanocrystalline composite powder. *Materials Science and Engineering : A*, 392(1-2), 335-339.

[76] Prawara, B., Yara, H., Miyagi, Y., & Fukushima, T. (2003). Spark plasma sintering as a post-spray treatment for thermally-sprayed coatings. *Surface and Coatings Technology*, 162(2-3), 234-241.

[77] Stewart, S., & Ahmed, R. (2003). Contact fatigue failure modes in hot isostatically pressed WC-12% Co coatings. *Surface and Coatings Technology*, 172(2-3), 204-216.

[78] Stoica, V., Ahmed, R., Itsukaichi, T., & Tobe, S. (2004). Sliding wear evaluation of hot isostatically pressed (HIPed) thermal spray cermet coatings. *Wear*, 257(11), 1103-1124.

[79] Stewart, S., & Ahmed, R. (2003). Contact fatigue failure modes in hot isostatically pressed WC-12% Co coatings. *Surface and Coatings Technology*, 172(2-3), 204-216.

[80] Tuominen, J., Vuoristo, P., Mäntylä, T., Ahmaniemi, S., Vihinen, J., & Andersson, P. H. (2002). Corrosion behavior of HVOF-sprayed and Nd-YAG laser-remelted high-chromium, nickel-chromium coatings. *Journal of thermal spray technology*, 11(2), 233-243.

[81] Shanmugavelayutham, G., & Kobayashi, A. (2005). Effect of Processing Parameters on Microstructure and Mechanical Properties of Zirconia/Alumina Composite Coatings by Gas Tunnel Type Plasma Spraying. *Transactions of JWRI*, 34(1), 43-47.

[82] Sarikaya, O. (2005). Effect of some parameters on microstructure and hardness of alumina coatings prepared by the air plasma spraying process. *Surface and Coatings Technology*, 190(2-3), 388-393.

[83] Oliver, W. C., & Pharr, G. M. (1992). An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of materials research*, 7(6), 1564-1583.

[84] Oliver, W. C., & Pharr, G. M. (2004). Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of materials research*, 19(1), 3-20.

[85] Chicot, D., Duarte, G., Tricoteaux, A., Jorgowski, B., Leriche, A., & Lesage, J. (2009). Vickers Indentation Fracture (VIF) modeling to analyze multi-cracking toughness of titania, alumina and zirconia plasma sprayed coatings. *Materials Science and Engineering : A*, 527(1-2), 65-76.

[86] N'Jock, M. Y., Chicot, D., Decoopman, X., Lesage, J., Ndjaka, J. M., & Pertuz, A. (2013). Mechanical tensile properties by spherical macroindentation using an indentation strain-hardening exponent. *International Journal of Mechanical Sciences*, 75, 257-264.

[87] Chicot, D., Tilkin, K., Jankowski, K., & Wymysłowski, A. (2013). Reliability analysis of solder joints due to creep and fatigue in microelectronic packaging using microindentation technique. *Microelectronics Reliability*, 53(5), 761-766.

- [88] Chicot, D., Démarécaux, P., & Lesage, J. (1996). Apparent interface toughness of substrate and coating couples from indentation tests. *Thin Solid Films*, 283(1-2), 151-157.
- [89] McColm, I. J. (2013). Ceramic hardness. Springer Science & Business Media.
- [90] Findik, F. (2014). Latest progress on tribological properties of industrial materials. *Materials & Design*, 57, 218-244.
- [91] Thèse Nourouzi, S. (2004). *Contribution à l'étude du procédé arc-fil pour la réalisation de dépôts métalliques durs résistants à l'usure abrasive* (Doctoral dissertation, Limoges).
- [92] Chicot, D., Ageorges, H., Voda, M., Louis, G., Dhia, M. B., Palacio, C. C., & Kossman, S. (2015). Hardness of thermal sprayed coatings: Relevance of the scale of measurement. *Surface and Coatings Technology*, 268, 173-179.
- [93] Maestracci, R. (2016). Influence de la microstructure sur les mécanismes d'endommagement thermomécanique de revêtements à base d'acier inoxydable AISI 316L réalisés par projection dynamique par gaz froid" cold spray" (Doctoral dissertation, Paris Sciences et Lettres).
- [94] Vargas, F. (2010). Elaboration de couches céramiques épaisses à structures micrométriques et nanométriques par projections thermiques pour des applications tribologiques (Doctoral dissertation, Limoges).
- [95] Vencl, A., Arostegui, S., Favaro, G., Zivic, F., Mrdak, M., Mitrović, S., & Popovic, V. (2011). Evaluation of adhesion/cohesion bond strength of the thick plasma spray coatings by scratch testing on coatings cross-sections. *Tribology International*, 44(11), 1281-1288.
- [96] Bull, S. J., & Berasetegui, E. G. (2006). An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing. *Tribology International*, 39(2), 99-114.
- [97] J.C. Jindal, D.T. Quito, G.J. Wolfe .*Adhesion measurement of chemical vapor deposited and physical vapor deposited hard coating on WC-Co substrates*. Thin Solid Films, Vol. 154, Nov. 1987, pp. 361-375. J.C. Références bibliographiques
- [98] D.S. Rickerby *A review of the methods for the measurement of coating-substrate adhesion*. Surface and Coating Technology, 36, 1988, pp. 541-557.
- [99] S.J. Bull, D.S. Rickerby, A. Matthews, A. Leyland, A.R. Pace, J. Valli .*The use of scratch adhesion testing for the determination of interfacial adhesion: The importance of frictional drag*. Surface and Coating Technology, Vol. 36, 1988, pp. 503-517. Proc. 15th Int. Conf on Metallurgical Coatings, San Diego, U.S.A., Avril 1988.
- [100] Hadad, M. (2010). *Évaluation de l'adhérence et des contraintes résiduelles de revêtements obtenus par projection thermique* (Doctoral dissertation, Lille 1).
- [101] Bowden, F. P., & Tabor, D. (1966). Friction, lubrication and wear : a survey of work during the last decade. *British Journal of Applied Physics*, 17(12), 1521.
- [102] Zambelli, G., & Vincent, L. (1998). Matériaux et contacts : une approche tribologique. *Presses polytechniques et universitaires romandes*, 89-97.
- [103] Barrau, O. (2004). *Étude du frottement et de l'usure d'acier à outils de travail à chaud* (Doctoral dissertation).

