

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Saad Dahleb de Blida

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Génie Mécanique

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

Spécialité : Génie Mécanique, Option : Sciences Des Matériaux

TAHAR SAHRAOUI

Alternative au Chrome :
Caractérisation et Etude Tribologique des Revêtements
Elaborés par Projection Thermique à la Flamme de
type HVOF

Présentée devant le jury composé de :

- | | |
|---|-----------|
| □ N.E. Bacha, Maître de Conférences. Université de Blida. | Président |
| □ M. Hadji, Professeur. Université de Blida, Algérie. | Encadreur |
| □ H. Aourag, Professeur. UTBM, France. | Examineur |
| □ J. Benbental, Maître de Conférences. U. Laghouat. | Examineur |
| □ N.E. Fenineche, Maître de Conférences. UTBM, France. | Examineur |
| □ M. Azzaz, Professeur. USTHB, Algérie. | Examineur |

Septembre 2003



32-530-186-1

Abstract

Hard Chromium plating is usually used as a protective coating against friction, wear and corrosion, and to restore to original dimensions the worn surfaces. However, such a technology presents harmful effects on the environment and the public health and it exhibits moreover some intrinsic technical limitations. HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) thermal spraying process appears as more environmentally friendly than chromium plating process. In such a way, HVOF process appears as an alternative to hard chromium plating for oil and gas equipments, by reducing the frequency of maintenance operation and repair and by deferring the need to fabricate or to buy replacement parts for used engines of previous generation.

The purpose of this study was to investigate and to compare microstructural properties, wear resistance, and potentials of HVOF sprayed Tribaloy[®]-400, Cr₃C₂-25%NiCr and WC-12%Co coatings for a possible replacement of hard chromium plating. It was shown that HVOF thermal spray coatings exhibit the adequate properties compared to electrodeposited hard chromium coatings.

Remerciements

Le présent travail a été réalisé en grande partie au Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Plasmas et les Surfaces (LERMPS), de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard.

Je remercie tout d'abord Messieurs N.E. Fenineche et C. Coddet pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire LERMPS (France) et avoir su diriger avec rigueur l'ensemble de mes travaux.

Cette thèse fut encadrée par Monsieur le Professeur M. Hadji. Qu'il trouve ici toute ma gratitude pour son suivi, ses encouragements et ses remarques pertinentes durant ces années.

J'exprime ma gratitude à Monsieur, N. Bacha, Professeur à l'Université de Blida qui m'a fait l'honneur de présider le Jury.

Je suis très honoré de la participation au jury de Monsieur le Professeur H. Aourag du laboratoire LERMPS de l'UTBM (France). Je tiens à le remercier d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse.

Je remercie également Monsieur M. Azzaz, Professeur à l'USTHB pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et pour avoir accepté de le juger.

Je remercie très vivement Monsieur Jamel Benbertal, Maître de Conférences à l'Université de Laghouat, qui m'a fait l'honneur de juger ce travail.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur G. Montavon, HDR au LERMPS de l'UTBM (France) pour ses conseils et contributions dans ce travail.

Mes remerciements vont en fin à tous mes collègues de laboratoire « LERMPS » pour leurs encouragements.

Merci à mon épouse et à mon fils.

SOMMAIRE

I. Introduction.....	01
II. Electrodeposition du chrome dur.....	05
II. 1. Généralités.....	05
II. 2. Propriétés du chrome.....	06
II. 3. Chromage dur par voie électrolytique.....	07
II. 3. 1. Chrome hexavalent.....	09
II. 3. 2. Chrome trivalent.....	11
II. 3. 2. 1. Chrome trivalent complexé.....	11
II. 3. 2. 2. Chrome trivalent obtenu par réduction.....	12
II. 4. Caractéristiques des revêtements de chrome dur.....	12
II. 4. 1. Dureté.....	12
II. 4. 2. Résistance au frottement.....	13
II. 4. 3. Résistance à la corrosion.....	14
II. 4. 4. Résistance à l'usure.....	14
II. 5. Avantages et inconvénients de l'utilisation du chrome dur.....	15
III. Remplacement du chromage dur.....	16
III. 1. Durcissement des normes environnementales relatives au rejet.....	17
III. 2. Des nécessités économique, technique et écologiques.....	18
III. 3. Des solutions de substitution.....	20
III. 3. 1. Electrodeposition à partir de solutions de chrome trivalent.....	20
III. 3. 2. Techniques d'élaboration de dépôts par voie sèche.....	21
III. 3. 2. 1. Dépôts élaborés en phase vapeur.....	23
III. 3. 2. 2. Dépôts élaborés par projection thermique.....	26
III. 4. Etude comparative des dépôts de Cr et des dépôts élaborés par projection thermique... 	28
IV. La projection thermique.....	33
IV. 1. Historique.....	33
IV. 2. Principe général.....	34
IV. 3. Procédés existants.....	35

IV. 4. Matériaux utilisés.....	35
IV. 5. Choix du procédé.....	36
IV. 6. Matériel nécessaire à la mise en œuvre.....	36
IV. 7. Comparaison des différents procédés.....	38
IV. 8. Projection thermique HVOF.....	39
IV. 8. 1. Les différents procédés de projection de type HVOF.....	42
IV. 8. 1. 1. Les procédés à détonation.....	43
IV. 8. 1. 2. Les procédés à déflagration.....	44
A. Procédés à la flamme stabilisée dans la chambre de combustion (CSCP).....	44
A. 1. Le procédé Jet Kote.....	45
A. 2. Le procédé JP-5000.....	46
B. Procédés à la flamme stabilisée dans la buse (NSCP).....	47
B. 1. Le procédé CDS.....	47
B. 2. Le procédé Diamond Jet.....	48
B. 3. Le procédé Top Gun.....	50
IV. 9. Les gaz combustibles.....	52
IV. 9. 1. Les combustibles du groupe C_nH_{2n+2}	53
a. Hydrogène.....	53
b. Propane.....	53
c. Méthane.....	54
IV. 9. 2. Les combustibles du groupe C_nH_{2n}	54
a. Ethylène.....	54
b. Propylène.....	54
IV. 9. 3. Les combustibles du groupe C_nH_{2n-2}	55
a. Acétylène.....	55
b. Crylène.....	55
c. MAPP.....	55
IV. 10. Les poudres et leurs applications.....	56
IV. 10. 1. Revêtements contre l'usure.....	56
IV. 10. 2. Revêtements contre la corrosion.....	57
IV. 10. 3. Les poudres de carbures.....	58
a. Le carbure de tungstène.....	58
b. Le carbure de chrome.....	65
IV. 10. 4. Les poudres à base de superalliages.....	67
a. Les poudres à base de cobalt.....	67
a. 1. Le système Co-Cr-W-C.....	67
a. 2. Le système Co-Mo-Cr-Si.....	67

V. Frottement et usure des dépôts.....	69
V. 1. Tribologie.....	69
V. 1. 1. Le frottement.....	70
V. 1. 1. 1. Le frottement statique.....	70
V. 1. 1. 2. Le frottement dynamique.....	71
V. 1. 2. L'usure.....	77
V. 1. 2. 1. L'usure par adhésion.....	78
V. 1. 2. 2. L'usure par fatigue.....	78
V. 1. 2. 3. L'usure érosive.....	79
V. 1. 2. 4. L'usure par fretting.....	79
V. 1. 2. 5. L'usure tribochimique.....	80
V. 1. 2. 6. L'usure abrasive.....	80
VI. Les turbines à gaz.....	86
VI. 1. Les turbines à gaz industrielles.....	87
VI. 2. Caractéristiques des turbines à gaz industrielles.....	88
VI. 2. 1. Principaux modes d'utilisation des turbines à gaz industrielles.....	91
VI. 3. Les paliers dans les turbines à gaz.....	93
VI. 3. 1. Les paliers lisses.....	94
VI. 3. 1. 1. Matériaux pour paliers lisses.....	95
VI. 3. 1. 2. La lubrification des paliers lisses.....	96
VI. 4. Maintenance et réparation.....	98
VI. 5. Aspect technico-économique de la réparation des arbres de turbines.....	100
VII. Matériaux et techniques expérimentales.....	104
VII. 1. Choix des substrats.....	104
VII. 2. Préparation des substrats.....	107
VII. 2. 1. Sablage des échantillons.....	107
VII. 3. Poudre utilisées pour la projection thermique.....	108
VII. 3. 1. Etuvage et mélange des poudres.....	109
VII. 4. Elaboration des revêtements à flamme HVOF.....	109
VII. 5. Elaboration des dépôts de chrome électrolytique.....	113
VII. 6. Caractérisation des dépôts.....	114
VII. 6. 1. Analyse diffractométrique aux rayons X.....	115
VII. 6. 2. Microscopie optique et analyse d'image.....	116
VII. 6. 3. Microscopie électronique à balayage.....	116

VII. 6. 4. Microduretés.....	116
VII. 6. 5. Adhérence et indentations interfaciales.....	117
VII. 7. Essais de frottements et d'usure des dépôts.....	119
VII. 7. 1. Essais pion-disque (POD).....	119
VII. 7. 2. Essais sur la machine d'usure Amsler.....	120
VIII. Résultats et interprétations.....	123
VIII. 1. caractérisations chimique et microstructurales.....	123
VIII. 1. 1. Le Tribaloy®-400.....	123
VIII. 1. 2. Les cermets.....	128
a. Le cermet Cr ₃ C ₂ -25%NiCr.....	128
b. Le cermet WC-12%Co.....	132
VIII. 1. 3. Les dépôts de chrome dur.....	137
VIII. 2. Frottement et usure des dépôts.....	140
VIII. 2. 1. Essais pion-disque.....	140
VIII. 2. 2. Essais Amsler.....	148
IX. Conclusions générales	161
Références bibliographiques.	
Annexes.	

Chapitre I.

Introduction

Introduction

Les revêtements électrolytiques de chrome, communément appelés « revêtements de chrome dur », sont très souvent utilisés pour la protection des systèmes mécaniques contre l'usure, la corrosion et la fatigue. Ces revêtements trouvent ainsi de nombreuses applications dans des secteurs industriels très diversifiés. C'est le cas par exemple, de la production de pièces neuves en vue de conférer des propriétés de surface spécifiques ou la réparation de pièces lors d'opérations de maintenance dans le but de retrouver les dimensions originales et les propriétés de surface initiales.

Cependant, dans certains cas, les niveaux de performances offerts par ces revêtements ne répondent plus à l'augmentation des sollicitations en services de nouveaux systèmes. De plus, ces revêtements ne permettent plus de satisfaire tant aux préoccupations et normes environnementales très sévères nouvellement imposées, qu'aux surcoûts engendrés pour s'y adapter. En effet, les ions de chrome réduits dans l'opération électrolytique sont à l'état hexavalent (Cr^{6+}) et sont connus pour présenter un caractère cancérigène exacerbé, entre autres pathologies développées.

De ce fait, la Valeur Moyenne d'Exposition (VME) des opérateurs au chrome hexavalent est déjà très faible et les nouvelles normes en préparation, notamment aux Etats-Unis et en Europe le sont encore plus. D'une VME actuelle (réactualisée en 1996) de $0,1 \text{ mg.m}^{-3}$, les nouvelles normes préconiseraient une VME de $0,0005 \text{ mg.m}^{-3}$.

Les effets du rejet de chrome, métal lourd, et d'effluents de rinçage, tant sur l'acidification que sur l'eutrophisation des sols et des eaux sont particulièrement prononcés. Les normes environnementales, déjà rendues plus sévères depuis quelques années, sont appelées à se durcir plus encore à l'avenir. Actuellement, et depuis 1999, la limite maximale de rejet de chrome dans l'eau est définie à $2,77 \text{ ml.jour}^{-1}$ et à $1,71 \text{ ml.jour}^{-1}$ en moyenne par mois. Les préconisations des nouvelles normes porteraient ces valeurs à $0,3 \text{ ml.jour}^{-1}$ et à $0,2 \text{ ml.jour}^{-1}$, respectivement pour le rejet maximal journalier et pour le rejet moyen journalier sur un mois.

C'est pour ces raisons donc que des solutions de substitution sont recherchées. Elles doivent permettre l'élaboration de revêtements présentant des performances au moins identiques, voire supérieures, aux performances offertes par les revêtements de chrome électrolytique tout en offrant un bilan environnemental beaucoup plus favorable.

L'électrodéposition de chrome trivalent a permis d'obtenir des propriétés physiques de dépôts équivalentes à celles obtenues au moyen du chrome hexavalent et avec une toxicité nettement inférieure et classée équivalente à celle des ions métalliques usuels : Fer, Zinc.

Toutefois, les développements et la mise au point de bains électrolytiques à base d'ions trivalents se heurtent actuellement à l'impossibilité de réaliser des revêtements d'épaisseur supérieure à une trentaine de micromètres : ils deviennent fragiles à des épaisseurs supérieures. En plus, cette solution de substitution fait toujours partie des traitements par voie humide qui utilisent en grande quantité des bains chimiques générateurs d'effluents aqueux à traiter à posteriori.

Les traitements par voie sèche, notamment les traitements en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition) et les traitements par projection thermique, apparaissent comme des alternatives tout à fait pertinentes et complémentaires aux problématiques mentionnées.

Les traitements en phase vapeur sont plus à même de répondre à la couverture en grande série de pièces d'usage courant de petites dimensions. Cependant leurs limitations demeurent dans leurs faibles épaisseurs déposées (1-10 μ m), leur capacité de charge modérée et leur interface substrat / dépôt abrupte.

C'est ainsi que les procédés de remplacement par projection thermique connaissent un véritable développement, et se posent de plus en plus comme une alternative attractive au chromage dur grâce à la large gamme des matériaux utilisés, aux bonnes performances des revêtements, et à la couverture de pièces de forte plus-value fortement sollicitées. C'est le cas notamment de la projection thermique à la flamme supersonique de type HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) dont les vitesses importantes des gaz constituent son principal avantage et permettent d'obtenir des dépôts plus denses, plus adhérents, et plus résistants à l'usure et à la corrosion que ceux élaborés par d'autres voies.

Afin de pouvoir pleinement substituer la technique électrolytique, la connaissance la plus aboutie possible des propriétés en services des revêtements élaborés par projection thermique est nécessaire afin de simplifier le plus possible la sélection pertinente d'un revêtement en fonction des critères technico-économiques requis.

Dans le présent travail, nous nous proposons de caractériser et d'étudier le comportement tribologique de certains revêtements élaborés par projection thermique à la flamme supersonique HVOF (High Velocity Oxy-Fuel). Une étude comparative de ces revêtements et des dépôts de chrome est établie dans la perspective de remplacer le chrome dur utilisé par certains opérateurs pour la réparation de leurs équipements exposés aux phénomènes de frottement et d'usure. Tel est le cas des arbres de turbines à gaz industrielles. Nous avons considéré plus particulièrement un exemple de la réparation des portées de paliers des turbines à gaz THM 1102, 1202 et 1203 utilisées par DMN¹ (Sonatrach²), principal opérateur pour l'extraction et le transport du pétrole et du gaz en Algérie. Il a été constaté en effet que lors de la maintenance de ces turbines, la réparation des arbres usés par chromage dur s'avérait être une opération longue et coûteuse nécessitant une immobilisation des systèmes.

Des enjeux tant techniques qu'économiques sont donc clairement identifiés ici et ce travail s'inscrit donc résolument dans le cadre d'un partenariat Université-Entreprise devant conduire au développement de solutions innovantes.

Sur cette base, des revêtements potentiellement utilisables ont été sélectionnés à partir de l'expertise capitalisée dans la littérature et au LERMPS et élaborés à la flamme supersonique HVOF. Il s'agit de l'alliage métallique Tribaloy®-400 et des cermets $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ et WC-Co . Leurs structures et caractéristiques tribologiques à l'abrasion, quantifiées notamment par les essais pion sur disque (test POD) et par les essais de roulement (test Amsler) ont été étudiées, pour différentes charges et vitesses de glissement.

Les résultats ont permis de la sorte de collecter des données chiffrées quant aux caractéristiques techniques de ces solutions. Des données chiffrées relatives aux coûts des différentes solutions envisageables ont également montré tous les avantages liés à l'utilisation

¹ DMN : Direction de maintenance Nationale, Sonatrach. Algérie.

² Sonatrach : Société Nationale de Transport et de commercialisation des Hydrocarbures. Algérie.

de la technique de projection HVOF, technique permettant une amélioration des performances des revêtements, et une meilleure sauvegarde de l'environnement en regard des techniques électrolytiques.

La méthodologie appliquée pour le présent travail se divise en plusieurs chapitres :

Dans le chapitre II, nous décrivons les différentes techniques électrolytiques utilisées pour la déposition du chrome dur, ainsi que leurs avantages et inconvénients.

Le chapitre III est consacré à documenter le problème, sous ses aspects environnementaux, techniques et économiques en comparant les potentialités de chaque procédé et technique de remplacement.

Dans le quatrième chapitre, les différents procédés de type HVOF et les caractéristiques des gaz combustibles utilisés dans les procédés HVOF sont présentés. Les caractéristiques des principales poudres utilisées industriellement sont également présentées avec certaines de leurs applications.

Le cinquième chapitre décrit les principes du frottement et de l'usure des revêtements. Le chapitre VI, concerne les turbines à gaz terrestres et des exemples de la réparation de leurs arbres par chromage dur. Nous présentons l'ensemble des techniques expérimentales et les matériaux utilisés dans nos travaux dans le chapitre VII.

Les résultats illustrés par différentes figures et tableaux sont interprétés dans le chapitre VIII et l'ensemble est analysé et discuté dans une conclusion générale. En fin, des travaux relatifs à la stabilité de certaines structures de dépôts sont présentés en annexes.

Chapitre II.

Electrodéposition du chrome dur

II. **Electrodéposition du chrome dur**

II. 1. **Généralités**

Les sollicitations de plus en plus sévères imposées aux matériaux par une technologie en évolution permanente, le besoin croissant de réunir des caractéristiques inconciliables dans un matériau macroscopiquement homogène, et la nécessité toujours plus pressante d'augmenter la longévité des pièces et de réduire les coûts des matériaux ont fait du chrome électrolytique une option souvent incontournable dans la fabrication et la maintenance des pièces mécaniques [1-5].

Depuis sa mise en production en 1928 [6], le chrome dur est largement utilisé dans des applications couvrant plusieurs domaines industriels. Ses dépôts sont obtenus par électrodéposition de chrome à partir d'une solution d'acide chromique (CrO_3) et d'ions catalyseurs. Les dépôts sont extrêmement durs, présentent un faible coefficient de frottement, des finis de surface poussés en terme de rugosité et de taux de portance, et de bonnes résistances à la corrosion et à l'usure.

Connu pour sa réputation dans plusieurs industries, le chromage dur est aussi utilisé pour la restauration des surfaces usées, le rechargement, ou le rattrapage de côtes de certaines pièces de machines. Aux états unis par exemple, le Ministère de la Défense américaine (DoD : Department of Defense), est le premier applicateur de revêtements de chrome électrolytique du pays, principalement pour la réparation de pièces et de composants équipant la flotte d'avions de combats [7-8].

Dans les pays de la communauté européenne, le chiffre d'affaire annuel généré par la réalisation de tels revêtements était estimé, en 2000 à 400 Millions d'Euros, chiffre qui est resté stable depuis plus d'une décennie [9]. Il faut donc noter, que grâce à ses propriétés qui ont nettement amélioré la durée de vie des pièces et des équipements, le chromage dur a été longtemps considéré comme un procédé de revêtement irremplaçable. Des exemples d'applications des dépôts de chrome dur sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Exemples d'applications du chrome dur [10]

Composants	Épaisseur déposée [μm]
Imprimante (informatique)	25
Pièces pour turbines (aéronautique)	75-180
Guides fils (textile)	5-100
Segments de piston (mécanique)	150-255
Vilebrequins	255-3800
Cylindre hydraulique	13
Moule de boules de Golf (sport)	7,5-25
Outils de coupe	1.3
Roulements	13-255
Etc.,	--

II. 2. Quelques propriétés du chrome

Le chrome est un métal à reflet bleuté. Il possède de nombreuses propriétés mécaniques (grande dureté, faible coefficient de frottement, etc.) et physico-chimiques (bonne résistance à la corrosion due à sa capacité de se passiver, pouvoir réflecteur, etc.) qui expliquent son utilisation dans le domaine technique pour les applications spécifiques, et en décoration comme finition brillante ou satinée.

Les principaux minerais du chrome sont : chromite, crocite, daubreelite, dietzeite, kammererite, lopezite, etc.

Il existe industriellement trois procédés de fabrication du chrome métallique [11,12] :

- par électrolyse du chrome trivalent (Cr^{+3}) du ferrochrome (FeCr) ou de la chromite,
- par aluminothermie de l'oxyde de chrome (Cr_2O_3),
- par électrolyse du chrome hexavalent (Cr^{6+}) de l'acide chromique (CrO_3).

Quelques propriétés du chrome sont présentées dans le Tableau 2 [13]:

Tableau 2. quelques propriétés du chrome [13].

Quelques propriétés physiques	
densité	7.2
température de fusion	1875 °C
température de dilatation	2680 °C
coefficient de dilatation	$7.10^{-6} / ^\circ\text{C}$
résistivité électrique	13 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)
conductivité thermique	0,16 ($\text{cal} \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}$)
Quelques propriétés chimiques	
symbole chimique	Cr
masse atomique	51,996
degrés d'oxydation	+II +III +VI
Quelques propriétés mécaniques	
dureté du métal élaboré conventionnellement (électrolyse ou aluminothermie)	200 HV
plage de dureté du métal électrodéposé	850-1150 HV
température limite d'emploi	900 °C
début d'oxydation à l'air (à pression atmosphérique)	600 °C

II. 3. Chromage dur par voie électrolytique

Les revêtements électrolytiques de chrome sont produits à partir d'une solution contenant de l'acide chromique (CrO_3) et un agent catalytique anionique. Le choix et le dosage de cet agent sont fondamentaux à la qualité du revêtement formé, en termes de dureté et de l'apparition éventuelle de fissures. Très souvent, l'agent est un sulfate complexe. Le contrôle du procédé, comme de nombreux procédés électrochimiques requiert:

- l'utilisation de bains spécifiques et d'installations dédiées et sécurisées dans un atelier;
- l'immersion des pièces dans les bains (avec au préalable le masquage des zones ne devant pas être revêtues) dans le cas de pièces de petites dimensions ou le travail dit au tampon, généralement dédié pour la réalisation de pièces de très grandes dimensions ne pouvant pas être immergées dans des cuves;
- l'emploi d'anodes insolubles en plomb;
- la régulation de la densité de courant;
- la régulation de la température du bain électrolytique.

Avant le traitement électrolytique, les pièces sont dégraissées soit par immersion dans une vapeur d'un Composé Organique Volatil (COV, exp : un solvant), soit par dégraissage alcalin à l'aide d'une lessive. Un rinçage soigné est nécessaire à l'issue de cette étape.

Après le traitement électrolytique, les pièces sont abondamment rincées à l'eau puis séchées.

Le chrome présente trois états de valences ;

- le chrome (0) ;
- le chrome (III) ;
- le chrome (VI).

Il présente plusieurs degrés d'oxydation allant de (-2) à (+6) ; les états d'oxydation les plus stables étant l'état +6 (hexavalent), +3 (trivalent), et 0 (métal élémentaire).

II. 3. 1. Chrome hexavalent

Au degré d'oxydation +6, le chrome existe sous les formes CrO_3 et CrO_4^{2-} qui sont fortement oxydables. En solution aqueuse, et selon la concentration $[C]$ en CrO_3 , on peut trouver différents composés Tableau 3 [14].

Tableau 3. Complexes formés [14].

Concentration [mol/L]	Nature du complexe
$C < 10^{-2}$	HCrO_4^-
$10^{-2} < C < 10^{-1}$	$\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_4\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
$10^{-1} < C < 1.5$	$\text{Cr}_4\text{O}_7^{2-}$
$1.5 < C < 3.5$	$3\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
$3.5 < C < 7.5$	$\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$
$7.5 < C < 10$	$4\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

Le dépôt de chrome se fait alors par réduction des ions chrome à la cathode. La réduction à l'état métallique du chrome hexavalent par électrolyse n'est possible qu'avec la présence d'ions catalyseurs tels que SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} , F^- , etc. Pour les mécanismes réactionnels, de nombreux auteurs se sont interrogés sur leur explication [14-16]. Il semble alors que la réduction du chrome hexavalent ne se fait pas par l'intermédiaire du chrome trivalent : le chrome trivalent qui se forme à la cathode se trouve intégralement dans la solution s'il n'est pas oxydé en chrome hexavalent lors du processus anodique.

Il est nécessaire d'introduire certains anions qui provoquent la réduction complète du chrome hexavalent, et généralement, si ces anions ne sont pas détruits par le processus anodique, ils se comportent comme catalyseurs.

L'approche actuelle de la modélisation du processus de réduction propose une première étape de réduction successive d'un des atomes Cr(VI) en Cr(III) dans le complexe $\text{HCr}_3\text{O}_{10}^-$.

On obtient ainsi un atome de Cr(III) auquel se trouve attaché un ion dichromate qui prévient la formation d'un complexe aqueux hexacoordonné très stable autour de l'atome Cr(III). Il se produit alors une réduction cathodique en Cr(II) de ce complexe qui peut se décomposer en hydroxyde chromeux et dichromate.

- s'il n'y a pas d'additifs dans la solution, cet hydroxyde chromeux se décharge à la cathode sous forme de boues noires, mélange d'oxydes, d'hydroxydes et de métal.
- En présence d'ions tels que HSO_4^- , on a pu mettre en évidence la formation d'un complexe entre les ions sulfates et l'oxyde de chrome chromeux par pont hydrogène entre l'oxygène de l'oxyde de chrome et l'hydrogène des ions sulfates HSO_4^- .

Ce complexe se réduira ensuite à la cathode pour donner un dépôt de chrome métallique et la libération des ions catalyseurs HSO_4^- . Les conditions opératoires pour des bains de sulfate pour chromage dur sont présentées au Tableau 4 [10]. Les anodes utilisées sont de type anodes insolubles tels que les anodes en alliage Pb-Sb, Pb-Sn.

Tableau 4. conditions opératoires [10]

Type de bain	Concentration minimale	Concentration maximale
Acide chromique [g/L]	250	400
Sulfate [g/L]	2,5	4,0
Densité du courant [A/dm^2]	31-62	16-54
Température du bain [$^{\circ}\text{C}$]	52-63	43-63

II. 3. 2. Chrome trivalent

II. 3. 2. 1. Chrome trivalent complexé

L'une des difficultés majeures du développement des bains électrolytiques de chrome trivalent est la formation du chrome hexavalent à l'anode insoluble.

Tous les électrolytes de chrome trivalent actuellement utilisés incorporent des méthodes industrielles brevetées pour l'élimination ou la réduction de la formation du chrome hexavalent [14, 17-19].

L'ion de chrome trivalent combiné à des molécules d'eau $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ est un des complexes les plus stables qui présentent une cinétique d'échange rapide entre une molécule d'eau de la sphère de coordination et de la solution. La composition nominale des bains de chrome trivalent est présentée au Tableau 5 [10, 14].

Tableau 5. Composition du bain de chrome trivalent [10].

Constituants	Quantité
Chrome (total)	18-25 g/L
Sels de conductivité	250-300 g/L
Sels (total)	350-400 g/L
Agent tensioactifs	0,5-2,0 mL/L
Complexant	60-80 mL/L
Gravité spécifique	1.21

Le chrome est introduit comme sel soluble dans l'eau en formant un complexe stable avec le mélange des sels (exp: le chlorure de potassium, le chlorure d'ammonium) qui jouent le rôle de sels de conductivité et de complexant. La quantité de chrome présente dans le bain est inférieure à celle du chrome hexavalent. Malgré la quantité de sels élevées, les bains de chrome trivalent présentent une conductivité inférieure à celle des bains de chrome hexavalent à cause de leur pH faible, ce qui nécessite l'emploi de tensions élevées pour les bains trivalents.

Le complexant est en général un acide organique choisi pour complexer le chrome trivalent pour des fins bien définies.

Le Tableau 6, présente les conditions opératoires :

Tableau 6. conditions opératoires [10]

pH	3.2
Température	23 °C
Densité de courant :	
Cathode	10 A/dm ²
Anode	5 A/ dm ²
Gravité spécifique	1,21

II. 3. 2. 2. Chrome trivalent obtenu par réduction

Le chrome trivalent peut aussi être obtenu par réduction de l'acide chromique :

- par réduction par SO₂ du chromate de sodium (Na₂CrO₄) en solution, et adjonction à cette solution de sulfate de sodium et d'ammonium.
- Par réduction directe de l'acide chromique par le méthanol en milieu chlorhydrique ou sulfurique.

Les solutions obtenues permettent de déposer du chrome métallique à forte épaisseur avec des rendements électrochimiques élevés.

II. 4. Caractéristiques des revêtements de chrome dur

II. 4. 1. Dureté

La propriété fondamentale du chrome déposé par électrolyse est sa grande dureté, de l'ordre de 900 à 1000 (HV_{0,3}) ce qui équivaut à environ 70 Rockwell ou 800 Brinell.

La coutume s'est instaurée d'ajouter au chiffre de dureté les qualités remarquables de résistance à l'usure, quoique scientifiquement cette correspondance ne puisse être rigoureusement établie.

En effet, dans les différents phénomènes d'usure, intervient la ductilité et la ténacité du métal qui sont étrangères aux diverses mesures de dureté. Toutefois, les expériences montrent que lorsque la dureté augmente, l'usure diminue, aussi recherche-t-on dans les applications industrielles à réaliser des dépôts ayant une dureté élevée [20-22].

II. 4. 2. Résistance au frottement

Le chrome possède un très faible coefficient de frottement (0.2), ce qui en fait un excellent métal pour les usages industriels.

La nature des matières à utiliser en contact avec le chrome a une importance capitale pour que de bons frottements soient assurés.

Il faut relever que les bronzes phosphoreux doivent être éliminés car ils peuvent présenter des points durs. Le Tableau 7, illustre la qualité de frottement de certaines matières sur le chrome [23]

Tableau 7. Qualité du frottement des matières sur le chrome [23]

Matières frottant sur le chrome	Caractéristiques du frottant	Qualité du frottement
antifrictions bronzes au plomb fontes fines	-----	Excellent
caoutchoucs matières plastiques	graissage a l'eau	bon
acier doux et mi-durs acier durs	faibles vitesses lubrification constante et abondante	
alliages légers	-----	délicat
aciers durs	vitesses et pressions élevées	
bronzes phosphoreux	-----	mauvais

II. 4. 3. Résistance à la corrosion

La résistance à la corrosion du dépôt électrolytique de chrome dépend d'une part de la résistance intrinsèque à la corrosion du chrome-métal et d'autre part des caractéristiques mêmes du dépôt : épaisseur, structure, etc.

Apposé directement sur le métal de base, le chrome dur est en principe suffisamment épais pour isoler complètement le métal de base des milieux corrosifs avoisinants. Toutefois, le chrome présente deux types de comportement suivant qu'il est actif ou passif [23].

- en milieu acide et/ou réducteur, il ne peut se passiver et est très attaquable ;
- en milieu neutre et basique et en présence d'oxydants, il se passive et résiste bien à la corrosion.

II. 4. 4. Résistance à l'usure

Des données très étendues indiquent que les dépôts de chrome dur ont réduit d'une manière très significative l'usure par abrasion des segments de pistons des moteurs. La durée de vie de telles pièces a été augmentée de cinq fois par rapport à celle des pièces n'ayant pas subi un chromage dur [10,14].

Pour la plupart des moteurs, une couche de chrome d'une épaisseur allant de 100 à 175 μm est déposée sur la face exposée au phénomène d'usure. Des épaisseurs allant jusqu'à 250 μm sont recommandées pour les moteurs à grande puissance. Des couches de chrome de 500 μm d'épaisseur sont déposées en général sur des pièces de révolution (exp. arbres) afin de réparer les surfaces sévèrement usées et de leur conférer leurs dimensions originales.

II. 5. Avantages et inconvénients de l'utilisation du chrome dur

Les revêtements de chrome électrolytique sont très couramment utilisés contre l'usure, la corrosion et pour la réparation d'arbres tournants et de portées cylindriques. Les exemples de fûts de train d'atterrissage d'avions et les arbres de turbines terrestres sont à ce titre très significatifs. Dans ces cas les performances techniques des revêtements sont tout à fait satisfaisantes. Toutefois, le mauvais rendement cathodique compris entre 10 et 25% (suivant la nature du catalyseur) ainsi que le médiocre pouvoir de pénétration et couvrant rendent délicate sa mise en oeuvre sur des pièces de formes complexes. De plus, les ions de chrome réduits pendant le processus électrolytique sont dans l'état hexavalent (Cr^{6+}) et leur effet cancérigène et leurs autres effets très nocifs sur la santé sont connus. En effet des pressions fortes liées à la réduction des effluents en vue d'une meilleure sauvegarde de l'environnement alliées à des délais d'intervention souvent longs nécessitant une immobilisation coûteuse des systèmes [24-26].

Les conditions même d'élaboration des revêtements de chrome par voie électrolytique, les coûts devenant de plus en plus importants, ou encore les aspects environnementaux rendent cette technique moins compétitive et fondent aujourd'hui les motivations principales à la recherche de solutions de substitutions :

- la solution électrolytique a atteint ses limites en terme de productivité (le nombre d'opérations nécessaire ne peut plus être diminué et on a atteint le maximum des vitesses de dépôts),
- les délais d'immobilisation des ressources comme dans le cas de pièces devant être expédiées chez le traiteur à façon pour réparation, vont à l'encontre de la flexibilité d'une telle technique,
- les efforts de frottement élevés dans un milieu corrosif à haute température sont des conditions sévères de fonctionnement qui nécessitent l'utilisation d'autres solutions techniques.

C'est ainsi que toute solution de substitution du chrome devrait répondre aux exigences technique, économique, et environnementale.

Chapitre III.

Substitution du chrome dur

III. Remplacement du chromage dur

Le chromage dur par voie électrolytique, très souvent utilisé pour la protection contre l'usure, la corrosion et la tenue à la fatigue dans des secteurs industriels très diversifiés, est en passe d'être réduit de manière significative, en raison notamment des effets néfastes sur l'environnement et la santé publique, et aussi les limitations techniques intrinsèques de ses dépôts [27-29].

Le chromage dur, a toujours été considéré comme un revêtement à grandes performances grâce à son action inhibitrice vis à vis de l'oxydation, son faible coefficient de frottement et sa dureté très élevée. En effet, le chrome hexavalent est bien connu pour son effet cancérigène (son degré de toxicité est supérieur à celui de l'arsenic ou du cadmium) et les techniques électrolytiques par voie humide, sont de plus en plus éliminées dans l'industrie afin de répondre aux normes sévères de protection de l'environnement (Cr^{6+} : 0,1mg /l) [30,31].

C'est le cas notamment de l'industrie automobile par exemple, en 2001, 60 millions de véhicules [32] ont été produits dans le monde, ils devront un jour être mis au rebut, générant autant de tonnes de déchets. Depuis de nombreuses années déjà, le métal des véhicules est récupéré.

La nouvelle directive européenne 2000/53EC [33] impose désormais la prise en compte de la valorisation complète du véhicule dès la conception. Pour se faire, un échéancier s'articulant sur trois dates a été arrêté :

- 2003 : les véhicules mis sur le marché devront être recyclable à 85 % lors de leur retrait de la circulation ;
- 2006 : la prise en charge systématique des véhicules usagés sera mise en place sur le principe du pollueur-payeur ;
- 2015 : le niveau de recyclabilité des véhicules devra atteindre 95 %. La fraction non valorisable devra être en décharge, ce qui interdit la présence de tout produit toxique.

Entre 2003 et 2008, les éléments considérés comme dangereux (plomb, mercure, cadmium, et chrome hexavalent) seront limités ou interdits. Ainsi le chrome sous sa forme hexavalente devra être disparu des véhicules à partir du 01.07.2007 [34]. Il ne sera toléré qu'à l'état des traces involontairement introduites. Actuellement la surface zinguée-passivée représente 7 à 10 m² par véhicules, soit jusqu'à 4g de Cr (VI). A l'échelle de la planète c'est 40 à 240 tonnes de Cr (VI) issus des couches de passivation qui sont rejetées chaque année.

Les constructeurs Européens [34] et Américains ont donc décidé de réviser leur cahier des charges et spécifications sur les modèles en cours de conception, pour satisfaire à ces directives.

III. 1. Durcissement des normes environnementales relatives au rejet d'effluents

Les ions de chrome réduits dans l'opération électrolytique sont à l'état hexavalent (Cr⁶⁺), connus pour présenter un caractère cancérigène exacerbé, entre autres pathologies développées [35-39]. Ces effets très néfastes, comme la perforation nasale, ont été reportés dès 1827 [40,41].

De ce fait, la Valeur Moyenne d'Exposition (VME)³ des opérateurs au chrome hexavalent est d'ores et déjà très faible et les nouvelles normes en préparation, notamment aux Etats-Unis⁴ et en Europe, le sont encore plus. D'une VME actuelle (réactualisée en 1996) de 0.1 mg.m⁻³, les nouvelles normes préconiseraient une VME de 0,0005 mg.m⁻³ [42-46].

Les rejets de chrome, métal lourd, et d'effluents de rinçage, tant sur l'acidification que sur l'eutrophisation des sols et des eaux sont particulièrement prononcés.

³ Valeur Moyenne d'Exposition: valeur moyenne de la concentration ne devant en aucun cas être dépassée durant un travail posté d'un opérateur de 8 heures par jour et de 40 heures par semaine.

⁴ C'est l'OSHA, Occupational Safety and Health Administration du Department of Labor, DoL (ministère du travail) qui est en charge de la définition des normes d'exposition des opérateurs aux espèces toxiques. En France, c'est l'INRS, l'Institut National de la Recherche sur la Santé qui assure ce contrôle.

Les normes environnementales, déjà rendues plus sévères depuis quelques années, sont appelées à se durcir plus encore à l'avenir [47].

Actuellement, et depuis 1999, la limite maximale de rejet de chrome dans l'eau est définie à $2,77 \text{ ml.jour}^{-1}$ et à $1,71 \text{ ml.jour}^{-1}$ en moyenne par mois. Les préconisations des nouvelles normes s'élèveraient à $0,3 \text{ ml.jour}^{-1}$ et à $0,2 \text{ ml.jour}^{-1}$, respectivement pour le rejet maximal journalier et pour le rejet moyen journalier sur un mois [48-50].

III. 2. Des nécessités technique, économique et écologique de définir des traitements de substitution au dépôt de chrome électrolytique

De par les conditions mêmes d'élaboration des revêtements de chrome par voie électrolytique, les coûts du choix de cette solution technique devient de plus en plus important, rendant cette approche moins compétitive, Tableau 8.

- la protection des opérateurs rend obligatoire la mise en service de systèmes de plus en plus complexes et lourds, grevant fortement le coût des installations;
- les traitements des effluents sont lourds, complexes et onéreux de mise en œuvre⁵;
- l'impact sur l'image des produits retenant cette solution peut s'avérer altérée à l'heure des technologies dites "vertes".

Ces limitations importantes liées à des préoccupations environnementales et aux coûts afférents constituent aujourd'hui la motivation principale à la recherche de solutions de substitution.

Toutefois, ces limitations ne sont pas exclusives, et peuvent encore être citées dans ce cas [51-54] :

- les limites de la productivité d'une telle solution semble avoir été atteintes: le nombre d'opérations nécessaires à la mise en œuvre de revêtements de chrome

⁵ Dans de nombreux cas, les bains ne sont pas retraités et sont stockés dans des fûts étanches dans l'attente d'une solution viable de vue environnementale en étant acceptable du point de vue économique.

électrolytique ne peut plus être diminué, les vitesses de dépôts plus être augmentées de façon significative;

- la flexibilité très faible de cette solution augmente souvent, notamment dans le cas de réparation, les délais d'immobilisation des ressources, les pièces devant être expédiées chez le traiteur à façon puisque ne pouvant pas être réparées sur site;
- les limitations techniques de ces revêtements, dans certaines conditions plus sévères de fonctionnement, notamment des efforts de frottement élevés dans un milieu corrosif à haute température, demande la mise en œuvre d'autres solutions techniques;
- etc.

Tableau 8. Quelques critères relatifs aux procédés électrolytiques de réalisation de dépôts de chrome [31].

critère	Chrome dur
flexibilité / réparation sur site	faible / difficile
nombre d'opérations nécessaires	6 à 8
contrôle des solutions chimiques	Critique
surfaces au sol des installations	importante
vitesse de dépôt	30 à 60 $\mu\text{m.h}^{-1}$
épaisseur des dépôts	de 10 à 1000 μm
contrôle du procédé	Faible
possibilité de revêtir partiellement une pièce	Difficile
adhérence des dépôts	faible à moyenne
impact sur l'environnement	important
coût de mise en œuvre	de plus en plus élevé (de par l'impact environnemental notamment)
température maximale d'utilisation en service	≈ 400 °C (en continu)

III. 3. Des solutions de substitution

III. 3. 1. Electrodeposition à partir de solutions de chrome trivalent

Face à cet ensemble de difficultés et de limites rencontrées lors de la mise en œuvre de revêtements de chrome électrolytique, des revêtements élaborés par d'autres solutions, plus respectueuses pour l'environnement, mais également plus flexibles et offrant une meilleure productivité, sont recherchées depuis quelques années.

L'une des approches explorées par les centres de développement est la mise au point de bains de chromage électrolytique basés sur l'utilisation d'ions trivalents, présentant des niveaux de toxicité bien moindre en comparaison des ions de chrome hexavalent. Toutefois, ces développements se heurtent actuellement à l'impossibilité de réaliser des revêtements d'épaisseur supérieure à une trentaine de micromètres: ils deviennent fragiles à des épaisseurs supérieures. Le temps nécessaire à la mise au point de cette approche ne peut à l'heure actuelle être raisonnablement estimé, mais d'aucuns, les plus pessimistes peut-être, ont pronostiqué un temps d'une dizaine d'années avant sa mise en œuvre industrielle [55,56].

De plus, quelque soit les développements effectués, l'approche de bains au chrome trivalent repose toujours sur la logique des traitements par voie humide, basés sur l'emploi en grande quantité de bains chimiques et générateurs en quantité plus importante encore d'effluents aqueux [57,58].

Les autres approches explorées par les centres de développement reposent sur la mise en œuvre de dépôts élaborés par voie sèche, les dépôts élaborés en phase vapeur et les dépôts élaborés par projection thermique en l'occurrence. La voie sèche présente un bilan environnemental tout à fait favorable en comparaison d'autres voies et permet la réalisation de revêtements à hautes caractéristiques, tant mécaniques que de tenue aux sollicitations tribologiques ou physico-chimiques.

A titre d'exemple, le programme de recherche et de développement technologique intitulé HCAT (Hard Chrome Alternatives Team), lancé aux Etats-Unis et au Canada sous l'impulsion des ministères de la défense depuis quatre années à présent, et associant divers centres de ressources, est à ce titre remarquable dans son ampleur: l'ambition est de remplacer par d'autres solutions l'ensemble des revêtements de chrome électrolytique employés tant sur les flottes d'avions que de navires des pays. D'une moindre portée, mais avec des moyens tout à fait significatifs toutefois peut être cité le programme de recherche et de développement initié il y a deux années de cela au Royaume-Uni sous les auspices de l'institut TWI (The World Centre for Materials Joining Technology) [47].

Dans tous les cas, les difficultés principales rencontrées dans la définition de solutions de substitution sont d'origine :

- **technique** puisque de nombreux revêtements peuvent être mis en œuvre pour remplacer le dépôt de chrome électrolytique et qu'il convient donc de sélectionner les solutions avec pertinence à partir d'une très bonne connaissance des sollicitations en service appliquées aux pièces revêtues alliée à la connaissance parfaite des caractéristiques et des propriétés d'usage des dépôts élaborés;
- **économique** puisque la productivité obtenue classiquement avec les traitements par voie sèche ne permet pas toujours de répondre au besoin exprimé par les professionnels, notamment dans le cadre de la couverture en grande série, voire très grande série, de pièces de petites dimensions (cas de revêtements "flash" d'une épaisseur de l'ordre d'une dizaine de micromètres).

III. 3. 2. Les techniques d'élaboration de dépôts par voie sèche: phase vapeur (PVD) et projection thermique

Synthétiquement, la formation d'un dépôt de matière peut s'effectuer soit par agrégation à l'échelle atomique par condensation d'atomes dans le cas des traitements en phase vapeur ou soit par dépôt direct d'un matériau préalablement fondu (particules de petites dimensions, quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres) dans le cadre des procédés de projection thermique.

Les caractéristiques en service des dépôts de matière dépendront pour partie de ce mécanisme de formation [59]. Le matériau précurseur à la formation du dépôt se présente donc soit :

- sous forme gazeuse dans la cas de la condensation d'espèces atomiques,
- sous forme liquide ou solide dans la cas de l'adhérence au substrat d'un matériau fondu.

A titre de résumé, le Tableau 9 synthétise quelques caractéristiques des deux approches, comparées aux caractéristiques des traitements par voie liquide.

Tableau 9. Trois approches pour réaliser la couverture d'une surface par un dépôt de matière [59,60].

Procédé	Principe de base	Voie du traitement	Epaisseur maximale réalisable *	Remarque
Traitements en phase vapeur	Condensation d'espèces atomiques	Voie sèche	Quelques micromètres	Matériaux métalliques et céramiques (oxydes, carbures, nitrures, etc.)
Traitements de couverture par un matériau préalablement fondu	Solidification du matériau préalablement fondu	Voie sèche	Quelques centaines de micromètres	Tous les matériaux, a priori
Traitements chimiques et électrochimiques	Réduction d'ions en solution	Voie humide	Quelques dizaines de micromètres	-Matériaux métalliques (purs en général) -Nombreux effluents

* en général, épaisseur couramment réalisée sans spécificité opératoire particulière.

Le Tableau 10 compare quant à lui l'activité globale générée par ces différents procédés.

Tableau 10. Chiffres d'affaire comparés des techniques de traitement de surface largement répandues dans le tissu industriel⁶ [61].

Données 2000 pour la Communauté Economique Européenne (CEE).

Procédé	1990	2000	2010 *
Procédés de projection thermique	300 M€	400 M€	500 M€
Procédés en phase vapeur (PVD)	100 M€	180 M€	250 M€
Procédés chimiques et électrolytiques (chromage "dur" majoritairement)	400 M€	400 M€	400 M€

* estimations

III. 3. 2. 1. Dépôts élaborés en phase vapeur (PVD: Physical Vapor Deposition)

La condensation d'espèces atomiques à la surface à revêtir impose des conditions spécifiques de traitement, notamment en termes de nature et de pression de l'atmosphère environnante. Cette dernière doit renfermer une concentration minimale d'espèces réactives sous forme gazeuse, ceci ne peut être atteint que sous très basse pression. Ces traitements s'effectuent donc par voie sèche. De ce fait, ils s'effectuent à l'intérieur d'enceintes régulées. La vitesse de dépôt reste faible à cause du mode propre de formation des dépôts: les quantités de matière mises en œuvre n'excèdent pas les quelques dizaines de grammes à l'heure, les épaisseurs des dépôts variant généralement de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres dans les meilleures des cas. Ceci constitue une limitation forte pour certaines applications industrielles [59].

⁶ Collectif, "Enquête prospective sur les technologies de durcissement de surface", Coordinateur J.M. Bélot, CETIM, Senlis, France, février 2002.

Les dépôts élaborés en phase vapeur trouvent des applications dans de nombreux secteurs de l'industrie des équipements. Les plus connues sont très certainement celles en lien avec l'industrie électronique, comme les couches déposées sur les semi-conducteurs ou les revêtements réfléchissant sur les disques de stockage de l'information (Cd-rom) et celles en lien avec l'industrie de l'outillage de coupe, comme les revêtements de céramiques diminuant le coefficient de frottement des surfaces des outils. Plus récemment, les revêtements élaborés en phase vapeur ont été utilisés pour les applications d'anti-usure. La grande flexibilité de ce procédé, permettant d'adapter la composition chimique des couches et de réaliser de même des structures multicouches, a permis d'adapter au mieux la structure des revêtements aux sollicitations appliquées en service.

Parmi l'ensemble des revêtements disponibles, les nitrures de chrome (CrN), nitrures de titane (TiN), ou sulfures de molybdène (MoS_2), entre autres nombreuses possibilités, offrent des caractéristiques remarquables, identiques souvent voire supérieures à celles des revêtements de chrome électrolytique, Tableau 11. Le nitrure de chrome présente une bonne résistance à l'usure. Bien que présentant un coefficient de frottement supérieur à celui du chrome électrolytique, il présente néanmoins l'avantage d'un taux de contraintes internes résiduelles plus faible, augmentant sa durée de vie en service.