- [104] Descartes, S., & Berthier, Y. (2001). Frottement et usure étudiés à partir de la rhéologie et des débits de 3ème corps solide : cas d'un 3ème corps issu d'un revêtement de MoSx. *Matériaux & Techniques*, 89(1-2), 3-14.
- [105] Hutchings, I., & Shipway, P. (2017). *Tribology : friction and wear of engineering materials*. Butterworth-Heinemann.
- [106] Handbook, A. S. M. (1992). Vol. 18, Friction, Lubrication and Wear Technology, ASM International. Metals Park, Ohio.
- [107] Ionescu, C. C. (2012). Caractérisation des mécanismes d'usure par tribocorrosion d'alliages modèles Ni-Cr (Doctoral dissertation).
- [108] Fischer, T. E., Zhu, Z., Kim, H., & Shin, D. S. (2000). Genesis and role of wear debris in sliding wear of ceramics. *Wear*, 245(1-2), 53-60.
- [109] Archard, J. F. Contact and Rubbing of Flat Surface. *Journal of Applied Physics*, 24 (1953) 981–988.
- [110] Bommersbach, P. (2005). Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques. PhD, Institute of Applied Sciences Lyon, Villeurbanne.
- [111] Jorcin, J. B. (2007). *Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu* (Doctoral dissertation, Toulouse, INPT).
- [112] Orazem, M. E., Pébère, N., & Tribollet, B. (2006). Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(4), B129-B136.
- [113] Beranger, G., Tiers, J., Morler, J., & Duffaut, F. (1996). *Iron nickel alloy: a hundred years after the discovery of Invar R*. Lavoisier.
- [114] Thèse Popa, F. (2008). Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-XY) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie (Doctoral dissertation). Revue Doctorales Graphiques
- [113] Beranger, G., Tiers, J., Morler, J., & Duffaut, F. (1996). *Iron nickel alloy: a hundred years after the discovery of Invar R*. Lavoisier.
- [114] Thèse Popa, F. (2008). Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-XY) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie (Doctoral dissertation).
- [115] Okamoto, H. (2010). Phase diagrams for binary alloys. *ASM International*, 44.
- [116] David, B., & Jean-Charles, T. (2006). Corrosion de matériaux industriels par l'aluminium liquide. *MATERIAUX*.
- [117] Okamoto, H., & Massalski, T. B. (1990). Binary alloy phase diagrams. *ASM International, Materials Park, OH, USA*.
- [118] Benlatreche, Y., Nouveau, C., Aknouche, H., Imhoff, L., Martin, N., Gavaille, J., ... & Pilloud, D. (2009). Physical and mechanical properties of CrAlN and CrSiN ternary systems

for wood machining applications. *Plasma Processes and Polymers*, 6(S1), S113-S117.

[119] Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : propriétés mécaniques et tribologiques (Doctoral dissertation, Paris, ENSAM).

[120] Tlili, B. (2010). Caractérisation de films durs multicouches élaborés par pulvérisation magnétron. Influence des conditions d'élaboration sur leurs propriétés (Doctoral dissertation).

[121] Micrometrics Instrument Corporation 4356 Communications Drive. Norcross, GA/USA/30093-2901.

[122] Standard, A. S. T. M. (2011). Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials. *ASTM International*.

[123] Meneses-Amador, et al. 2015) Meneses-Amador, A., Jiménez-Tinoco, L. F., Reséndiz-Calderon, C. D., Mouftiez, A., Rodriguez-Castro, G. A., & Campos-Silva, I. (2015). Numerical evaluation of scratch tests on boride layers. *Surface and Coatings Technology*, 284, 182-191.