Le nitrure de titane a été très largement employé dans de nombreuses applications où la recherche d'une bonne résistance à l'usure est prédominante. Bien que présentant globalement des caractéristiques inférieures à celles du chrome électrolytique, il est relativement facile à élaborer suivant plusieurs techniques et peut remplacer avantageusement dans certaine application le dépôt de chrome.

Le sulfure de molybdène est très connu pour ses caractéristiques tribologiques. Il présente toutefois une faible résistance en cisaillement et il est ainsi très fréquemment élaboré en association avec l'alumino-nitrure de titane (TiAlN) pour constituer des revêtements à très faible coefficient de frottement [59].

Tableau 11. Quelques caractéristiques des revêtements élaborés en phase vapeur
[59].

Caractéristiques	CrN	TiN	MoS ₂
Dureté (HV _{0,05kgf})	1200 – 2200	2000 – 2500	300 – 600
Épaisseur (μm) (ordre de grandeur)	1 – 50	1 – 6	1 – 10
Coefficient de frottement (-)	0,4 – 0,6	0,5 – 0,7	0,1 – 0,2
Température maximale d'utilisation continue (°C)	750	450	400
Résistance à l'abrasion	-	-	++
Résistance à la corrosion	+++	+	+
Expérience industrielle	++++	++++	+

Dans l'optique de la substitution à des dépôts de chrome électrolytique de tels revêtements, deux points durs technologiques se doivent toutefois d'être résolus:

- l'adhérence des dépôts aux substrats, caractéristique rédhibitoire à la tenue en service. L'adhésion de telles couches est relativement faible d'un point de vue général et la réalisation de sous-couches de complaisance des contraintes internes est une solution classiquement mise en œuvre;
- la possibilité de réaliser des traitements de pièces en "vrac", permettant l'augmentation de la productivité. Ceci passe par une adaptation du procédé et à son contrôle.

III. 3. 2. 2. Dépôts élaborés par projection thermique

La technique de projection thermique est un traitement de surface de couverture par voie sèche. Son principe consiste à fondre et à accélérer dans un premier temps au sein d'une source enthalpique le matériau qui formera le dépôt afin qu'il puisse dans un second temps venir s'écraser et se solidifier à la surface de la pièce à revêtir pour former progressivement, couche par couche, le dépôt de matière. Le matériau de base peut se présenter avant sa fusion soit sous forme pulvérulente (de fines particules de poudre d'un diamètre moyen variant entre quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres), soit sous forme de fils ou de baguettes, éventuellement fourrés, dont l'extrémité est alors progressivement fondue et atomisée par un jet gazeux.

Cette technique se caractérise par sa très grande versatilité de mise en œuvre:

- une gamme très large de matériaux, unique dans le domaine des traitements de surface, peuvent être employés pour réaliser des revêtements, alliages métalliques, céramiques oxydes et carbures et polymères, mais aussi des matériaux composites obtenus par association de plusieurs matériaux dissemblables (céramiques et polymères, alliages métalliques et céramiques, etc.);
- une très grande flexibilité de réalisation de revêtements à la surface de pièces de dimensions et géométries très variables (de quelques centimètres de dimensions caractéristiques à quelques mètres);
- une très large gamme d'épaisseur de dépôt, de quelques dizaines de micromètres à plusieurs millimètres.

Parmi l'ensemble des possibilités des matériaux pouvant être mis en œuvre dans le cadre de la substitution de revêtements de chrome électrolytique, le carbure de chrome (Cr_3C_2), le composite céramo-métallique carbure de tungstène – chrome – cobalt (WC/Co-Cr), les alliages métalliques de cobalt – molybdène – chrome et silicium (famille des Tribaloy[©]) et la céramique oxyde alumine – rutile ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$), présentent des caractéristiques identiques, voire supérieures, au revêtement de chrome électrolytique, Tableau 12., et ont déjà été employés, avec succès, comme solution de substitution dans des applications industrielles[38,62].

L'un des procédés de projection thermique privilégié pour mettre en œuvre ces matériaux, à l'exception de la céramique d'alumine et de rutile, est le chalumeau à flamme supersonique, dit procédé HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) [62].

Tableau. 12. Quelques caractéristiques de revêtements élaborés par projection thermique[38].

Caractéristique	Céramique Cr_3C_2	Céramo- métalliques WC/Co-Cr	Alliages CoMoCrSi	Céramiques $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$
Résistance à l'usure par l'abrasion ("Amsler")	+++	++++	++	+++
Résistance à l'usure par frottement (pion sur disque)	++	+++	++	+++
Résistance à l'usure par friction ("galling test")	++	++++	+	+++
Tenue à la fatigue oligocyclique	++++	+++	++++	+
Résistance à la corrosion (en atmosphère saline)		+++	++++	++++
Température maximale d'utilisation continue (°C)	400	650	800	800

III. 4. Etude comparative entre les dépôts HVOF et les dépôts de chrome dur

La projection thermique a été considérée longtemps comme une technologie "onéreuse".

Deux facteurs la rendent aujourd'hui plus attractive vis-à-vis du chrome dur :

- les coûts annexes pour le traitement des effluents aqueux dans la technologie du chrome dur sont de plus en plus élevés, ils restent modérés pour la filtration des poussières dans le cadre de la projection thermique.
- la meilleure fiabilité des équipements de projection avec de nouveaux matériaux spécifiques offrent de nouvelles perspectives auxquelles les revêtements de chrome dur ne peuvent plus répondre [63-67], Figure 1.

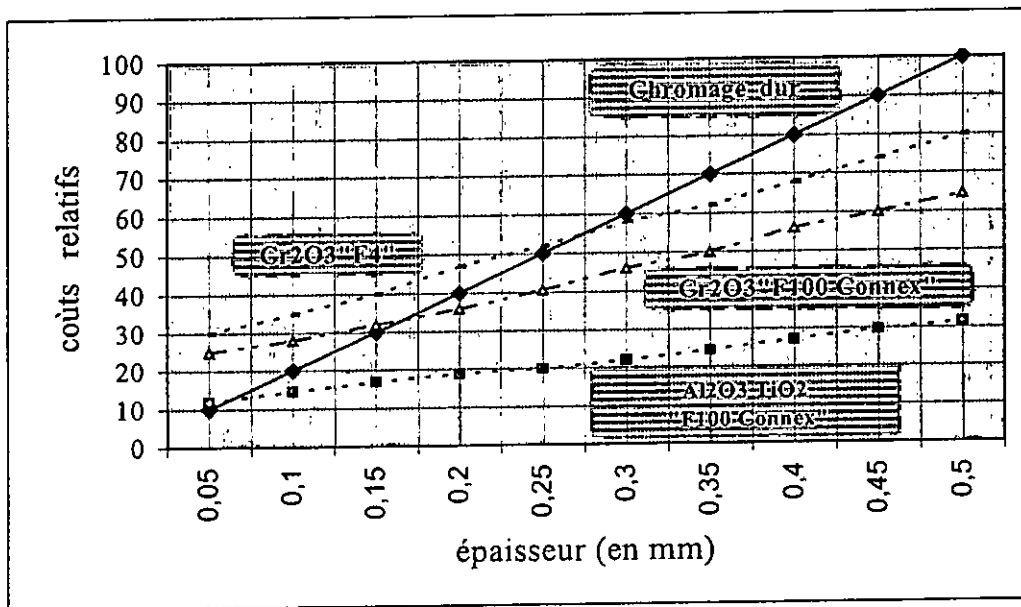


Figure 1. Estimation des coûts en fonction de l'épaisseur des dépôts [26]

La projection thermique est considérée comme étant la seule technologie utilisant une large gamme de matériaux très divers et permettant de choisir « le bon matériau au bon endroit » avec les propriétés adéquates, Figure 2. C'est ainsi que de nombreuses industries envisagent l'utilisation de la projection thermique en remplacement du Chrome dur, Tableau 13.

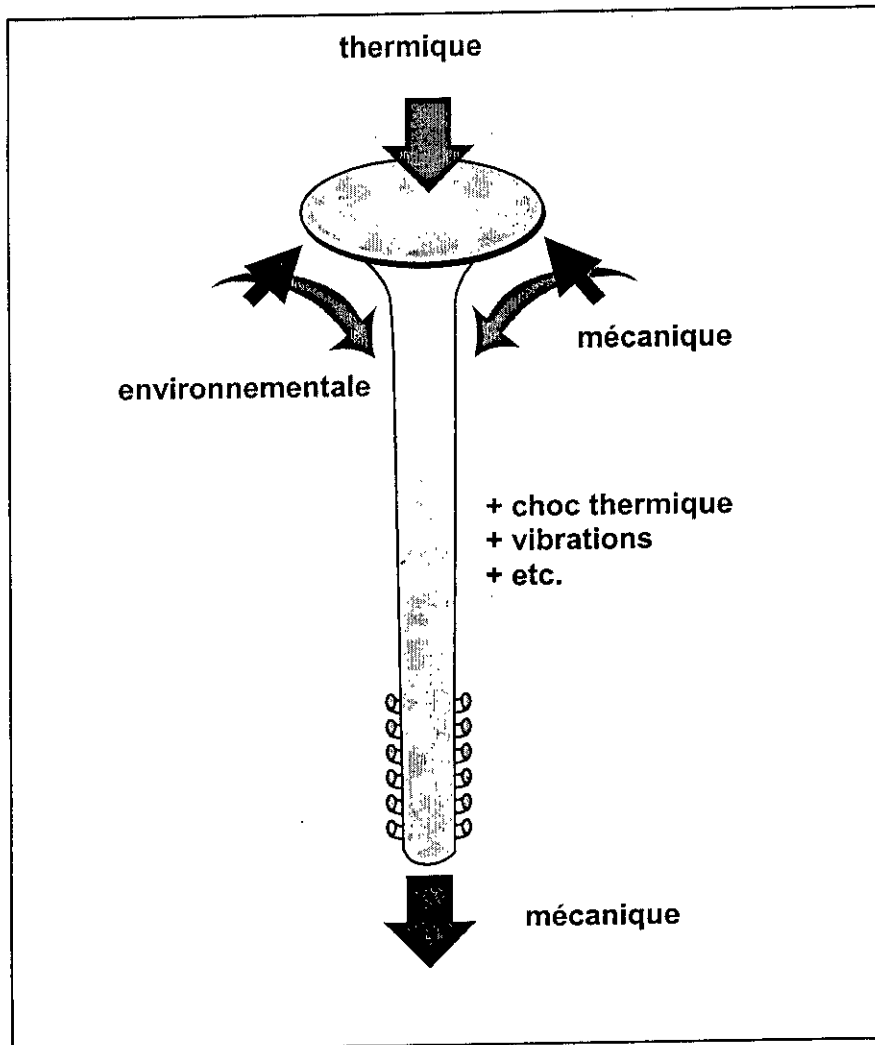


Figure 2. Possibilités d'utilisation de différents types de revêtements par projection thermique « le bon matériau au bon endroit »

Tableau 13. Domaines utilisant la projection thermique [65,72,73]

Domaine	Eléments envisagés
Biomédical	Prothèses dentaires, prothèse de hanche, de coude, de vertèbre, de genoux, broche, vis...
Automobile	Vilebrequin, soupapes, injecteurs, segments de piston, têtes de piston, anneaux de synchronisation, plaquettes de freins...
Aéronautique	Train d'atterrissage, Chambre de combustion (TBC), aubes de turbines, (Plus de 35 matériaux différents sur un moteur de génération actuelle)...
Centrales hydrauliques	Obtrateurs, augets Pelton, roues.....
Turbines géostationnaires et embarquées	Aubes, chambres, tubes à flamme, arbres, réparation...
Centrales nucléaires	Eléments de guidage, barrières de diffusion...
Imprimerie et papeterie	Filtres de papeterie, malaxeurs, rouleaux, lames et rods de couchage...
Sidérurgie	Cylindre déflecteur de four de recuit, réparation...
Textile	Galets tensionneurs, guides fil
Pétrochimie	Brûleur de ligne de « cracking », tiges de soupapes, condenseurs de sulfures, séparateurs d'hydrocraquage, revêtement de pipes...
Autres Domaines	Agroalimentaire, loisirs (jantes de vélos), produits manufacturés...

Cette initiative de remplacement est appuyée par le fait que des revêtements obtenus par projection à la flamme supersonique de type HVOF (High Velocity Oxyfuel) peuvent avoir une résistance à l'usure jusqu'à cinq fois plus importante que celle du chrome dur [69-71].

La vitesse de réalisation du dépôt est incomparable (25 μm par passe de dépôt pour la technique HVOF et 25 μm par heure dans le cas du chrome dur électrolytique). Dans le cas des turbines à gaz terrestres, une comparaison des coûts de réparation de certains arbres est présentée en chapitre VI.

Dans le cas des dépôts par projection thermique, on ne s'affronte à aucune limitation au niveau de l'épaisseur. À l'opposé dans le cas du chromage dur, les dépôts épais sont difficilement réalisables et les micro fissures (résultant des contraintes internes dans le

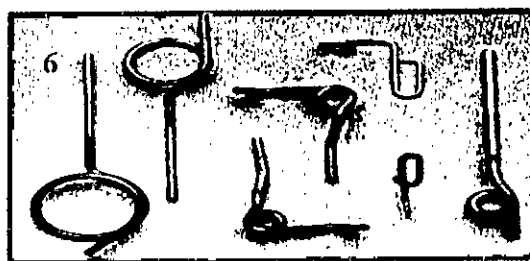
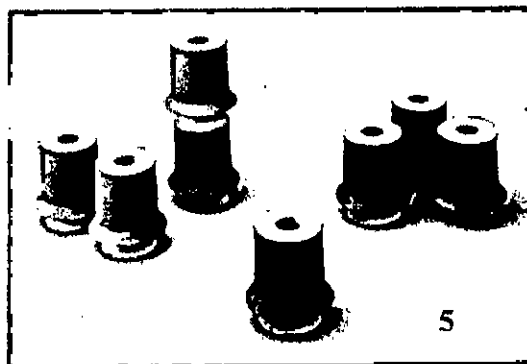
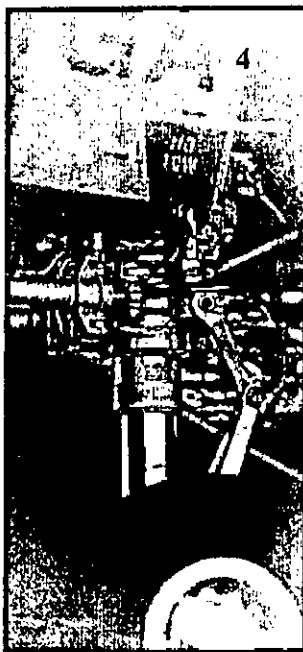
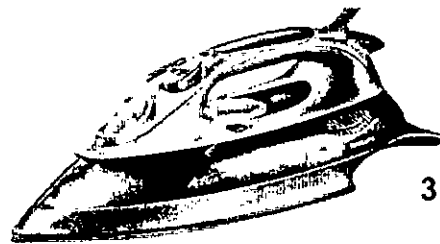
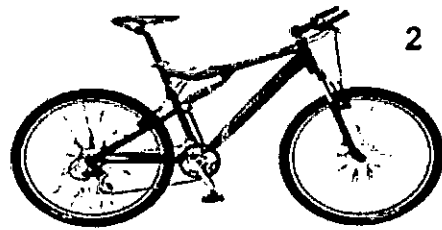
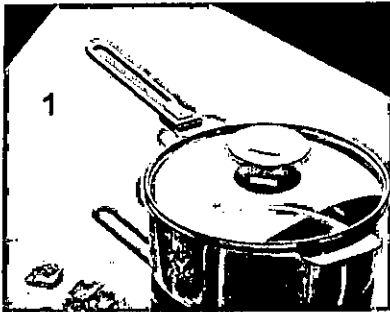
dépôt) aboutissent à une faible adhérence sur les matériaux à base de fer qui peut conduire à une attaque possible du substrat dans des environnements corrosifs.

En fin les dimensions du bain imposent une contrainte supplémentaire sur la forme et la taille des pièces à revêtir en galvanoplastie. Avec la technique de projection thermique aucune restriction sur les dimensions n'est imposée, et la projection sur site est possible ce qui permet un gain de temps considérable dans certains cas, Tableau 14. La Figure 3, illustre quelques exemples de revêtements par projection thermique déjà en application.

Tableau 14. Comparaison entre les techniques de projection thermique et du chromage dur [68]

Propriétés	Projection thermique	Chrome dur
flexibilité / réparation sur site	++	--
nombre d'opération nécessaire	3	6 à 8
contrôle des solutions chimiques	Aucun	Critique
surfaces au sol nécessaire	Faibles	Importantes
vitesse de dépôt	+++	--
épaisseur de dépôt	++ (50 µm mini)	100 µm maxi
température maximale en service	≅ 800°C (continu)	≅ 400°C (continu)
contrôle du procédé	+	--
revêtement partiel	++	--
tenue en fatigue	+++	--
adhérence	++	--
résistance à la corrosion	++	--
résistance à l'usure	+++	--
coût	Variable	+
rejets	-	--- (Cr VI)

1. revêtements anti-adhérents (céramo-métalliques ou céramo-polymères)
2. protection des jantes (céramiques)
3. glissement de la semelle (céramiques)



4. train d'attérissage , 5. galets tensionneurs, 6. guides-fil (textile)

Figure 3. Exemples de revêtements par projection thermique déjà en application [31].

Chapitre IV.

Projection thermique

IV. Projection Thermique

IV. 1. Historique

La date de naissance du procédé de revêtement par projection thermique généralement acceptée est celle du brevet de *Schoop* et de *Guenther* [74]. Par manque de matière première spécifique et de challenge technologique, le procédé est resté stagnant jusqu'à la deuxième guerre mondiale. Il s'est considérablement développé au début des années 1950 pour des besoins militaires, et ne cesse de croître et de trouver une place indispensable dans de nouvelles applications. La Figure 4 présente quelques repères historiques dans l'évolution de la technologie [75,76].

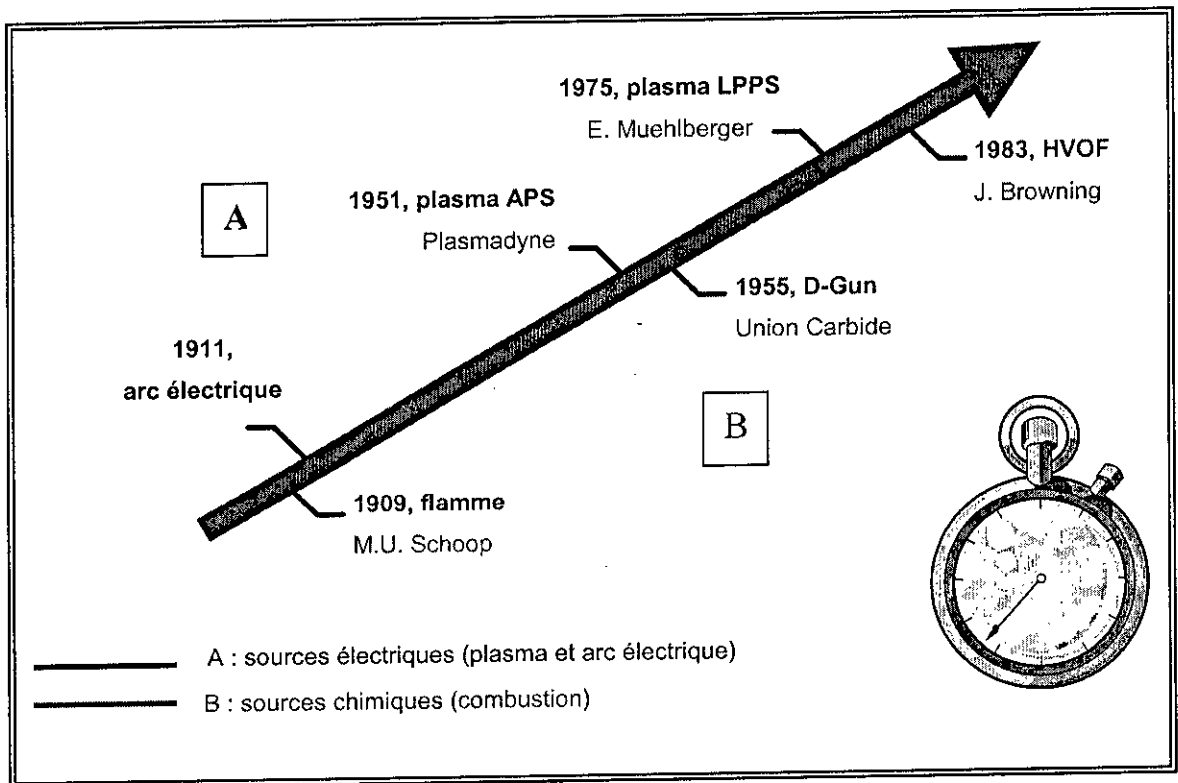


Figure 4. Repères historiques de la projection thermique [75,76].

IV. 2. Principe général

Le principe général utilisé est présenté sur la Figure 5. De la matière sous forme de fil ou de poudre est injectée dans un arc électrique, une flamme, ou un plasma. Les gouttelettes de matières en fusion sont projetées et solidifiées sur un substrat. Leurs empilements successifs forment une couche de structure lamellaire.

Ce dépôt amène à la surface du substrat des propriétés d'anticorrosion, d'anti-oxydation, de tribologie, d'électromagnétisme, de thermique, de restauration, d'esthétique, etc.

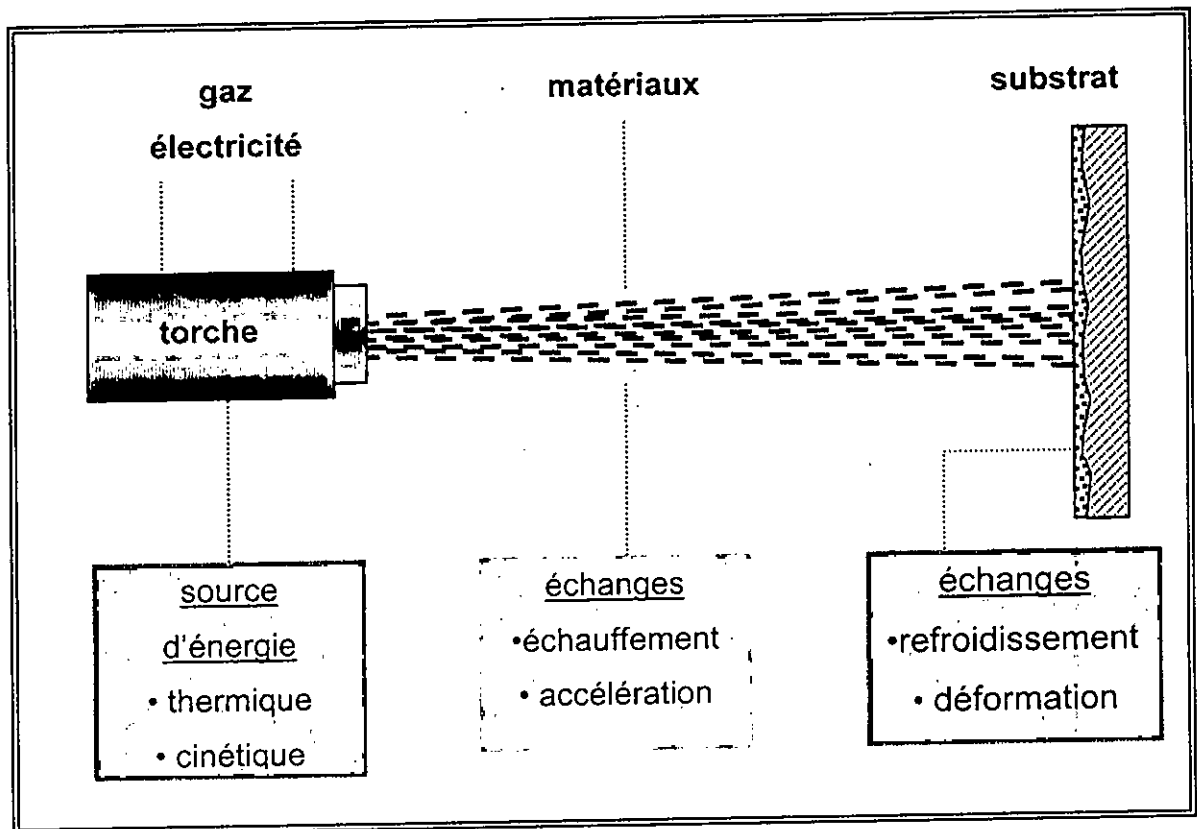


Figure 5. Principe de la projection thermique.

IV. 3. Procédés existants

Différents procédés industriels de dépôts par projection thermique existent sur le marché : Projection : projection à la flamme fil, à la flamme poudre, au canon à détonation, à la flamme supersonique, à l'arc électrique fil, au plasma d'arc soufflé, au plasma d'arc transféré. En fonction de l'application il conviendra de sélectionner le les systèmes les plus adaptés.

IV. 4. Matériaux utilisés en projection thermique

Les matériaux projetables comprennent tous les types et tous les mélanges de céramiques, carbures, plastiques et métaux existant sous forme de poudre ou de fils, Figure 6.

C'est l'immense variété des matériaux projetables qui fait de la projection thermique la technologie la plus souple et la plus diversifiée de tous les procédés de traitements de surfaces.

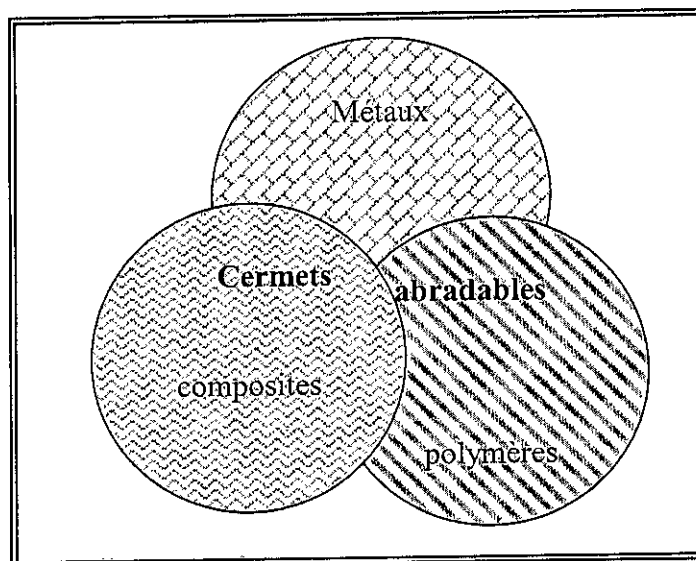


Figure 6. Matériaux utilisés.

IV. 5. Choix du procédé

La projection thermique permet la mise en place de ses différents matériaux soit sous forme de couche simple monocomposante, soit d'associer des fonctionnalités sous forme de couches multiples ou composite. Le choix du procédé dépend de différents paramètres : préparation de surface, moyens de projection, maîtrise de la température, masquage, contrôle et post traitement, Figure 7.

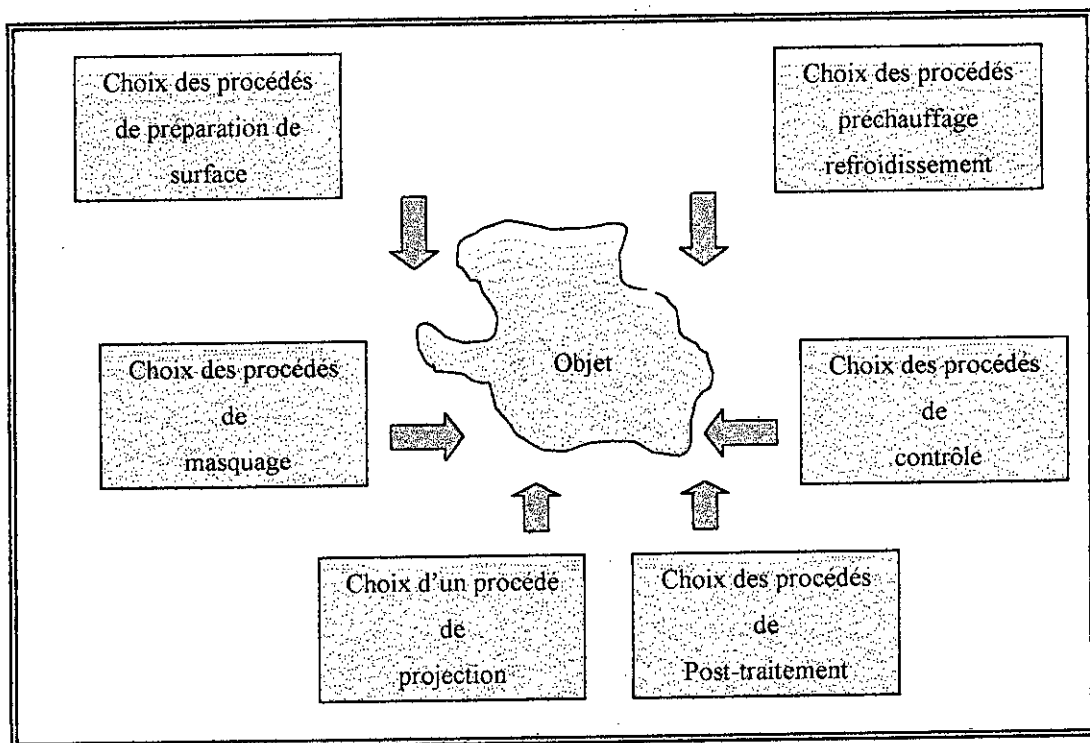


Figure 7. Paramètres du choix du procédé [77]

IV. 6. Matériel nécessaire à la mise en œuvre

Outre les moyens amont de préparation de surface, l'installation de projection peut se dissocier en :

- ✓ Une partie principale regroupant : Figure 8 [77]
 - la torche et toutes ses alimentations ;
 - le système de manipulation de la torche et de la pièce ;
 - le refroidissement de la pièce ;

- les systèmes d'asservissement, contrôle et supervision.
- ✓ Une partie annexe, regroupant tous les constituants liés à la sécurité du procédé :
 - l'enceinte (qui détermine le procédé dans certains cas) ;
 - l'extraction et la filtration ;
 - le renouvellement d'air de la cabine ;
 - les alimentations en fluide.

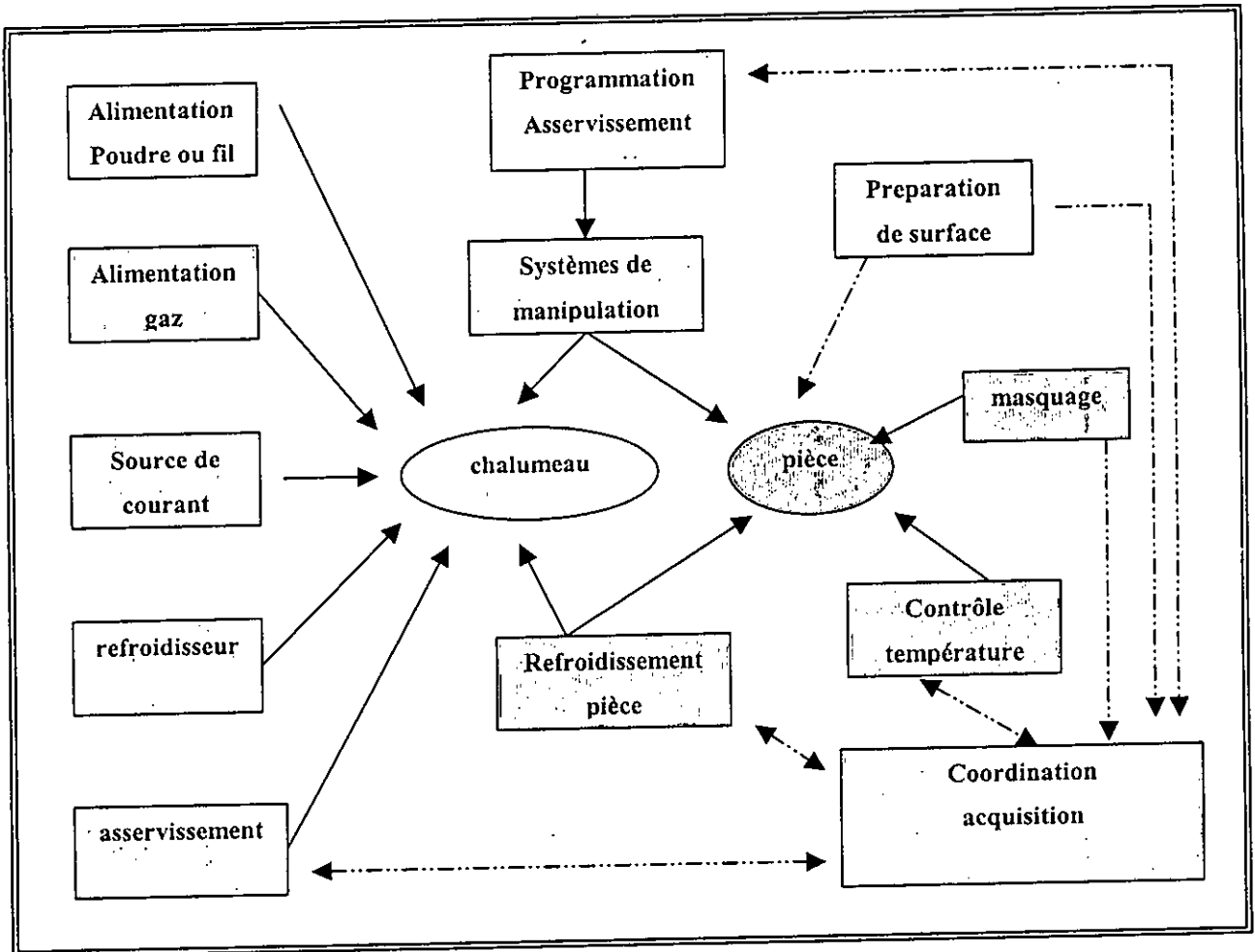


Figure 8. Principaux constituants d'une installation de projection : partie principale.

IV. 7. Comparaison des différents procédés

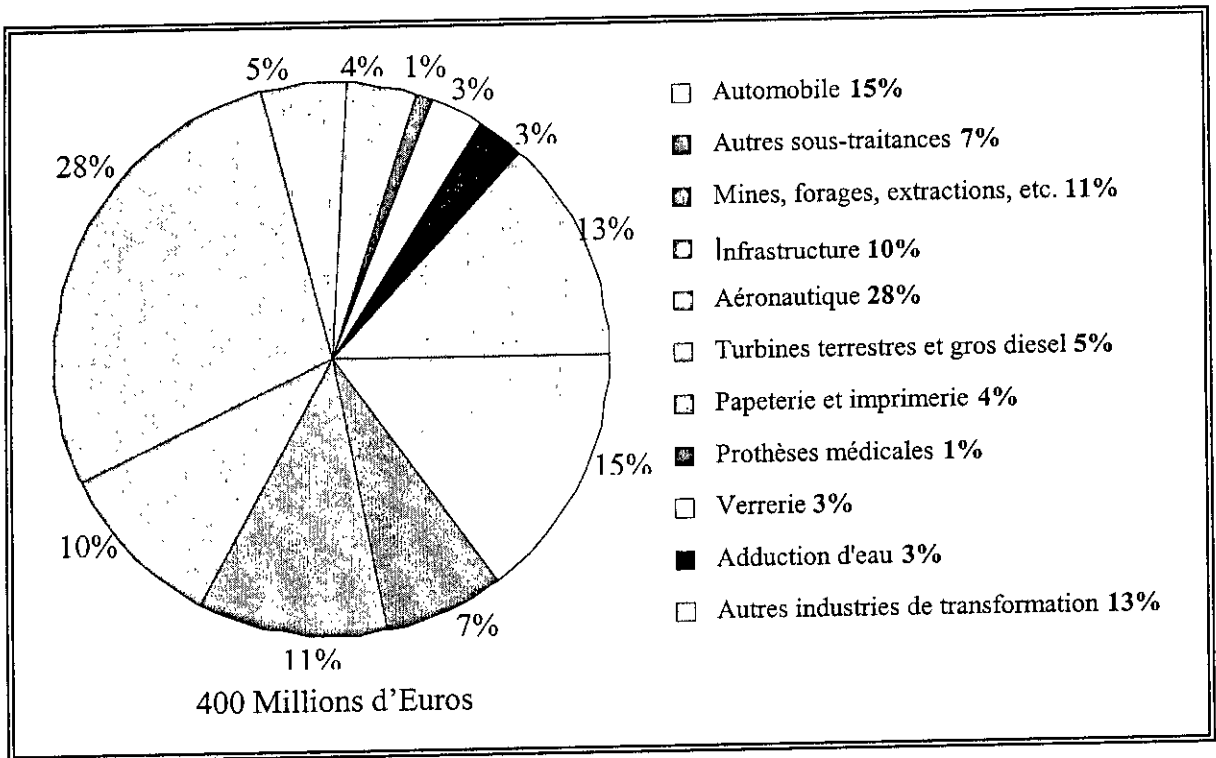
Chaque procédé de projection thermique se distingue en coût d'investissement et en performances réalisés. Ces performances se mesurent soit en terme de qualité du dépôt :

- densité ;
- épaisseur maximale sans fissuration,
- cohésion,
- pourcentage d'oxydes dans la couche,
- adhérence,
- propriété spécifique recherchée (chimique, électromagnétique, esthétique, thermique,...)

Soit en terme de facilité de mise en œuvre et de coût :

- débit de poudre ou de fil par heure,
- rendement de projection,
- coûts des consommables,
- coûts d'entretien,
- échauffement du substrat,
- coût du masquage,
- post traitement et finition,
- fiabilité.

Actuellement, pour les projets en développement, les procédés arc fil ou HVOF permettent de répondre à la majorité des besoins en recouvrements par métaux ou cermets, le procédé de projection par plasma d'arc soufflé est plutôt réservé aux céramiques. La Figure 9 représente la répartition de l'activité sur différents domaines industriels. [76]



CEE - année 2000 - par secteurs industriels

Figure 9. Répartition de l'activité sur différents domaines industriels [76].

IV. 8. Projection thermique à la flamme supersonique de type HVOF

Depuis une dizaine d'années, les applications industrielles de la projection thermique de type HVOF (high velocity oxy-fuel) croissent très rapidement. Corrélativement, on peut également observer un fort développement des technologies. Au départ, l'utilisation principale des procédés HVOF consistait à projeter des poudres de carbures pour les applications anti-usure en concurrence avec le procédé D-Gun. A partir du milieu des années 1980, les applications des procédés HVOF ont rapidement évolué et se sont diversifiées largement avec l'apparition de différents systèmes de projection : CDS, Diamond Jet, Top-Gun, JP-5000 etc. Aujourd'hui les procédés HVOF sont couramment utilisés pour projeter les poudres d'alliages métalliques pour le rechargement dur et les applications contre la corrosion et l'oxydation.

La projection thermique à la flamme supersonique HVOF (high velocity oxy-fuel) utilise la combustion d'un mélange de carburant (hydrocarbure et/ou hydrogène) et de comburant (oxygène ou air) pour générer une flamme ayant l'énergie nécessaire à la fusion rapide du matériau (transfert thermique) et l'accélération des particules (transfert cinétique).

Le diagramme thermo-cinétique (Fig. 11.) montre la différence entre le procédé HVOF et les autres principaux types de projection.

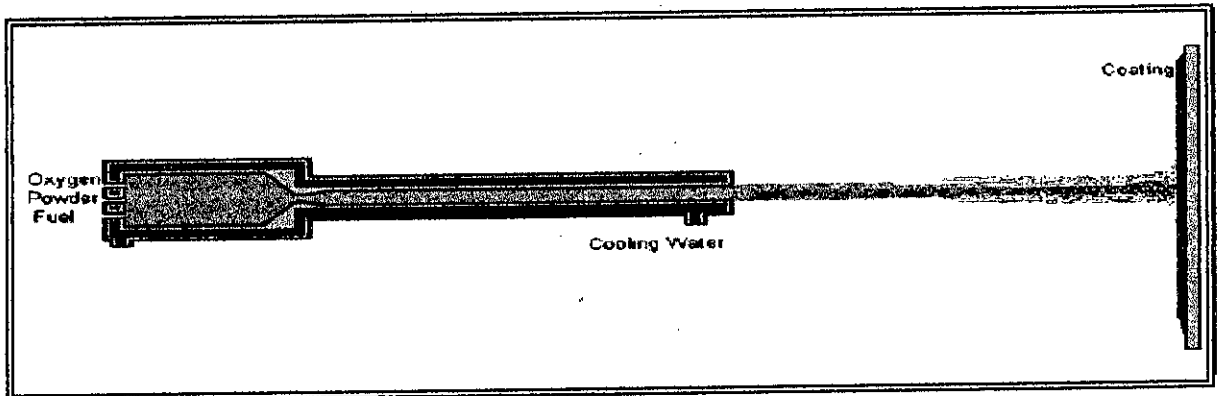


Figure 10. Schéma du procédé HVOF.

Dans la chambre de combustion, la réaction se déroule soit selon un processus de flamme de déflagration (gaz mélangés avant la réaction) soit selon un processus de flamme diffusante (gaz non mélangés préalablement).

Les gaz brûlés s'écoulent dans une buse où ils sont accélérés pour atteindre en sortie de buse une vitesse supersonique (jusqu'à 2000 m.s^{-1}), Figure 10.

La poudre est injectée à l'aide d'un gaz neutre dans la flamme où elle est fondue et accélérée. Cependant, les caractéristiques du jet gazeux ne doivent pas être confondues avec les caractéristiques de la poudre qu'il transporte, les vitesses de particules sont souvent assez éloignées de celle des gaz

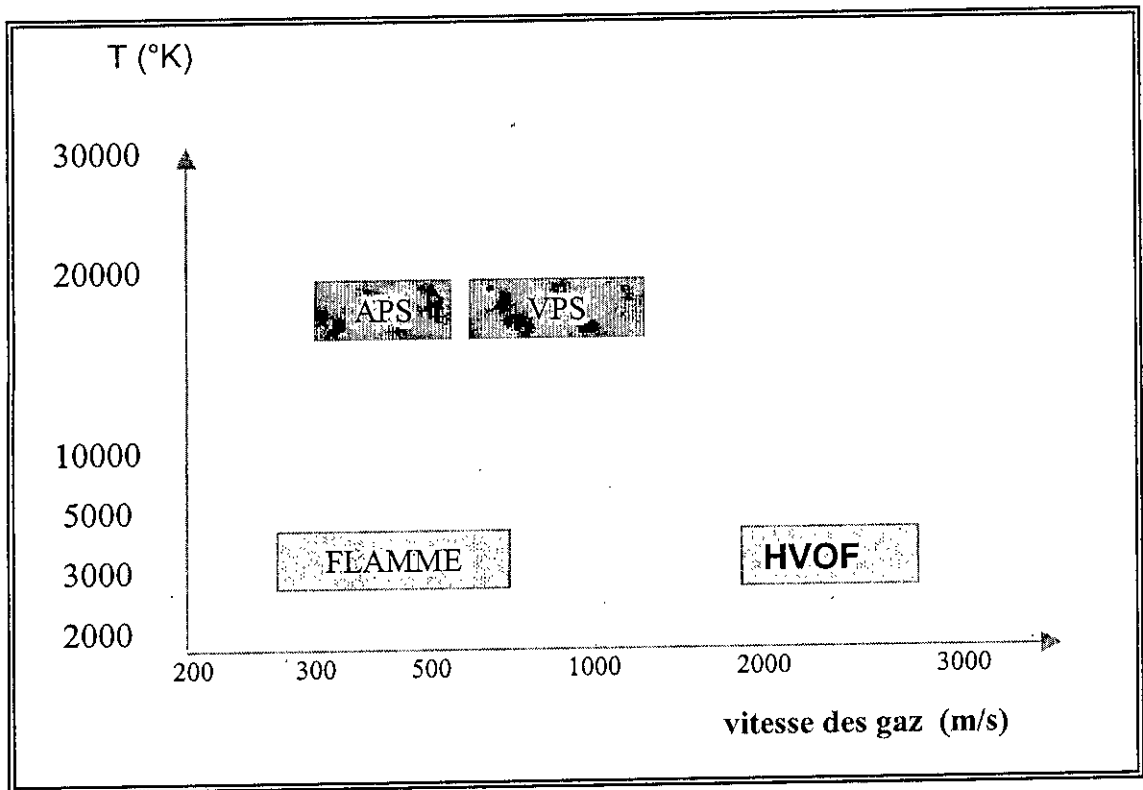


Figure 11. Diagramme thermo- cinétique.

Le procédé HVOF se caractérise par une densité de puissance très importante qui se manifeste par une accélération violente des gaz de combustion tout en conservant une température relativement basse en comparaison des autres procédés.

La grande vitesse des particules au moment de l'impact peut assurer un excellent accrochage sur le projectile (forte adhérence entre 70 et 100 MPa), ainsi qu'une grande densité du dépôt (jusqu'à 99,5%) et une faible rugosité des surfaces.

La température limitée et le temps de séjours réduit des particules dans la flamme permettent d'éviter l'oxydation des poudres métalliques et la décarburation des poudres de carbures. Toutefois, cela rend la projection des matériaux à haut point de fusion difficile, ils n'ont pas le temps d'atteindre l'état pâteux. Les paramètres : tailles, formes et densité des grains de poudre sont donc critiques. Il faudra alors que les particules soient assez petites pour s'échauffer et se ramollir. La granulométrie doit donc être bien respectée [78-80].

IV. 8. 1. Les différents procédés de type HVOF

Le premier appareil de type HVOF a été développé en 1982 par Browning sous le nom de Jet Kote [81]. Depuis son apparition, plusieurs fabricants ont successivement proposé ce type de matériel sous différentes appellations : Diamond Jet, CDS, Top Gun, JP-5000, etc. Il faut noter qu'un autre procédé, appelé D-Gun (canon à détonation), a été développé par *Union Carbide* au début des années 1950 [81]. Ce procédé utilise un mécanisme de combustion différent.

Les procédés HVOF diffèrent plus ou moins en fonction du procédé d'injection de la poudre, de la composition du combustible utilisé, de la méthode de refroidissement et des géométries des chambres de combustion et de buse. Une distinction majeure peut être faite au niveau des phénomènes de combustion impliqués, c'est à dire la détonation et la déflagration. En outre, les procédés à déflagration peuvent être classifiés par la conception de leur chambre de combustion, selon que la flamme est stabilisée dans la chambre de combustion (CSCP : chamber-stabilized combustion processes) ou dans la buse (NSCP : nozzle-stabilized combustion processes), Figure 12.[82].

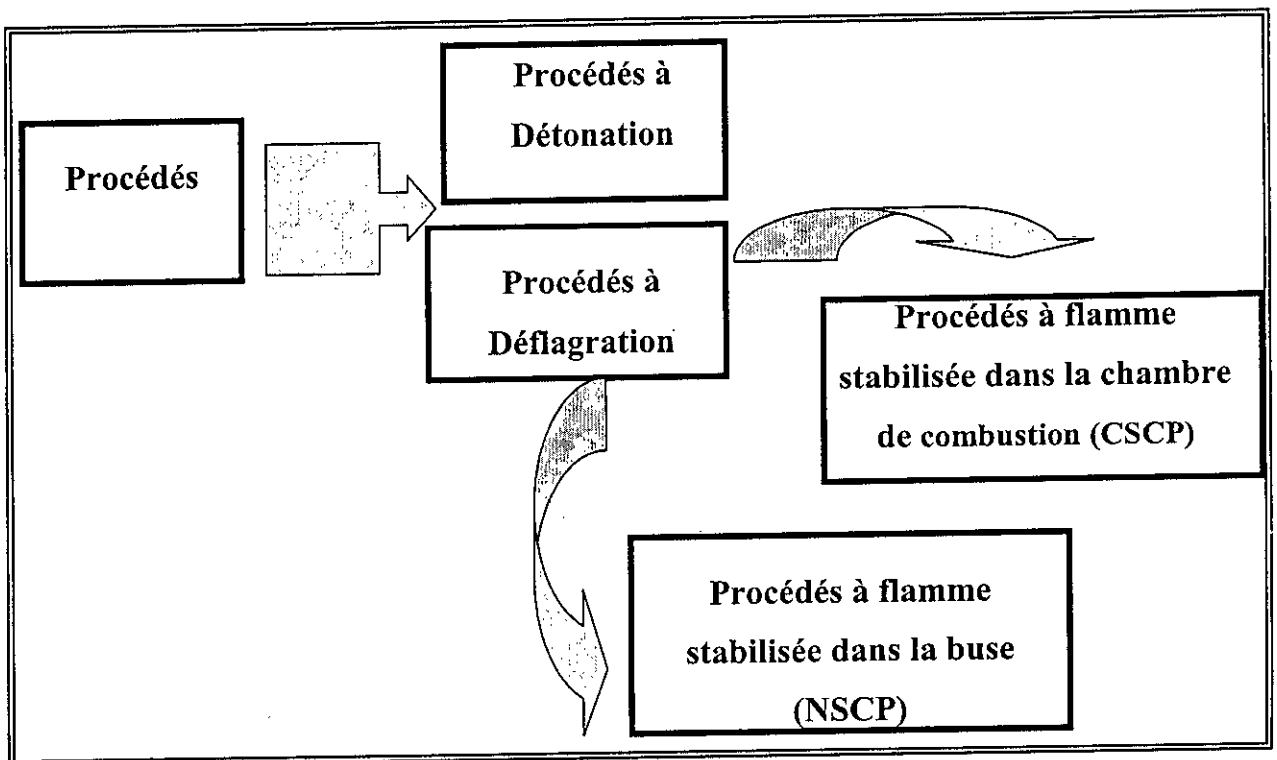


Figure 12. Classification des procédés de type HVOF.

IV. 8. 1. 1. Les procédés à détonation

Ces procédés sont souvent regroupés sous le terme de « D-Gun » (canon à détonation) selon la dénomination d'origine de la société Union Carbide[81] parce que qu'ils utilisent le phénomène de détonation pour la combustion. La Figure 13 montre le schéma d'un tel système. Le gaz combustible et l'oxygène sont mélangés avec les poudres uniformément dispersées et périodiquement injectées dans le canon à la pression atmosphérique. Le mélange est ensuite enflammé par une bougie électrique et la pression augmente par l'effet de la combustion. L'onde de détonation (le front de flamme) ainsi créée se déplace à une vitesse supersonique.

Le front de flamme se propage et brûle le mélange à une vitesse telle que la pression dans le canon ne peut pas se décharger lors de la propagation [83]. Alors, le phénomène de détonation se produit. Il consiste en une forte hausse de pression provoquée par l'augmentation très rapide de la température des gaz brûlés. Les produits de combustion et la poudre sont alors éjectés à grande vitesse vers la sortie du canon. Ensuite un jet d'azote évacue les restes des gaz brûlés le long du canon et prépare le cycle suivant. Par exemple, la combustion stœchiométrique de l'hydrogène dans l'oxygène amène les gaz à une température de 3583 °K, une pression de 18 atm et une vitesse de 2816 m/sec.

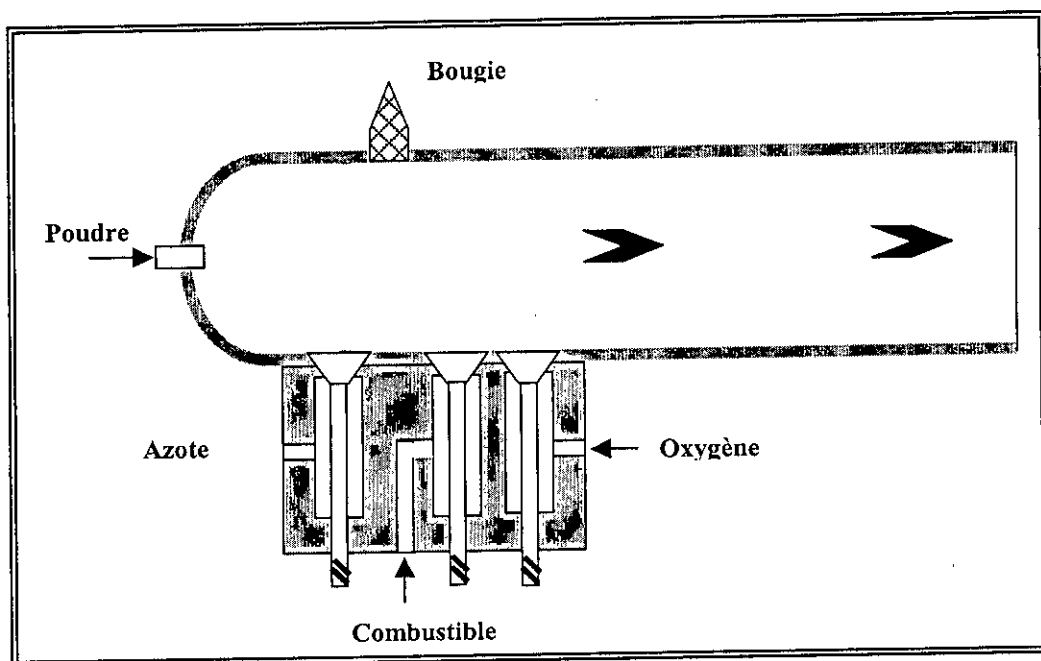


Figure 13. Schéma typique du procédé à détonation D-Gun.

Dans ce procédé, on utilise souvent l'acétylène, l'hydrogène ou un mélange de propane et de butane comme gaz combustible, et l'air, l'azote, l'hélium, ou l'argon comme gaz diluant. Le canon a généralement une longueur de 600 à 1100 mm et un diamètre de 21 à 25 mm. Le nombre de détonations est de 200 à 800 par minute[84].

Ce procédé est surtout utilisé pour la projection thermique des poudres de cermets de carbures. Depuis son apparition, la qualité des dépôts de carbures obtenue par ce procédé est son principal atout par rapport aux procédés HVOF et plasma. Il est aussi possible de projeter des poudres d'alliages et de céramiques à bas point de fusion. Cependant, ce système est normalement utilisé de manière immobile ce qui présente un inconvénient pour la projection sur des formes complexes[83].

IV. 8. 1. 2. Les procédés à déflagration

La déflagration est un processus de combustion qui implique une conduction et une diffusion entre la couche de mélange en cours de réaction et celle adjacente de mélange non enflammé. La vitesse de déflagration dépend donc de la conductivité thermique et de la diffusion des gaz. L'onde de combustion se déplace à une vitesse subsonique beaucoup plus faible que celle de détonation.

Tous les procédés de type HVOF développés depuis le début des années 1980 se classent dans cette catégorie. Toutefois on peut distinguer entre deux comme indiqué sur la Figure 12.

A. Les procédés à flamme stabilisée dans la chambre de combustion (CSCP)

Ces procédés présentent une chambre de combustion relativement large par rapport au diamètre de la buse. Le mélange combustible-comburant est brûlé par diffusion et la flamme formée est suffisamment stabilisée dans la chambre de combustion. Une grande chambre de combustion permet d'augmenter la pression de combustion et la vitesse des gaz. Cette possibilité dépend très fortement des propriétés physico-chimiques du combustible, en particulier de son point d'ébullition et de sa stabilité chimique.

Un inconvénient principal de ce type de procédé est la perte d'énergie thermique au niveau de parois de la chambre de combustion. Cette perte de chaleur est souvent supérieure à 20 % environ de l'énergie thermique obtenue par la combustion. Il est donc nécessaire d'équiper le chalumeau d'une longue buse pour avoir un échange thermique suffisant entre les gaz et les particules. De plus, le système peut être relativement compliqué à fabriquer. Les systèmes typiques appartenant à ce type sont les procédés Jet Kote et JP-5000.

A. 1. Le procédé Jet Kote

Le système Jet Kote a été le premier procédé HVOF à utiliser le phénomène de déflagration. La figure 28 montre un schéma de ce système. Les gaz sont brûlés dans la chambre de combustion perpendiculairement à l'axe de la buse. Les produits de combustion passent par une orifice à 4 voies puis sont guidés dans une buse de section constante de 8 mm de diamètre. Les poudres sont injectées axialement dans la buse. La pression de combustion peut atteindre 4 ou 5 bars.

La chambre et la buse sont entièrement refroidies par un circuit d'eau. Le système a été décliné récemment en différents modèles qui permettent de choisir une chambre de longueur variable selon les poudres à projeter, Figure.14.

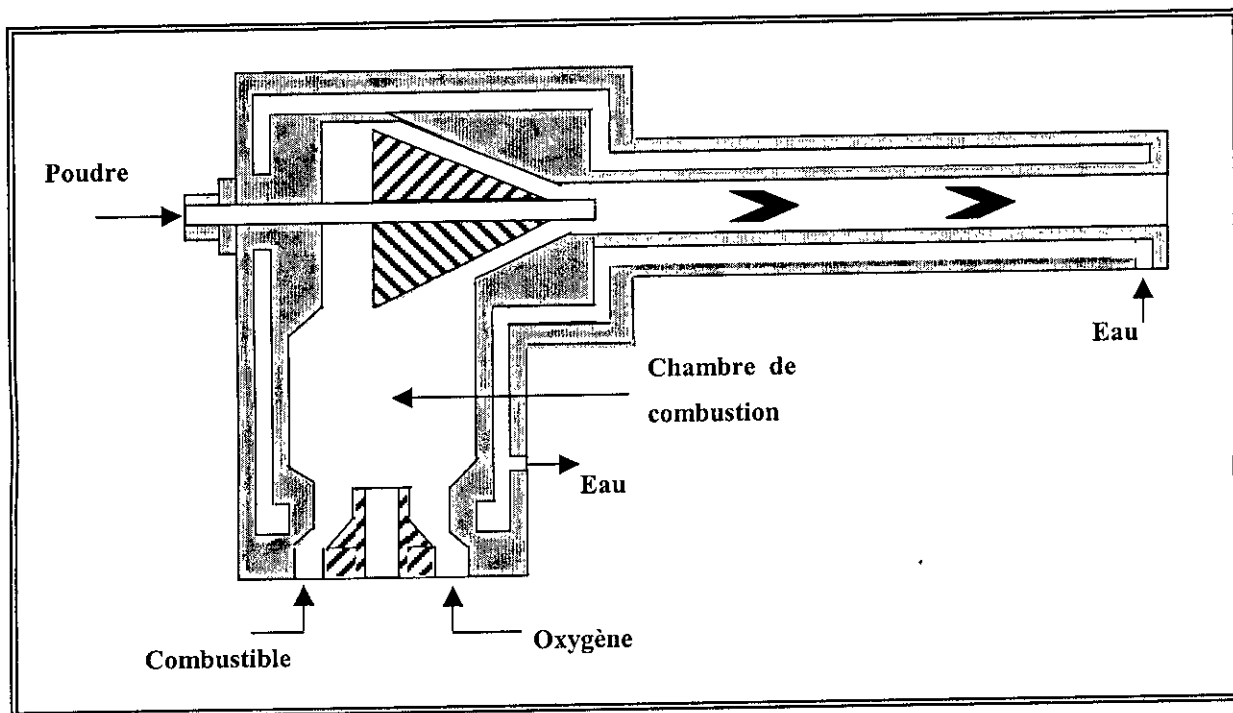


Figure 14. Schéma du système Jet Kote.

A. 2. Le procédé JP-5000

La figure 29 montre le schéma du système JP-5000 récemment développé par Holbart Tafa Technologies [85]. Le Kérosène liquide dont le constituant principal est le $C_{10}H_{20}$ est utilisé comme combustible. Le mélange de combustible et d'oxygène est enflammé sous une pression d'environ 10 bars [83]. Les produits de combustion passent par un col de diamètre 8 mm puis dans un divergent. Ils sont guidés dans une buse de section constante de 6 ou 12 pouces de longueur.

La détente importante au niveau de la section divergente augmente très rapidement la vitesse des gaz, à contraire, la pression diminue brutalement. Les poudres sont injectées radialement par plusieurs voies à l'entrée de la buse, Figure 15.

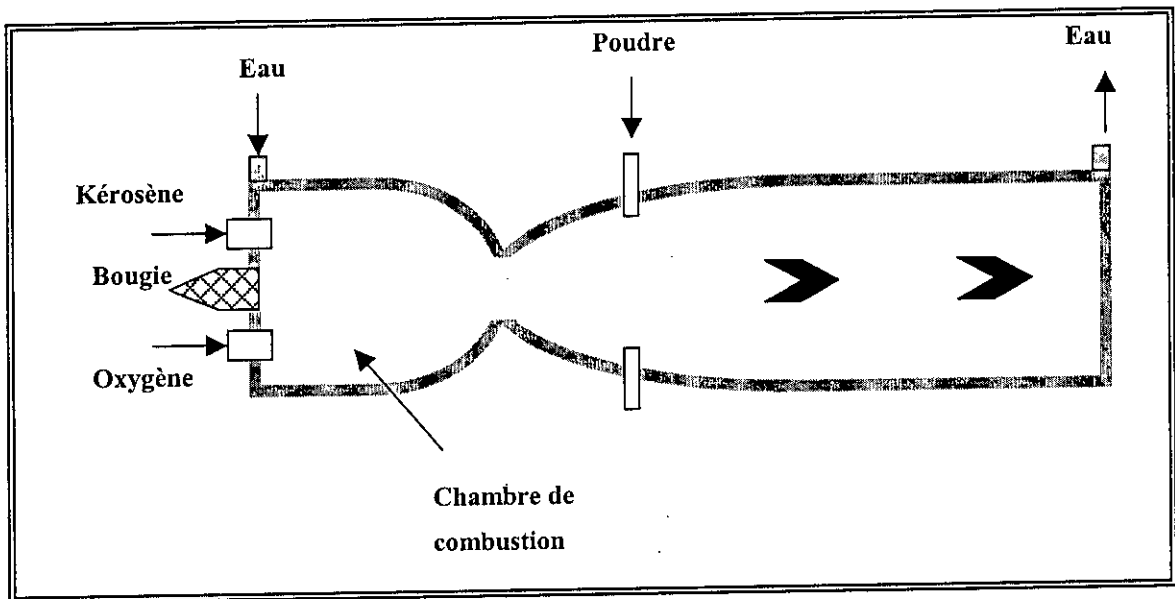


Figure 15. Schéma du système JP- 5000.

D'après Thorpe et al [83], ce système perd une énergie thermique d'environ 20% pour la chambre de combustion et d'environ 10% pour une buse de 6 pouces de longueur. Ainsi la perte totale de chaleur dans ce système est de l'ordre de 30% de l'énergie thermique de combustion.

B. Les procédés à flamme stabilisée dans la buse (NSCP)

Ces procédés ont généralement une chambre de combustion beaucoup plus petite que celle des procédés à flamme stabilisée dans la chambre de combustion.

La chambre est normalement une petite zone de section constante ou convergente qui est directement liée à la buse. La flamme est donc stabilisée dans la buse.

Pour ce type de procédé, une certaine limite de pression est imposée par la géométrie interne. Par contre la perte d'énergie thermique est faible par rapport aux procédés précédents. Il est donc possible d'avoir un échange thermique plus rapide entre les gaz et les particules. Les buses sont donc normalement plus courtes que celles du procédé précédent.

Les principaux avantages de ce type de procédé sont la simplicité de la structure et le bon rendement thermique. Les systèmes typiques de ce type sont les procédés CDS, Diamond Jet et Top Gun.

B. 1. Le procédé CDS

La Figure 16 montre le schéma du système CDS développé par Plasma Technik (Sulzer-Metco)[85]. Ce système possède une petite chambre de combustion de section convergente qui est reliée directement à une buse de section constante de diamètre 8 mm. Trois types de buses sont disponibles (3, 4 et 5 pouces). Pour chacune d'elles, une partie divergente d'environ 20 mm de long se situe en sortie. L'angle du divergent est très faible ($< 1^\circ$). Les poudres sont injectées dans la chambre de combustion axialement par rapport à la buse de projection.

La buse de 4 pouces est généralement utilisée pour la plupart des poudres de carbures de superalliages. Cependant, on peut choisir le type de buse selon les propriétés de la poudre à projeter, c'est à dire la buse de 5 pouces pour les poudres à haut point de fusion et celle de 3 pouces pour les poudres à bas point de fusion.

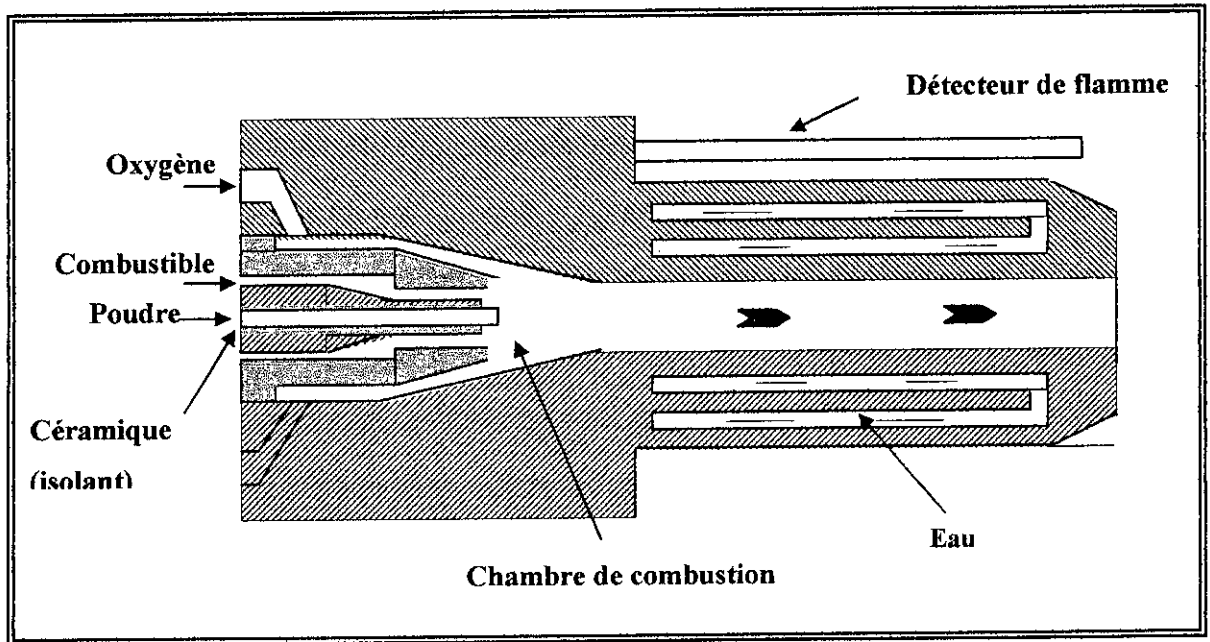


Figure 16. Schéma du système CDS.

B. 2. Le procédé Diamond Jet

La Figure 17 représente le modèle original du système Diamond Jet développé par Metco (Sulzer Metco). Les gaz sont introduits prémélangés dans la zone de combustion et les gaz brûlés sont guidés par une enveloppe d'air comprimé formée entre l'injecteur de poudre et la buse externe. L'air introduit joue aussi un rôle de refroidissement pour l'injecteur de poudre et les buses de gaz. La flamme a une température relativement basse à cause de l'utilisation de l'air en forte quantité. Ce système n'a pas réellement de buse de projection qui permette un échange thermique important entre les gaz et les particules. Il est donc difficile de fondre certaines poudres, en particulier les poudres à haut point de fusion et celle de granulométrie élevée (typiquement supérieure à $50\ \mu\text{m}$).

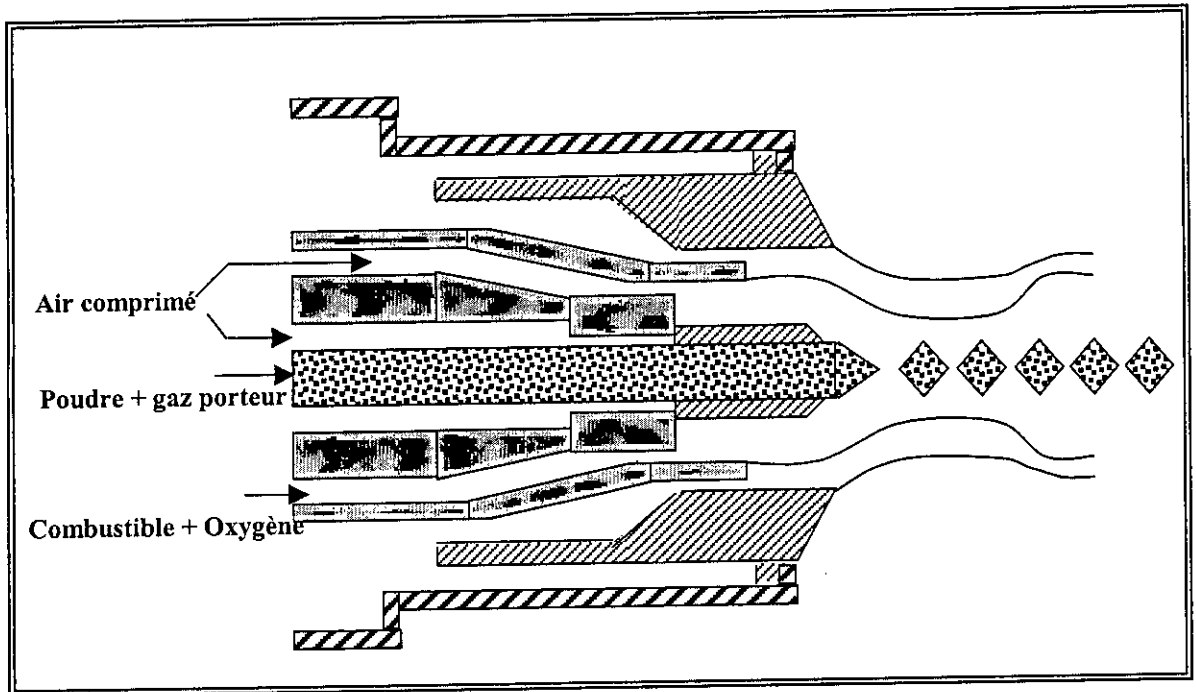


Figure 17. Schéma du système Diamond Jet.

La Figure 18 montre le schéma du modèle Hybrid[®] du système Diamond Jet. La structure interne de ce système ressemble à celle du système CDS mais la partie divergente de la buse est plus longue. Les gaz sont par ailleurs introduits séparément dans la chambre de combustion. Dans les mêmes conditions de combustion, ce système amène une détente plus importante dans la buse et par conséquent, la vitesse est plus élevée et la température plus basse en sortie de buse.

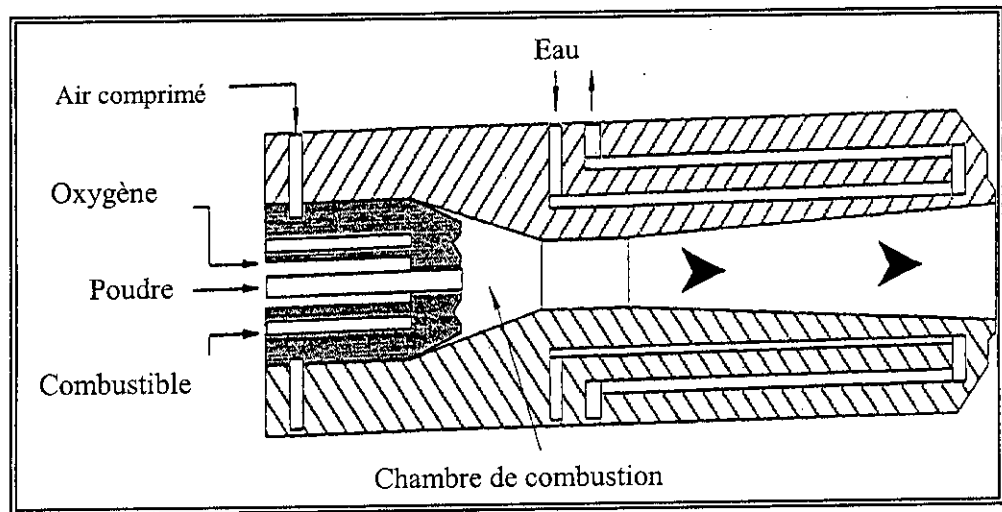


Figure 18. Schéma du système Diamond Jet-Hybrid

B. 3. Le procédé Top Gun

La Figure 19 montre le schéma du système Top Gun développé par Miller Therma[81]. Ce système possède en particulier une chambre de mélange des gaz qui permet la combustion de gaz prémélangés. La chambre de combustion est un tube de section constante relié à la buse de diamètre 8 mm par l'intermédiaire d'un tube de section convergente.

Les gaz prémélangés sont stabilisés en passant par les voies qui mènent à la chambre. Ce système peut être considéré comme un procédé intermédiaire entre les procédés à flamme stabilisée dans la chambre et dans la buse, mais il est évident que la flamme dans la chambre de combustion n'est pas stable et qu'elle est plutôt stabilisée dans la buse.

Ce système peut avoir une pression de combustion plus élevée et en revanche une perte de chaleur plus importante que les autres systèmes de cette catégorie.



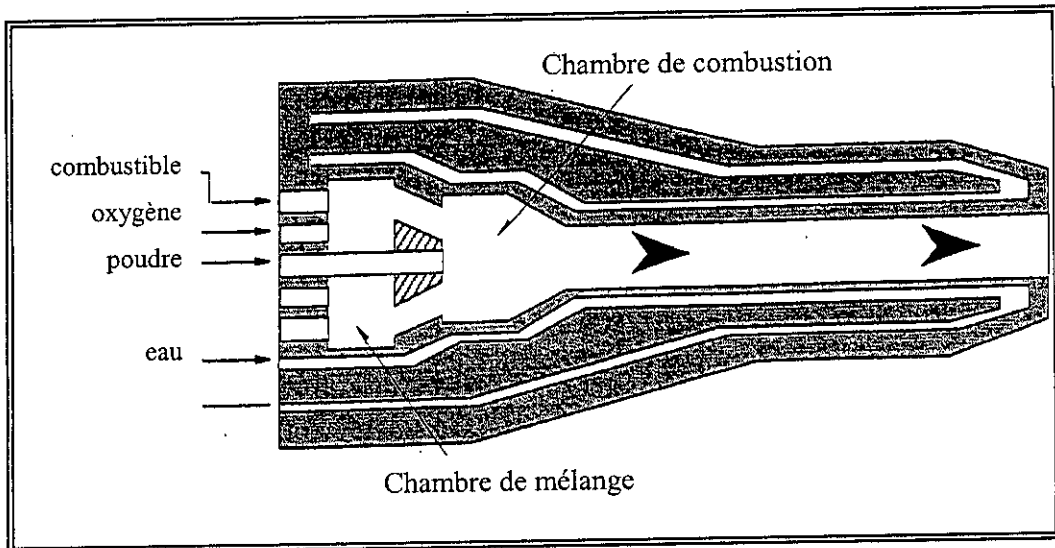


Figure 19. Schéma du système Top Gun

Depuis une dizaine d'années, les applications des procédés HVOF ont cru très rapidement. Les recherches sont menées principalement suivant deux axes : le développement de procédés de projection pour obtenir de meilleurs dépôts et le développement d'appareils de projection plus puissants.

Les recherches sur les procédés de projection concernent des systèmes de combustion avec différents combustibles et des poudres fabriquées par différentes méthodes[86-92].

Les études des appareils de projection montrent une tendance claire au développement de systèmes de grande puissance à haute pression qui peut conduire à une vitesse très élevée[82,83,92-95]. Cela permet d'obtenir les dépôts plus denses, plus adhérents, et plus résistants à l'usure et à la corrosion.

IV. 9. Les Gaz combustibles

Les gaz combustibles utilisés dans les procédés HVOF sont généralement des hydrocarbures purs ou mélangés. Les propriétés physico-chimiques des combustibles ont des conséquences sur la détermination des paramètres de projection et sur la sécurité d'utilisation.

Les gaz combustibles peuvent se classer principalement en trois groupes selon le rapport du nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène : C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} . Cette classification est reliée à la fois aux réactivités chimiques dues aux liaisons internes des molécules et aux caractéristiques de combustion.

Le Tableau 15 liste les principales propriétés de différents gaz combustibles pour les procédés HVOF. L'hydrogène a été placé dans le groupe C_nH_{2n+2} par convenance. Les propriétés des gaz Crylène et MAPP ont été calculées à partir d'une composition moyenne des espèces contenues. Parmi les gaz combustibles listés dans le tableau sous-cité, le propane, le propylène et le MAPP présentent des densités supérieures à celle de l'air. Il faut donc prendre des précautions particulières pour leur utilisation (fuite des gaz).

Tableau 15. Classification et principales propriétés physico-chimique des gaz combustibles utilisés pour le procédé HVOF[96].

Groupe	Gaz	M	d	T_b (°C)	T_c (°C)	ΔH°_f	T_f (°C)
C_nH_{2n+2}	Hydrogène	2.016	0.0696	-252.87	33.2	0	2858 ^(**)
	Méthane	16.043	0.5539	-161.51	190.55	-17889	2786 ^(**)
	Propane	44.097	1.5225	-42.07	369.82	-24820	2828 ^(**)
C_nH_{2n}	Ethylène	28.054	0.9686	-103.77	282.35	12496	2924 ^(**)
	Propylène	42.081	1.4529	-47.72	364.85	4879	2896 ^(**)
C_nH_{2n-2}	Acétylène	26.038	0.8990	-84.88	308.33	54194	3160 ^(**)
	Crylène ^(*)	28.312	0.9775	-	-	21289	2960 ^(***)
	MAPP ⁽¹⁾	41.875	1.4458	-	-	24840	2930 ^(**)

(M : masse molaire en g/mole, d : densité relative à l'air, T_b : température d'ébullition, T_c : température critique, ΔH_f° : chaleur standard de formation en cal/mole, T_f : température maximale de flamme pour la combustion dans l'oxygène sous pression atmosphérique)

(*) Le Crylène est une marque appartenant à Air Liquide et le MAPP à Dow Chemical[97].

(**) Les valeurs sont tirées de la référence [97].

(***) La valeur est tirée du catalogue d'air liquide sur le Crylène.

IV. 9. 1. Les Combustibles du Groupe C_nH_{2n+2}

a. Hydrogène

L'hydrogène est le gaz le plus léger donc il donne une énergie cinétique relativement faible, par contre, les produits de combustion de l'hydrogène possèdent une conductivité thermique très élevée. Quand l'hydrogène est utilisé dans un procédé HVOF, il faut considérer que :

La flamme peut fondre rapidement les particules de par sa conductivité thermique très élevée.

Il est nécessaire de prendre une distance de projection moins longue que pour les autres gaz à cause d'une énergie cinétique moins élevée.

b. Propane

Le propane est le combustible le plus couramment utilisé dans le domaine de la projection thermique. C'est le gaz le plus lourd parmi les combustibles listés dans le tableau 15. En raison d'un point d'ébullition relativement élevé, le propane peut être liquide pendant l'alimentation (par exemple sous une pression de 7.4 bars à 20°C). Pour utiliser le propane sous haute pression, il est donc nécessaire de le chauffer. Par exemple, pour amener la pression à 15 bars, il faut chauffer le propane jusqu'à 50°C au minimum. La combustion du propane donne une énergie cinétique très élevée de par sa densité.

c. Méthane

Le méthane est le gaz le plus stable des hydrocarbures et ne se décompose qu'au-dessus de 700°C. Il est impossible de le liquéfier par compression à température ambiante. Le méthane est le principal constituant du gaz naturel. Il possède des caractéristiques intermédiaires entre l'hydrogène et le propane. La température de flamme est inférieure mais sa conductivité thermique est supérieure à celle du propane.

IV. 9. 2. Combustibles du Groupe C_nH_{2n}

Les combustibles appartenant à ce groupe ont une double liaison (C=C), ce qui donne une réactivité supérieure à celle des hydrocarbures paraffiniques. Ils ont une chaleur standard de formation positive qui conduit à une température de flamme plus élevée.

a. Ethylène

L'éthylène est normalement produit par craquage thermique de fractions de pétrole ou de gaz naturel. Il se polymérise à une température inférieure à 600°C environ. Au-dessus de 600°C les réactions de polymérisation sont remplacées par des réactions de déshydrogénation[98]. L'éthylène est normalement disponible sous forme liquide à basse température pour le découpage ou la projection thermique. L'éthylène ne peut pas être liquéfié par compression à température ambiante.

b. Propylène

Le propylène est un combustible très couramment utilisé dans le domaine de la projection thermique (surtout en Amérique). Il est entièrement décomposé à 815°C environ et peut être liquéfié sous pression (par exemple, sous 9 bars à 20°C).

IV. 9. 3. Combustibles du Groupe C_nH_{2n-2}

a. Acétylène

L'acétylène est un composé à triple liaison chimique très instable à l'état de corps pur isolé. Il se décompose très facilement dans un large domaine de pression et température. Au-dessus de 2 bars à 15°C, l'acétylène pur peut provoquer une inflammation par amorçage thermique. L'acétylène est normalement stabilisé dans des solvants (acétone ou diméthylformamide) retenus par une matière poreuse. L'acétylène dissous peut être stocké sous une pression de 16 à 19 bars.

Une dilution par divers gaz (N_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_3H_4) permet de stabiliser l'acétylène et d'augmenter la pression de décomposition. Par exemple, dans l'éthylène, l'acétylène est stable jusqu'à environ 62% en volume sous une pression de 4.86 bars à 15°C[98].

L'acétylène possède parmi tous les combustibles la plus grande chaleur standard de formation, ce qui produit la température de flamme la plus élevée. Il est donc très couramment utilisé pour le découpage et la projection thermique.

b. Crylène

Le crylène est un mélange acétylène-diluant très récemment développé par Air Liquide. Pour stabiliser l'acétylène, l'éthylène en état cryogénique est utilisé comme premier diluant et le propylène (environ 5% en volume) comme second diluant. Le crylène possède une chaleur standard de formation plus élevée que celle de l'éthylène. Le crylène peut être utilisé sous une pression d'environ 6 bars pour le découpage et la projection thermique.

c. MAPP

Le MAPP est un mélange C_3H_4 -diluant développé par Dow Chemical. Les corps activés sont le méthylacétylène et le propadiène (environ 65% en volume). Le méthylacétylène a une triple liaison chimique et le propadiène deux double liaisons, qui fournissent une grande réactivité. Le propane et le propylène (environ 30%) sont utilisés comme premier diluant et le butane et d'autres hydrocarbures de C4 comme second diluant. Le MAPP peut être facilement liquéfié sous une pression supérieure à 4 bars à 20°C.

IV. 10. Les poudres et leurs applications

L'utilisation industrielle de dépôts fonctionnels par projection thermique a trouvé naturellement sa place dans de nombreux secteurs : aéronautique, défense, textile, mécanique ;etc. Les propriétés recherchées sont diverses résistance à l'usure, mécanique, thermomécaniques, magnétiques, électriques, biologiques, esthétiques,...

Elles résultent des poudres employées et des procédés et paramètres sélectionnés. Pour bien définir la sélection d'une poudre pour son application et ses propriétés fonctionnelles, il faut connaître sa morphologie qui découle du procédé de fabrication.

Les principales applications peuvent se classer comme suit [99] :

IV. 10. 1. Revêtements contre l'usure

Dans cette classe sont compris les matériaux ayant de bonnes propriétés (Tableau 16) de

- (a) résistance à l'abrasion
- (b) résistance à la fatigue
- (c) résistance à l'érosion
- (d) frottement.

Tableau 16. Propriétés des matériaux utilisés [99].

Matériaux	(a)	(b)	(c)	(d)
Aciers		X		
Al ₂ O ₃ /TiO ₂	X	X	X	X
Al ₂ O ₃ ou MgO/ZrO ₂ (> 850°C)			X	
Carbure de chrome	X		X	X
Carbure de tungstène	X	X	X	X
CoCrWSi		X	X	
Cr ₂ O ₃	X	X		X
Mo				X
Nb (>850°C)			X	
NiCrBSi	X	X	X	X

IV. 10. 2. Revêtements contre la corrosion

Ces revêtements sont utilisés dans les industries chimiques, alimentaires, en immersion dans l'eau de mer, (Cr_2O_3 , NiCr, Inconel, ...)

Et pour la protection contre les métaux fondus (W, MgZrO₃, ZrSiO₄, nitrures et borures de Ti et Zr, Nb, Mo,...), ainsi que :

- 1) Protection contre les atmosphères oxydantes et gaz corrosifs (Al, MCrAlY[FeCrAlY, NiCrAlY, et CoCrAlY], NiCr, Ta...).
- 2) Revêtements contre la chaleur : barrières thermiques YSZ ou ZrO₂/Y₂O₃,...
- 3) Al₂O₃/ZrO₂, MgOZrO₃, HfO₂, Y₂O₃ cermets,...
- 4) Revêtements abrasables, matrice métallique ou céramique + graphite, polyester,...
- 5) Revêtements à propriétés électriques .
- 6) Revêtements pour applications médicales : Ti, hydroxyapatite, Al₂O₃.
- 7) Revêtements pour réparation, rechargement et réalisation de pièces massives : métaux ferreux, non ferreux, céramiques.

La méthode de fabrication des poudres influe beaucoup sur la qualité du dépôt. Il existe plusieurs méthodes de fabrication.

- ✓ Les poudres mélangées.
- ✓ Les poudres fondues et concassées.
- ✓ Les poudres enrobées.
- ✓ Les poudres frittées et concassées.
- ✓ Les poudres agglomérées et frittées.

Dans ce paragraphe, nous présenterons essentiellement les caractéristiques et les applications des poudres de carbures et de superalliages, poudres qui ont été mises en œuvre dans la partie expérimentale du travail présenté dans ce mémoire.

IV. 10. 3. Les poudres de carbures

Les poudres de carbures couramment utilisées dans l'industrie sont principalement les carbures de tungstène et de chrome. Elles sont généralement sous forme de cermets de carbure incorporant un liant de cobalt et / ou de nickel. Les propriétés des cermets résultent d'un compromis entre les propriétés intrinsèques de la phase carbure et celles de la phase liante.

- ✓ Les principales poudres de carbures de tungstène : **WC-12%Co, WC-17%Co, WC-12%Ni, WC-10%Co-4%Cr, (WC-12%Co)+NiCrBSi.**
- ✓ Les poudres de carbure de chrome : **Cr₃C₂-25%NiCr.**

a. Le carbure de tungstène

Le premier cermet de carbure a été développé en 1923 par Schroter en Allemagne par frittage[89,100,101]. Le carbure de tungstène est d'abord fabriqué par chauffage d'un mélange des poudres de tungstène et de carbone. Le mélange est chauffé jusqu'à 1550°C environ pour transformer le tungstène en monocarbure de tungstène. Un liant métallique est ensuite ajouté au carbure concassé. Le frittage est ensuite effectué dans un four sous vide ou sous ambiance d'hydrogène.

Le frittage est un processus extrêmement important pour les caractéristiques des cermets de carbures. Il comporte plusieurs stades[100,101] :

1. L'élimination des agents liants entre 200 et 400°C
2. Le contrôle de la composition en carbone pour empêcher la formation des carbures les plus fragiles comme la phase η (W₃Co₃C).
3. La densification ; la phase cobalt est liquéfiée entre 1280 et 1350°C en conséquence de la formation d'une phase eutectique ternaire (W-Co-C) et pseudobinaire WC-Co (Fig.19). Le volume se contracte d'environ 40-45% et l'accroissement de la résistance mécanique est important.
4. Le développement de microstructure ; la température est maintenue suffisamment longtemps au-dessus du point de fusion du cobalt pour développer une structure de WC plus uniforme avec une bonne dispersion de la phase de cobalt et une faible porosité.

La Figure 19 présente un diagramme de phase simplifié du système pseudobinaire WC-Co. Il existe un point eutectique entre le cobalt et le carbure de tungstène à la température 1320°C pour la composition 35%WC-65%Co en poids. La phase γ est une solution solide formée par la diffusion du carbure dans le cobalt en-dessous de la température du liquidus. Le carbure de tungstène peut être dissout jusqu'à 16% à 1320°C dans le cobalt. Les phases eutectique et γ jouent un rôle essentiel pour améliorer les propriétés mécaniques dans le processus de frittage [89,100,101].

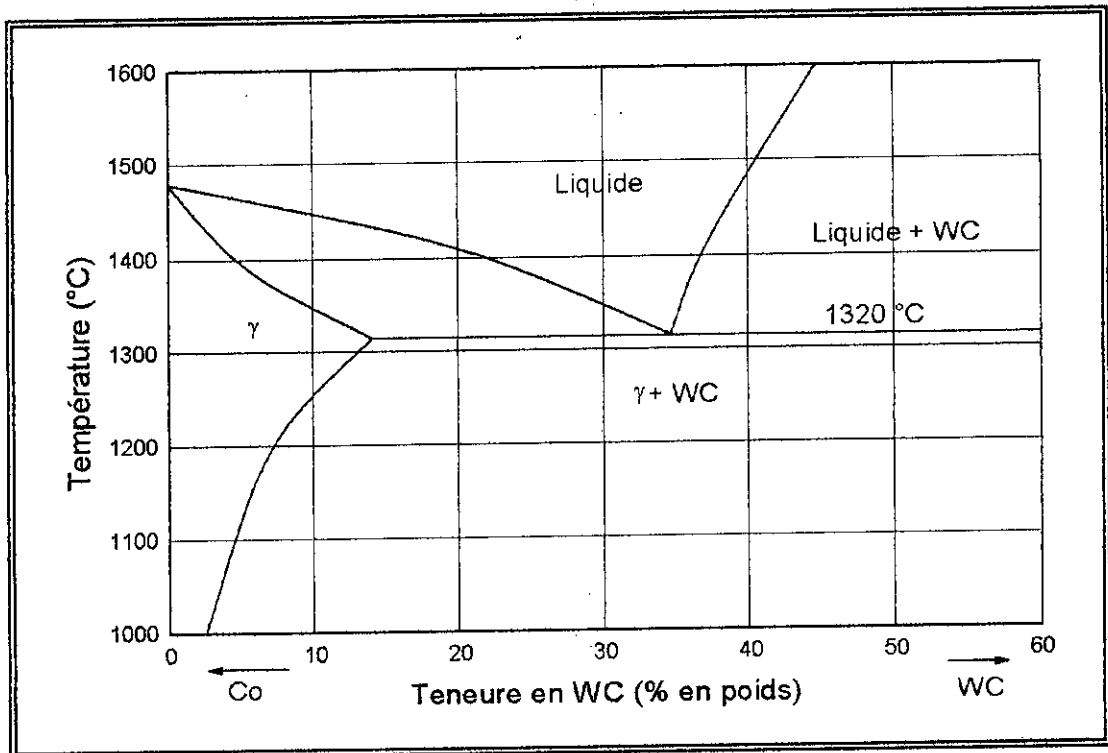


Figure 19. Diagramme de phase du système pseudobinaire de carbure de tungstène-cobalt (d'après Sanford et Trent [100])

La proportion de cobalt peut varier de 3 à 13% en poids pour les outillages et jusqu'à 30% pour les pièces anti-usure. La granulométrie moyenne des particules de WC varie de moins de 1 μm à environ 8 μm . Les cermets WC-Co sont normalement utilisés pour l'usinage de la fonte, des métaux non ferreux et des matériaux non métalliques mais pas pour l'usinage des aciers à cause de la formation de cratères. Ils sont très couramment utilisés pour les applications anti-usure.

Les propriétés mécaniques de WC-Co dépendent fortement de la teneur en cobalt et la taille des grains de carbures de tungstène. La Figure 20 montre les évolutions de la dureté Rockwell A de WC-Co pour différentes proportions de cobalt en fonction de la taille des grains de WC. La Figure 21 montre l'évolution de la microdureté Vickers en fonction de la teneur en cobalt. La dureté de WC-Co diminue linéairement avec la taille du grain de WC et diminue avec la teneur en cobalt. Sur la Figure 21 on peut observer que la microdureté Vickers varie de 1200 à 1370 pour WC-12%Co et de 1000 à 1150 pour WC-17%Co selon la taille de grain de carbure de tungstène[100].

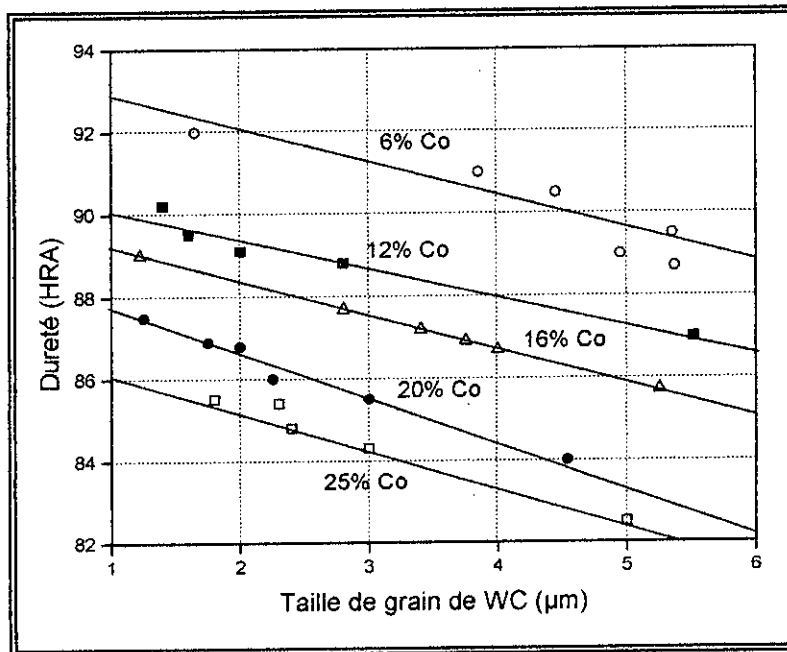


Figure 20. Evolution de la dureté du cermet WC-Co pour différentes teneurs en cobalt en fonction de la taille de grain de WC (d'après Gurland et al[89,101]).

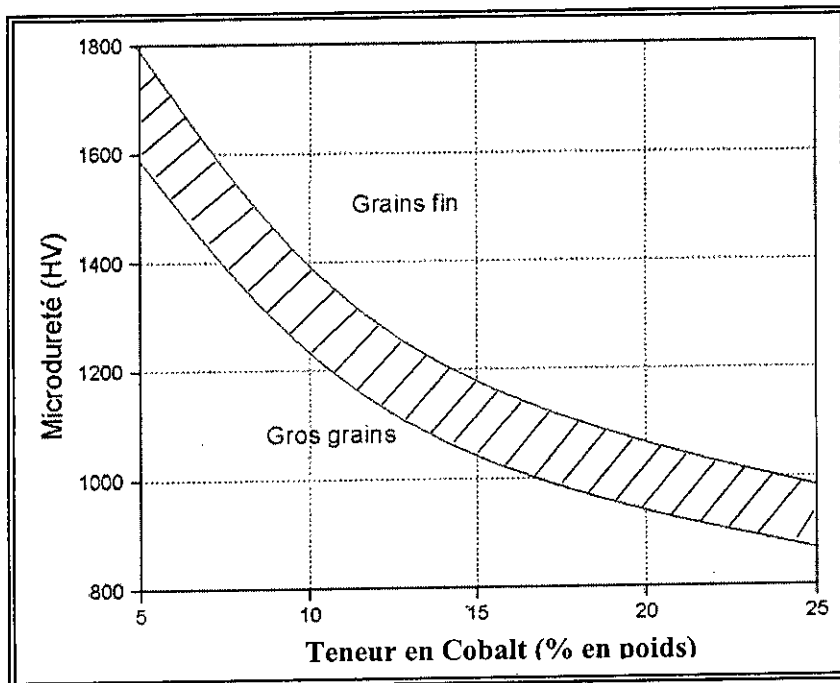


Figure 21. Evolutions de la microdureté du cermet WC-Co en fonction de la teneur en cobalt (d'après Brooks [100]).

La Figure 22 montre l'évolution de l'énergie de rupture dans un test Charpy en fonction de la teneur en cobalt. La résistance aux chocs augmente avec l'augmentation de la teneur en cobalt et de la taille de grain du carbure de tungstène. Les applications anti-usure des cermets WC-Co peuvent se classer selon le niveau de leur résistance à l'abrasion et à l'impact[101].

- **Pour les applications à abrasion sévère et à impact léger**, les cermets WC-Co sont généralement utilisés avec une teneur en cobalt de 4 à 6% et une taille de grain de WC de 1 à 2 μm .
- **Pour les applications à abrasion moyenne et à impact moyen**, les cermets WC-Co sont généralement utilisés avec une teneur en cobalt de 9 à 13% et une taille de grain de WC de 2 à 3,5 μm .
- **Pour les applications à abrasion légère et à impact important**, les cermets WC-Co sont généralement utilisés avec une teneur en cobalt jusqu'à 25% et une taille de grain de WC de 3 à 5 μm .