[124] Das, D. K., Srivastava, M. P., Joshi, S. V., & Sivakumar, R. (1991). Scratch adhesion testing of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings. *Surface and Coatings Technology*, 46(3), 331-345.

[125] Castolin Eutectic Standard procedure for thermal spraying with casto Dyn 8000, Ni-base Atomized powder(proxon 21021) Eutectic corporation <http://Castolin.fr>

[126] Kossman, S., Chicot, D., & Iost, A. (2017). Indentation instrumentée multi-échelles appliquée à l'étude des matériaux massifs métalliques. *Matériaux & Techniques*, 105(1), 104.

[127] Vert, R. (2011). *Elaboration par projection plasma d'un revêtement céramique sur un substrat métallique mince et de faible rugosité : usage d'une sous-couche d'adhérence nanostructurée Co-encadrée par Erick Meillot et Gilles Mariaux* (Doctoral dissertation, Limoges).

[128] Tian, W., Wang, Y., & Yang, Y. (2008). Fretting wear behavior of conventional and nanostructured Al₂O₃-13 wt% TiO₂ coatings fabricated by plasma spray. *Wear*, 265(11-12), 1700-1707. Références bibliographiques

[129] Tao, S., Yin, Z., Zhou, X., & Ding, C. (2010). Sliding wear characteristics of plasma-sprayed Al₂O₃ and Cr₂O₃ coatings against copper alloy under severe conditions. *Tribology international*, 43(1-2), 69-75.

[130] Wang, J., Zhai, C. S., Yang, Y., & Sun, B. D. (2006). Vickers microindentation and statistical analysis of microhardness of detonation sprayed nanocomposite Al₂O₃-TiO₂ coatings. *Journal of composite materials*, 40(11), 943-954.

[131] Qi, H., Hu, P., Xu, J., & Wang, A. (2006). Encapsulation of drug reservoirs in fibers by émulsions electrospinning: morphology characterization and preliminary release assessment. *Biomacromolecules*, 7(8), 2327-2330.

[132] Sabiruddin, K., & Bandyopadhyay, P. P. (2011). Scratch induced damage in alumina splats deposited on bond coats. *Journal of Materials Processing Technology*, 211(4), 553-559.

[133] Culha, O., Celik, E., Azem, N. A., Birlik, I., Toparli, M., & Turk, A. (2008) Microstructural, thermal and mechanical properties of HVOF sprayed Ni–Al-based bond coatings on stainless steel substrate. *Journal of materials processing technology*, 204 (1-3), 221-230.

[134] Huang, C., Li, W., Planche, M. P., Liao, H., & Montavon, G. (2017). In-situ formation of Ni-Al intermetallics-coated graphite/Al composite in a cold-sprayed coating and its high temperature tribological behaviors. *Journal of Materials Science & Technology*, 33(6), 507-515.

[135] Delqué, M. (2007). *Influence de la microstructure sur le comportement tribologique de dépôts composites projetés plasma* (Doctoral dissertation).

[136] Zhang, P., Liu, X., & Yan, H. (2017). Phase composition, microstructure evolution and wear behavior of Ni-Mn-Si coatings on copper by laser cladding. *Surface and Coatings Technology*, 332, 504-510.

[137] E. Uhlmann, A. El Mernissi, Pre-treatment by dry ice blasting for adhesive bonding, *Prod. Eng. Res. Devel.* 2 (2008) 133-138.

[138] Movahedi, B. (2014). Mechanical and tribological behavior of Ni (Al)-reinforced nanocomposite plasma spray coatings. *Journal of thermal spray technology*, 23(3), 477-485. Pour la tribologie.

[139] Kadyrov, E. (1996). Gas-particle interaction in detonation spraying systems. *Journal of Thermal Spray Technology*, 5(2), 185-195.

[140] Holmberg, K., & Matthews, A. (2009). *Coatings tribology: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering* (Vol. 56). Elsevier.

[141] Sokolov, D. (2009). *Contribution au développement de la projection thermique à très faible pression* (Doctoral dissertation).

[142] Xu, C., Du, L., Yang, B., & Zhang, W. (2011). The effect of Al content on the galvanic corrosion behaviour of coupled Ni/graphite and Ni–Al coatings. *Corrosion science*, 53(6), 2066-2074.

[143] Onyeachu, I. B., Njoku, D. I., Oguzie, E. E., & Peng, X. (2017). Corrosion of a Ni-Al Composite Coating in 2 M NaCl Solution. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 35(3), 179-186.

[144] Jamesh, M., Wu, G., Zhao, Y., & Chu, P. K. (2013). Effects of silicon plasma ion implantation on electrochemical corrosion behavior of biodegradable Mg–Y–RE Alloy. *Corrosion science*, 69, 158-163.

[145] Díaz, B., Światowska, J., Maurice, V., Seyeux, A., Härkönen, E., Ritala, M., ... & Marcus, P. (2013). Tantalum oxide nanocoatings prepared by atomic layer and filtered cathodic arc deposition for corrosion protection of steel: Comparative surface and electrochemical analysis. *Electrochimica Acta*, 90, 232-245.

Références bibliographiques