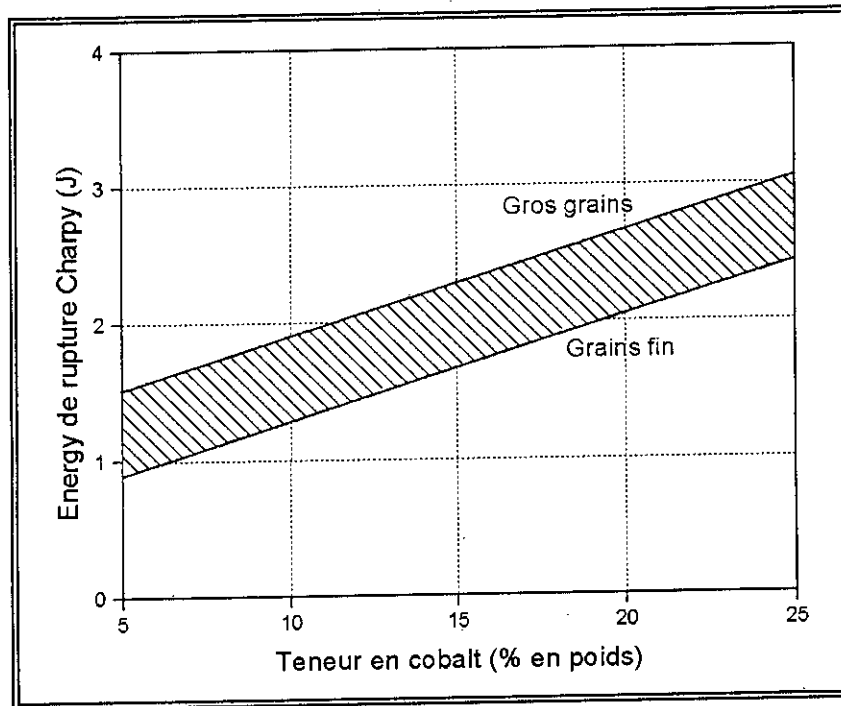


Figure 22. Evolution de l'énergie de rupture Charpy du cermet WC-Co en fonction de la teneur en cobalt (d'après Brooks [100]).

La résistance à l'abrasion est une propriété très importante pour les applications anti-usure. La Figure 23 montre l'évolution de cette résistance en fonction de la teneur en cobalt.

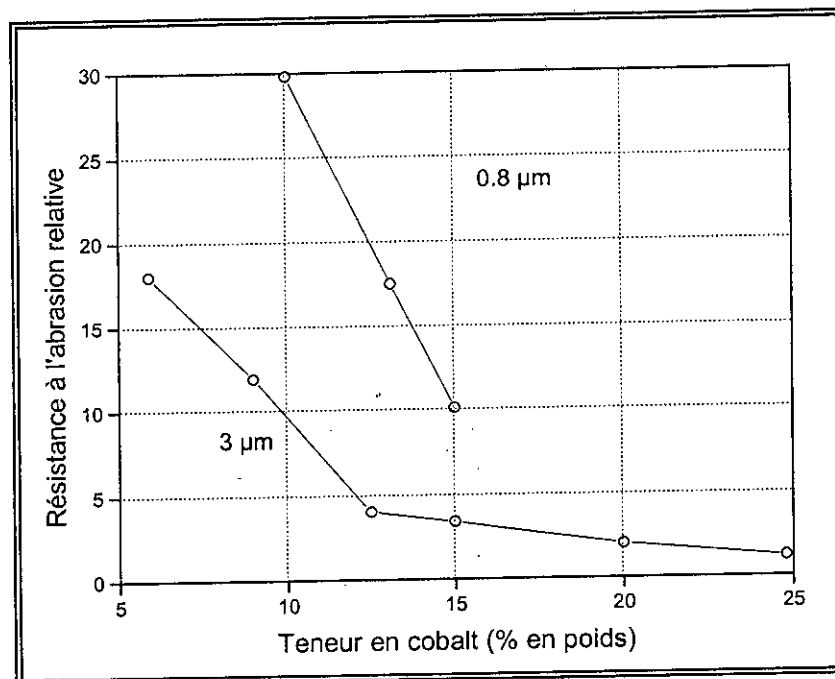


Figure 23. Evolution de la résistance à l'abrasion relative du cermet WC-Co en fonction de la teneur en cobalt (d'après Stevenson [101]).

On peut observer que la résistance à l'abrasion diminue avec la teneur en cobalt et la taille de grain de WC. Il faut noter que pour, une teneur en cobalt inférieure à 12%, la résistance à l'abrasion dépend très fortement de la proportion de cobalt et de la taille de grain de WC.

La Figure 24 montre l'influence de la température sur la micro-dureté et la résistance à la flexion du cermet WC-8%Co. La dureté diminue linéairement et rapidement avec l'augmentation de la température. La résistance à la flexion passe par un maximum vers 200-300°C puis décroît paraboliquement cela explique pourquoi l'utilisation des cermets WC-Co est limitée à une température inférieure à 500°C.

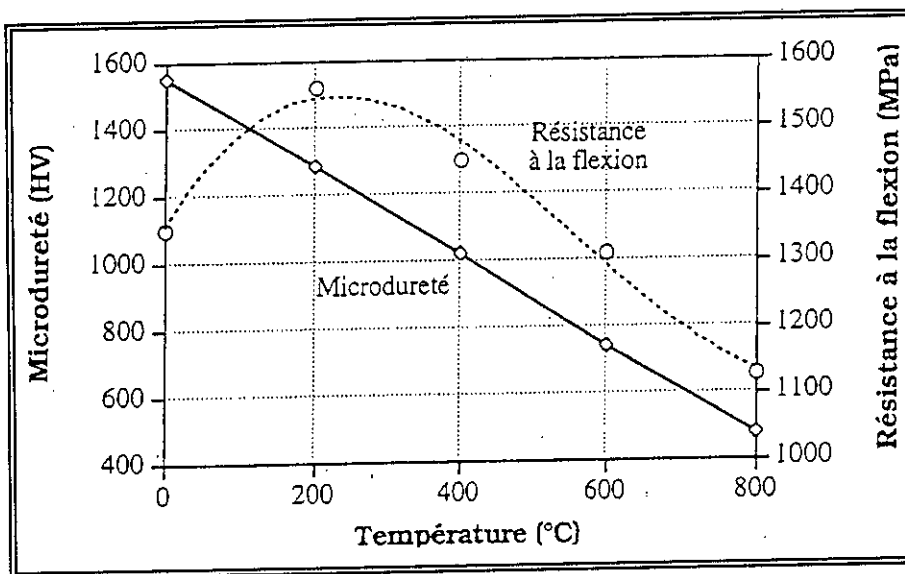


Figure 24. Influence de la température sur la microdureté et la résistance à la flexion du cermet WC-8%Co (d'après Kresmer et al [100]).

Le carbure de tungstène est souvent utilisé en alliage avec d'autres carbures, par exemple, les carbures de titane et de tantale. Les cermets de ce type ont été développés au début des années 1930 pour combattre les problèmes de cratères rencontrés au cours de l'usinage des aciers [100]. Selon les applications, les carbures de titane et de tantale peuvent être associés jusqu'à 25% en poids au cermet WC-Co.

1. L'addition de carbures de titane au cermet WC-Co réduit le processus d'usure par diffusion entre l'outil et la pièce, ainsi qu'elle retarde la formation de cratères qui causent des dommages aux outils. Elle peut aussi améliorer la dureté à haute température et la résistance thermique aux chocs.
2. L'addition de carbures de tantale au cermet WC-Co prolonge la vie de l'outil utilisé pour usiner les aciers qui produisent de longs copeaux continus. L'addition de TaC en faible quantité inhibe la recristallisation de la phase de carbure qui résulte à la fois de l'accroissement de la taille de grains et de la diminution de la dureté. Les poudres WC-Co comportent souvent du carbure de tantale en quantité inférieure à 1% en poids.
3. L'addition de carbure de tantale au cermet WC-TiC-Co améliore la dureté et la résistance à la rupture. Le carbure de tantale contribue à la formation des solutions solides pures et inhibe le grossissement des grains de carbure.

L'addition de chrome en faible quantité au liant métallique (Co et/ou Ni) améliore la résistance à la corrosion mais elle peut causer une fragilité du cermet de carbure de tungstène. Les cermets de ce type sont souvent utilisés pour les applications dans les gaz soufrés, par exemple, WC-10%Co-4%Cr pour le gaz naturel non traité contenant du sulfure d'hydrogène[101,102].

Dans un environnement corrosif, le nickel est utilisé comme liant métallique mais le cermet WC-Ni a une résistance à l'abrasion plus basse que le cermet WC-Co.

Les propriétés typiques et les applications principales des poudres de carbures de tungstène sont résumées ci-après :

- **WC-12%Co :**
 - dépôt dur et dense avec une bonne adhérence
 - excellente résistance à l'abrasion et à l'érosion
 - bonne résistance à l'usure de glissement
 - bonne résistance au fretting
 - **WC-17%Co :**
 - dépôt dur et dense avec une bonne adhérence
 - bonne résistance à l'abrasion et à l'érosion
 - bonne résistance à l'usure de glissement et à l'impact important
 - résistance au fretting et ténacité plus élevée que WC-12%Co
-

- **WC-10%Co-4%Cr :**
 - dépôt dur et dense avec une bonne adhérence
 - excellente résistance à l'abrasion dans une solution aquarelle
 - bonne résistance à l'usure en environnement humide et corrosif

- **WC-12%Ni :**
 - dépôt dur et dense avec une bonne adhérence
 - bonne résistance à l'abrasion et à l'érosion
 - excellente ténacité
 - bonne résistance à l'usure en environnement corrosif

b. Le carbure de chrome

Le cermet à base de carbure de chrome a été développé au début des années 1950 pour certaines applications dans l'industrie de l'outillage et de chimie[100]. Le carbure de chrome (Cr_3C_2) est produit par la réaction de Cr_2O_3 avec le carbone à la température d'environ 1600°C .

Les cermets de carbure de chrome utilisent généralement le nickel ou les alliages de nickel (Ni-Cr, Ni-W) comme liant métallique[100,101].

Les cermets de carbure de chrome ont une basse densité et un coefficient de dilatation thermique relativement élevée par rapport aux cermets WC-Co. La Figure 25 présente les évolutions de la résistance à la rupture et du coefficient de dilatation thermique du cermet Cr_3C_2 -15%Ni-2%W en fonction de la température. Le coefficient de dilatation thermique augmente avec la température.

La résistance à la rupture passe par un maximum vers 400°C et elle est maintenue jusqu'à 800°C au niveau d'une valeur supérieure à celle de 20°C .

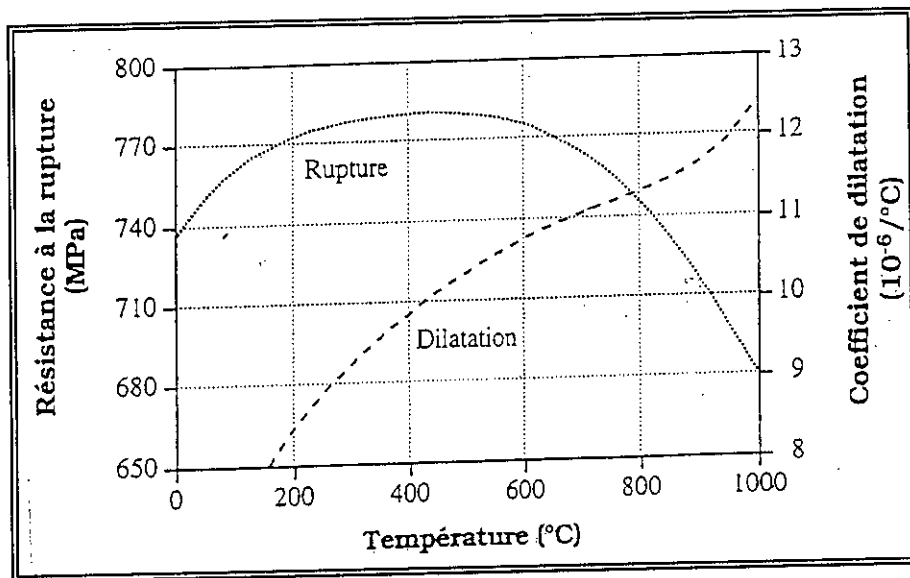


Figure 25. Evolution de la résistance à la rupture et du coefficient de dilatation thermique du cermet $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-15\%Ni-2\%W}$ en fonction de la température (d'après Pozzo et al [100]).

Les cermets de carbures de chrome ont une excellente résistance à l'usure et à la corrosion dans des milieux salins et acides qui seraient néfastes aux cermets WC-Co. Une autre propriété remarquable de ces cermets est la résistance à l'érosion à haute température, au moins jusqu'à 1000°C.

Le cermet $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ est couramment utilisé dans le domaine nucléaire pour les applications anti-usure afin d'éviter l'utilisation de cobalt susceptible d'être active sous la forme de l'isotope Co-60 (période de radioactivité de 5.272 ans)[103].

Les propriétés typiques et les applications des carbures de chrome peuvent être résumées comme suit[88,103-109] :

- bonne résistance à l'usure de glissement
- bonne résistance à l'abrasion
- bonne résistance à l'érosion combinée avec la cavitation
- bonne résistance au fretting
- bonne résistance à la corrosion à haute température et dans les gaz soufrés
- bonne résistance à l'oxydation à haute température
- utilisable jusqu'à une température d'environ 800°C.

IV. 10. 4. Les poudres à base de superalliages

Les poudres de superalliages sont généralement utilisées pour le rechargement dur et les applications contre la corrosion et l'oxydation. Nous considérons dans ce paragraphe que les poudres utilisées dans nos travaux expérimentaux.

a. Les poudres à base de cobalt

a. 1. Le système Co-Cr-W-C

L'alliage le plus connu dans ce système est le StelliteTM N°6 dont la composition nominale est Co-28%Cr-4%W-1.1%C. Il s'agit d'un alliage eutectique contenant des carbures de type M_7C_3 de 16 à 17% en volume dans une matrice de cobalt allié avec le chrome et le tungstène.

Dans ce système, la résistance à l'usure abrasive est obtenue par la présence des carbures, tandis que la résistance à la corrosion et la dureté à haute température sont obtenues par la matrice. Les propriétés d'usure de métal-à-métal et de galling sont aussi déterminées par la composition de la matrice[101].

Ce système contient généralement du chrome de 19 à 30%, du tungstène de 4 à 15% et du carbone de 0.25 à 3% en poids. Il contient souvent des éléments additionnels comme le fer, le nickel, le silicium, le bore, le molybdène, ou le manganèse.

Une autre poudre courante sur le marché est l'alliage Co-25%Cr-10%Ni-7%W-0.5%C similaire au Stellite N°6. Le dépôt de cette poudre possède une bonne résistance à l'abrasion, au fretting et à l'érosion combinée à la cavitation jusqu'à 850°C, ainsi qu'une excellente résistance à l'oxydation à haute température.

a. 2. Le système Co-Mo-Cr-Si

Il y a deux alliages très connus dans ce système : le Tribaloy-400[®] (Co-28%Mo-8%Cr-2%Si) et le Tribaloy-800[®] (Co-28%Mo-17%Cr-3%Si). Ces alliages contiennent une phase en lattes (Laves phase) d'au moins 50% en volume dans une matrice de CoCrMo. La phase en lattes a une structure hexagonale similaire aux carbures de type M_7C_3 . Elle a une dureté de 1000 à 1200 HV un peu moins élevée que celle de carbures. Par contre, ces alliages sont

moins abrasifs vis-à-vis des matériaux antagonistes en situations d'usure de métal-à-métal [101].

Les alliages de ce système sont hyper-eutectiques avec une température eutectique d'environ 1230°C et un point de fusion d'environ 1560°C pour la phase en lattes. La teneur en carbone doit être inférieure à 0.08% pour inhiber la formation des carbures de préférence à la phase en lattes[110,111].

Les poudres de ce système sont largement utilisées pour les pièces de turbines à gaz dans le domaine aéronautique. Les dépôts ont une excellente résistance à l'usure de glissement, une bonne résistance à la corrosion et une résistance moyenne à l'oxydation à haute température. En particulier, ils sont très utiles pour les pièces dont la lubrification n'est pas suffisante ou inexistante.

L'alliage Tribaloy-400 peut être utilisé jusqu'à 760 °C et Tribaloy-800 à une température jusqu'à 870°C[100].

La résistance à la cavitation-érosion augmente avec la densité du dépôt et la proportion de phase en lattes et diminue avec le taux d'oxydation . Guo et al[110,111] ont constaté qu'un traitement thermique à 1175°C peut augmenter la densité et la proportion de phase en lattes. Cela conduit à une forte augmentation de la dureté et de la résistance à la cavitation-érosion par rapport au dépôt non traité.

Chapitre V.

Frottement et usure des dépôts.

V. Frottement et usure des dépôts

Parmi les problèmes industriels, les phénomènes d'usure sont l'une des causes principales de dégradation des surfaces. En 1994, les enjeux économiques liés à l'usure dépassaient 25 milliards d'euros[112].

A l'exception du grippage, l'usure est un phénomène rarement catastrophique. Toutefois elle génère une perte d'énergie inhérente au frottement et la dégradation des pièces mécaniques antagonistes. D'après les estimations de *Leveque* [113], cela représente 30% des avaries dans l'industrie mécanique.

Le terme d'usure regroupe plusieurs phénomènes qui interviennent séparément ou simultanément suivant les conditions de fonctionnement et les matériaux mis en jeu. Cet ensemble doit être parfaitement étudié avant de pouvoir apporter, le cas échéant, une solution adaptée. Dans le même cas les frottements sont aussi à prendre en considération.

En général un faible coefficient de frottement est recherché pour réduire les dissipations d'énergie entre deux pièces mécaniques en contact alors qu'il devra être élevé pour des systèmes de freinage ou d'embrayage [114]. L'ensemble de ces approches relève de la tribologie.

V. 1. Tribologie

La tribologie consiste en l'étude des frottements et de l'usure. Elle est définie comme la science et la technologie de l'interaction des surfaces en mouvement relatif et la pratique qui en découle [115]. La tribologie est en partie conditionnée par la mécanique du contact et se trouve au confluent de plusieurs sciences (physico-chimie, métallurgie...).

V. 1. 1. Le frottement

Le frottement désigne l'ensemble des phénomènes qui naissent dans les zones superficielles de deux corps appuyant l'un sur l'autre. Le frottement a pour effet la création de chaleur, l'apparition de contraintes, et l'usure des matériaux.

Le frottement entre deux corps solides en contact peut être décrit comme une résistance au mouvement d'une surface contre une autre surface. En général on considère deux catégories du frottement : Le frottement statique et le frottement dynamique.

V. 1. 1. 1. Le frottement statique

Le frottement statique est caractérisé par :

La force l'on doit appliquer pour déplacer deux corps solides en contact.

La force nécessaire pour casser les jonctions adhésives à l'interface des deux corps solides.

$$\mu_s = \frac{F_F}{F_N} = \tan\alpha \quad (1)$$

où α est l'angle de frottement

Quand on augmente l'angle d'un plan incliné, α est l'angle pour lequel un corps se déplace sur le plan incliné

La Figure 26 montre le plan incliné avec :

F_F = Force de frottement

F_N = Force normale

M = masse du corps

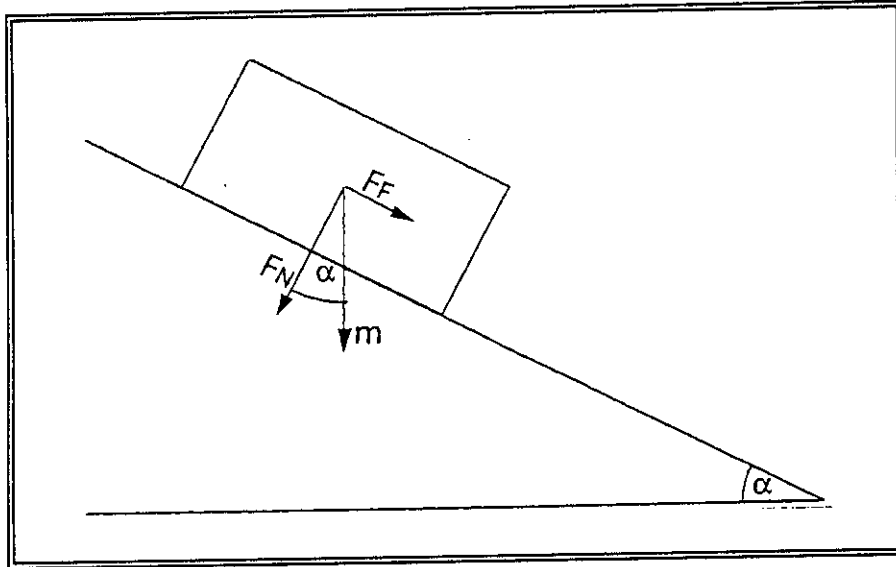


Figure 26. Grandeurs associées au frottement.

V. 1. 1. 2. Le frottement dynamique

Ce type de frottement s'accompagne d'un glissement et d'un roulement [116]. On utilise très souvent le coefficient de frottement pour exprimer les efforts de frottement entre deux corps. Il existe une différence entre le coefficient de frottement statique μ_s (état statique) et le coefficient de frottement dynamique μ_d (état dynamique)

Avec F_F : la force tangentielle minimale pour déplacer l'objet

Et F_N : la force normale

Il y a des lois fondamentales de frottements découvertes par coulomb (1875) [117] :

1. Le frottement statique peut être plus grand que le frottement dynamique (cinétique).
2. Le frottement est indépendant de la vitesse de glissement
3. La force de frottement F_F est proportionnelle à la force appliquée (force normale F_N).
4. La force de frottement F_F est indépendante de la surface de contact.

Le coefficient de frottement dynamique μ_d peut être calculé de la façon suivante :

$$\mu_d = \frac{F_T}{F_N} \quad (2)$$

Qu'il soit statique ou dynamique le coefficient de frottement μ dépend de :

- **La rugosité des surfaces des corps qui conditionne la surface de contact réelle.**

Contrairement à la surface de contact apparente (Fig. 27), la surface de contact réelle (Fig. 28) est plus petite et dépend de la rugosité des surfaces des corps en contact.

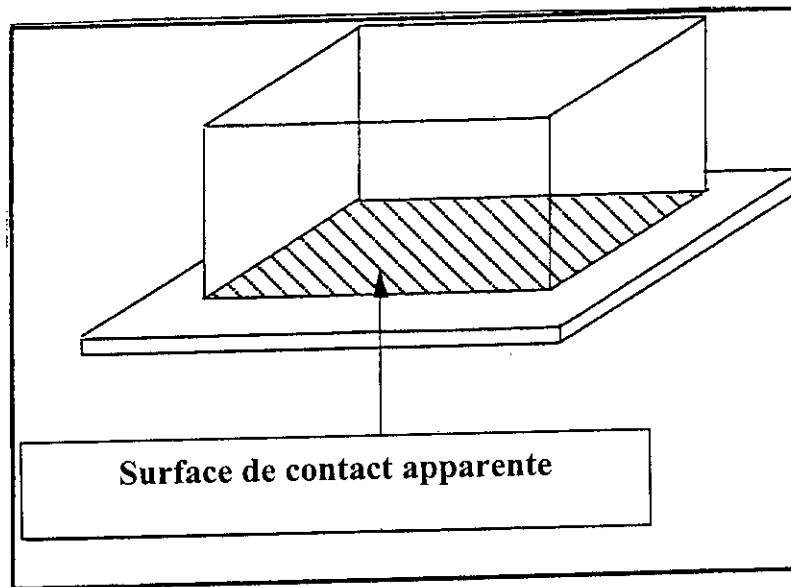


Figure 27. Surface de contact apparente.

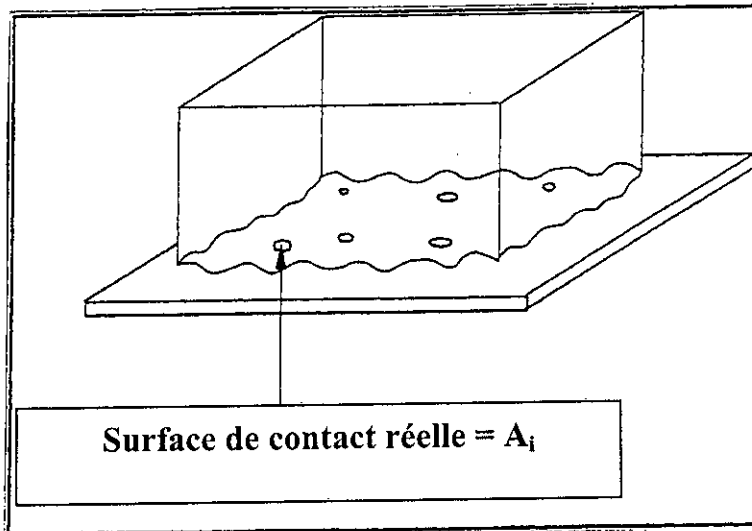


Fig. 28. Surface de contact réelle.

Dans les Figures 29 et 30 on voit schématiquement les surfaces de contact réelles qui se forment entre les aspérités des corps en contact.

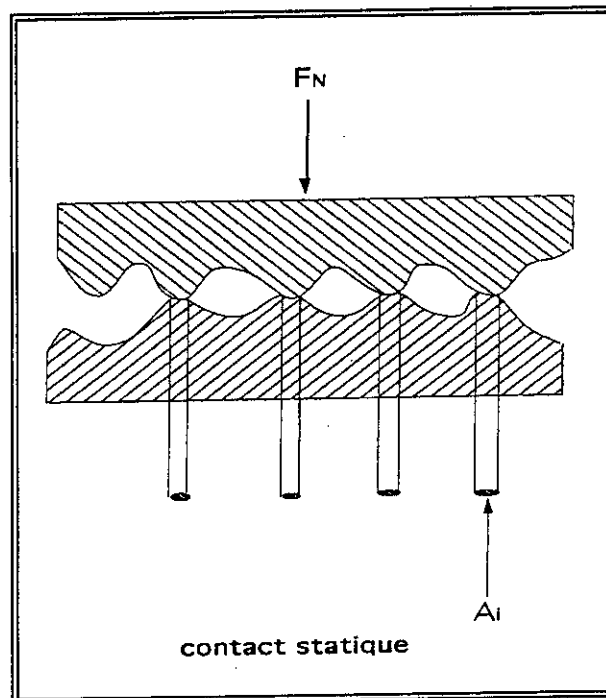


Figure 29. Surface de contact réelle au contact statique.

On voit que la surface de contact réelle de glissement est plus grande que celle de contact statique .

Dans un contact dynamique les aspérités bougent les unes par rapport aux autres. Elles sont déformées élastiquement et plastiquement par le processus d'usure. Pour cette raison, la surface de contact réelle de glissement est plus grande que la surface de contact statique.

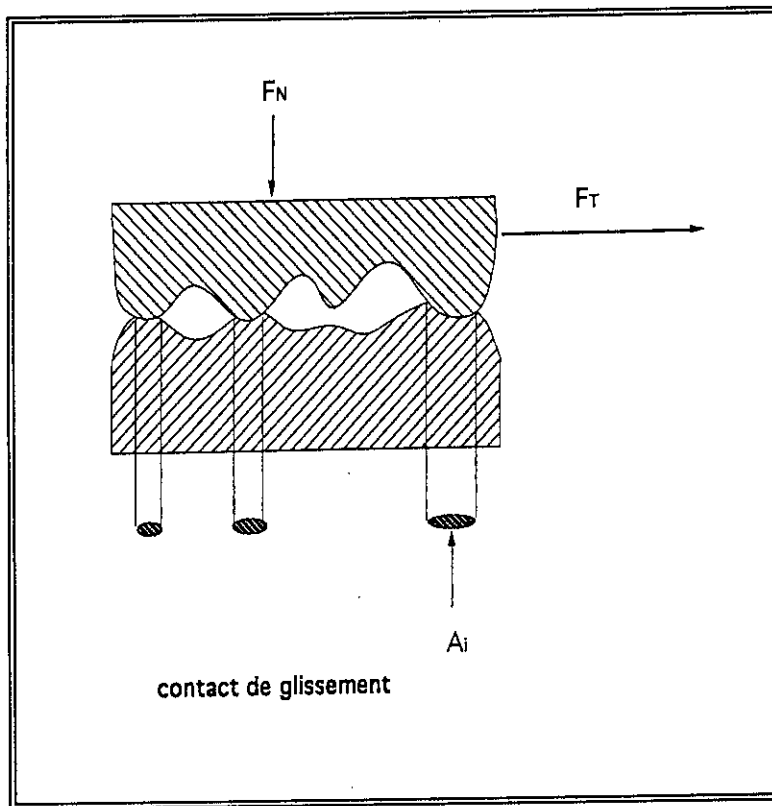


Figure 30. Surface de contact réelle lors du glissement.

On obtient la surface de contact réelle A_r par :

$$A_r = \sum_{i=1}^n A_i \quad (3)$$

Avec A_i = surface de contact individuelle entre les aspérités.

- **Les couches d'absorption et les couches de réaction**

Qui diminuent normalement (μ statique et dynamique) en comparaison avec le contact direct métal-métal.

- **L'environnement (atmosphère qui empêche ou favorise la constitution d'une couche d'oxyde)**
- **Le couple de frottement**

Dans un couple de frottement (lorsque deux corps se frottent l'un contre l'autre) si un corps bouge tangentiellement contre l'autre et si la force normale F_N est constante, le coefficient de frottement μ_d dépend seulement de la force tangentielle F_T . Cette force F_T est dans ce cas une fonction de la surface de contact réelle (A_r) et de la résistance au cisaillement.

Trois modèles décrivent cela [118] :

- Un métal dur glisse sur un métal mou(où inversement un métal mou glisse sur un métal dur), Figure 31.

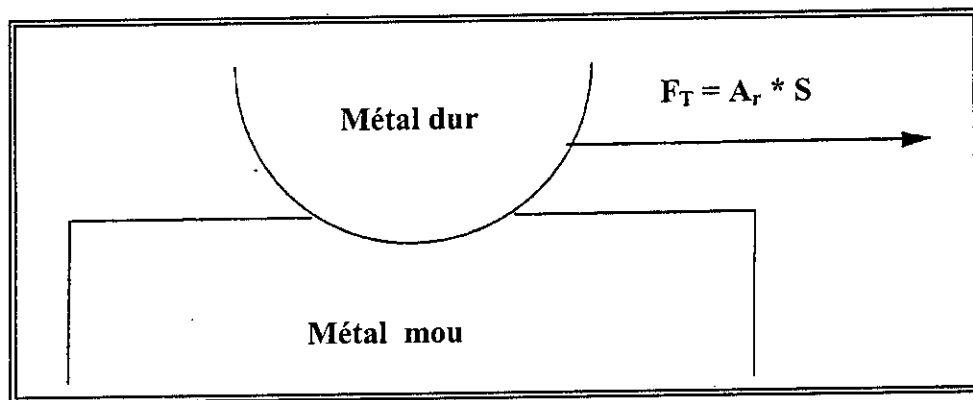


Figure 31. Un métal dur glisse sur un métal mou

Avec A_r : surface de contact réelle

S : résistance au cisaillement

Dans ce cas A_r : très grand et s : petite ce qui signifie que F_T est grande.

Mais si F_T est grande, μ est grand également

Par exemple SiC glisse sur un acier doux.

- Un métal dur glisse sur un métal dur (ou un métal mou glisse sur un métal mou),
Figure 32.

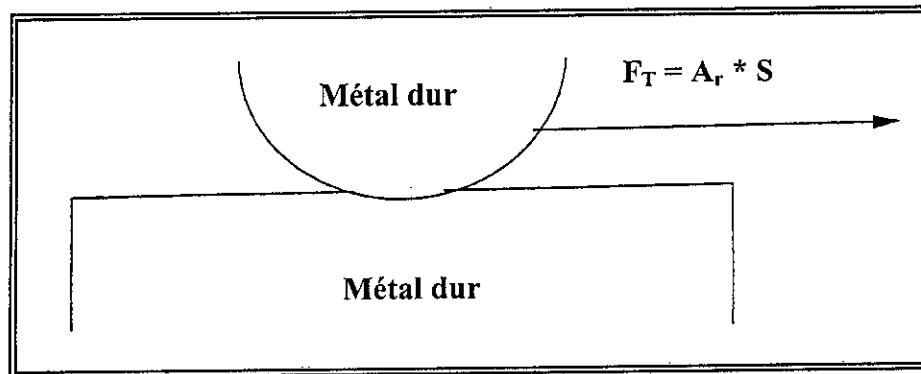


Figure 32. Un métal dur glisse sur un métal dur.

Avec A_r : surface de contact réelle

S : résistance au cisaillement

Dans ce cas A_r : petit , S : est grande

Cela signifie que F_T est quand même grande, et si F_T est grande, μ l'est aussi .

- On peut changer les conditions (diminuer μ) si on a un matériau avec une faible résistance au cisaillement à l'interface. On obtient cette situation si on utilise une couche lubrifiante (solide ou fluide), Figure 33.

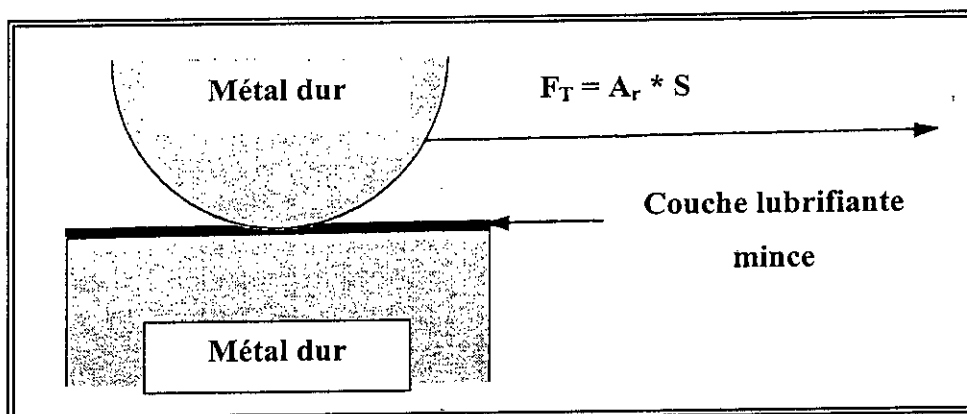


Figure 33. Un métal dur glisse sur une couche lubrifiante déposée sur un métal dur.

Avec A_r : surface de contact réelle

S : résistance au cisaillement

Dans ce cas A_r : petite , et s : petite

Cela signifie que F_T : petite et on obtient μ : petit. Le cisaillement aura lieu dans la couche lubrifiante.

V. 1. 2. L'usure

En terminologie, le terme « usure » signifie la détérioration d'une chose par suite de son usage, de son fonctionnement, affaiblissement ou altération de qualité,...[119]. Ce même terme englobe tous les phénomènes de frottements entraînant une perte de cote, de forme ou de poids par l'action des deux surfaces en contact. En mécanique, l'usure est définie comme étant la perte progressive de matière de la surface d'un corps qui résulte d'un mouvement relatif sur cette surface [120]. L'usure d'un mécanisme dépend d'un grand nombre de paramètres. Les plus importants paramètres sont :

- *La pression*
- *La vitesse*
- *La lubrification*
- *La structure métallurgique (traitements de surface)*
- *La rugosité*
- *Les conditions d'environnement, ...*

La conception et l'utilisation d'un système qui peut établir la nature de l'usure dans des situations données est importante pour l'action et les décisions à prendre, ainsi que pour la sélection des matériaux qui permettent de réduire l'usure.

Parmi les différents types d'usure, les plus communs sont l'usure adhésive et l'usure abrasive. Les autres formes apparaissent moins fréquemment .

V. 1. 2. 1. L'usure par adhésion.

Ce processus est initié par les jonctions adhésives qui se forment si les matériaux sont en contact à l'échelle atomique. La nature des solides en contact, la structure cristalline et l'orientation du cristal influencent ce processus. Les étapes successives sont : Déformation de l'aspérité en contact, enlèvement du film de surface, formation de la jonction adhésive, fracture de cette jonction par le mouvement relatif, transfert de la matière d'un corps à l'autre, modification du fragment transféré (effet tribochimique, écrouissage...) et enlèvement du fragment transféré, Figure 34.

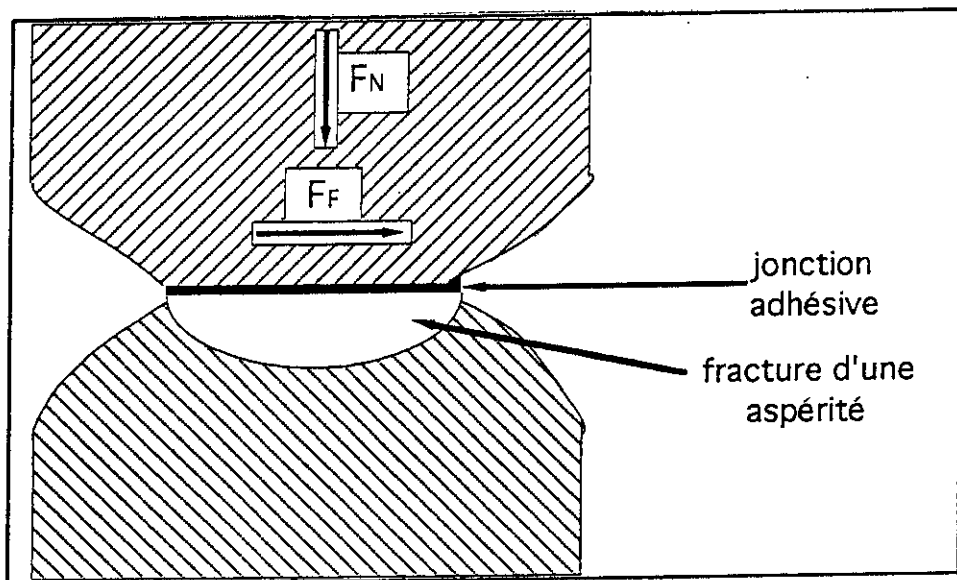


Figure 34. Modèle d'usure adhésive.

V. 1. 2. 2. L'usure par fatigue

Ce type d'usure peut intervenir de deux manières différentes dans les contacts : la fatigue mécanique qui résulte d'une action cyclique en surface ou la fatigue thermique où la dégradation des surfaces résulte des contacts provoquant une forte chaleur entre les surfaces, Figure 35.

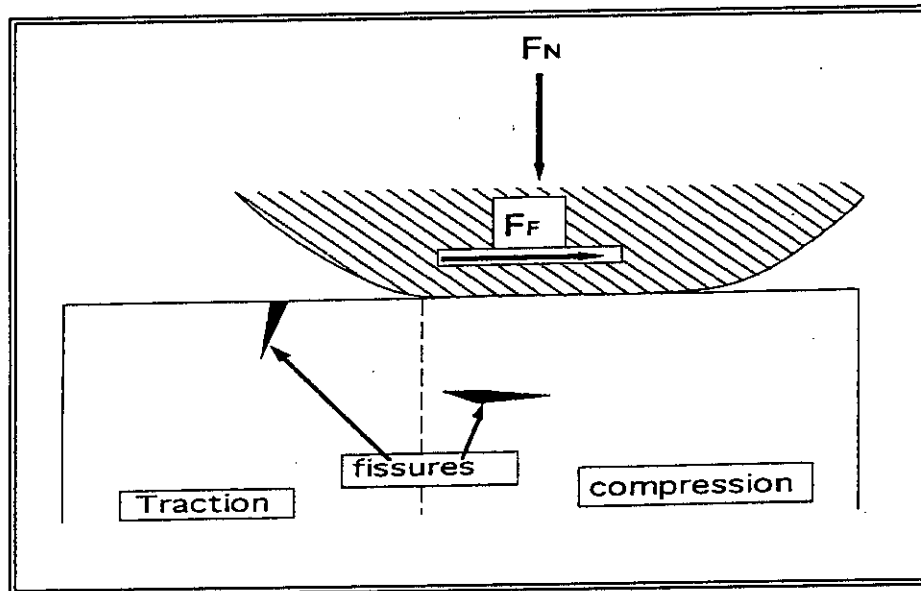


Figure 35. Schéma de l'usure par fatigue.

V. 1. 2. 3. L'usure érosive

L'érosion est une dégradation de surface sous l'effet d'impact de particules, de gouttelettes d'un jet, ou de l'action d'un écoulement turbulent. Concernant les matériaux fragiles, le processus d'érosion se manifeste par enlèvement ou perte de matière sur une surface, par la formation et l'intersection des fissures. L'intersection des fissures dues à l'impact est plus sévère quand la direction d'impact est normale à la surface. L'usure érosive est donc, la perte de matière provoquée par l'action d'un fluide en mouvement contenant des particules solides, généralement de faibles dimensions. [121].

V. 1. 2. 4. L'usure par fretting

Cette usure est entraînée par des oscillations de faibles amplitudes entre les deux pièces. Les débris ainsi formés restent figés entre les deux surfaces et créent un résidu qui limite la continuation du mouvement.

V. 1. 2. 5. L'usure tribochimique

L'environnement et les interactions dynamiques entre les matériaux contrôlent ce mode d'enlèvement de matière. Dans un premier temps, la surface du matériau réagit avec l'environnement, des produits de réaction se forment (oxydes..). Ces produits sont ensuite usés par un processus mécanique. La surface mise à nue réagit à nouveau avec l'environnement et le processus recommence, Figure 36.

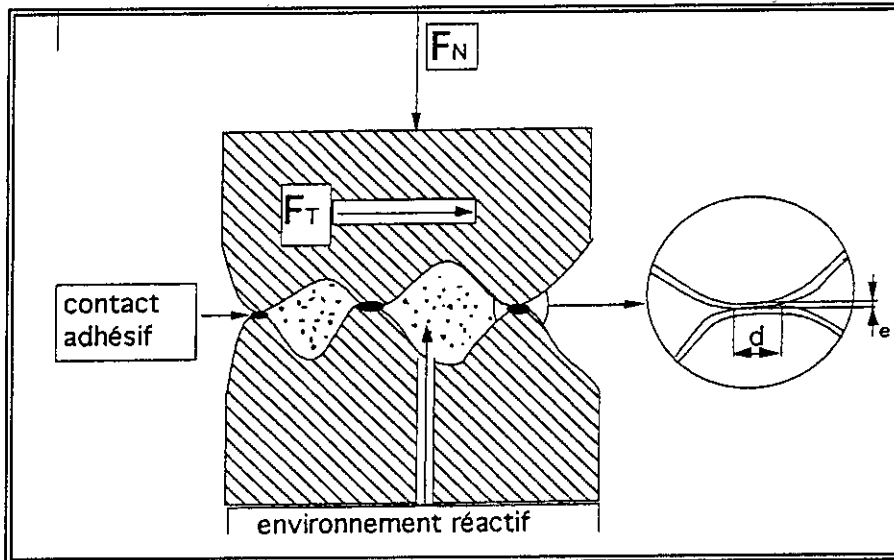


Figure 36. Schéma de l'usure tribochimique d : diamètre de la zone de contact, e : épaisseur de la zone de réaction.

V. 1. 2. 6. L'usure abrasive

L'usure abrasive est le déplacement du matériau de la pièce à cause de la présence d'une particule dure présente entre ou enfoncée dans une ou deux surfaces en mouvement relatif [122]. Le niveau d'usure abrasive dépend du rapport de dureté entre l'abrasif et la surface de la pièce. La Figure 37 montre les différents niveaux d'usure en fonction des rapports de ces duretés pour des matériaux homogènes ou inhomogènes ayant la même dureté. Les matériaux inhomogènes sont les matériaux qui possèdent une matrice et une autre phase dure bien fixée dans la matrice (exemple : les carbures).

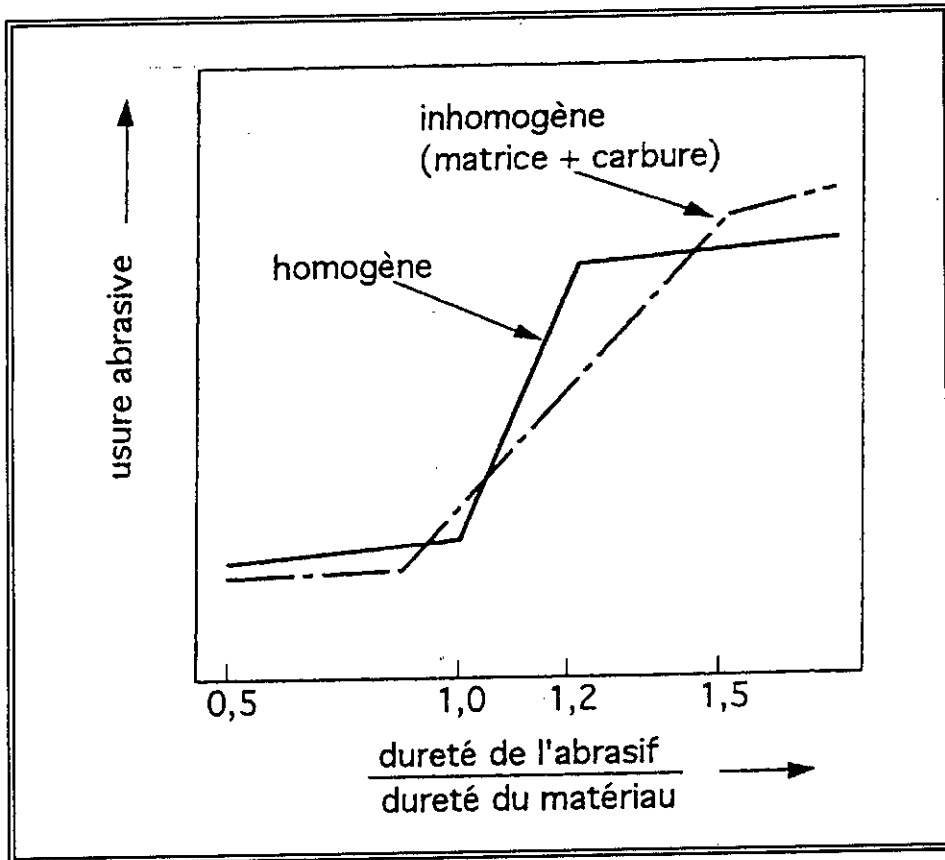


Figure 37. Usure abrasive en fonction du rapport des duretés de l'abrasif et du matériau.

Pour un matériau homogène, l'augmentation de l'usure abrasive se passe dès que la dureté de l'abrasif égale celle du matériau propre.

La zone de transition pour un matériau inhomogène commence lorsque l'abrasif est plus dur que la matrice et se termine lorsque la dureté de l'abrasif est plus élevée que la phase dure. D'après [122], le mécanisme de l'usure abrasive est divisé en trois principes : micro-labourage, micro-coupage et micro-fissuration, Figure 38.

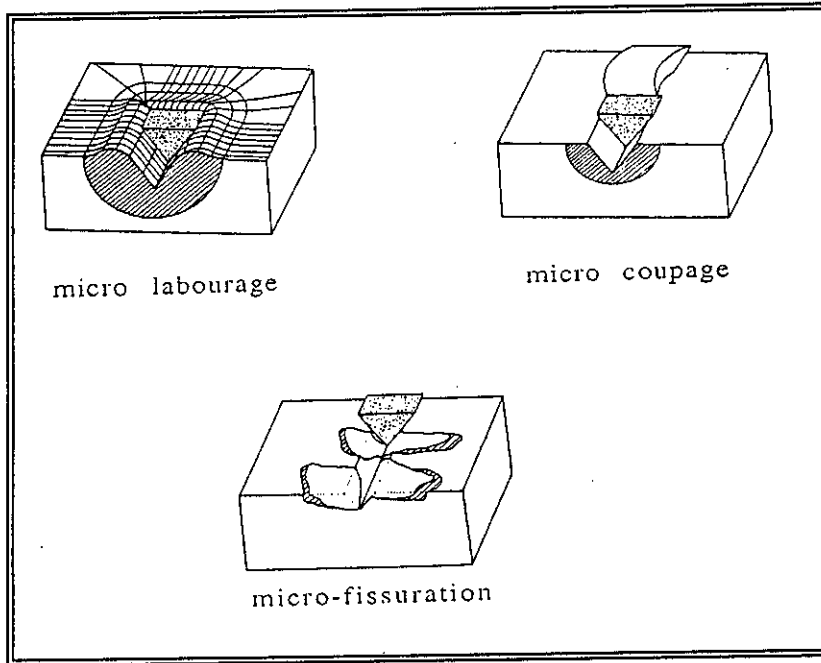


Figure 38. Interaction physique entre un grain abrasif et la surface.

Dans le cas idéal, le micro-labourage provoqué par une particule abrasive qui passe une seule fois sur la surface du matériau ne cause pas de détachement de matière. Une bosse se forme devant la particule et le matériau est continûment déplacé pour former des bords adjacents [123] d'un sillon.

En pratique, pendant le micro-labourage, la perte de matériau peut quelque fois être provoquée par de nombreuses particules qui usent la surface simultanément et successivement : Le matériau peut être labouré à côté d'une rayure antérieure et peut être cassé par quelques cycles de fatigue.

Le micro-coupage pur provoque une perte de matériau égale au volume du sillon.

La micro-fissuration peut avoir lieu quand une très forte contrainte est imposée par une particule abrasive ; surtout sur une surface de matériau fragile. Dans ce cas beaucoup de copeaux sont détachés de la surface à cause de la formation de fissures et de leur propagation.

Pour les matériaux ductiles, le micro-labourage et micro-coupage sont les facteurs dominants de l'usure. La propagation de micro-labourage et micro-coupage dépend de : l'angle d'attaque de la particule abrasive, des propriétés des matériaux, et du coefficient de friction.

Le matériau est détaché d'une surface par micro-coupage dès que l'angle d'attaque de la particule abrasive est supérieur à une valeur critique ; cette valeur est fonction de l'usure du matériau et des conditions de test. Pratiquement, une zone de transition du micro-labourage au micro-coupage est observée avec l'augmentation de l'angle d'attaque, Figure 39.

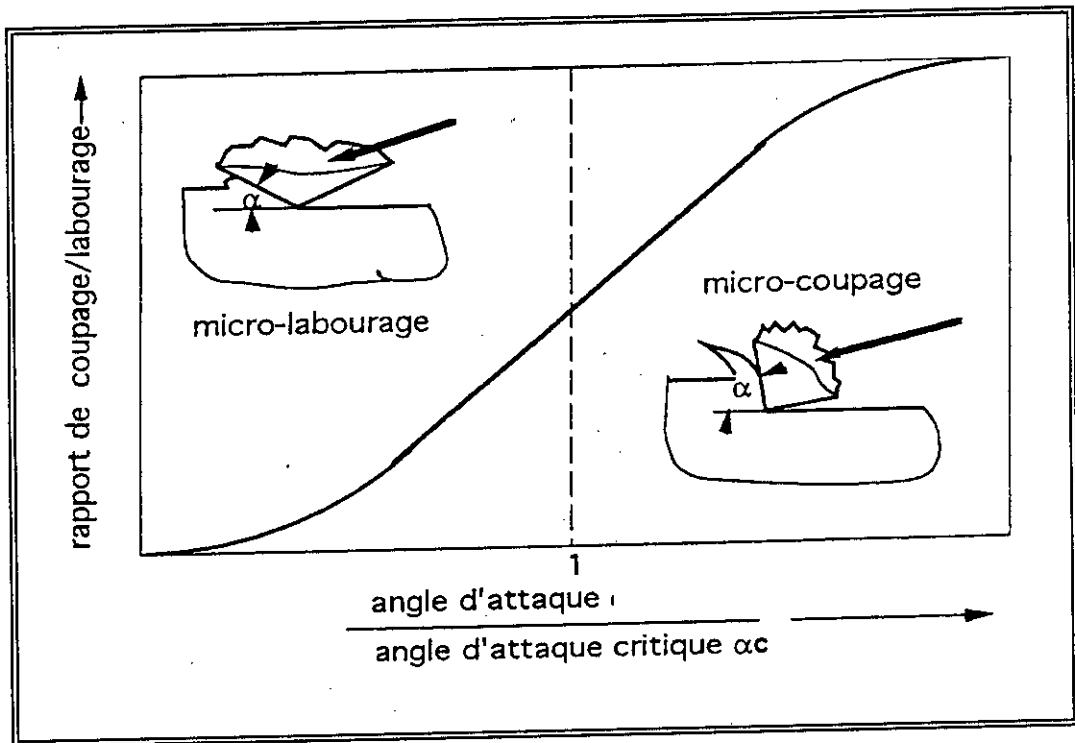


Figure 39. Evolution du micro-coupage au micro-labourage en fonction de l'angle d'attaque.

L'indentation sur un matériau fragile par une particule abrasive très dure provoque une formation et une propagation de fissures. Le micro-labourage prédominant se transforme en micro-coupage prédominant avec l'augmentation de la dureté du matériau usé. Si la dureté du matériau augmente encore, cela peut aboutir à une transition du micro-coupage à une micro-fissuration. Le matériau dur peut se transformer pendant l'indentation jusqu'à ce que la zone de déformation dépasse une valeur critique ; cela provoque une formation de fissures. La taille de la particule abrasive peut influencer de façon critique sur la transition de prédominance du micro-coupage à la micro-fissuration [122].

Pour les pièces revêtues de WC-Co, le pourcentage de cobalt et la taille des grains de particules de carbures influent sur la résistance, la dureté et la ténacité [123,124]. Pour les revêtements de cermets réalisés par projection thermique, les résultats des tests abrasifs sont très variés et non seulement dépendent de la composition du matériau mais aussi du mode de préparation des revêtements. Les microstructures des revêtements de WC-Co déposés par projection thermique dépendent largement des caractéristiques des poudres et de leurs conditions de fabrications[125].

Les conditions de projection et l'ambiance de projection (inerte, basse pression...) influent directement sur la décarburation, le degré de fusion de la poudre, et donc sur la microstructure des dépôts et leurs performances. Le taux de porosité, les quantités de carbone et la libre distance moyenne entre les carbures dépendent aussi de la granulométrie de la poudre, de la taille originale des carbures et de la méthode de fabrication de la poudre.

Beaucoup de chercheurs attribuent la variation des propriétés physiques des revêtements de WC-Co déposés par projection thermique à la décarburation de WC par oxydation [126]. Rangaswamy et Herman [127] ont montré l'importance de la microstructure sur les propriétés d'usure des revêtements de WC-Co.

Le développement récent de la projection HVOF permet de projeter ces revêtements avec une porosité et une décarburation minimales [128,129]. Dans le cas d'une sollicitation abrasive ou érosion, la dimension et la répartition des carbures (phase dur) jouent un rôle déterminant sur les performances ; mais par ailleurs, la taille des grains abrasifs influe aussi sur la résistance à l'érosion des revêtements [130].

Pour le cas des paliers lisses, le phénomène d'usure sera évident après le frottement des deux surfaces en contact pendant une durée considérable. Une bonne conception se traduit toujours par l'usure des pièces facilement remplaçables . Si une bonne lubrification par le biais d'un film fluide est maintenue l'usure se réduit considérablement en une faible usure qui apparaît surtout lors des démarrages et arrêts des machines . L'utilisation des filtres lors de la lubrification réduit de manière considérable la phénomène d'usure abrasive.

Chapitre VI.

Turbines à gaz

VI. les turbines à gaz

Les Turbines à gaz font partie de la catégorie des turbomachines comme étant des appareils dans lesquels a lieu un échange d'énergie entre un rotor tournant autour d'un axe à vitesse constante et un fluide en écoulement permanent .

Selon le type du fluide utilisé, dit fluide actif on aura affaire à une turbine dite hydraulique, une turbine à vapeur ou une turbine à gaz. Dans ce dernier cas, le fluide moteur le plus fréquemment utilisé provient des gaz de combustion. Selon le type d'énergie délivrée , les turbines à gaz se répartissent en deux classes : d'une part les turbomoteurs, fournissant de l'énergie mécanique disponible sur un arbre, d'autre part les turboréacteurs, fournissant de l'énergie cinétique utilisable pour la propulsion (Turbines à Gaz Aéronautiques).

Actuellement, la turbine à gaz fait partie de notre environnement courant : l'aviation commerciale et militaire utilise quasi exclusivement des machines de ce type pour propulser ses aéronefs, et c'est dans l'aéronautique que la turbine à gaz s'est imposée en priorité . Les turboréacteurs sont utilisés de manière quasi universelle pour la propulsion des appareils [131,132] .

Pour les applications industrielles, la turbine à gaz est actuellement le concurrent direct des moteurs diesels. *La turbine à gaz industrielle récolte en permanence les retombées des avancées technologiques réalisées sur les réacteurs aéronautiques* [132,133].

Parmi les applications très diverses, on peut citer :

- *Les turboalternateurs*, destinés aux centrales de pointe et groupes de secours, bénéficient au mieux des qualités fondamentales de la turbine à gaz que sont la rapidité de démarrage, la facilité de mise en œuvre, la fiabilité élevée.
- *Les turbopompes*, utilisées dans les stations de pompage et de recompression des gazéoducs et oléoducs ainsi que sur les plate-formes pétrolières off-shore, bénéficient des mêmes avantages, avec en plus l'emploi d'un carburant local bon marché.

- **La traction terrestre**, qu'elle soit ferroviaire avec les turbotracteurs peut fournir simultanément trois formes d'énergie, électrique (alternateur), pneumatique (par prélèvement d'air sur le compresseur), calorifique (récupérateur de chaleur des gaz d'échappement). Le rendement d'ensemble de telles installations est ainsi fortement revalorisé et peut atteindre 50 à 60%.
- **Les groupes auxiliaires de puissance ou GAP** : constituent enfin une classe de machines bien adaptées à la turbine à gaz : les groupes de conditionnement d'air sont utilisés tant sur les aéronefs que sur les turbotrains ; d'autres types de GAP sont employés à des fins militaires (génération d'électricité) ou civils (groupes de mise en œuvre et de maintenance au sol des avions) [131].

VI. 1. Turbines à gaz industrielles

La durée de vie des parties chaudes des turbines à gaz varie entre 50 000 et 100 000 heures ce qui donne des températures d'admissions plus basses

- T_{adm} peut dépasser 1550°C dans les réacteurs d'avions
- T_{adm} a atteint 1288°C dans les turbines à gaz industrielles

Le Combustible utilisé dans les turbines à gaz industrielles contient des contaminants qui provoquent des problèmes de corrosion.

L'industrialisation des turbines à gaz commence en 1939 [133]. C'est en effet, au cours des cinquante dernières années que ces machines se sont développées de façon tout à fait spectaculaire.

Parmi les raisons de la reprise des ventes des turbines à gaz industrielles, nous en citerons trois principales:

- ✓ La déréglementation du marché de production et de distribution de l'énergie électrique (Producteurs d'Energie Indépendants « IPP »).
- ✓ Les contraintes environnementales : En effet, le gaz naturel est un combustible propre.
- ✓ La disponibilité accrue du gaz naturel.

C'est ainsi que les commandes de turbines à gaz industrielles ont connu une augmentation remarquable, Figure 40.

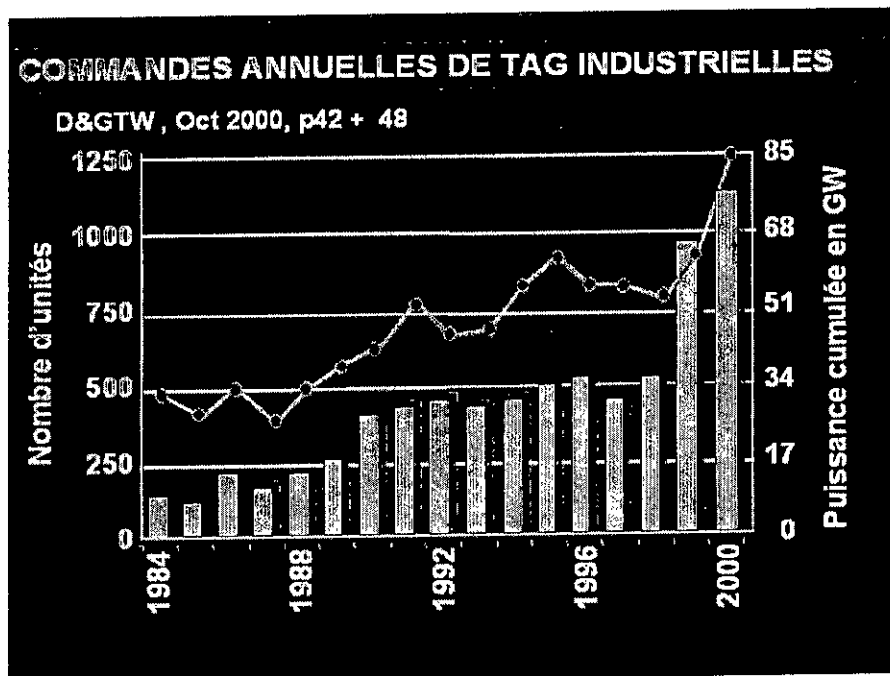


Figure 40. Commandes annuelles de turbines à gaz industrielles [133]

VI. 2. Caractéristiques des turbines à gaz industrielles

- ✓ Démarrage rapide (8 à 20 min → production d'énergie de pointe ou de secours), il est à rappeler que le temps de démarrage pour une turbine à vapeur est de deux heures.
- ✓ Energie massique élevée → compacte
- ✓ Peuvent être utilisées dans des pays arides
- ✓ Temps d'installation et de construction courts
- ✓ Exploitation facile.

Une turbine à gaz industrielle est un moteur constitué de trois éléments principaux :
Un compresseur , une chambre de combustion , et une turbine [133,134].

- **Le compresseur** : de type axial, il permet l'obtention d'un débit volumique important à moyenne pression, mais avec un faible taux de compression par étage (1.25 à 1.75). Au niveau du compresseur, le nombre d'étage est élevé, et c'est le compresseur qui définit la plage de fonctionnement de la turbine à gaz.
- **La chambre de combustion** : de type annulaire ou tubulaire, elle permet d'augmenter l'enthalpie du fluide à pression constante. Parmi les contraintes rencontrées à ce niveau : le contrôle des émissions de polluants, la résistance mécanique à haute température, les combustibles multiples, et les limitations des émissions polluantes. La chambre de combustion est le composant stratégique des turbines à gaz modernes.
- **La turbine** : de type axial, et composée de deux à cinq étages ; elle permet de récupérer au maximum l'énergie potentielle du fluide. Elle représente l'organe de puissance de la turbine à gaz.

Les contraintes au niveau de cet organe sont : La résistance mécanique à haute température, la résistance mécanique à haute vitesse, et le rendement aérodynamique.

La turbine à gaz suit les trois évolutions thermodynamiques de base comme tout cycle de moteur à combustion (Figure 41) : compression, combustion et détente. Trois conceptions de turbines sont actuellement développées [132] :

- Turbine à un seul arbre.
- Turbine à deux arbres.
- Turbine à deux arbres avec récupérateur de chaleur.

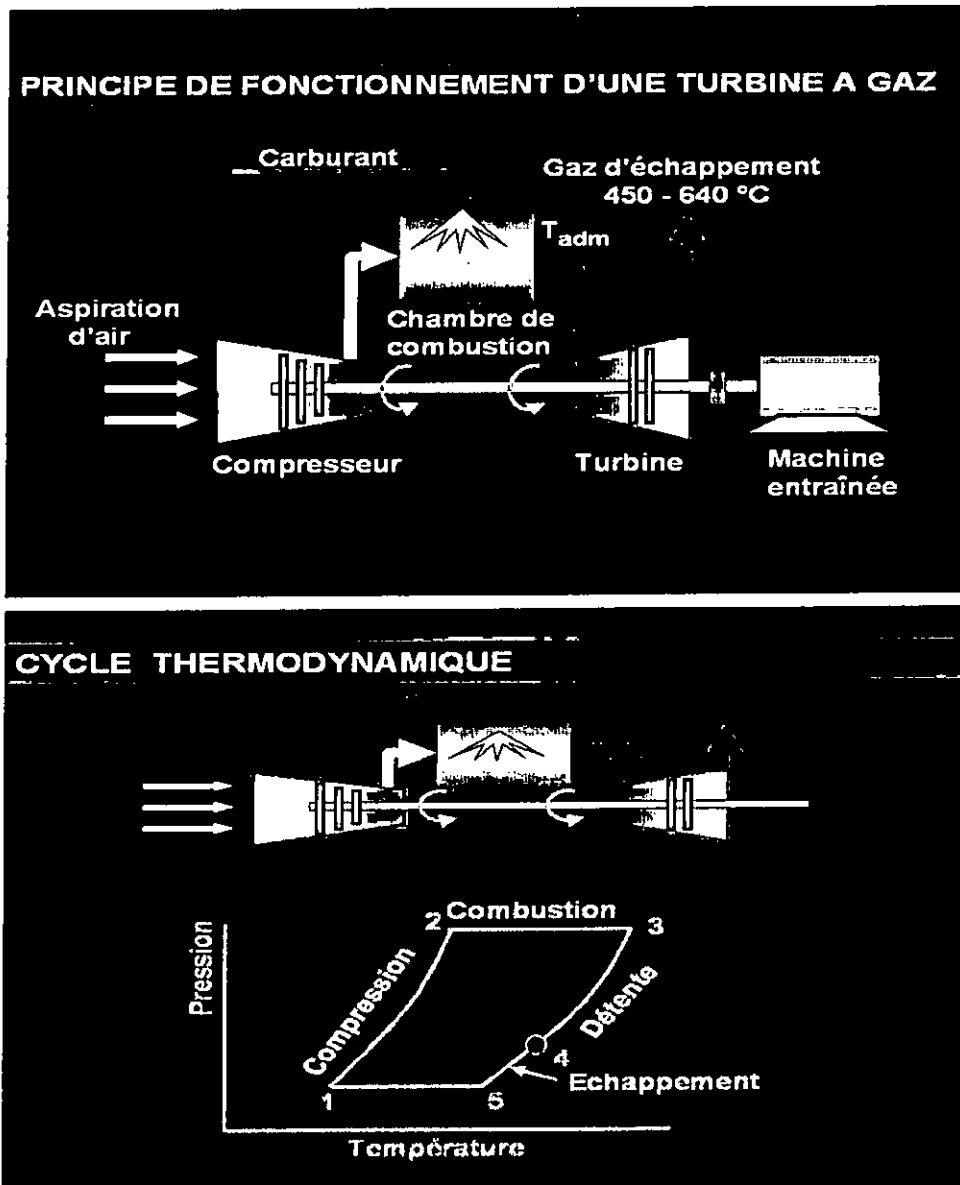


Figure 41. a. Principe de fonctionnement,
 b. cycle thermodynamique d'une turbine à gaz.

VI. 2. 1. Principaux modes d'utilisation des turbines à gaz industrielles

- a) **En cycle simple** : Il est utilisé pour la production d'électricité uniquement générée par la turbine à gaz. Ce cycle possède comme avantages, le coût et la simplicité de l'installation et la rapidité de mise en œuvre. Le rendement thermique faible (30 à 40 %) reste un inconvénient majeur.

 - b) **En cycle combiné** : Les gaz d'échappement de la turbine sont récupérés pour alimenter une turbine vapeur, le rendement thermique est ainsi augmenté (> 60 %). Parmi les inconvénients de ce type de cycle le coût et la complexité de l'installation.

 - c) **Dans un processus (Cogénération)** : Dans ce type de cycle, les gaz d'échappement récupérés de la turbine sont utilisés pour alimenter un processus industriel : Chauffage urbain, etc.

 - d) **Entraînement mécanique** : L'énergie mécanique de la turbine à gaz est utilisée pour entraîner un autre composant : compresseur, pompe, etc.
-

Le Tableau 17, liste des exemples de turbines à gaz commercialisées.

Tableau. 17. Exemples de Turbines à gaz industrielles commercialisées [132]

Marque	Modèle	Puissance (KW)	Débit d'air (Kg/s)	T° des Gaz d'échappement (°C)	Consommation spécifique (KJ/KWh)
Man-GHH	<i>THM 1203</i>	5350	34.4	520	15700
	<i>THM 1304-9</i>	8900	44.8	520	12900
Solar Turbines	<i>Saturn</i>	1130	6.5	484	14850
	<i>Centaur H</i>	4040	18.5	508	12870
	<i>T 14000</i>	10000	38.9	499	11310
Turbomeca	<i>Astazou</i>	300	2.5	490	19980
	<i>Bastan VI</i>	560	4.3	500	18850
	<i>Makila TI</i>	1050	5.4	505	14150
ABB	<i>GT 35</i>	16900	92	374	11260
General Electric Marine and Industriel	<i>Lm</i> <i>1600PA</i>	13420	45.3	88	10090
European Gas Turbine	<i>Hurricane</i>	1600	7.0	600	14140
	<i>Typhoon</i>	3900	16.8	500	11940
	<i>Tornado</i>	6250	27.6	468	11880
Mitsubishi H.L.	<i>MF 111A</i>	12610	47.6	547	11870
	<i>MF 111B</i>	14570	55.2	530	11630

VI. 3. Les paliers dans les turbines à gaz

La partie mobile d'un moteur, entraînée à grande vitesse, subit des contraintes élevées. L'ensemble tournant (ensemble soigneusement équilibré) doit être soutenu par un certain nombre de paliers destinés à encaisser les efforts axiaux et radiaux.

Ainsi, on trouve à l'avant du compresseur un palier prévu pour encaisser les forces de poussée, et à l'arrière turbine un palier destinée à encaisser essentiellement des efforts radiaux.

Par ailleurs, il convient d'aligner les points supports et de répartir judicieusement les charges. Enfin il faut assurer la lubrification, le refroidissement et l'étanchéité des roulements, Figure 42 [135].

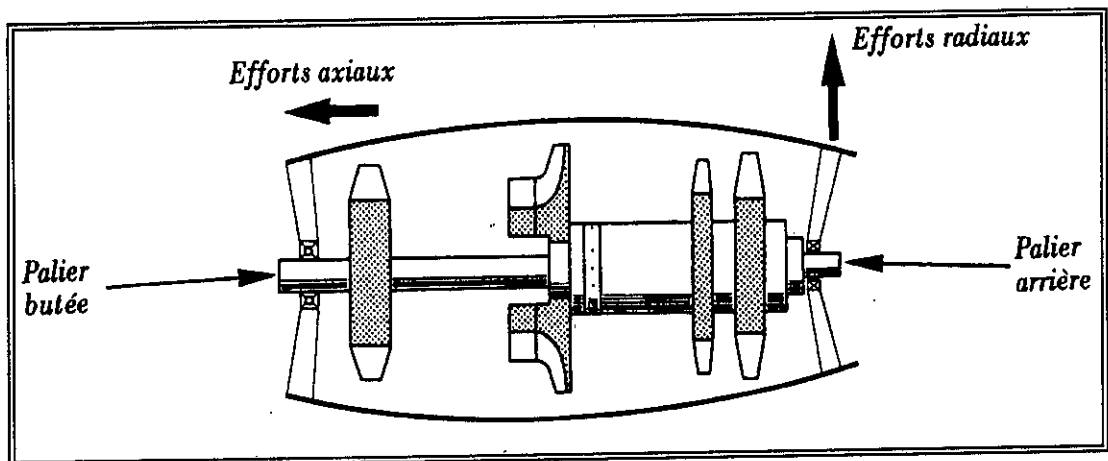


Figure 42. Exemple de paliers supports [135].

VI. 3. 1. Paliers lisses

Ce sont des paliers dans lesquels intervient uniquement le frottement dû au glissement. Ce sont donc des paliers à frottement qui ont un mouvement rotatif ou oscillatoire et qui fonctionnent de concert avec un tourillon. Dans le cas d'un palier lisse intégral, l'amplitude de la surface portante est de 360° . Dans le cas d'un palier lisse partiel, l'amplitude de la surface portante est inférieure à 360° , soit 150° , 120° , etc [136].

Il existe deux types de paliers lisses :

- Les tourillons ou paliers à manchons , qui sont cylindriques et supportent des charges radiales, perpendiculaires à l'axe de l'arbre.
 - Les paliers de butée, qui sont généralement plats et supportent des charges axiales,
- Figure 43.

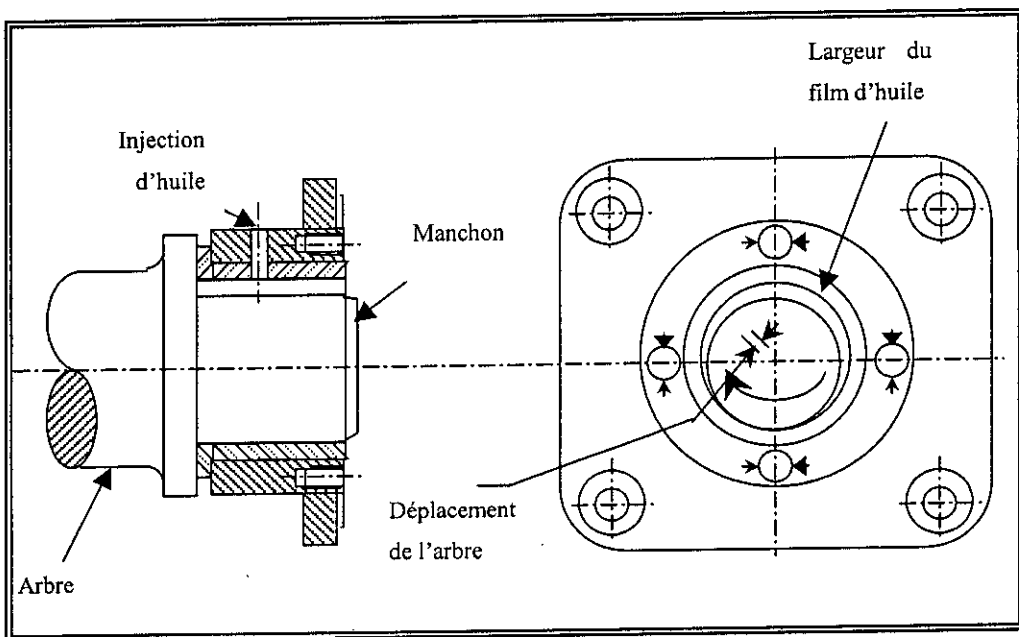


Figure 43. comportement d'un arbre supporté par des paliers lisses [137]

VI. 3. 1. 1. Matériaux pour paliers lisses

a. Les alliages de cuivre

Les bronzes sont la principale classe de ces alliages. Ce sont un excellent choix dans le cas des surfaces de contact entre aciers et fontes. Le bronze est plus mou que les métaux ferreux, par conséquent, il possède une bonne résistance, une bonne usinabilité, ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion. Il existe cinq alliages de cuivre utilisés dans la fabrication des paliers :

Cuivre-Plomb, Bronze-Plomb, Etain-Bronze, Aluminium-Bronze, et Beryllium-Cuivre. Ils ont une dureté qui s'étale de celle des babbits jusqu'à celle des aciers.

Les bronzes sont utilisés pour les paliers à pression moyenne (30 MPa).

b. Les babbits (alliages de plomb)

Le plomb a un faible coefficient de frottement, et peut être additionné aux bronzes et laitons afin d'augmenter l'usinabilité du matériau. Une large gamme d'alliages de plomb et d'étain ainsi que de combinaisons avec d'autres éléments, sont déposés sous forme de films fins sur des matériaux tels que les aciers.

Les babbits sont utilisés dans le cas des vilebrequins et des arbres dans les moteurs à combustion interne.

Une lubrification hydrodynamique ou hydrostatique est exigée du fait que les babbits possèdent un bas point de fusion .

c. Les paliers en alliages de Cadmium

Ce sont des alliages dont la résistance est supérieure à celle des alliages à base d'étain.

d. Les paliers en aciers et en fontes grises

Ce sont des matériaux utilisés lorsque la vitesse de frottement est faible. Le graphite libre, aide à l'autolubrification, néanmoins une lubrification par un liquide est toujours exigée.

e. Les paliers agglomérés

Les paliers poreux peuvent être produits par les techniques de la métallurgie des poudres pour avoir une structure poreuse imprégnée avec des huiles.

f. Les paliers avec matériaux non-métalliques

Certains types de matériaux non métalliques offrent la possibilité de frottement à sec lorsqu'une autolubrification est suffisante, tels que le graphite, le téflon, le nylon, et l'acétal.

VI. 3. 1. 2. La lubrification des paliers lisses

Les lubrifications sont classées selon l'épaisseur du film lubrifiant qui sépare les deux surfaces en glissement. Il existe plusieurs types de lubrifications :

- La lubrification hydrodynamique
- La lubrification mixte
- La lubrification limite
- La lubrification hydrostatique
- La lubrification Elastohydrodynamique

Dans le cas des arbres de turbines terrestres la lubrification est du type hydrodynamique, Figure 44.

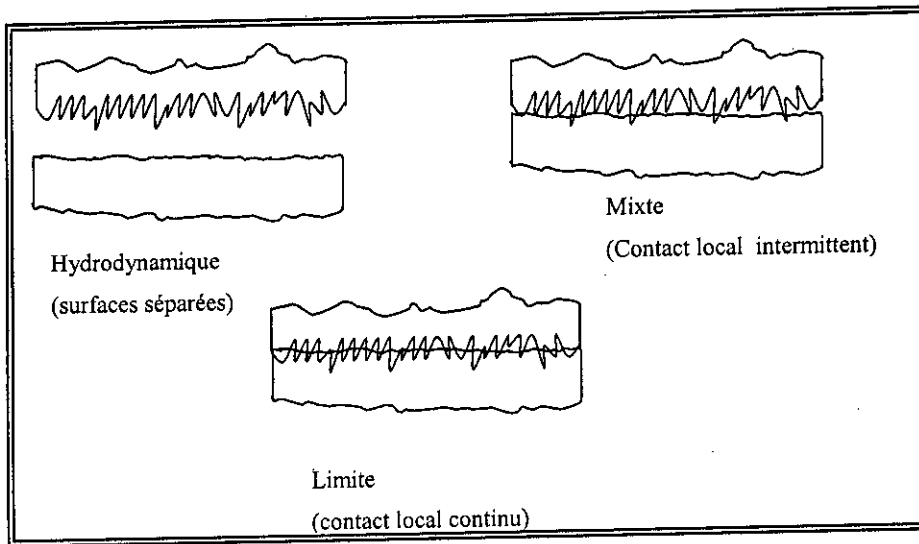


Figure 44. Les trois principaux types de lubrification (représentation exagérée) [137].

Le concept de fonctionnement d'un arbre vis à vis de paliers lisses avec une lubrification hydrodynamique est illustré par la Figure 45.

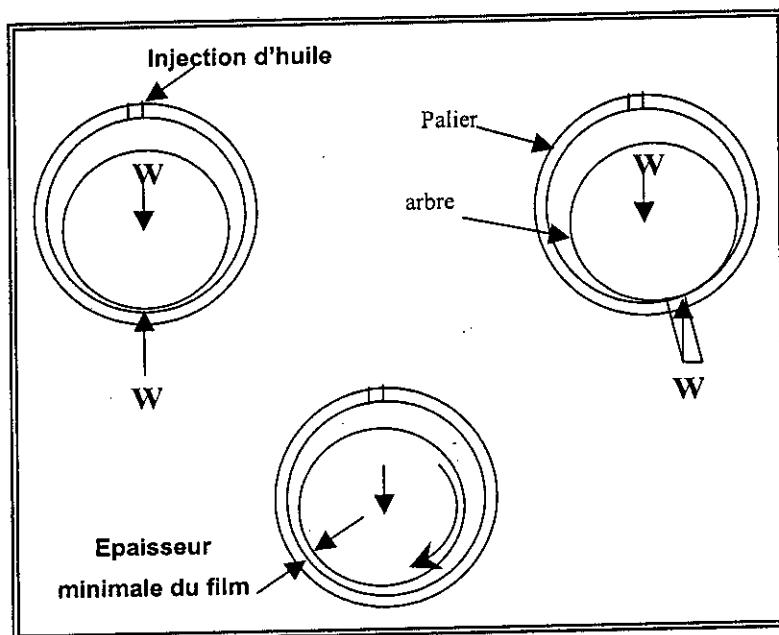


Figure 45. Concept de comportement arbre/palier avec lubrification [136,137].

VI. 4. Maintenance et Réparation

Les Coûts et la disponibilité de l'entretien sont deux soucis majeurs auxquels s'affronte l'exploitant d'un équipement. A cet effet, un programme de maintenance qui optimise les coûts et qui maximise la disponibilité de l'équipement doit être envisagé.

La réparation est l'un des moyens sur lesquels s'appuie ce programme de maintenance, elle permet de prolonger la durée de vie d'un équipement et de pallier aux problèmes imprévus dans le programme de maintenance prévu.

La Figure 46. illustre les principaux facteurs qui affectent la planification de maintenance dans le cas des turbines à gaz [138].

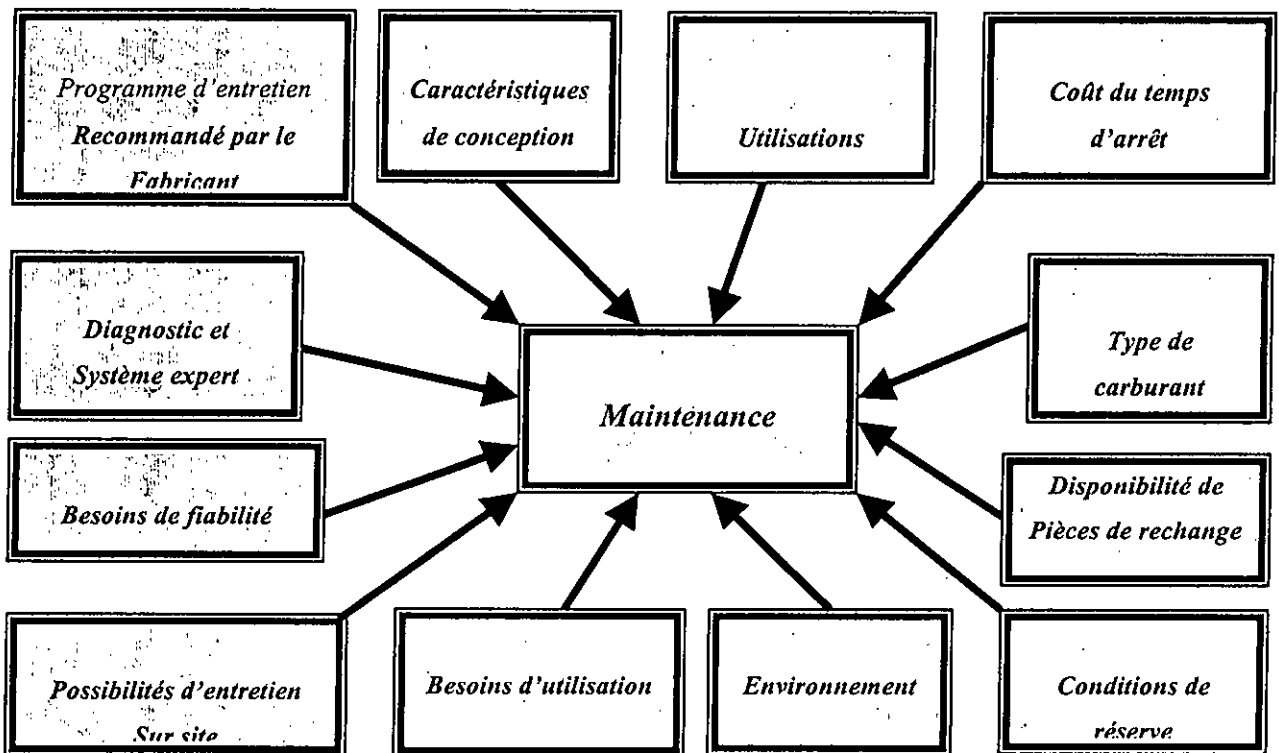


Figure 46. Plan de maintenance pour turbines à gaz [138].

L'établissement d'un programme d'entretien, est une nécessité pour les entreprises industrielles de maintenance ou de réparation afin de réduire au minimum le temps d'arrêt d'une turbine. En outre l'exécution correcte de cette réparation et de cet entretien permet l'acquisition d'avantages qui permettent de réduire les pannes et augmenter la fiabilité des machines.

Parmi les pièces de turbines à gaz qui exigent une attention particulière, on citera celles liées au processus de combustion, celles exposées aux températures élevées des gaz chauds, ainsi que celles exposées au frottement et à l'usure. La conception et l'entretien des turbines à gaz sont basés sur :

- ✓ La période maximale d'exécution entre l'inspection et les révisions ;
- ✓ L'inspection et l'entretien sur site ;
- ✓ Les connaissances et les qualifications de démontage et de montage relatifs à chaque turbine.

Les conditions d'inspection et de réparation affectent les grandes lignes d'entretien, c'est ainsi que des manuels d'instructions des machines fournis aux exploitants, donnent une configuration des inspections. La mise à jour des informations contenues dans ces manuels assure la bonne installation et l'entretien optimum de la turbine. Plusieurs fiches techniques fournissent des recommandations qui permettent de résoudre des problèmes et d'améliorer le fonctionnement, l'entretien, la sûreté et la fiabilité de la turbine.

Pour qu'un programme soit pertinent du côté coût et du côté disponibilité de la turbine, les exploitants devront développer une compréhension générale du rapport entre ce programme, les priorités des opérations d'entretien, et les recommandations du constructeur concernant le nombre, le type d'inspection, ainsi que les pièces de rechange appropriées au matériel [138,139].

VI. 5. Aspect technico-économique de la réparation d'arbres de turbines à gaz terrestres par chromage dur

Dans le cas de la maintenance et de la réparation de certains arbres de turbines à gaz industrielles, les dépôts de chrome dur sont utilisés pour le rattrapage de côtes et les rechargements (dans les cas où les défauts sont de dimensions importantes) afin restaurer les surfaces usées et de réduire les battements au niveau des paliers, Figures 47 et 48. Par conséquent il a été constaté que l'opération de chromage dur nécessite beaucoup de temps, ce qui oblige les systèmes d'être hors service pour une durée non souhaitable par l'exploitant.

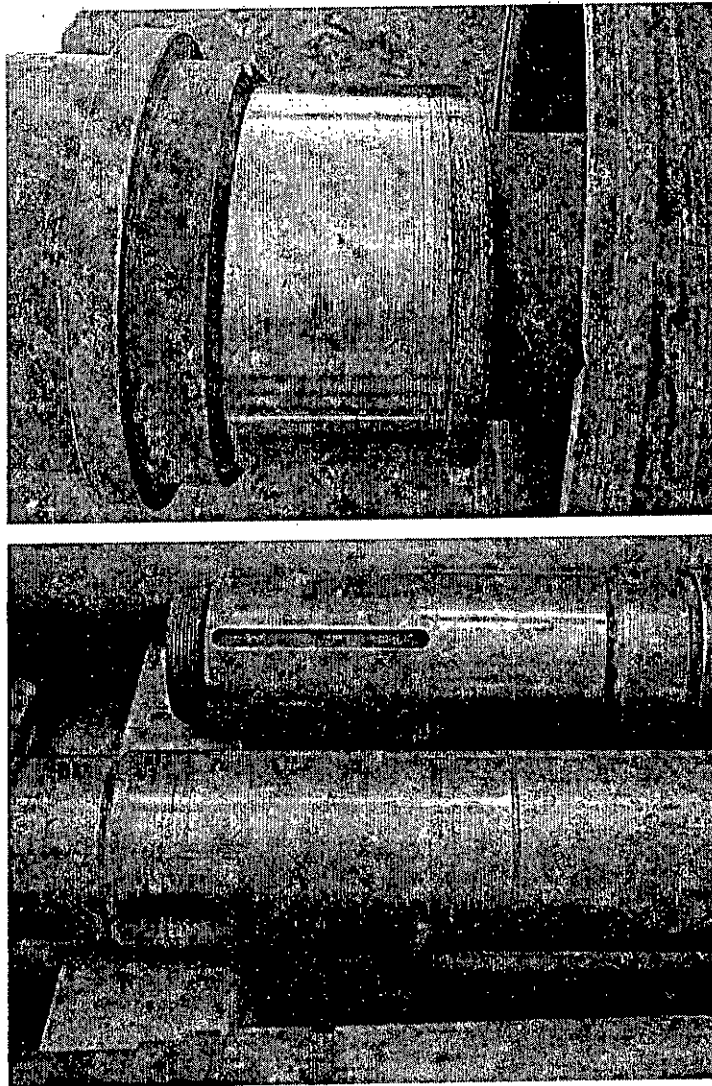


Figure 47. Turbines THM, arbres usés.



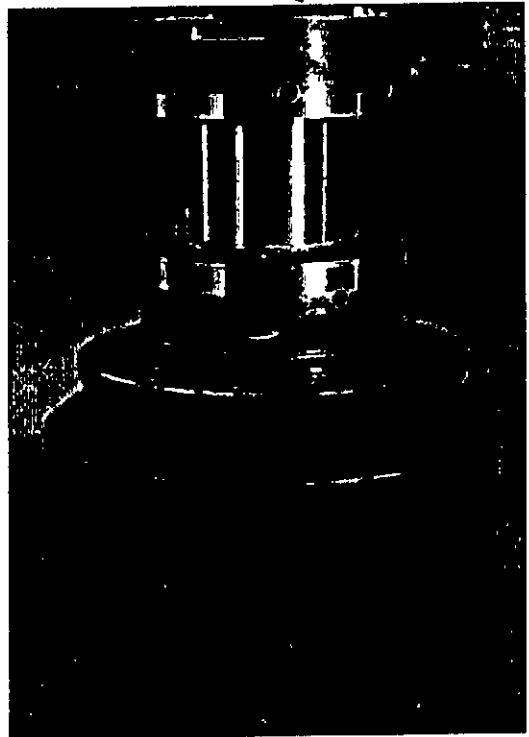
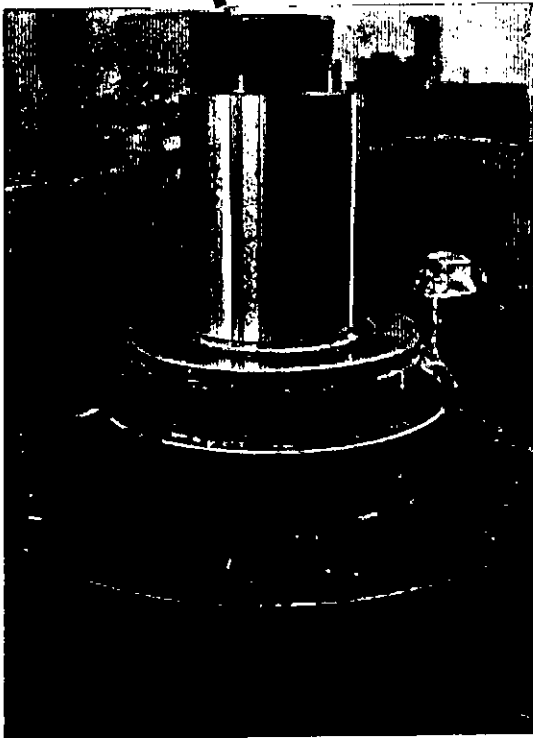
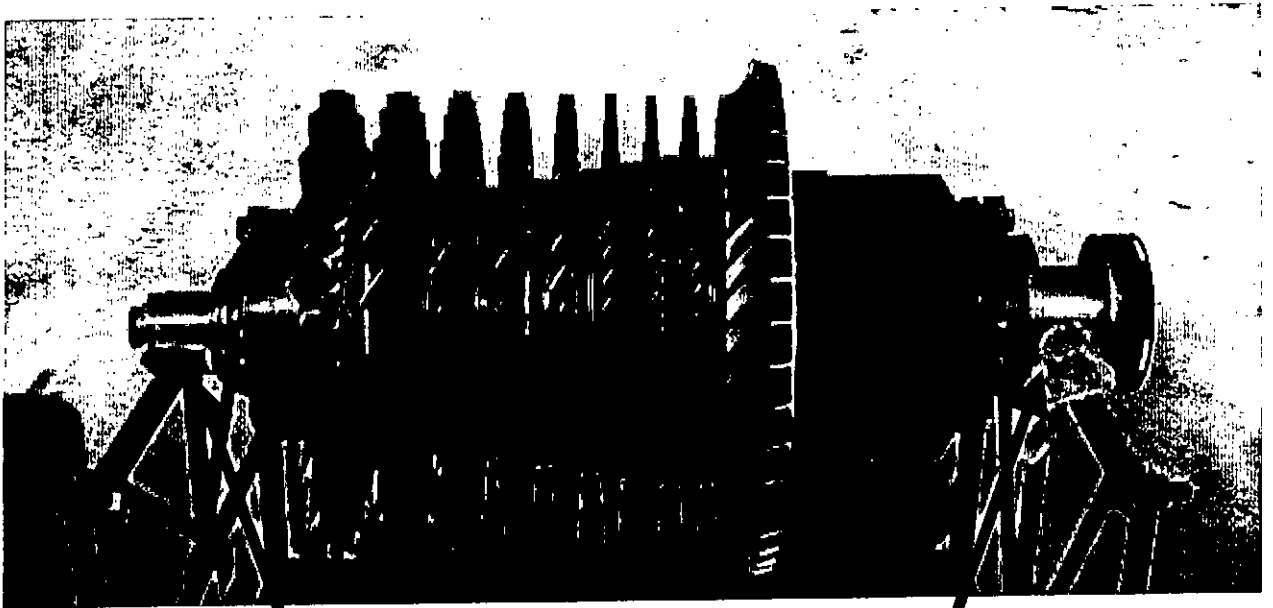


Figure 48. Arbres avant et arrière du rotor compresseur, réparés par chromage dur.

Dans le cas des arbres et des portées de paliers de turbines réparés par Sonatrach (DMN), principal opérateur pour l'extraction et le transport du pétrole et du gaz en algérie, la réparation des surfaces usées s'effectue par chromage dur dans une entreprise commerciale privée, spécialisée dans ce domaine. En effet la gamme de réparation suivie par cet opérateur est la suivante :

1. nettoyage des arbres.
2. contrôle dimensionnel et géométrique.
3. rectification des portées à réparer en tenant compte des épaisseurs mini et maxi des couches de chrome à déposer.
4. contrôle par ressuage des portées rectifiées.
5. chromage dur des portées à réparer (prévoir une sur-épaisseur d'environ 0,05 mm au rayon pour la reprise finale en rectification).
6. déshydrogénation au four à 200°C pendant 2 heures.
7. rectification à la côte en conformité avec les tolérances dimensionnelles et géométriques reportées sur les fiches de réparation.
8. contrôle dimensionnel et géométrique après réparation.
9. Réception par le technicien de DMN, et établissement des rapports techniques.
10. Emballage et expédition pour montage.

Afin de comparer en première approximation les coûts relatifs aux procédés de revêtements par projection thermique et par chromage dur, l'exemple du revêtement d'un arbre de longueur 500 mm et de diamètre 25 mm, représentatif d'une portée de palier, a été considéré, Tableau 18a.

Tenant compte du coût de chaque opération, les coûts d'un revêtement élaboré par chromage dur s'avèrent être plus élevés que ceux des revêtements élaborés par la technique de projection thermique [140]. Dans le cas des arbres de turbines THM réparés par DMN, les coûts de réparation estimés, incluant les démontages, transports, délais, etc., s'avèrent être encore beaucoup plus élevés. Le Tableau 18b, liste les coûts de certaines pièces de turbines réparées par Chromage dur.

Tableau 18a. Comparaison des coûts de revêtements par projection thermique et par chromage dur, dans le cas d'un arbre de 50 mm de diamètre et 500 mm de longueur [140].

Matériaux	WC/ 10%Co-4%Cr	NiCrBSi	Chromage dur
Coût de la matière première (poudre)	~ 30 €	~ 7 €	Energie +
Coût d'énergie (oxygène & kérosène)	~ 7 €	~ 7 €	Manipulations +
Coût de main d'oeuvre, preparation de surface, projection (20minutes)	~ 13 €	~ 13 €	Chimique + Divers +
Coût total du revêtement	~ 50 €	~ 27 €	Traitements des rejets ~ 270 €

Remarque : Les coûts présentés concernent des pays Européens.

Tableau 18b. Exemples de coûts de pièces réparées par chromage dur.

Pièce	Arbre ** (TL, Ar, Av)	Chemise de pompe	Impulseur (rouet)
Coût*	~ 2300 €	~ 780 €	~ 1300 €

* Données, Services Techniques de Maintenance DMN. Algérie

** TL : Turbine libre, Ar : arbre arrière, Av : Arbre avant.

Chapitre VII.

Protocoles expérimentaux

VII. Matériaux et techniques expérimentales.

VII. 1. Choix des substrats

Les substrats utilisés ce travail sont tous de nature métallique :

- un alliage d'aluminium à haute résistance de type 7075 ;
- un acier inoxydable de type 304L ;
- et un acier ordinaire allié de type 25CD4.

Ces nuances ont été choisies parmi celles très utilisées dans la fabrication de pièces mécaniques, en particulier dans le domaine des turbines à gaz, les équipements aéronautique et aérospatial, etc.

a. L'alliage d'aluminium 7075

C'est un alliage à durcissement structural, très souvent utilisé dans la fabrication de pièces nécessitant une légèreté et une bonne résistance en particulier celles de l'industrie aéronautique [141]. La composition chimique ainsi que les propriétés de cet alliage sont données respectivement dans les Tableaux 19 et 20.

Tableau 19. Composition chimique de l'alliage 7075.

<i>Elément</i>	Al	Zn	Mg	Cu	Mn	Cr	Fe	Si
Poids (%)	Bal.	5,9	2	1,32	0,2	0,12	0,42	0,19

Tableau 20 . Propriétés physiques et mécaniques de l'alliage 7075 [142].

Propriétés physiques	
Conductivité électrique	T6 \geq 232
Densité	2,80
Coeff de dilatation $\alpha/10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ à T = 0...100 $^\circ\text{C}$	23,5
Propriétés mécaniques	
Rm [Mpa]	\leq 275 (à l'état recuit) ~ 530 (à l'état traité + tractionné)
Re 0.2 [Mpa]	$<$ 145 (à l'état recuit) ~ 450 (à l'état traité + tractionné)
Allongement [%]	\geq 10 (à l'état recuit) 7 (à l'état traité + tractionné)
Dureté HB	~ 152

b. L'acier inoxydable 304L

c'est un acier inoxydable austénitique très employé dans la fabrication de pièces mécaniques nécessitant une bonne résistance mécanique et travaillant dans des milieux oxydants et corrosifs. Le Tableau 21 présente la composition chimique, les propriétés physiques et mécaniques sont présentées dans le Tableau 22.

Tableau 21 .Composition chimique de l'acier 304L.

Elément	C	Cr	Mn	Si	Ni	S	P
Poids (%)	Max 0,03	18-20	2	1	8-12	0,03	Max 0,045

Tableau 22. Propriétés physiques et mécaniques de l'acier inoxydable 304L [142].

Propriétés physiques	
Densité	7,9 g/cm ³
Résistivité électrique	7,2.10 ⁻⁵ Ω-cm
Propriétés mécaniques	
Dureté, Rockwell B	92
Résistance à la traction (ultime)	572 [MPa]
Résistance à la traction (plastique)	290 [MPa]
Allongement à la rupture	50 [%]
Module d'élasticité	200 [GPa]
Limite élastique	241 [Mpa]
Résilience	58,0 [J]

c. L'acier 25CD4

C'est un acier faiblement allié, très souvent utilisé dans la construction mécanique, dans la fabrication de pièces mécaniques, ainsi que matériau de référence dans les travaux expérimentaux. Les Tableaux 23 et 24 présentent sa composition chimique, ainsi que certaines de ses propriétés.

Tableau 23. Composition chimique de l'acier 25CD4.

Elément	C	Cr	Mn	Si	Mo	P	S
Poids (%)	0,22 à 0,29	0,90 à 0,120	0,60 à 0,90	0,15 à 0,40	0,15 à 0,25	Max 0,035	Max 0,035

Tableau 24. Propriétés mécaniques de l'acier 25CD4 [143].

Propriétés mécaniques	
Dureté HB	230 à 390
Résistance	~750
R. 0.2	510
Allongement [%]	14

VII. 2. Préparation des substrats.

Des échantillons de formes cylindriques ($\Phi = 25$ mm, hauteur = 20 mm) sont découpés de chacun des matériaux sus-cités. La hauteur des échantillons a été largement augmentée afin de permettre la dissipation de l'important flux thermique transmis par la torche lors de la projection HVOF. Ces échantillons sont par la suite, pesés à l'aide d'une balance de précision, et leurs hauteurs mesurées. Il est à noter que les mêmes opérations de pesée et de mesures sont effectuées après le revêtement des échantillons.

VII. 2. 1. Sablage des échantillons

Après un dégraissage alcalin des surfaces à revêtir, nous avons procédé à leur sablage. C'est une étape importante dans la préparation des surfaces pour une éventuelle projection thermique. Cette opération assure le bon apport du matériau à projeter avec le substrat par encrage mécanique lors de la projection. Les paramètres de sablage utilisés dans ces travaux sont :

Type de sableuse	:	sableuse à pression
Type d'abrasif	:	corindon blanc
Granulométrie moyenne	:	400 μm
Pression d'air comprimé	:	1,5 bar
Distance	:	120 mm
Angle	:	75°

VII. 3. Poudre utilisées pour la projection

Pour la construction de dépôts durs, et denses, avec de bonnes propriétés tribologiques, trois types de poudres ont été sélectionnés :

- une poudre métallique à base de cobalt : Tribaloy[®]-400 (T-400)
- et deux poudres à base de carbures : Cr₃C₂-25%NiCr, et WC-12%Co.

Les compositions de chacune des poudres ainsi que les méthodes de fabrication sont données respectivement dans les Tableaux 25a, 25b et 25c. Les trois types de poudres présentent une distribution granulométrique allant de 11 à 45 µm.

Tableau 25. Composition chimique des poudres a . T-400, b. Cr₃C₂-25%NiCr, c. WC-12%Co.

(a)

Poudre	Méthode de production	Elément	Co	Cr	Mo	Si	Ni	Fe	P	S
Amdry ⁷ 19155	Agglomérée & frittée	% Poids	Bal.	8,50	28,69	2,46	<0,50	<0,25	<0,03	<0,03

(b)

Poudre	Méthode de production	Elément	C	Cr	Ni
Amdry 5260	Agglomérée & frittée	% Poids	9,23	Bal.	19,6

(c)

Poudre	Méthode de production	Elément	Co	WC	C (libre)	Fe
Amdry 1301	Agglomérée & frittée	% Poids	11,4	Bal.	<0,20	<2,0

⁷ Amdry : sulzer-Metco, Rigackerstrasse 16, 5160 Wohlen, Switzerland.

VII. 3. 1. Etuvage et mélange des poudres

Afin d'éliminer toute présence d'humidité et d'assurer une bonne homogénéité de la granulométrie, les poudres sont introduites dans une étuve pendant 48 heures (avant leur projection) à une température allant de 80 à 90 °C , puis elles sont mélangées automatiquement pendant 30 mn.

VII. 4. Elaboration des revêtements à la flamme supersonique HVOF

Le système HVOF utilisé est de type CDS (Sulzer-Metco). L'installation présentée en partie sur la Figure 49 est constituée de :

- une cabine insonorisée ;
- un système automatisée de commande et contrôle de type PTA-2000 ;
- une source de courant PT-800A d'une puissance de 80 KW ;
- un ensemble de manipulation de la torche et des pièces, constitué d'un robot ASEA cinq axes et un sixième axe qui permet d'assurer la rotation de la pièce ;
- un chalumeau standard de type CDS ;
- un système vidéo, qui facilite le contrôle de l'opération depuis l'extérieur de la cabine ;
- un système de refroidissement.

▪ Le refroidissement

Le refroidissement des échantillons lors de la projection thermique est indispensable, en raison de l'augmentation de la température du substrat qui peut engendrer des problèmes de stabilité dimensionnelle. En outre, il influence de façon importante sur le taux de contraintes résiduelles à l'intérieur du revêtement, tant au niveau des contraintes de trempe que des contraintes de contraction thermique pendant la construction du dépôt. Le refroidissement s'effectue par l'utilisation d'un flux d'air comprimé qui contribue aussi à l'évacuation des poussières pendant la projection. Les moyens de refroidissement sont au nombre de deux et sont utilisés simultanément :

- une arrivée d'air comprimé ($P = 6$ bars) de chaque côté de la torche
- deux buses ventury ($P = 6$ bars)

▪ Les combustibles

Le comburant utilisé dans ce travail, étant naturellement l'oxygène et le gaz combustible étant le gaz naturel (méthane)

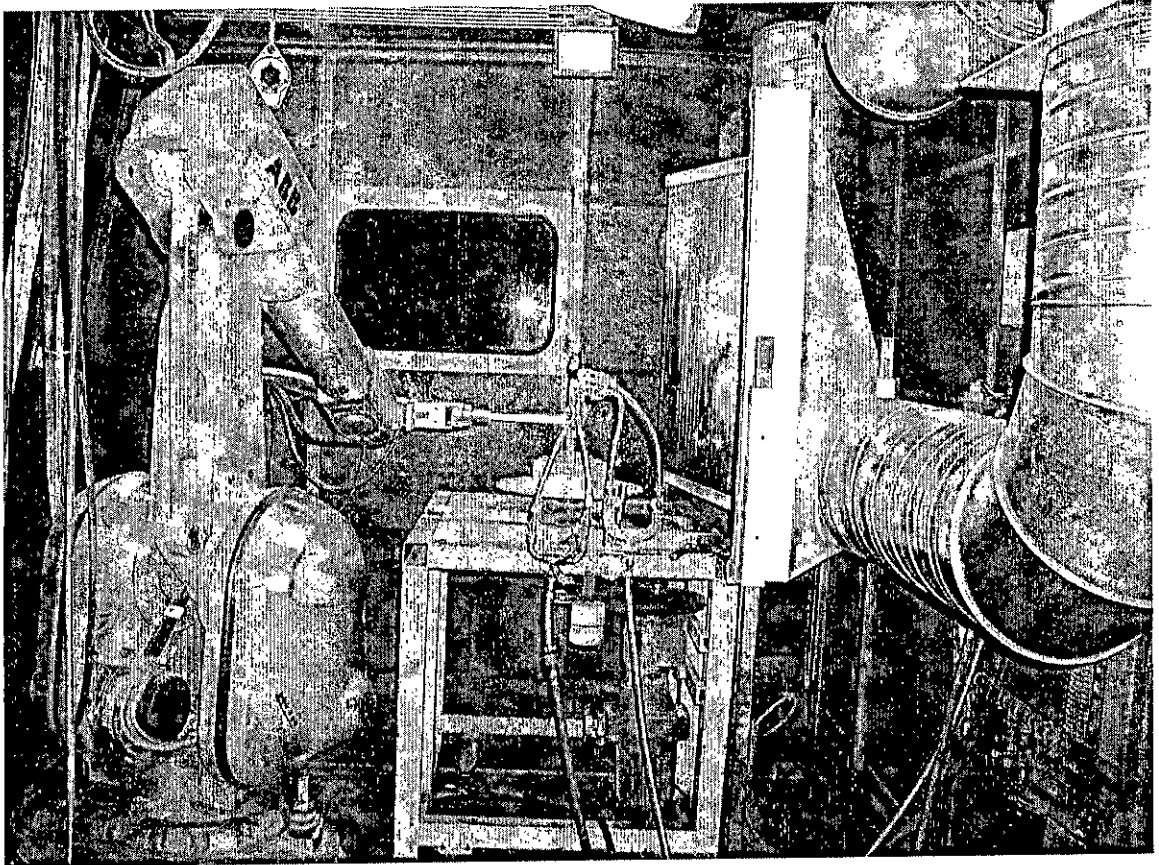


Figure 49. Cabine de projection HVOF utilisée.

* Raisons d'emploi du gaz naturel

Différentes considérations, facilité d'emploi, caractéristiques d'échanges thermiques, point de liquéfaction, etc., ont amené le laboratoire LERMPS⁸ à développer l'utilisation du gaz naturel en projection thermique depuis 1992 [144,145].

⁸ LERMPS : Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Plasmas et les surfaces. Université de Technologie de Belfort-Montbéliard. 90010. France

Le gaz naturel est facilement accessible au réseau de distribution sous une pression d'environ 300 mbars. Pour le système HVOF utilisé, il faut augmenter la pression à environ 06 bars avec un compresseur. Le compresseur doit être capable d'alimenter le gaz naturel avec une pression et un débit suffisants pour obtenir l'énergie calorifique et cinétique nécessaire pour la projection thermique. La Figure 50 présente une vue générale de l'installation.

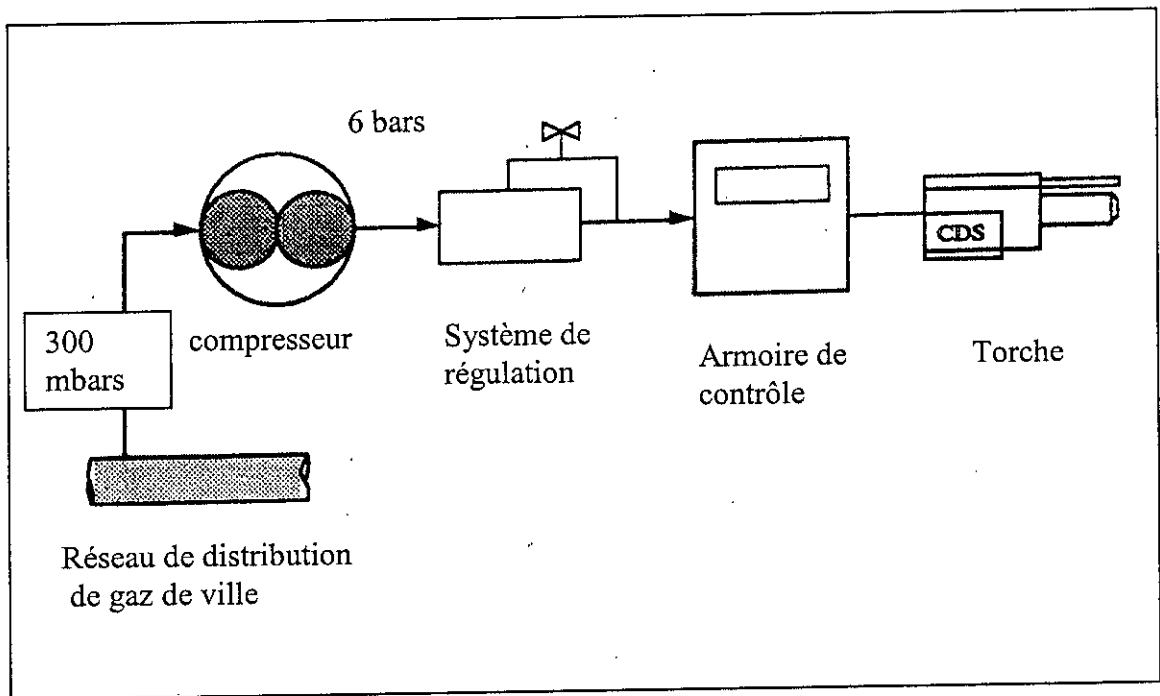


Figure 50. Représentation schématique de l'installation HVOF - gaz naturel.

Le choix des paramètres des gaz détermine l'énergie calorifique nécessaire pour fondre et projeter les poudres. Lorsqu'on utilise le gaz naturel comme gaz combustible dans un système HVOF au lieu du propane ou du propylène, il faut considérer les caractéristiques de la combustion, du fait que le comportement des produits de combustion est différent. Les caractéristiques les plus importantes sont : L'énergie calorifique, la température adiabatique, et le débit massique. Il est difficile de déterminer les paramètres qui donneraient parfaitement les mêmes propriétés pour différents gaz combustibles, mais on peut par exemple en première approche rechercher des paramètres avec lesquels on pourrait obtenir des caractéristiques proches de celles des paramètres standards du propane, le logiciel HVOF - combustion élaboré au laboratoire LERMPS permet d'effectuer les calculs correspondants.

Les paramètres retenus pour les poudres superalliage triballoy[®]-400 et cermets Cr₃C₂-25%NiCr, Wc-12%Co sont présentés dans la Tableau 26.

Tableau 26. Paramètres de projection utilisés.

Débit d'oxygène	: 420 NI/min
Débit du combustible (méthane)	: 145 NI/min
Débit du gaz porteur (N ₂)	: 20 NI/min
Distance de projection	: 200 mm
Longueur de la buse	: 3 pouces
Débit de poudre : 40,5 g/min (T-400), 40 g/min (Cr ₃ C ₂ -25NiCr), 52 g/min (WC-12Co)	

Remarque : *Les paramètres de projection pour un chalumeau HVOF sont moins divers et moins sensibles que pour une torche à plasma. On ne contrôle alors, que le débit d'oxygène, le débit de carburant, le débit de poudre et la distance de projection.*

Les échantillons à revêtir (pions et disques) sont montés sur un mandrin horizontal qui tourne à une vitesse de 160 tr /min, et sont balayés horizontalement par le jet du chalumeau du bas vers le haut et vis-versa (Fig. 51a et 51b). La vitesse de rotation du mandrin et le nombre de passes effectuées par le chalumeau contrôlent l'épaisseur du revêtement souhaitée.

Les rendements de dépôt HVOF de chaque matériau sont calculés, sur la base des masses des échantillons avant et après projection, du débit massique de chaque type de poudre, et de la durée de projection totale de chaque matériau.

Il est à noter que lors de la projection HVOF des différentes poudres sur la surface plane des pions, ces derniers ont été introduits dans de petits cylindres pleins en alliage d'aluminium afin de limiter tout échauffement trop conséquent qui se traduirait par l'apparition de contraintes résiduelles néfastes aux performances des dépôts.

VII. 5. Elaboration des dépôts de chrome électrolytique

Les dépôts électrolytiques de chrome ont été réalisés dans une entreprise commerciale privée, spécialisée dans ce domaine. De ce fait, ils représentent le standard industriel actuel. Après un traitement de déshydrogénation et une finition par rectification, les dépôts de chrome dur présentaient des épaisseurs de 350 à 370 μm .

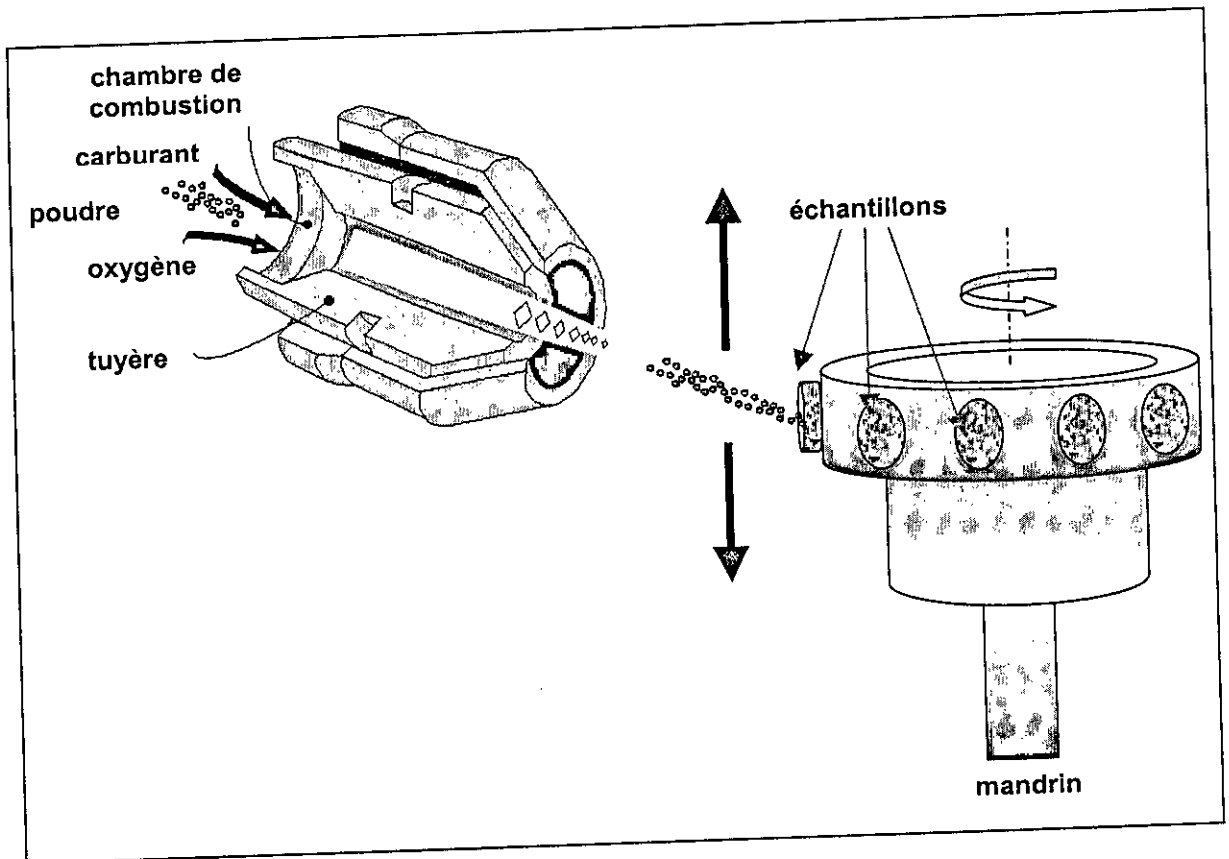


Figure 51a. Montage pour projection sur des échantillons cylindriques.

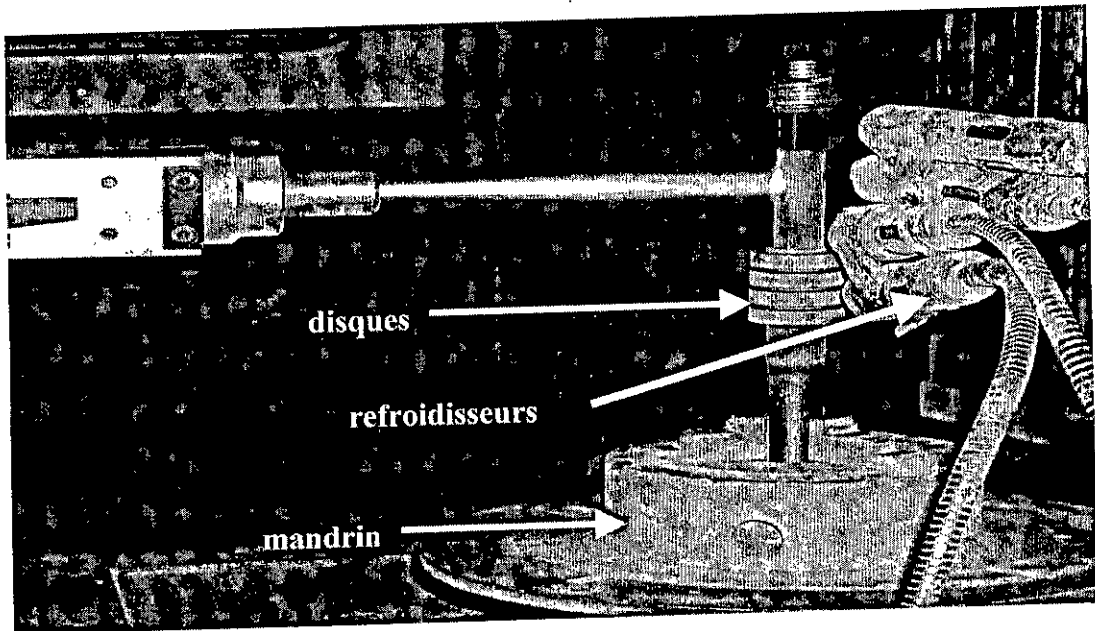


Figure 51b. Montage pour la projection sur disques.

VII. 6. Caractérisation des dépôts

Une fois les revêtements réalisés, une mesure du poids et de la hauteur de chaque échantillon est effectuée afin de calculer les épaisseurs de revêtements obtenues et de déterminer le rendement de dépôt.

La préparation métallographique a consisté en un découpage rigoureux avec une microtrancheuse des échantillons revêtus afin d'éviter tout arrachement préalable des dépôts. Le prépolissage et le polissage ont été effectués sur un système de polissage automatique afin d'assurer une reproductibilité de l'opération en utilisant des suspensions de diamant et une gamme de polissage propre à chaque matériau, Tableau 27. Les rugosités de surfaces ont été mesurées avant et après rectification en utilisant un rugosimètre à palpeur mécanique. Dix mesures de la rugosité moyenne (Ra) et de la rugosité quadratique moyenne (RMS) [32] ont été relevées sur trois échantillons différents de chaque type de revêtement et les valeurs obtenues ont été moyennées après un ajustement des données de 20%.

Tableau 27. Gammes de polissage.

Type de dépôt	Etapes	Plateaux	Fluides	Charge (N)	Temps (min)	Vitesse (tr/min)
T-400	1	P600	Eau	22	3	150
	2	Ultrapad	15 μ	22	5	150
	3	Ultrapad	9 μ	22	5	150
	4	Texmet-1000	3 μ	17	5	150
	5	Texmet-1000	1 μ	17	5	150
	6	Chemonet I	-	13	3	150
CW-12Co	1	P600	Eau	26	2	150
	2	Ultrapad	15 μ	26	5	150
	3	Texmet-1000	1 μ	22	2	150
Cr3C2-25NiCr	1	P600	Eau	26	2	150
	2	Ultrapad	15 μ	26	5	150
	3	Texmet-1000	1 μ	22	2	150
	4	Chemonet I	-	13	1	120

VII. 6. 1. Analyse diffractométrique aux rayons X

L'identification de phases et de composés a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre PHILIPS-XPRT (raie $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,54 \text{ \AA}$). Les phases présentes sont identifiées à l'aide d'un logiciel associé à l'équipement.

VII. 6. 2. Microscopie optique et analyse d'image

Les demi-échantillons découpés dans le sens transversal sont examinés sans aucune attaque chimique. Les détails de structures, tels que les oxydes, les phases, etc. peuvent être déjà observés au microscope optique de type EPIPHOT-TME-NIKON équipé d'un dispositif d'imagerie numérique. Un logiciel d'analyse structurale par traitement d'image « SCIONIMAGE » a été utilisé pour décrire les différentes structures de revêtement. L'analyse structurale par analyse d'image, technique de métallographie quantitative, autorise une analyse quantifiée des caractéristiques structurales d'une microstructure. Basée sur l'emploi d'une chaîne d'analyse d'image, cette méthode se décompose en quatre phases successives, l'acquisition de l'image proprement dite (étape de numérisation), le traitement de cette image en vue d'identifier les objets d'intérêt, l'analyse d'image visant à extraire les informations relatives à ces mêmes objets (taille, forme, localisation spatiale, etc.), et enfin l'analyse statistique de ces informations par une méthode stéréologique.

VII. 6. 3. Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL JSM. 5800LV, a été utilisé pour obtenir des images modulées par électrons secondaires (contraste topographique) ou par électrons retrodiffusés (contraste de numéro atomique). Toute fois qu'il a été nécessaire, le recours à l'analyse par la spectroscopie dispersive en énergie (SDE), a permis de préciser la composition chimique de chaque détail.

VII. 6. 4. Microduretés

Une charge de 0,3 kgf a été utilisée pour conduire les essais de microdureté Vickers au niveau de la section transversale de chaque revêtement poli en utilisant un microduremètre de type LEITZ, MINILOAD 2 avec oculaire digital. Six valeurs de microdureté sont prises sur trois échantillons différents de chaque type de revêtement, et les valeurs sont par la suite moyennées.

VII. 6. 5. Adhérence et indentation interfaciale

L'adhérence du revêtement est fonction de la qualité de l'encrage mécanique du revêtement avec le substrat. Un indenteur Vickers est positionné à l'interface revêtement-substrat, puis actionné de façon à pénétrer perpendiculairement la surface Figure 52. Ces indentations sont réalisées sous des charges discrètement croissantes allant de 10 à 50N appliquées pendant 15 secondes à l'aide d'un appareil de dureté de type standard VOLPERT. La mesure des longueurs de fissures est effectuée sur l'objectif d'un microduromètre équipé d'une table x y à déplacement contrôlé par vis micrométrique d'une précision de $\pm 10 \mu\text{m}$. La mesure est effectuée entre le centre de l'empreinte et l'extrémité de la fissure. Bien entendu, les fissurations d'indentation ne sont pas très régulières. Nous avons observé l'existence de fissurations autres que la fissure principale à l'interface. Ces types de fissures secondaires ont été classés par *Choulier* [146] en différentes catégories Figure 53. On note que durant ces essais, les fissures étaient de type A et E.

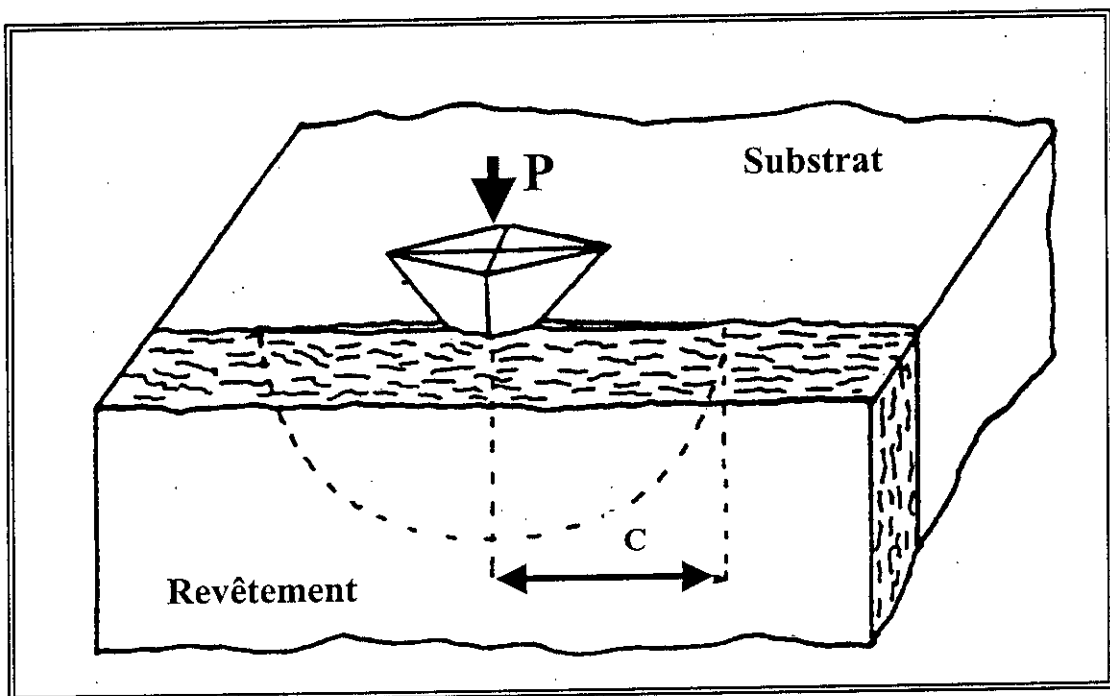


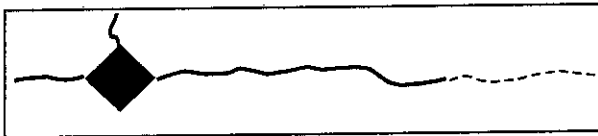
Figure 52. Schématisation de l'indentation interfaciale.



Type A : bifurcation



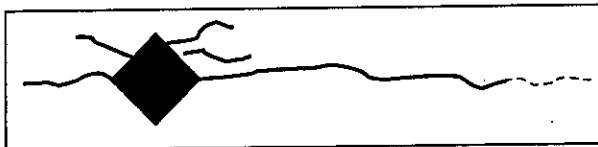
Type B : détachement
d'un coin



Type C : fissure
perpendiculaire à l'interface
en départ du coin



Type D : fissure perpendiculaire à
l'interface en départ de l'interface



Type E : fissures sensiblement
parallèles à l'interface en départ
des côtés de l'empreinte

Figure 53. Fissures secondaires lors des indentations interfaciales [146].

VII. 7. Essais de frottement et d'usure des dépôts

VII. 7. 1. Essais pion-disque (POD)

Les essais pion sur disque (Pin-On-Disc) ont permis de déterminer les caractéristiques de frottement, et d'étudier le comportement à l'usure des surfaces solides en contact. Un tribomètre de marque CSEM⁹ a été utilisé pour la réalisation des essais pion sur disque, Figures 54 et 55. Des pions en acier 25CD4 trempé (longueur = 20 mm, $\varnothing = 4$ mm) revêtus par les différents matériaux sélectionnés frottent contre des disques en laiton (C31600) dont la composition est présentée au Tableau 28. Ce matériau est souvent utilisé, parmi d'autres, dans la réalisation de paliers, et son choix avait pour motivation de sévérer les conditions d'essais comparativement à d'autres matériaux tels que les alliages à bas point de fusion comme les babbitts par exemple [147,148].

Les charges normales appliquées aux pions ont été de 5N, 10N et 20N. Résultant de la vitesse de rotation et de l'empreinte du pion, les vitesses relatives sélectionnées entre le pion et la surface du disque ont été de $0,14 \text{ m.s}^{-1}$, $0,70 \text{ ms}^{-1}$, et $0,84 \text{ m.s}^{-1}$. Un logiciel élaboré au laboratoire LERMPS permet l'acquisition continue de toutes les caractéristiques de l'essai sur une unité centrale.

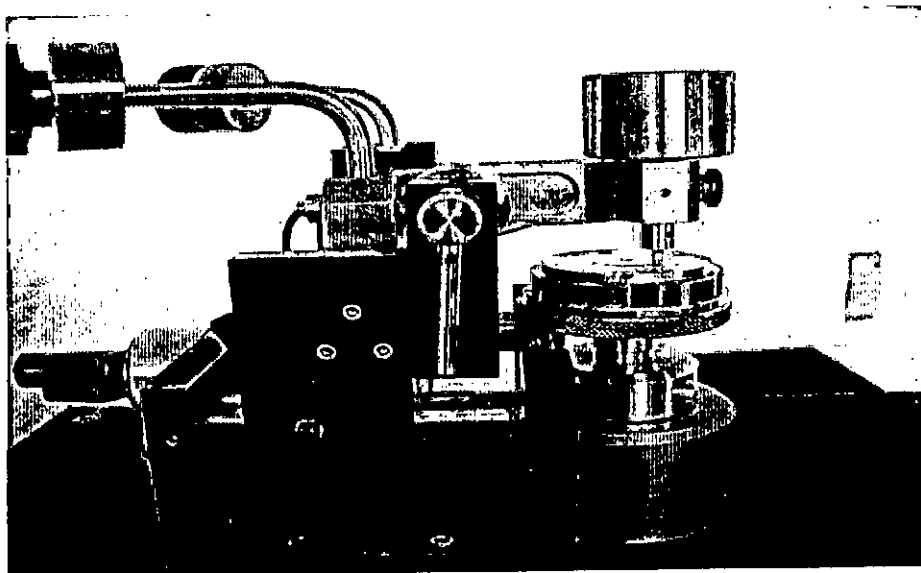


Figure 54. Le tribomètre pion-disque CSEM utilisé

⁹ CSEM : Centre suisse d'Electronique et de Microtechnique SA, Jaquet Droz 1, 2007 Neuchâtel, Switzerland.

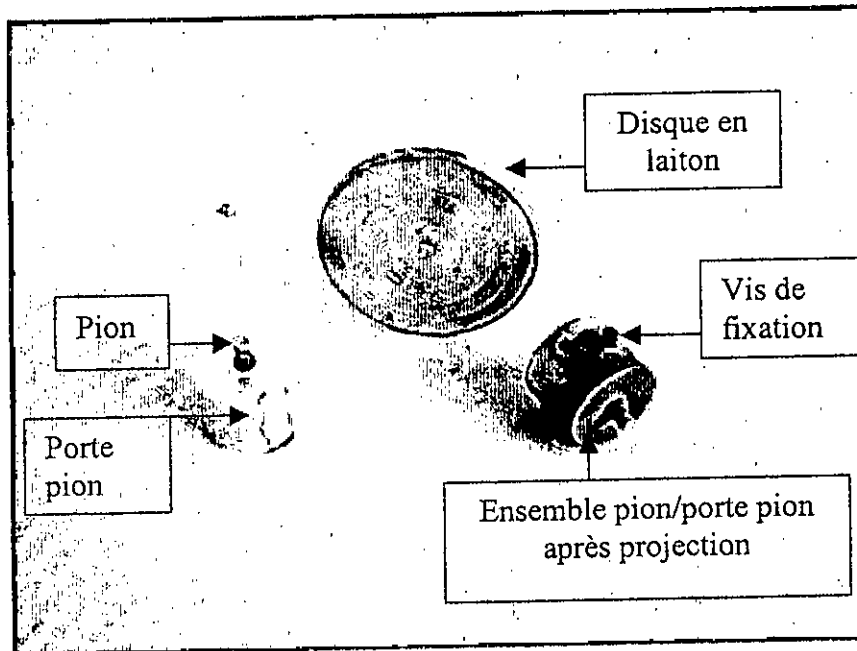


Figure 55. Dispositif pions / cylindre pour la limitation du flux thermique.

Tableau 28. Composition de l'alliage de cuivre utilisé pour les contre-échantillons.

Cu	Pb	Ni	Zn
Bal.	1,9	1	8,1

VII. 7. 2. Essais su la machine d'usure AMSLER

Une machine d'usure Amsler-A135 a été utilisée pour déterminer l'usure des revêtements par roulement, Figure 56. Des disques en acier 25CD4 trempé revêtus par projection HVOF (T-400, Cr_3C_2 -25NiCr, WC-12Co) et par électrodéposition de chrome dur ont été pesés et mesurés au niveau de leurs diamètres avant et après essais, Figure 57a.

Ces disques frottaient contre des disques faits du même alliage de cuivre sus-cité (disques antagonistes). La Figure 57 b schématise le positionnement de chacun des disques sur la machine

Amsler. Les forces avec lesquelles les deux disques étaient pressés l'un contre l'autre étaient variables : 245N, 490N et 735N, tandis que la vitesse radiale des disques revêtus était de $0,52 \text{ m.s}^{-1}$ et celle des disques en laiton de $0,47 \text{ m.s}^{-1}$, soit une différence de $0,05 \text{ m.s}^{-1}$ (rapport de glissement de 10%). Afin de réaliser ces essais dans des conditions plus sévères, aucune lubrification n'a été envisagée.

L'usure des revêtements est déterminée en terme de masse, par la pesée des disques revêtus avant et après chaque essai, et en terme de longueur, en mesurant le diamètre des disques et la longueur des pions aussi avant et après chaque essai.

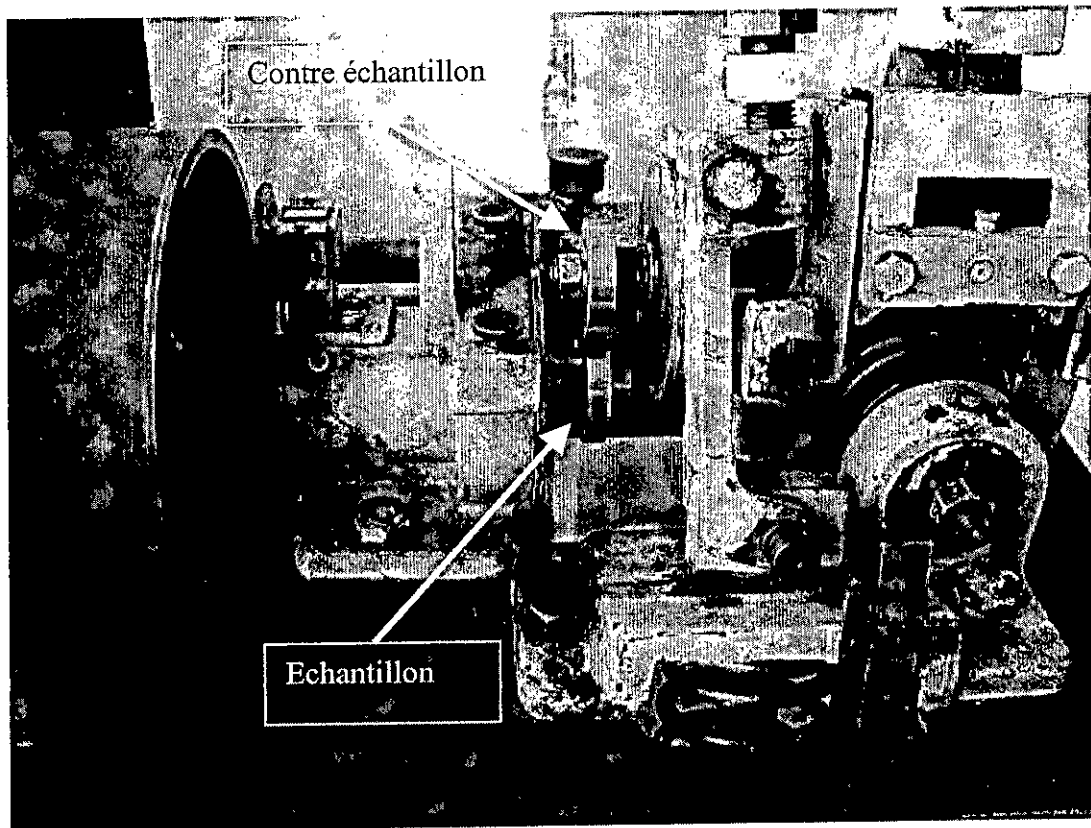


Figure 56. Tribomètre Amsler-A135.

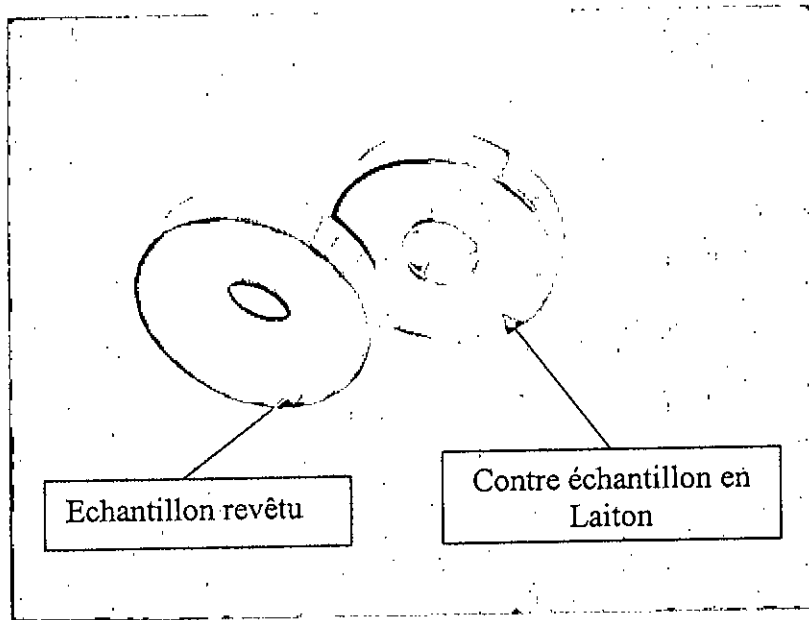


Figure 57a. Disque revêtu, et disque en laiton pour le montage Amsler.

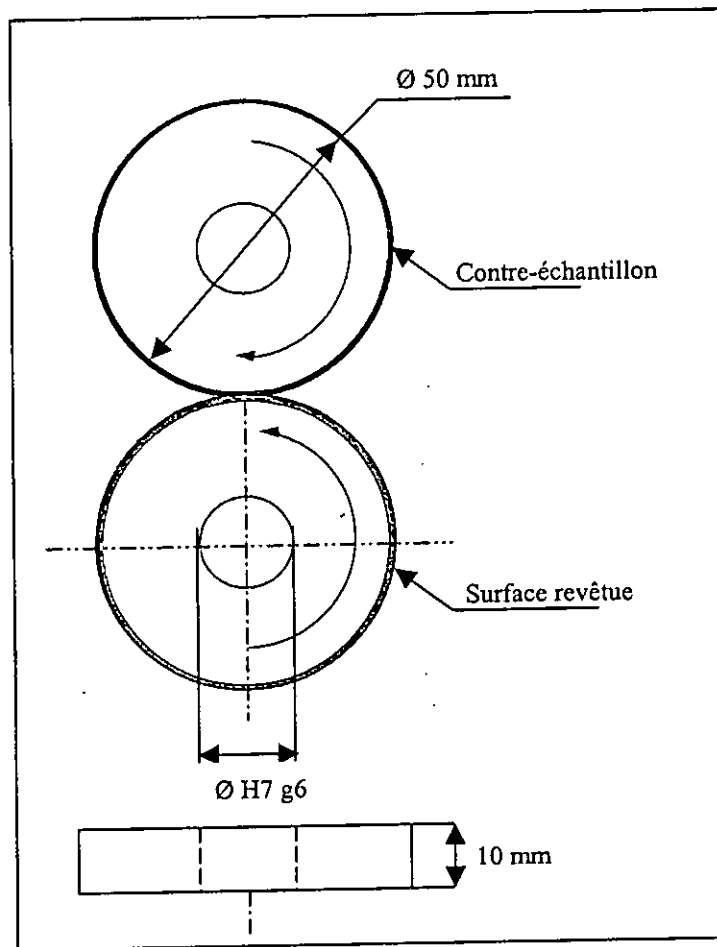


Figure 57b. Représentation schématique du frottement des disques (test Amsler).

Chapitre VIII.

Interprétation des résultats

VIII. 1. Caractérisation chimique et microstructurale

VIII. 1. 1. Le Tribaloy[®]-400

Le Tribaloy[®]-400 (T-400) est un alliage métallique à base de cobalt, très utilisé dans des applications où la lubrification s'avère insuffisante, et dans un large domaine de températures [149]. La projection HVOF de sa poudre agglomérée et frittée, Figure 58 a permis la construction de revêtements de structure lamellaire typique de couches superposées, Figure 59.

L'analyse des revêtements par spectroscopie dispersive en énergie (SDE), Figure 60, a révélé la présence des mêmes éléments se trouvant dans la composition du matériau de base (poudre), ce qui exclut tout phénomène de vaporisation capable d'influencer la composition lors de la projection de ce matériau à la flamme supersonique HVOF.

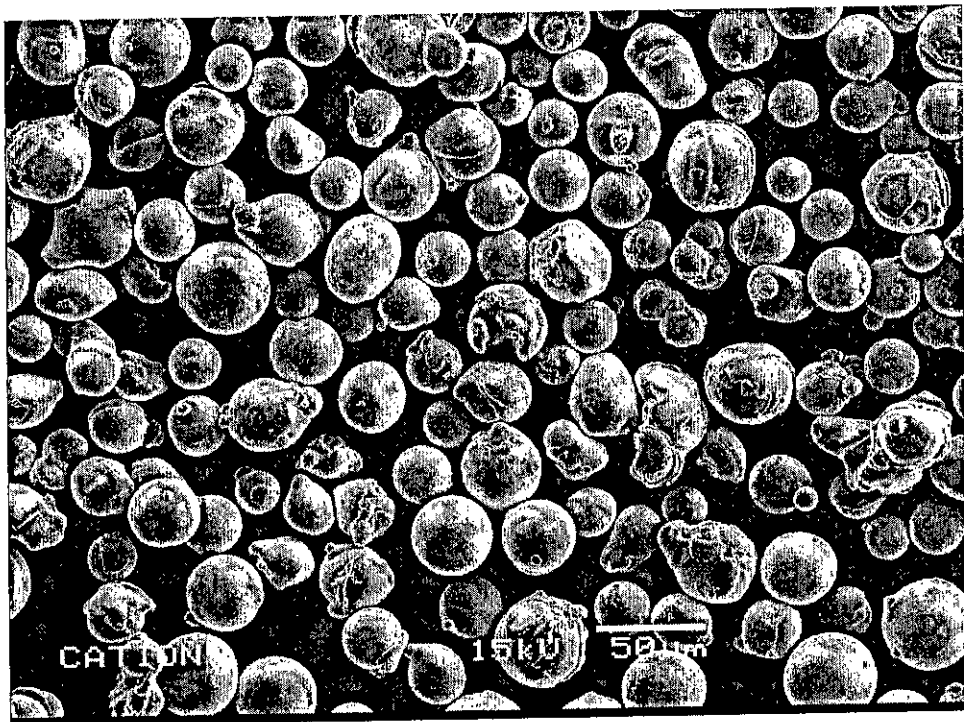


Figure 58. Photo MEB de la poudre T-400 (Amdry 19155).

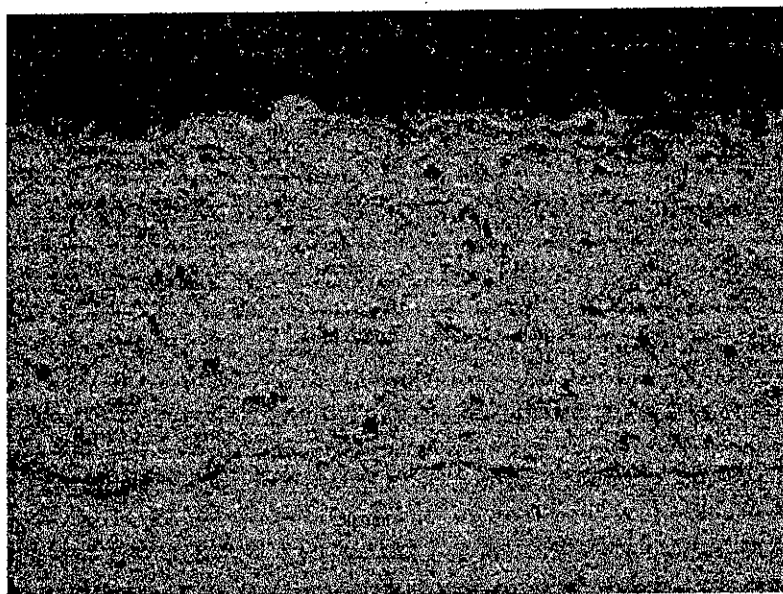


Figure 59. Section transversale du revêtement T-400 (substrat en acier 25CD4).

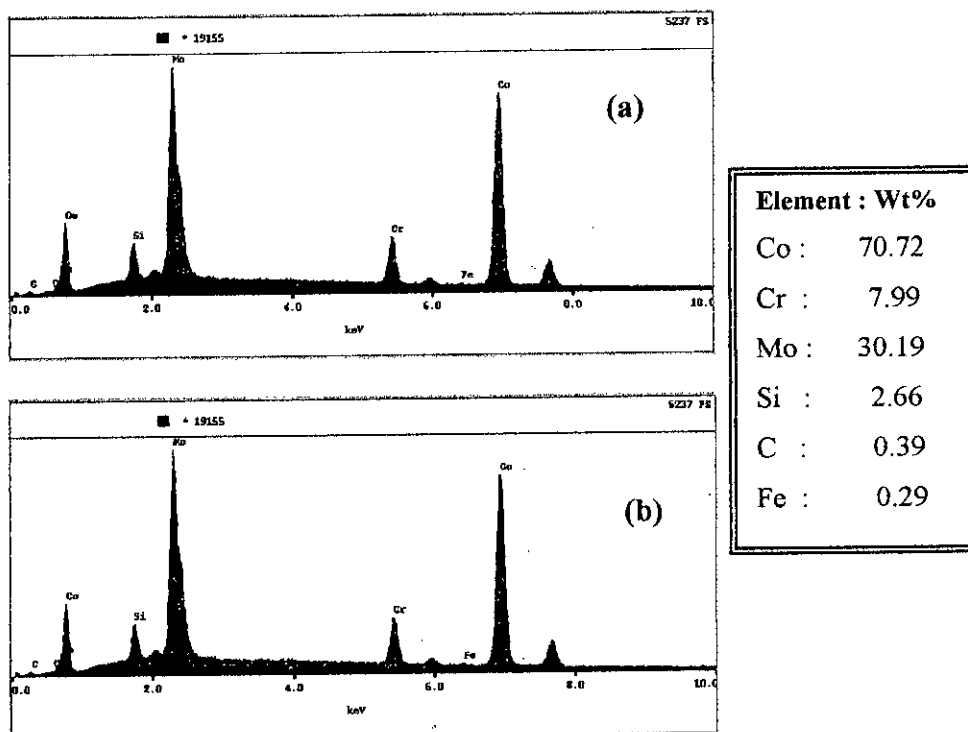


Figure 60. Analyse SDE de l'alliage T-400. a) Poudre, b) Revêtement.

La Figure 61, présente les spectres de diffraction aux rayons X relatifs à la poudre et aux revêtements élaborés par projection HVOF. Contrairement au matériau de base, le revêtement élaboré présente des phases de cobalt cristallisées et des phases en lattes (« laves phase ») de $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$.

La largeur des pics obtenus indiquerait l'existence d'un mélange de phases amorphes et de phases extrêmement fines (nanocristallines). Ces résultats sont en accords avec ceux obtenus par Zhang *et al.* pour le cas de la projection HVOF de l'alliage Tribaloy[®]-800 [111].

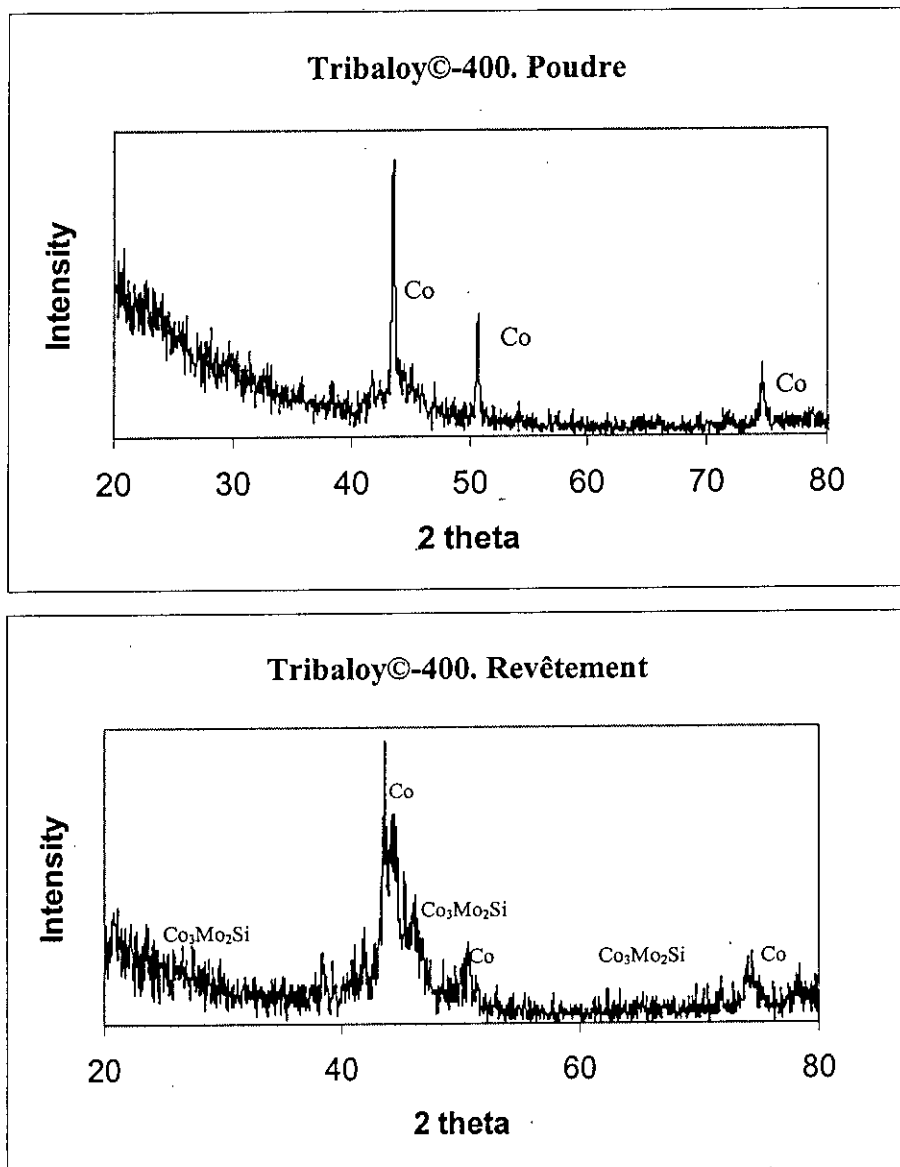


Figure 61. Analyse diffractométrique du Tribaloy[®]-400.

L'observation de la section transversale du revêtement montre une structure typique de couches superposées qui résulte des oxydes formés entre les lamelles, indiquant une oxydation durant le vol des particules fondues, Figure 62. Ces oxydes se traduisent par des creux dans le revêtement après les opérations de polissage. Sur la même Figure nous notons la présence d'un petit nombre de particules infondues ou re-solidifiées ainsi que des éclaboussures.

Cette structure en lamelles cohésives explique les bonnes conditions de fusion des particules lors de la projection HVOF, ainsi que l'énergie cinétique très élevée qui leur a été transmise.

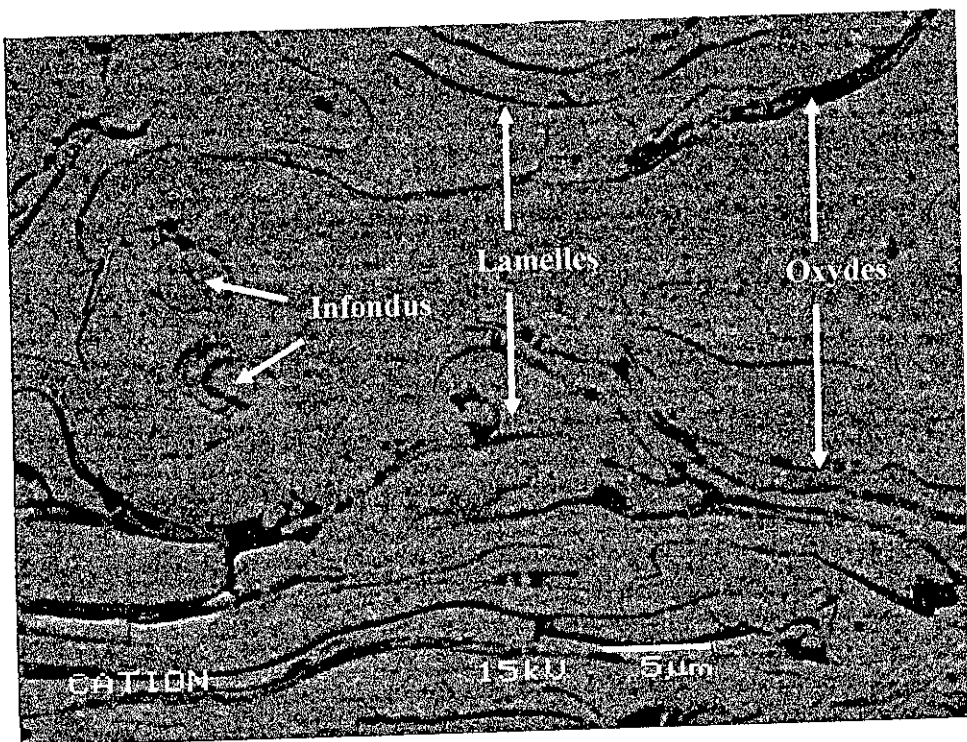
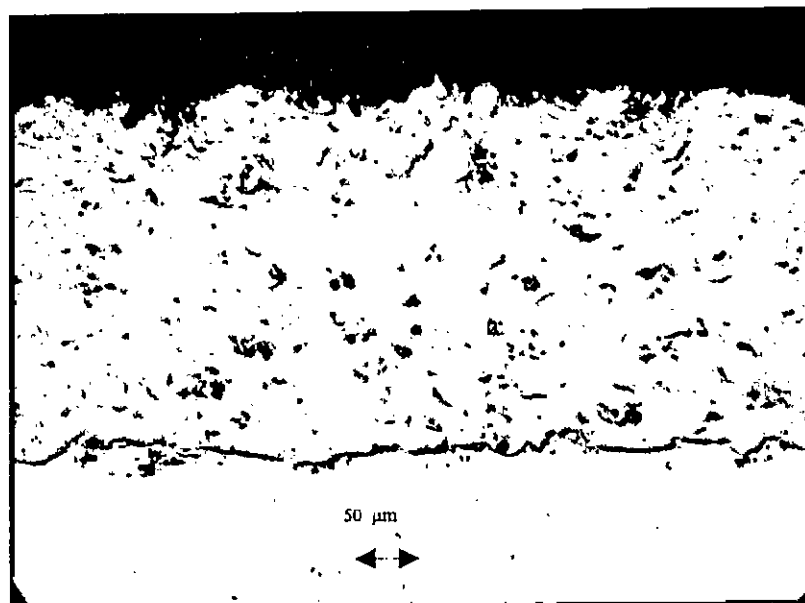


Figure 62. Structure du revêtement Tribaloy©-400 (section transversale)

En dépit de quelques porosités interfaciales résultant de la préparation des surfaces avant leur revêtement, on note la bonne cohésion et le bon encrage mécanique du revêtement avec tous les types de substrats utilisés, Figure 63. Ces propriétés structurales expliquent la dureté appréciable des revêtements obtenus ainsi que leur bonne adhérence. Le Tableau 29, illustre le taux de porosité présent dans le revêtement, sa rugosité moyenne ainsi que sa microdureté.

a)



b)



Figure 63. Revêtements T-400 / substrat (a. AA 7075, b. 304L).

VIII. 1. 2. Les cermets

a. Le cermet Cr_3C_2 -25%NiCr

Faisant partie de la famille des cermets, la poudre Cr_3C_2 -25%NiCr (avec 80%Ni et 20%Cr) observée au microscope électronique à balayage, Figure 64 révèle la présence d'un mélange de particules sphériques agglomérées ayant relativement les mêmes compositions chimiques et présentant des aspects de surfaces différents. Cette différence résulterait en fait, de la fusion totale ou partielle de la phase liante lors de la préparation de la poudre, Figure 65.

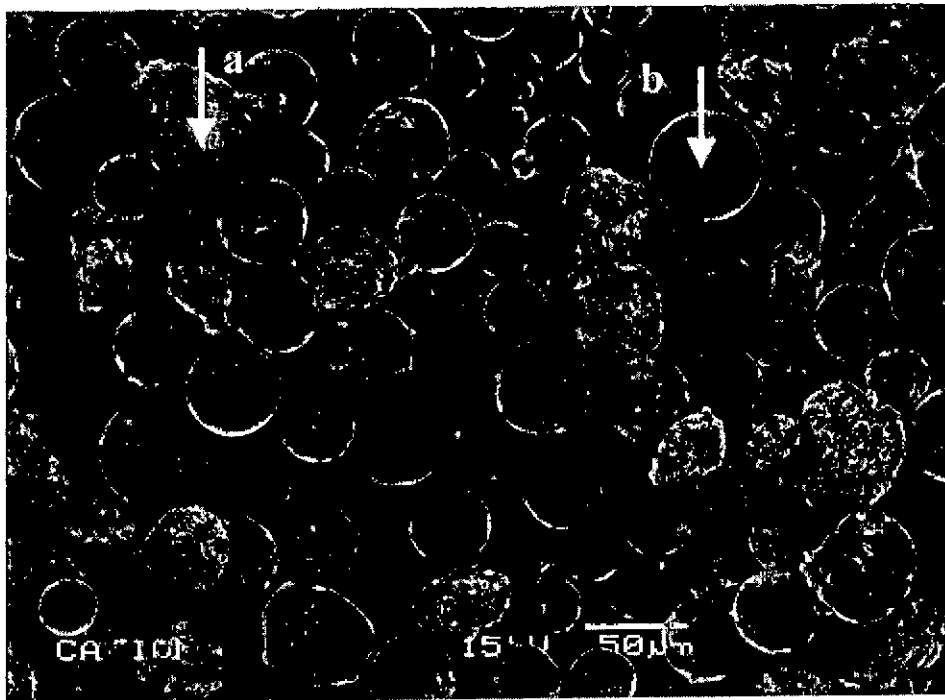


Figure 64. Photo MEB de la poudre Cr_3C_2 -25%NiCr.

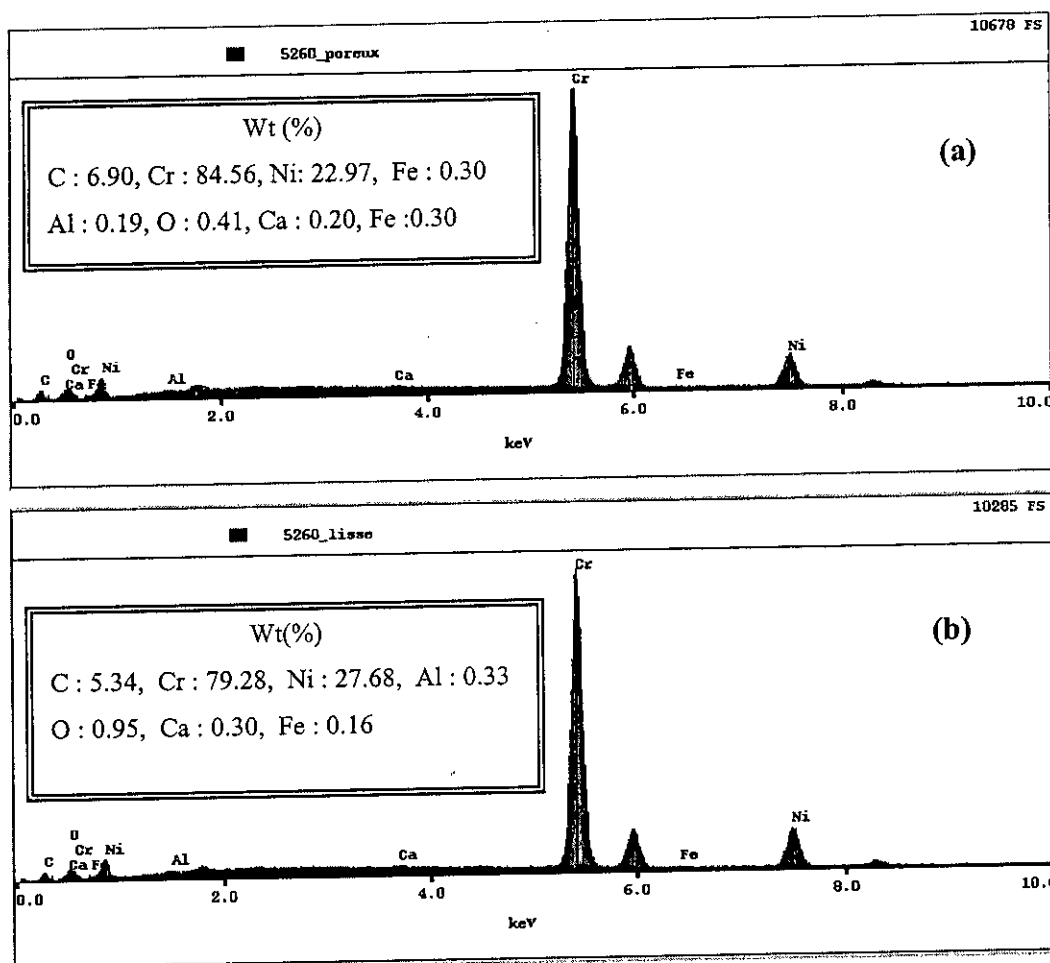


Figure 65. Analyse SDE. a. particule poreuse et rugueuse, b. Particule lisse.

Les spectres de diffraction aux rayons X de la poudre utilisée et des revêtements élaborés par projection à la flamme HVOF sont présentés sur la Figure 66. Un pic important, caractéristique d'une quantité substantielle du Cr, est observé pour les cas de la poudre et du revêtement. Les intensités des pics de Cr_3C_2 sont similaires à celles de la poudre, alors que les pics caractérisant les composés Cr_7C_3 et Cr_3C n'ont pas été observés, preuves qu'aucune décomposition significative du carbure n'est intervenue durant l'opération de projection. En effet, la diminution du carbone n'a pas été assez importante pour permettre la formation de ces carbures, défavorables pour la tenue à la corrosion du matériau, et responsable de sa fragilisation.

Ces résultats pourraient aussi s'expliquer par le fait que la dissociation de ces carbures a été retardée et minimisée durant la projection en raison de la grande vitesse de la flamme et de sa relative basse température.

L'absence de tels phénomènes lors de la projection HVOF des cermets compte parmi les grands avantages qu'offre actuellement cette technique.

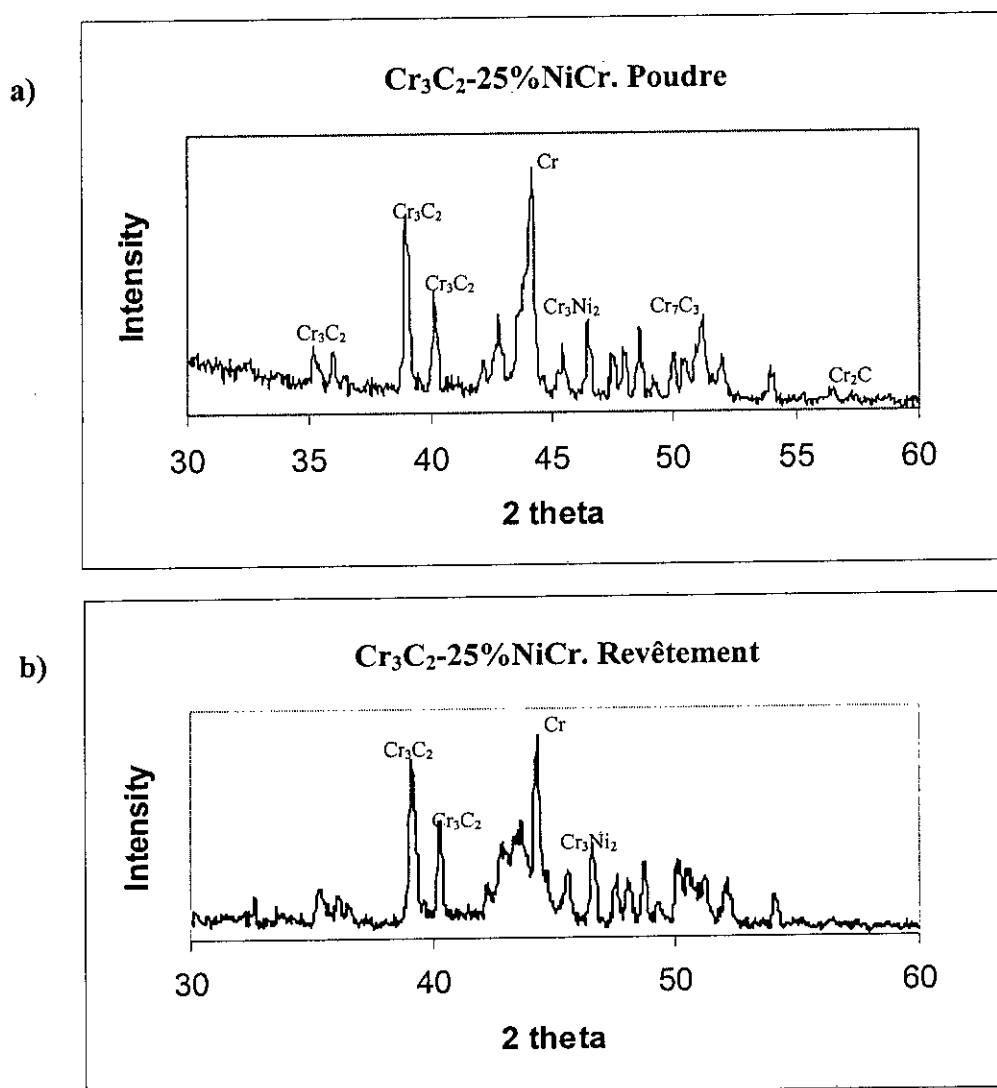


Figure 66. Spectres de diffraction aux R. X du Cr₃C₂-25%NiCr. a) poudre, b) revêtement.

Cependant, des pics mineurs de Cr_3Ni_2 sont toutefois observés. La largeur du pic se trouvant dans le domaine 42 à 44 deux θ indiquerait l'existence d'une phase amorphe dans le dépôt. En effet, l'alliage Nickel-Chrome et une certaine quantité des carbures Cr_3C_2 seraient fondus et une phase amorphe se serait formée [105].

L'observation des revêtements au microscope électronique à balayage, Figure 67, a révélé les carbures préservés dont la quantité est liée aux propriétés de la flamme supersonique utilisée. En dépit du taux de porosité légèrement élevé en regard des autres matériaux, les dépôts élaborés sont denses et présentent une distribution homogène des carbures. Parmi d'autres caractéristiques présentées au Tableau 29, la dureté des dépôts est appréciable.

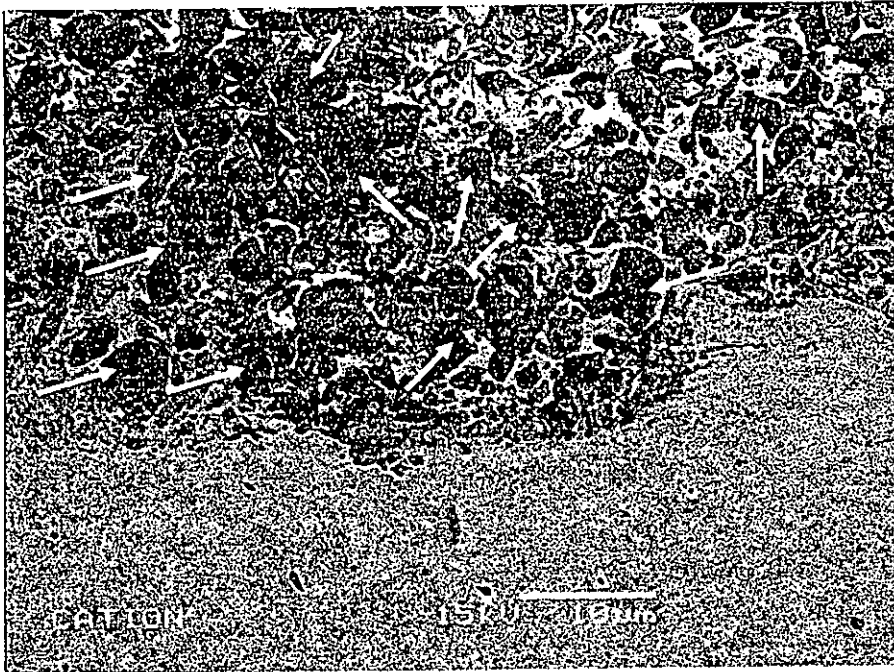


Figure 67. Revêtements Cr_3C_2 -25%NiCr (substrat en acier 25CD4).

b. Le Cermet WC-12%Co

Les propriétés et les performances des revêtements de WC-Co sont attribuées aux fonctions complexes des carbures, en particulier leur forme, leurs interactions avec la matrice liante (Co), leur forme, leur taille, leur distribution et la solution du carbone dans la matrice.

L'observation de la poudre utilisée au microscope électronique à balayage, Figure 68 a révélé l'existence de deux types de particules sphériques : des particules rugueuses et claires, et des particules lisses foncées présentant toutes une granulométrie de 11 à 45 μm . Leur analyse par spectroscopie dispersive en énergie, a montré que les particules claires contiennent une grande quantité de la phase métallique liante (Co), et une faible teneur en carbone par rapport aux autres particules, Figure 69.

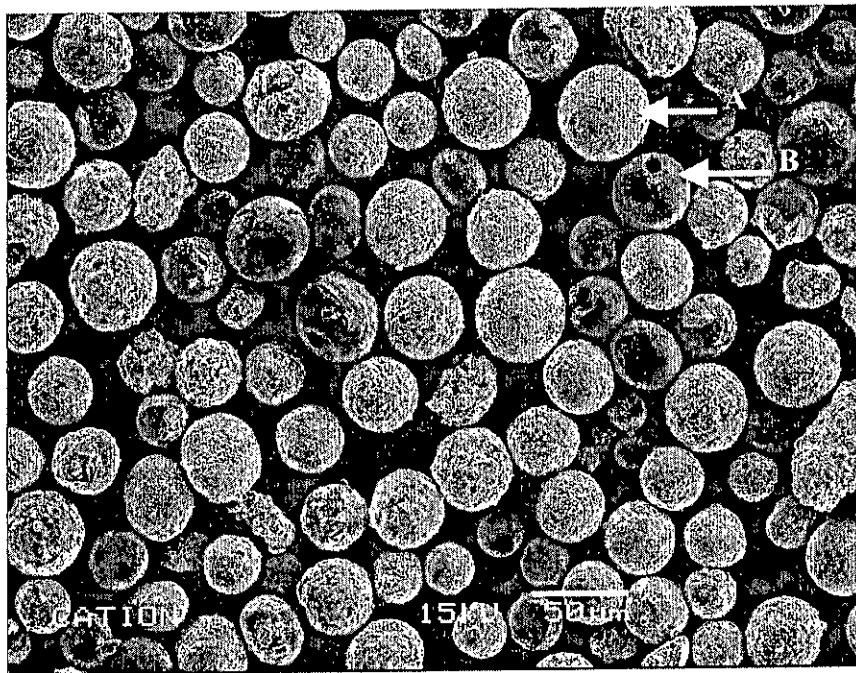


Figure 68. Poudre WC-12%Co . A : particule rugueuse, B : particule lisse

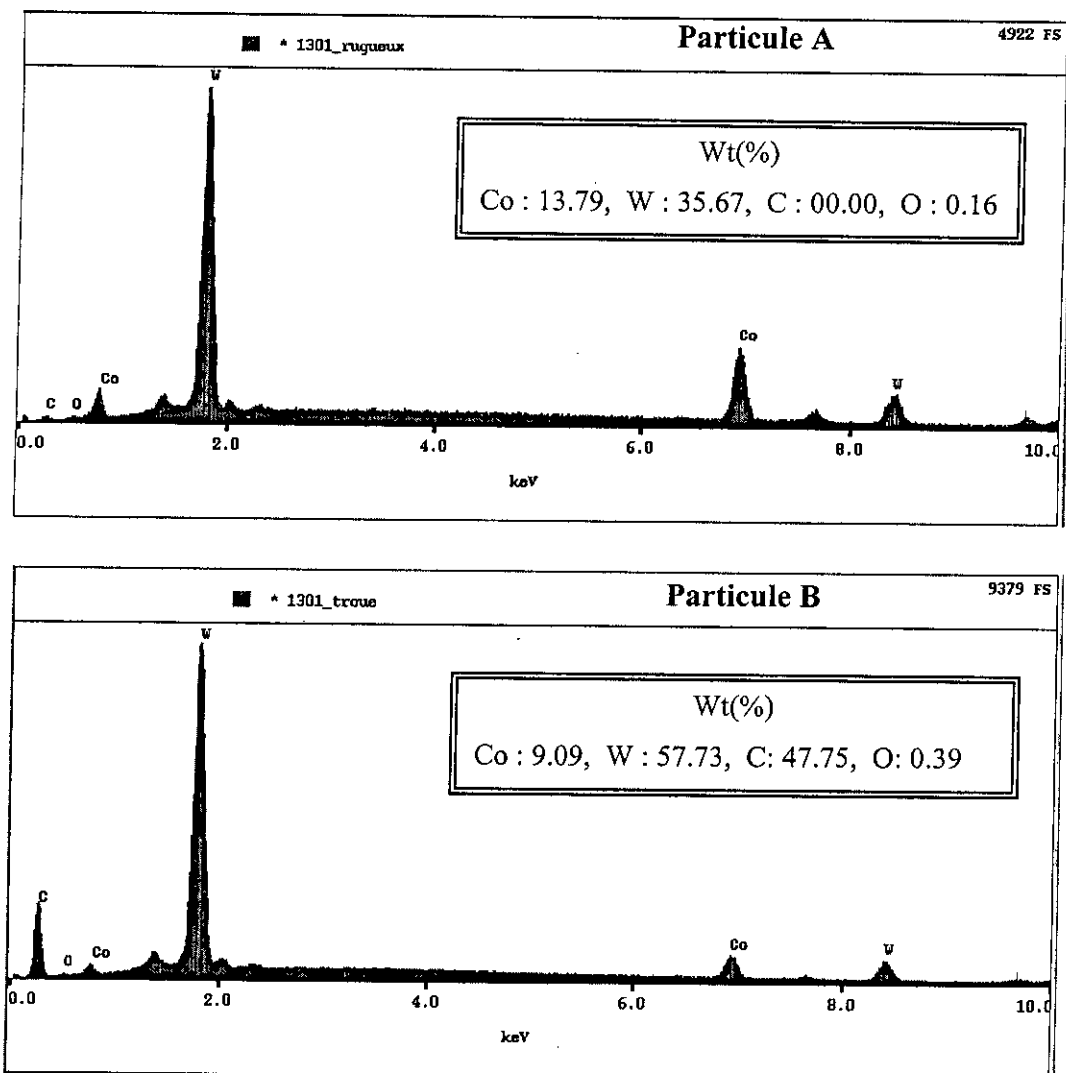


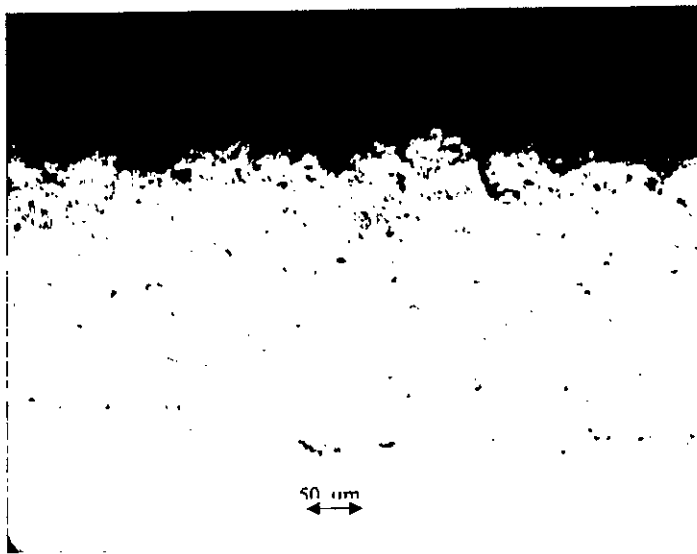
Figure 69. Analyse SDE des particules de la poudre WC-12%Co

Afin d'acquérir de bonnes propriétés de résistance à l'usure, les revêtements WC-12%Co devraient préserver une grande fraction volumique finement répartie des carbures de tungstène WC. Cela dépend essentiellement de la minimisation de la décarburation de WC, qui se produit potentiellement dans les domaines de températures élevées associées au procédé de projection thermique. Il est à préciser que les propriétés du WC-12%Co ne dépendent pas de l'association des propriétés des deux phases qui le forment (Carbures + Cobalt) ; mais dépendent essentiellement de l'interaction de ces phases entre elles [151].

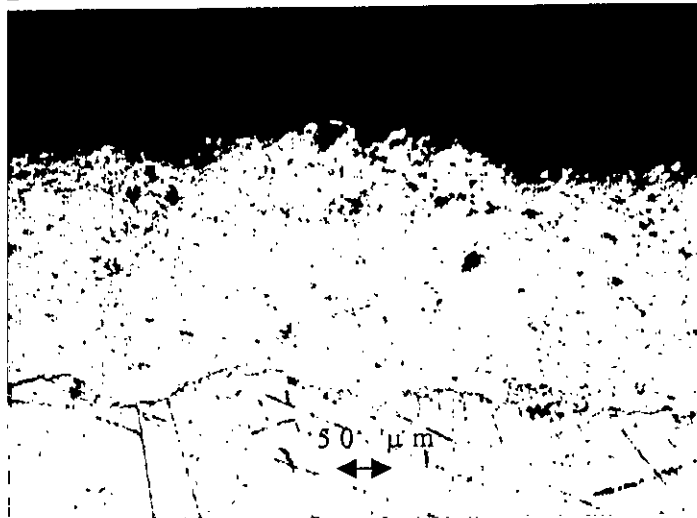
La proportion de la phase grisâtre observée en Figure 69, représente la concentration des carbures WC dans les revêtements élaborés.



(a)



(b)

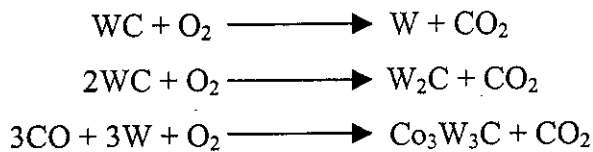


(c)

Figure 69. Revêtement HVOF du WC-12Co. a) photo MEB du revêtement, b) revêtement sur un substrat en 304L, c) revêtement sur un substrat en 25CD4.

L'analyse diffractométrique aux rayons X, a révélé la présence d'une grande quantité des cristaux de WC, Figure 70. Ces résultats seraient en fait, la conséquence de la bonne optimisation des paramètres de projections. Les spectres de diffractions indiquent toutefois la présence de faibles proportions de carbures W_2C , ainsi qu'une quantité de phases amorphes ou microcristallines dans le domaine 40 à 48 deux théta.

D'après Provot et al [150], ces phases amorphes résultent de l'oxydation du carbure de tungstène et du cobalt (en excès) selon les réactions :



Notons dans notre cas que ces phases amorphes existaient déjà dans le matériau (poudre) avant sa projection, c'est à dire qu'elles se seraient probablement formées lors du frittage de la poudre et non pas durant le procédé de projection HVOF.

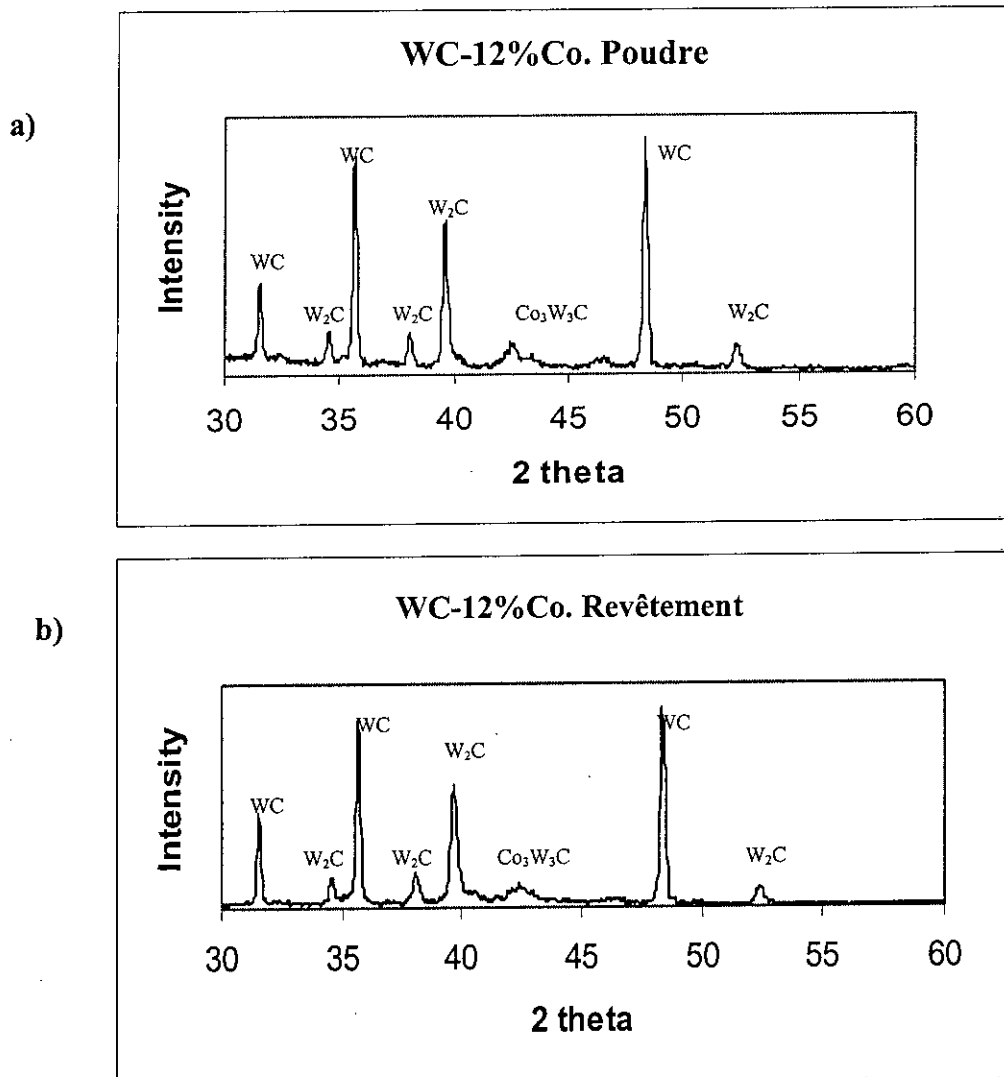


Figure 70. Spectres de diffraction aux R.X. a) Poudre, b) Revêtement.

Les propriétés des cermets WC-Co dépendent en grande partie de sa teneur en carbone. Un excès de carbone provoque la diminution des propriétés de résistance à cause de la formation des précipités de graphite, par contre une insuffisance en carbone conduit à la formation de carbures ternaires de types W-Co-Carbures, désignés par la phase η qui améliore la tenue du composite à la corrosion au détriment de ses propriétés de résistance [151]. Toutefois, il est nécessaire de contrôler la teneur du carbone lors d'un procédé de projection thermique.

Les revêtements de WC-Co élaborés à la flamme HVOF, ont présenté une structure dense et fine, une dureté très élevée, une bonne adhérence avec tous les types de substrats utilisés et un taux de porosité extrêmement faible, Tableau 29.

Le cobalt a toujours été considéré comme étant le meilleur liant métallique pour le WC, grâce aux bonnes interactions de sa phase avec le WC [151]. L'utilisation d'autres éléments tels que le Ni et le Cr comme phase métallique permet d'augmenter la résistance du composite à la corrosion, mais diminue ses propriétés de résistance. En effet, des calculs sur les mécanismes de stabilité et sur le caractère de liaisons du Co avec le WC effectués par le méthode « ab initio » ont expliqué la bonne affinité du cobalt avec le WC en regards d'autres éléments (voir annexe).

VIII. 1. 3. Les dépôts de chrome dur

D'un point de vue structural, les dépôts de chrome élaborés par voie électrolytique diffèrent totalement de ceux élaborés par projection thermique à la flamme supersonique, Figure 71. Ils sont denses, durs et présentent une bonne adhérence avec les substrats. D'autres propriétés de ces dépôts sont présentées dans le Tableau 29.

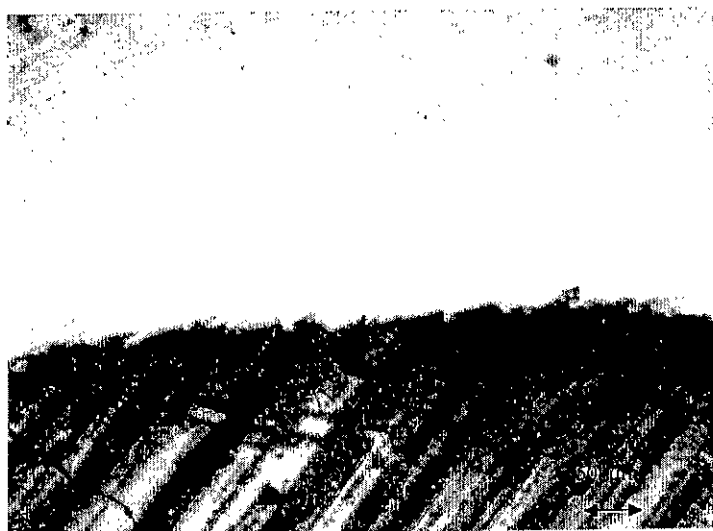


Figure 71. Dépôt de chrome sur un substrat en acier 25CD4.

Tableau 29. Caractéristiques des revêtements élaborés.

Dépôts	Rugosité moyenne ¹ (avant rectification) R _a [μm]	Rugosité moyenne ² (après rectification) R _a [μm]	Taux de porosités [%]	Microdureté ³ [HV _{0.3Kg.f}]	Rendement de projection [%]
Tribaloy-400	6.87±0.23	1.20±0.19	2.1	703±72	62
Cr ₃ C ₂ -25% NiCr	8.38±0.61	0.64±0.09	1.47	854±93	65
WC-12%Co	7.98±0.36	0.61±0.07	0.38	1253±176	72
Chrome dur	1.94±0.42	0.42±0.06	1.52	783±51	--

¹ Valeur moyenne ± écart type de 10 points

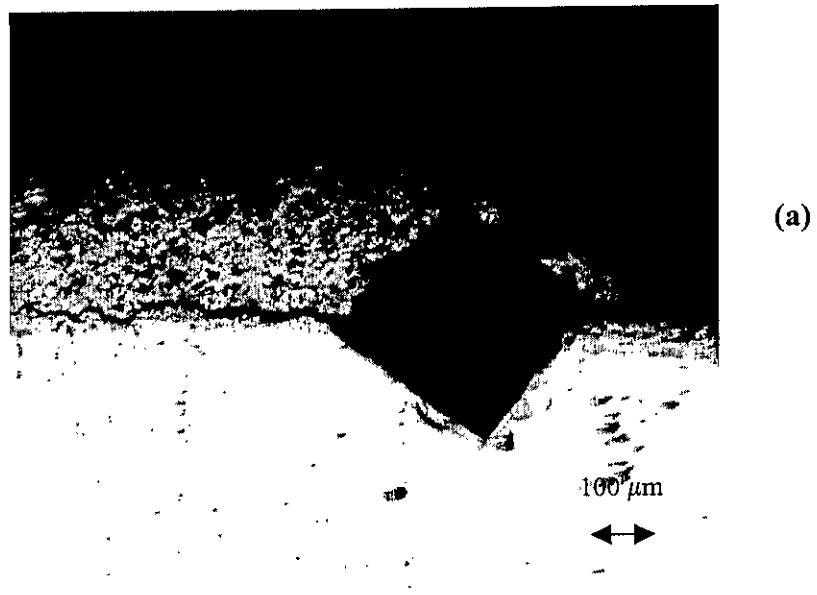
² Valeur moyenne ± écart type de 10 points

³ Valeur moyenne ± écart type de 06 points

Le Tableau 29, met en évidence la dureté très élevée et les bonnes propriétés des revêtements WC-Co élaborés par projection thermique en regards de tous les autres matériaux.

Concernant les tests d'indentations interfaciales effectués sur chaque revêtement avec chacun des substrats sélectionnés, on a constaté que les fissures n'ont pas pu être générées sans que l'empreinte ne traverse tout le revêtement (revêtements HVOF), ou sans que le revêtement ne casse (cas du chrome, Fig. 72.). La charge minimale pour laquelle les premières fissures visibles sont apparues était de 45 kgf.

Cependant, il nous a été difficile d'obtenir une fissuration interfaciale avec l'alliage d'aluminium 7075 comme substrat à cause de la grande différence de duretés entre les revêtements et l'alliage d'aluminium, et en raison de la déformation plastique très significative du substrat qui accompagne l'indentation qui rend très difficile le calcul des ténacités. On peut cependant affirmer que l'adhérence de tous les revêtements est en général bonne.



**Figure 72. Indentation interfaciale. a) revêtement WC-12%Co avec substrat en 304L
b) dépôt de chrome avec substrat en acier 25CD4.**

VIII. 2. Frottement et usure des dépôts

VIII. 2. 1. Les essais pion-disque

Il s'agit à travers ces essais d'avoir une idée générale sur le phénomène d'usure en étudiant l'évolution du coefficient de frottement de chaque revêtement, dans différentes conditions d'essais.

La Figure 73, illustre l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue dans différentes conditions d'essais. Le coefficient de frottement mesuré sur des intervalles de cinq secondes, évolue pour chaque type de revêtement selon la charge et la vitesse imposées à l'essai. Le Tableau 30 résume les coefficients de frottements moyens mesurés pour une distance comprise entre 200 et 1500 mètres.

Tableau 30. Coefficients de frottement moyens.

Charge (N)	Vitesse (m.s ⁻¹)	Tribaloy®-400		Cr ₃ C ₂ -25%NiCr		WC-12%Co		Chrome dur	
		Coefficient de frottement $\mu \pm \sigma$	Variabilité σ / μ	Coefficient de frottement $\mu \pm \sigma$	Variabilité σ / μ	Coefficient de frottement $\mu \pm \sigma$	Variabilité σ / μ	Coefficient de frottement $\mu \pm \sigma$	Variabilité σ / μ
5	0.70	0.23± 0.02	8.7 %	0.25± 0.02	8.0 %	0.29± 0.03	11 %	0.23±0.02	8.9%
10	0.70	0.21± 0.02	9.5 %	0.23± 0.02	8.7 %	0.23± 0.02	11%	0.23±0.02	8.7%
20	0.70	0.20± 0.02	10.0 %	0.23± 0.03	9.5 %	0.21± 0.02	9 %	0.18±0.01	5.5%
10	0.14	0.23± 0.02	8.7 %	0.21± 0.02	9.5 %	0.21± 0.02	9 %	0.20±0.01	5.0%
10	0.84	0.23± 0.02	8.7 %	0.23± 0.02	7.7 %	0.26± 0.02	10 %	0.21±0.01	4.7%

μ : valeur moyenne de 428 mesures

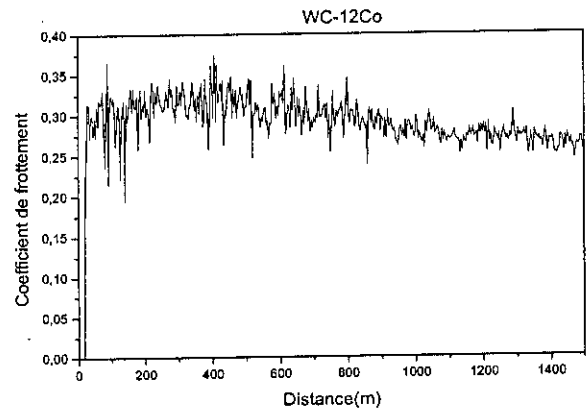
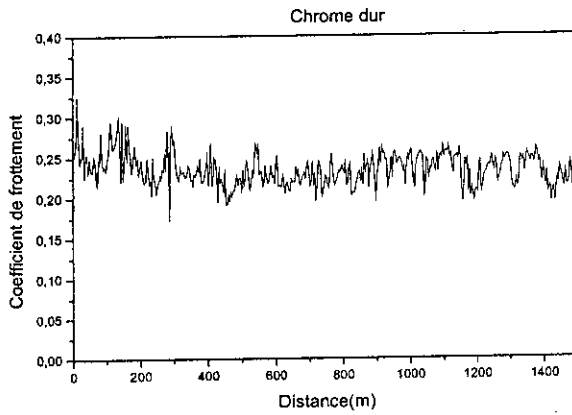
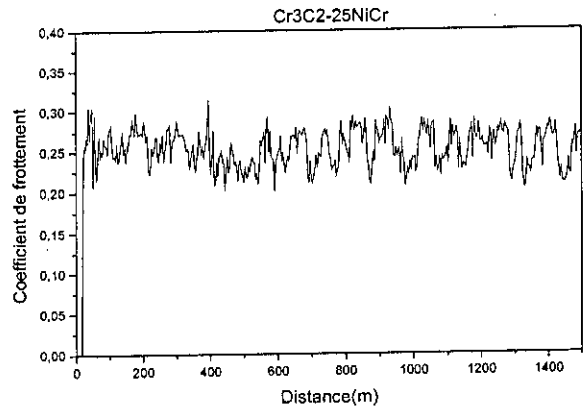
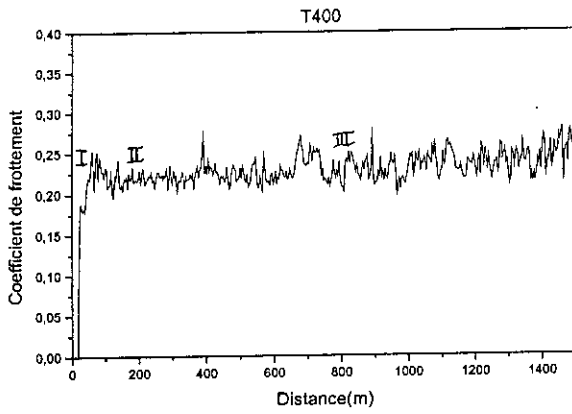
σ : écart type associé

Selon les conditions d'essais et la nature du revêtement, les courbes représentant l'évolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue (Fig. 73) présentent deux ou trois zones :

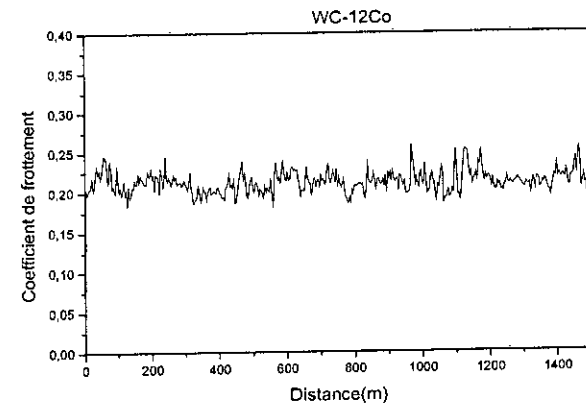
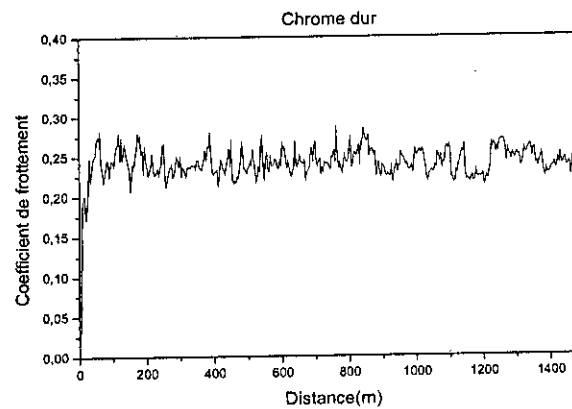
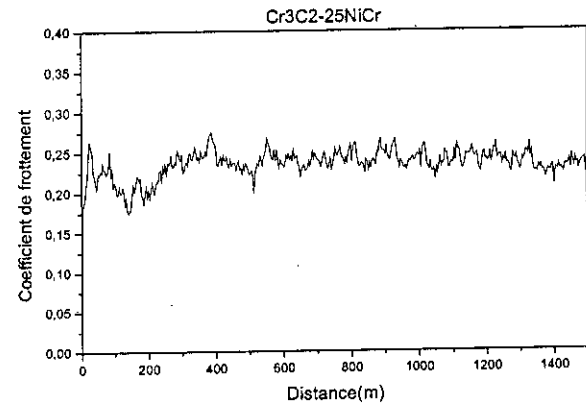
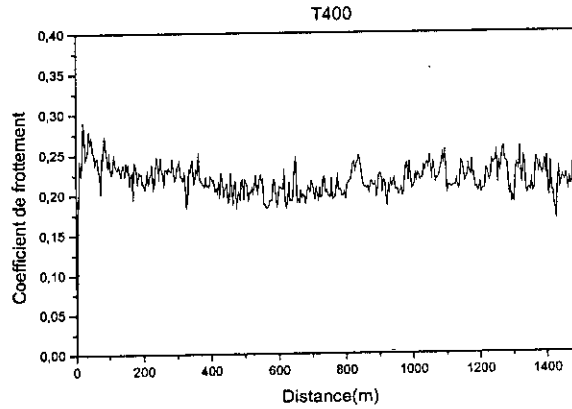
- Dans la zone 1, le coefficient de frottement augmente de façon très remarquable, ce phénomène correspond à une phase d'accommodation des surfaces antagonistes (ductiles) du point de vue morphologique et chimique. La surface de contact augmente du fait de l'usure progressive des échantillons en laiton, et du fait du gommage des aspérités par le phénomène de rodage. En effet des expériences interrompues après 15 minutes montrent déjà des traces d'usure sur les contre échantillons, leur rugosité passe alors de 0.5 à 0.2 μm .

On note dans cette 1^{ère} étape que la durée de rodage varie d'un revêtement à un autre, cela pourrait s'expliquer par les finis de surfaces (rugosité) acquis après les opération de rectification.

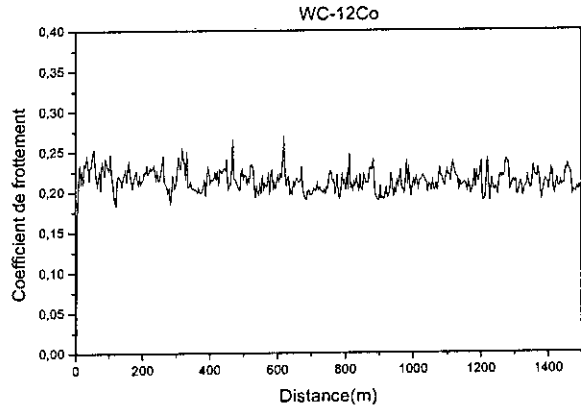
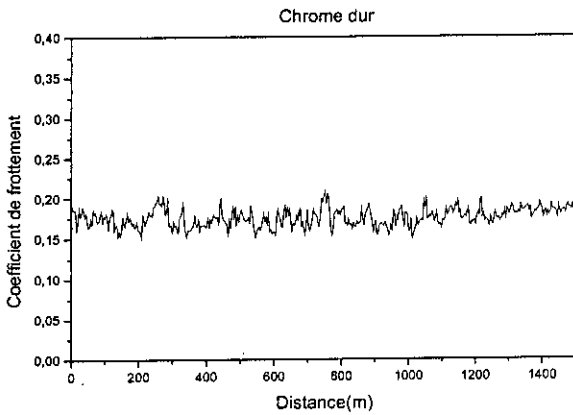
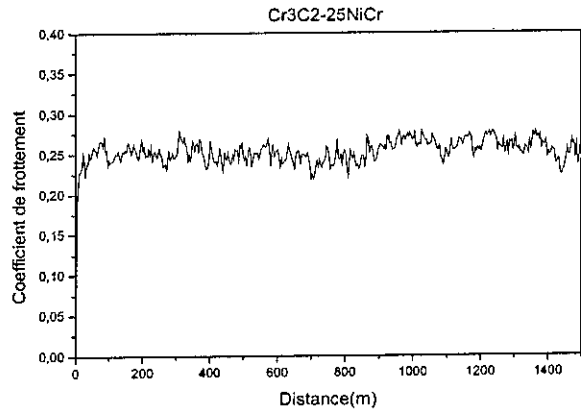
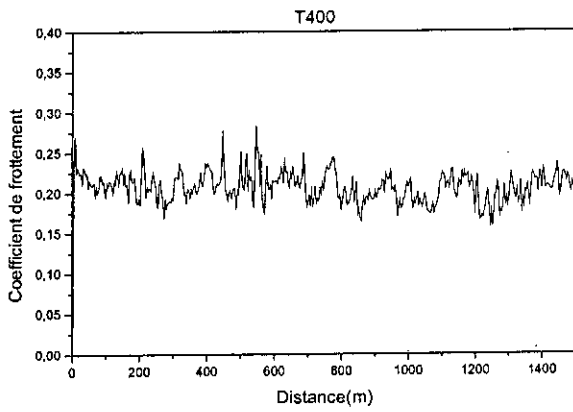
- La zone 2, représente une stabilisation relative du coefficient de frottement. Il y a donc équilibre entre les différents phénomènes d'usures mis en jeu (abrasion, adhésion etc.).
- Dans la zone 3, parfois similaire à la zone 2, le coefficient de frottement est plus stable et sa valeur est légèrement supérieure ou égale à celle de la zone 2.



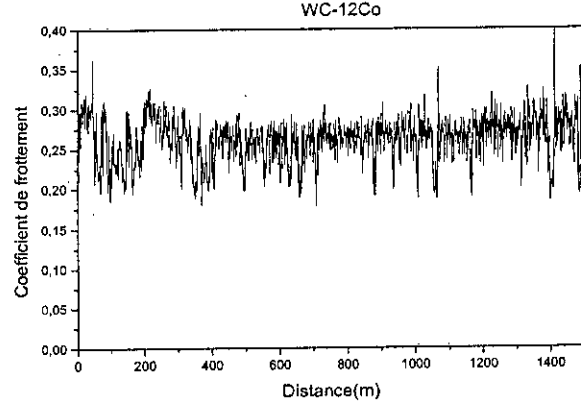
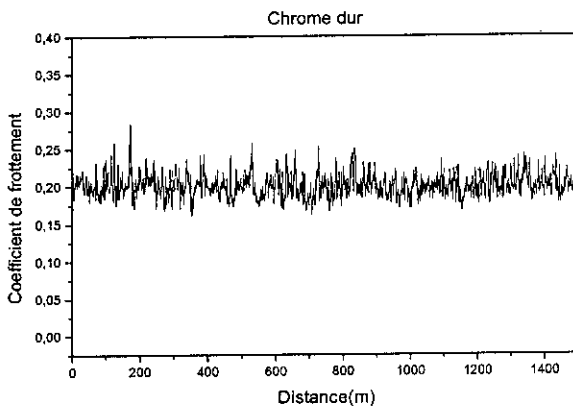
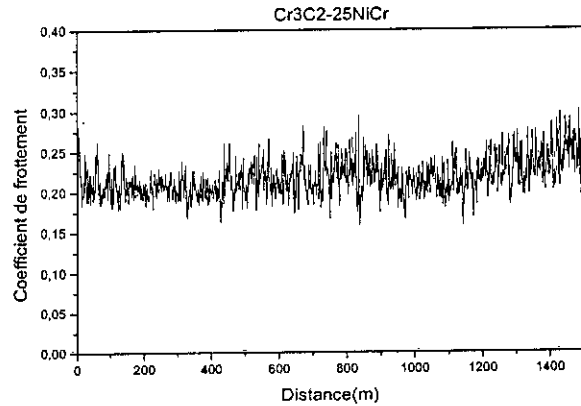
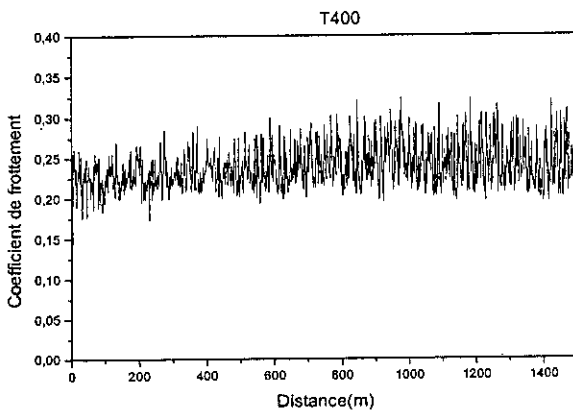
73a. Charge = 5N, Vitesse = 0,7 m.s⁻¹



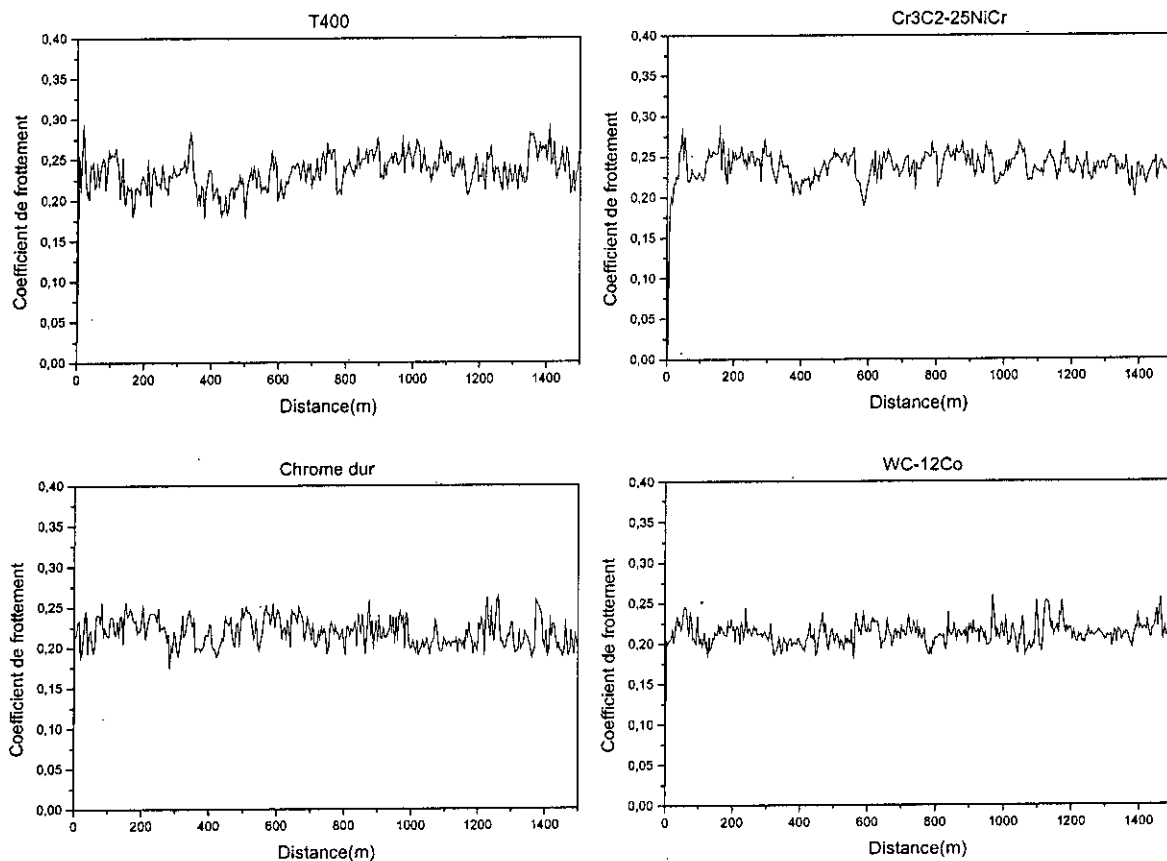
73b. Charge = 10N, Vitesse = 0,7 m.s⁻¹



73c. Charge = 20N, Vitesse = 0,7 m.s⁻¹



73d. Charge = 10N, Vitesse = 0,14 m.s⁻¹



73e. Charge = 10N, Vitesse = 0,84 m.s⁻¹

Figure 73. Evolution du coefficient de frottement en fonction de la distance parcourue.

Durant tous ces essais, les revêtements élaborés n'ont connu aucune perte de poids mesurable. Il a été constaté que ces revêtements présentent des coefficients de frottement très proches dont la valeur moyenne oscille autour de 0.23.

Concernant les échantillons antagonistes, une perte de poids significative a été enregistrée lors du frottement contre les surfaces de Tribaloy©-400, sous une charge de 5N. Avec l'augmentation de la charge (à 10N et à 20N), la perte de poids des contre-échantillons frottant contre les pions revêtus par les cermets Cr₃C₂-25NiCr et WC-12Co devient plus significative. Ceci peut s'expliquer par la grande dureté de ces matériaux qui est due principalement à la quantité de carbures préservés lors du procédé de projection, ainsi que leurs interactions avec la matrice liante sous des chargements élevés. Le frottement contre les pions revêtus par le chrome dur a provoqué une perte de poids encore plus importante pour les contre-échantillons, Figures 74a et 74b.

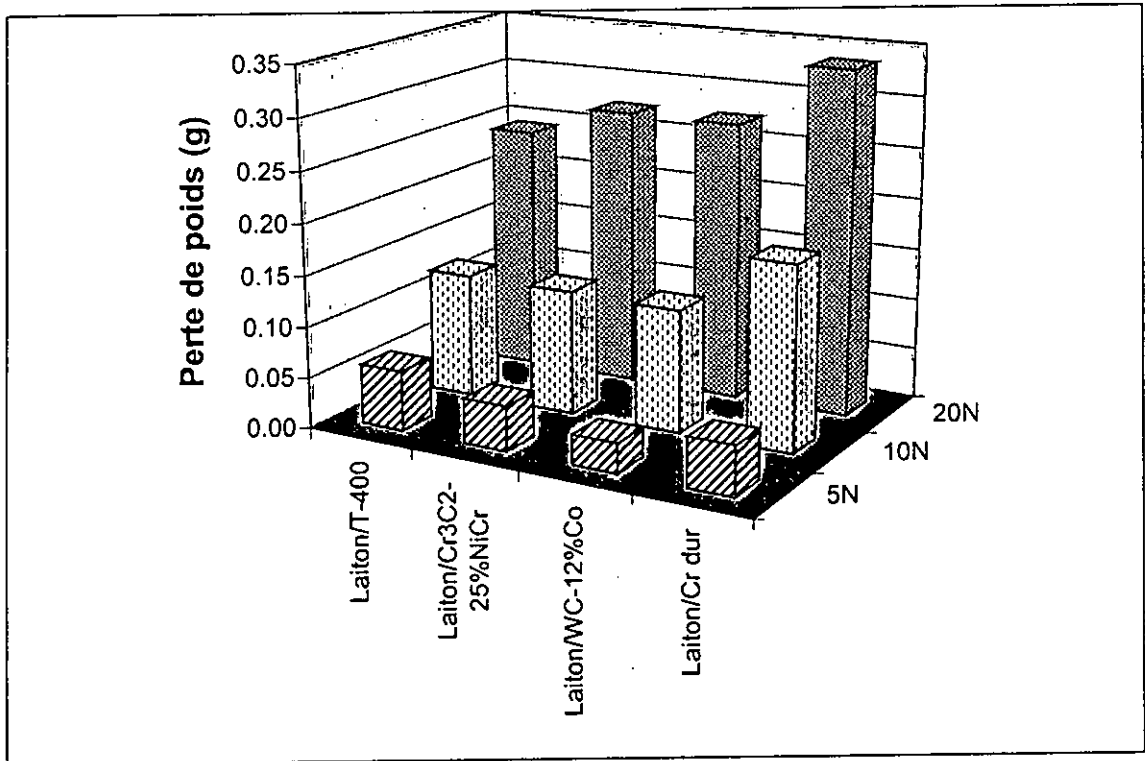


Figure 74a. Perte de poids des contre-échantillons en fonction de la charge (vitesse constante, $V = 0,7 \text{ m.s}^{-1}$).

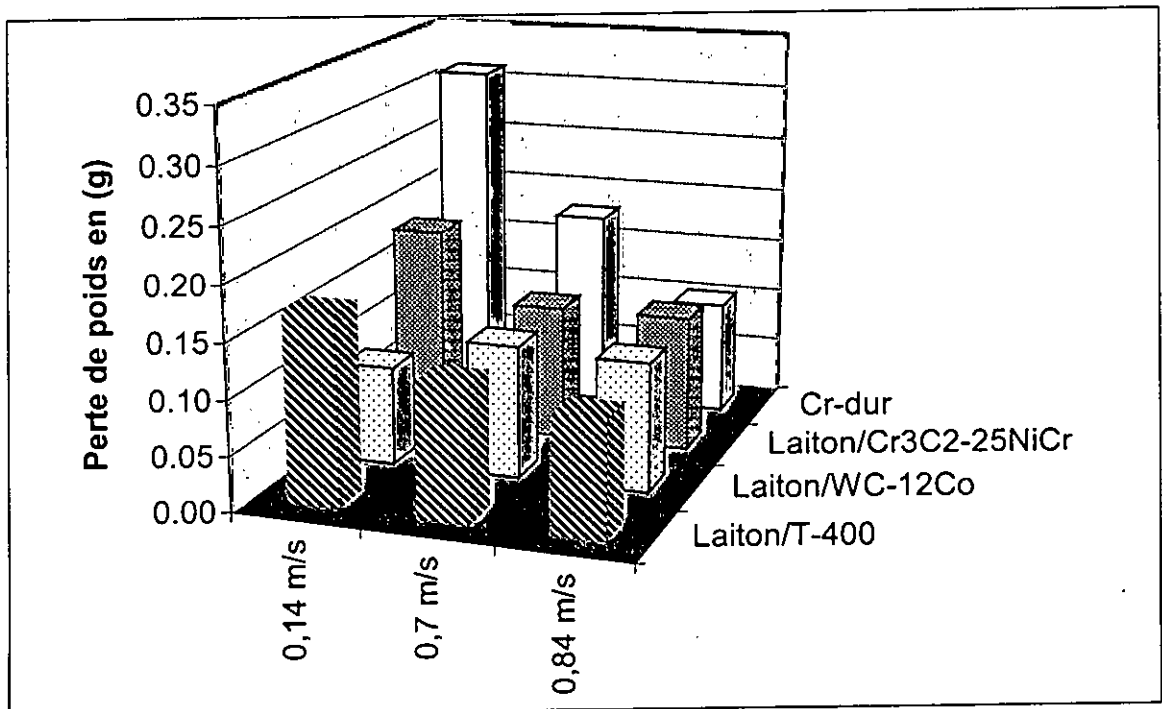


Figure 74b. Perte de poids des contre-échantillons en fonction de la vitesse (charge constante, $Q = 10\text{N}$).

Dans tous les cas d'essais, l'augmentation de la charge provoque une tendance vers des comportements tribologiques bien définis. En effet, l'augmentation du coefficient de frottement à faibles charges s'expliquerait par le mécanisme d'adhésion qui contribue au polissage des surfaces en contact, en leur conférant un nouvel état de surface. Cependant, la diminution du coefficient serait provoquée par l'effet des agrégats et des aspérités qui peuvent provenir de la fragmentation des surfaces en contact (surfaces antagonistes), et qui produisent ainsi un effet de troisième corps (« third body ») pouvant agir comme lubrifiant solide [152]. La variation des vitesses de glissement n'a présenté aucun effet majeur sur les coefficients de frottement, néanmoins des pertes de masses significatives sont enregistrées dans le cas de vitesses faibles.

La Figure 75, montre les traces (sillons) provoquées par les pions revêtus sur les disques antagonistes pour différentes conditions d'essais. Des arrachements de la matière sont aussi observés sur ces disques, caractérisés par des largeurs et des profondeurs de sillons pour chacun des matériaux. La largeur et la profondeur du sillon deviennent importantes quand la charge appliquée aux pions augmente (au maximum $\sim 96 \mu\text{m}$ en largeur).

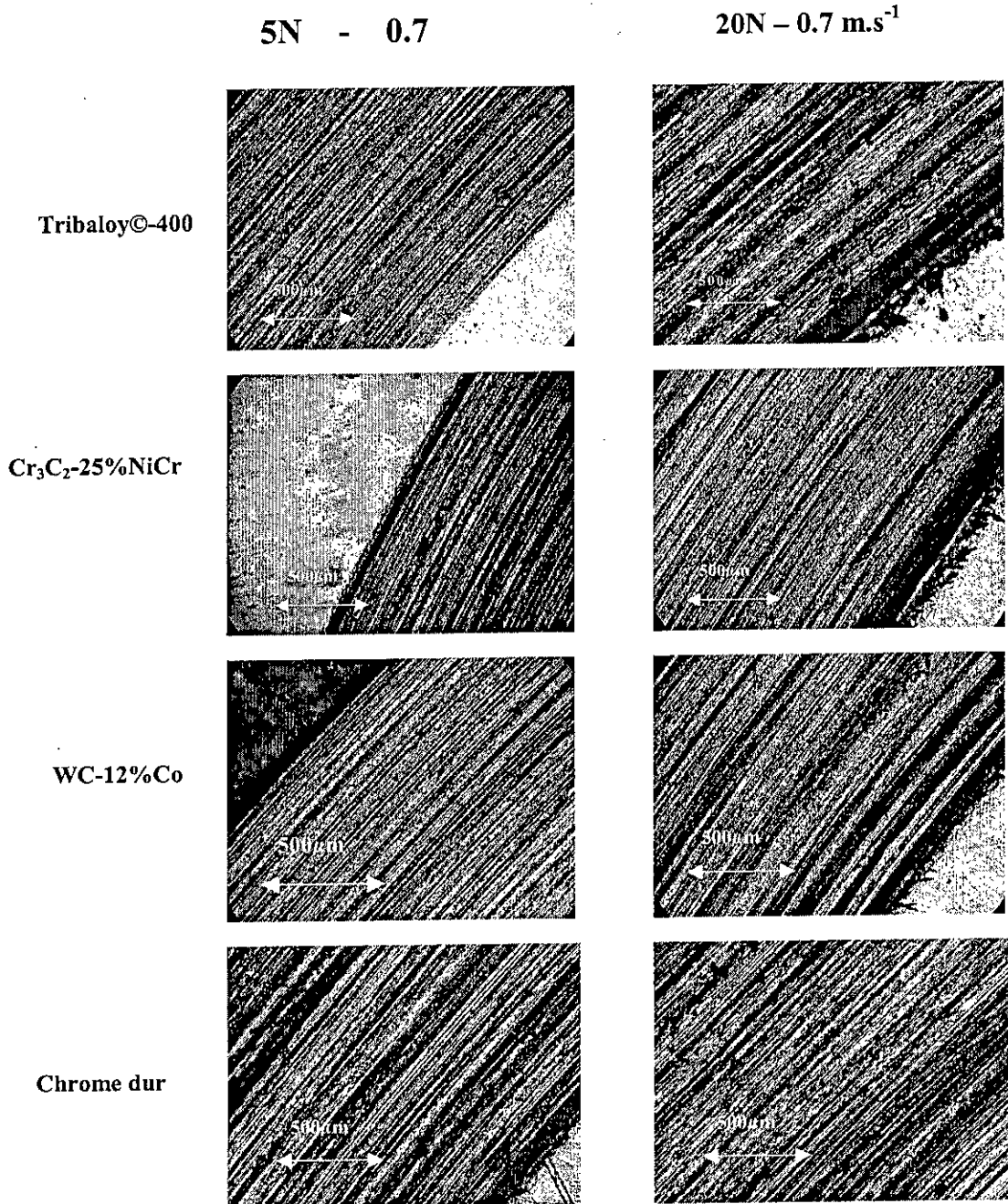


Figure 75. Traces (sillons) provoquées par les revêtements sur les disques en laiton.

VIII. 2. 2. Essais sur le tribomètre Amsler

Les essais sur le tribomètre Amsler nous ont permis d'évaluer le taux d'usure des revêtements par pesée, de suivre l'évolution du coefficient de frottement à travers le moment de frottement enregistré, et d'étudier par la suite le processus d'usure de chaque revêtement en analysant les surfaces endommagées.

Les courbes expérimentales représentées dans la Figures 76 illustre l'évolution du moment de frottement en fonction de la distance parcourue (2500m) sous différentes charges. Nous notons que les moments de frottement des différents revêtements, représentent les valeurs moyennes enregistrées dans l'intervalle 300 et 2500 mètres (zone stable de la courbe).

D'une manière générale, pour chacune des courbes on peut distinguer deux phases : une phase I, où le moment de frottement augmente d'une manière rapide jusqu'à atteindre une valeur maximale qui dépend de la nature de chaque matériau et de la charge avec laquelle il est sollicité. Cette phase est relativement courte et s'effectue lors d'un parcours d'une distance d'environ 300 mètres.

Cette phase I, correspond donc à une période de rodage durant laquelle le frottement considérable des surfaces de contact augmente la surface réelle de contact entre le disque revêtu et le disque en laiton. Enfin, une deuxième phase II où on assiste à une stabilisation du moment de frottement à une valeur moyenne.

Le coefficient de frottement évolue de la même manière que le moment de frottement et peut être exprimé aisément par la relation suivante :

$$\mu = M / R \cdot F_n \quad (4)$$

avec μ : le coefficient de frottement

M : le moment

F_n : la force normale exercée sur les pièces

R : le rayon du disque

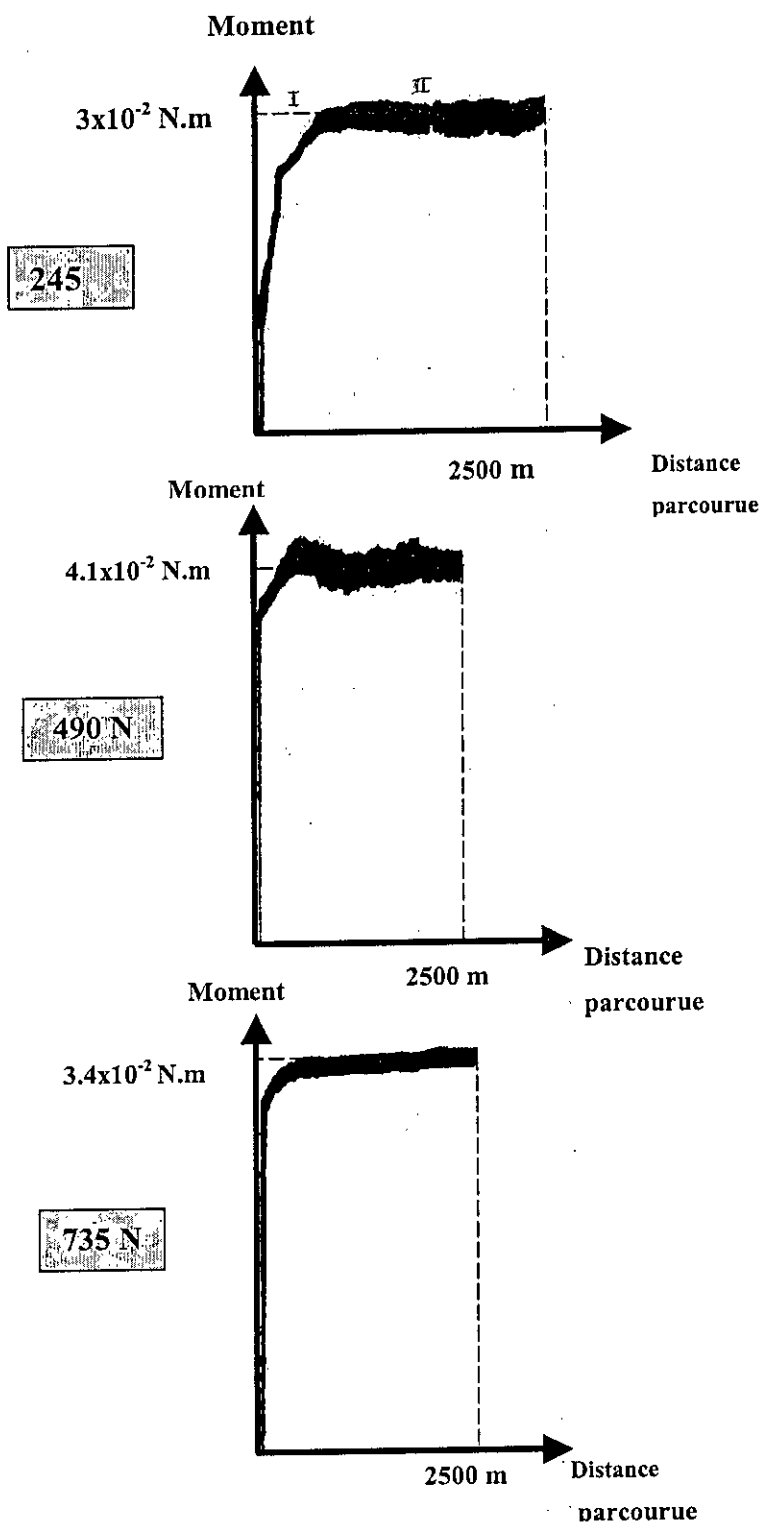


Figure 76a. Evolution du moment de frottement en fonction de la distance pour le Tribaloy[®]-400.

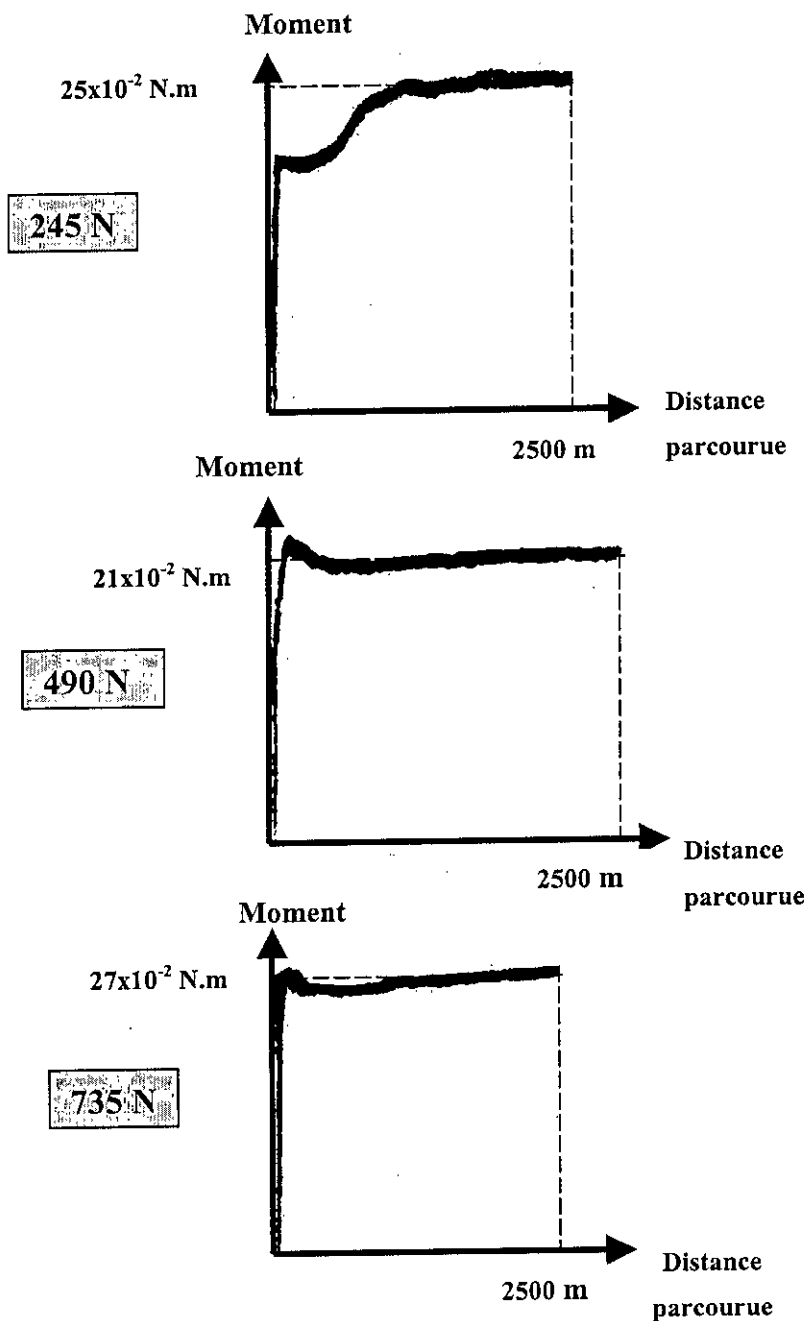


Figure 76b. Evolution du moment de frottement en fonction de la distance pour le $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$.



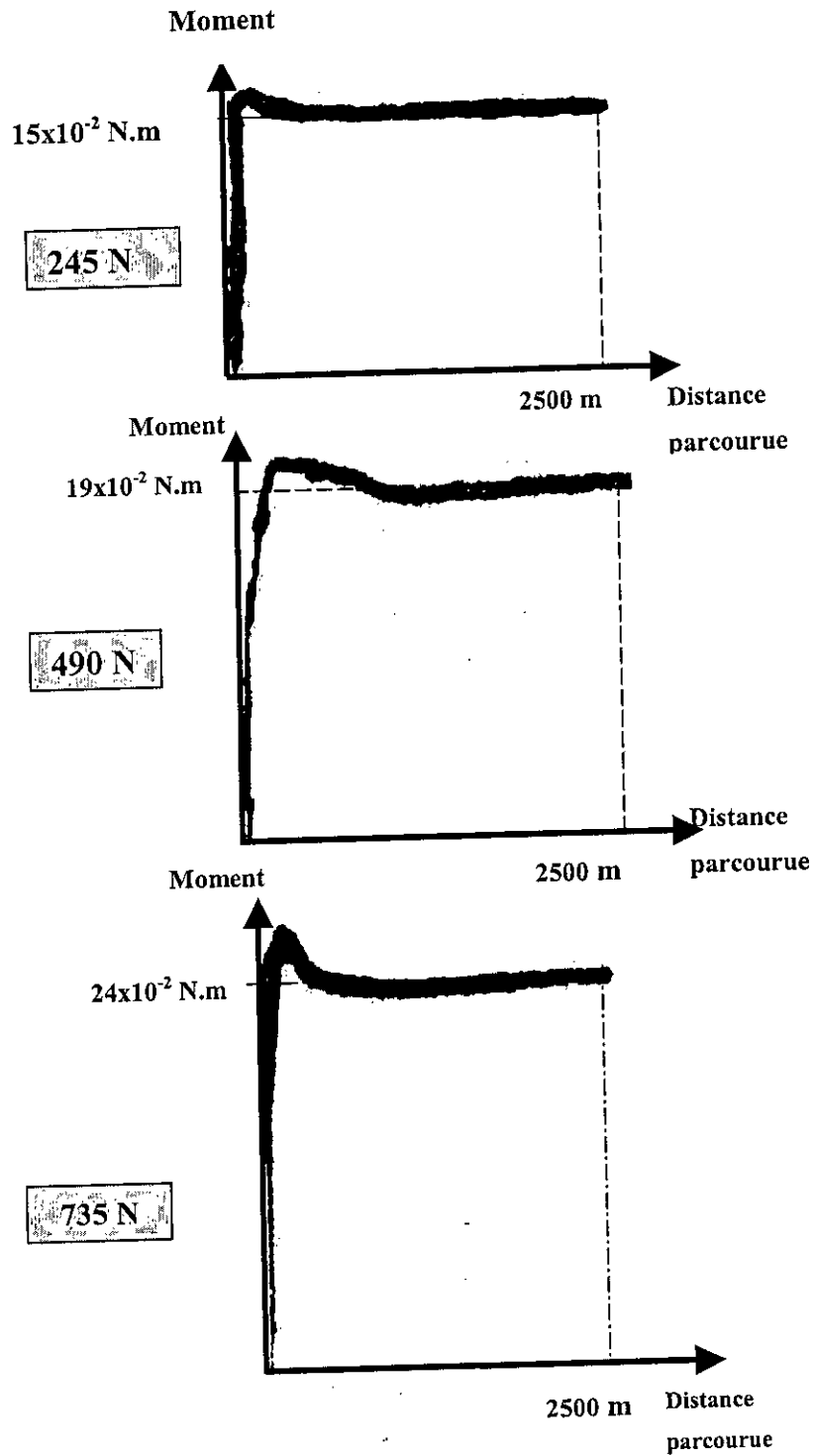


Figure 76c. Evolution du moment de frottement en fonction de la distance pour le WC-12Co.

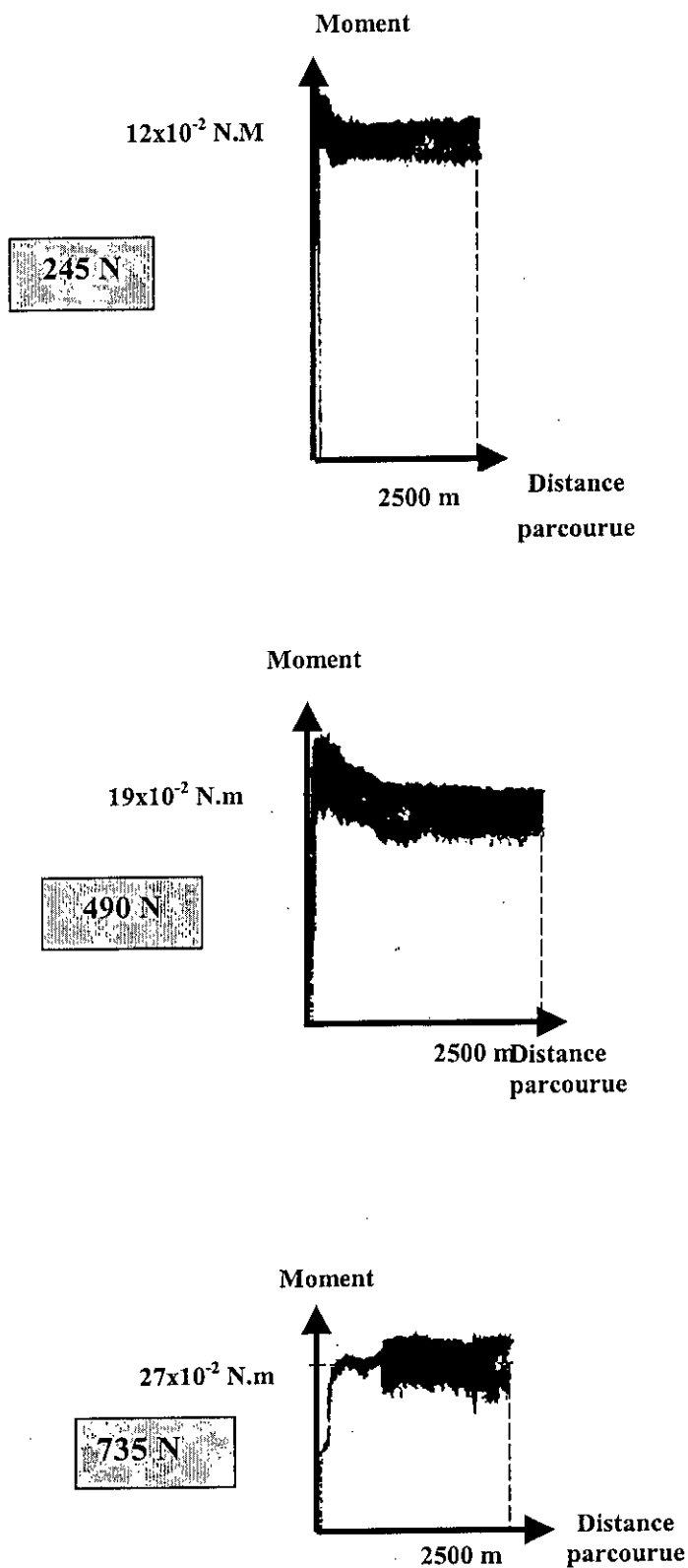


Figure 76d. Evolution du moment de frottement en fonction de la distance pour le Chrome dur.

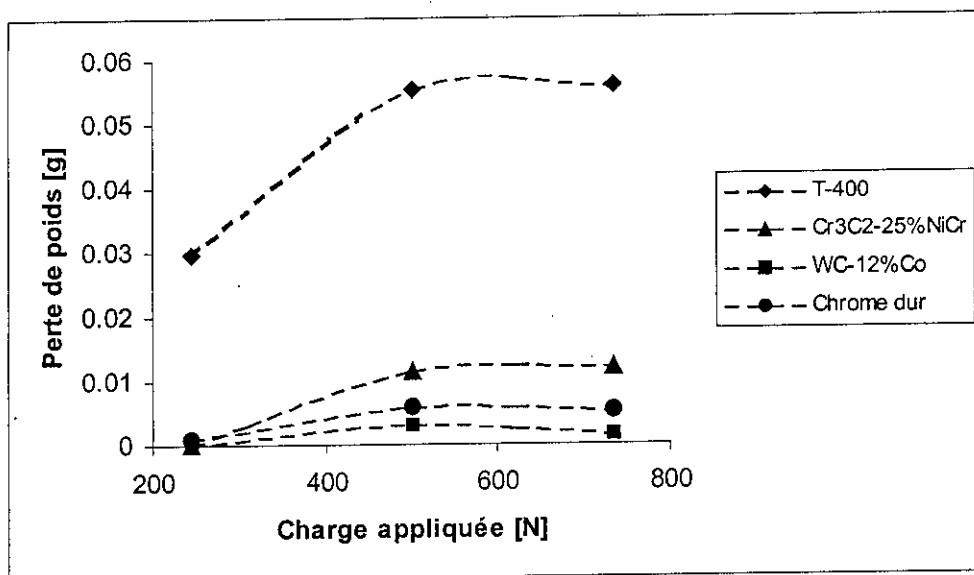
Le Tableau 31 résume les valeurs des moments de frottement et des travaux d'usure adimensionnels mesurés pour chacun des matériaux pour chaque condition d'essai.

Le travail d'usure représente le produit de la force tangentielle (la force d'usure) entre les deux disques par le parcours d'usure.

Tableau 31. Moment de frottement et travail d'usure adimensionnel mesurés en fonction de la charge appliquée.

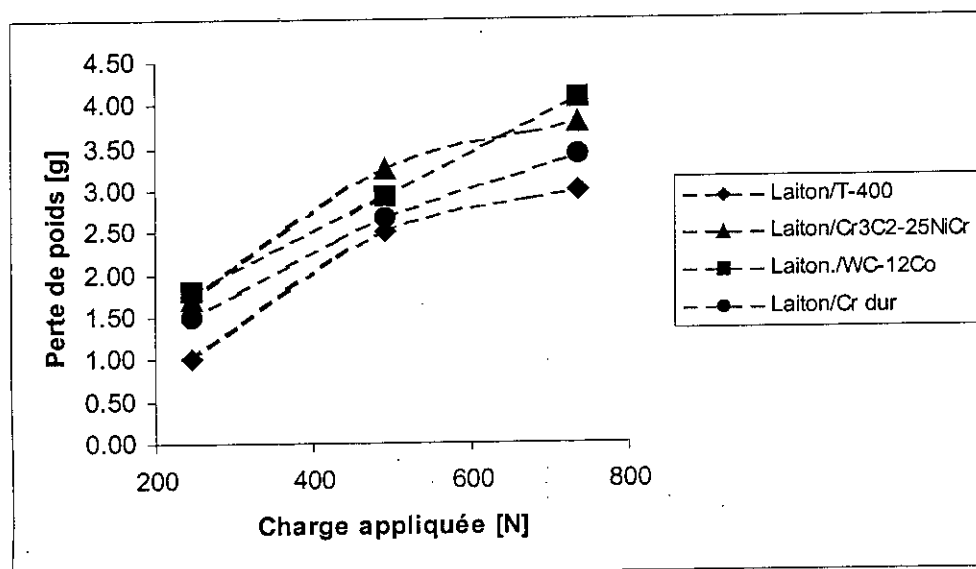
Charge [N]	Tribaloy-400		Cr ₃ C ₂ -25%NiCr		WC-12%Co		Chrome dur	
	Moment [N.m]	Travail d'usure	Moment [N.m]	Travail d'usure	Moment [N.m]	Travail d'usure	Moment [N.m]	Travail d'usure
245	30×10^{-2}	0.70	25×10^{-2}	0.51	15×10^{-2}	0.46	12×10^{-2}	0.20
490	41×10^{-2}	1	21×10^{-2}	0.55	19×10^{-2}	0.51	19×10^{-2}	0.31
735	37×10^{-2}	0.76	27×10^{-2}	0.51	24×10^{-2}	0.60	27×10^{-2}	0.37

D'une manière générale, on peut constater une augmentation du moment de frottement en partant d'une faible charge à une charge plus importante. Cette évolution a engendré une perte de masse des revêtements causée principalement par la fatigue des matériaux. Les Figures 77a et 77b illustrent les pertes de masses enregistrées pour les disques revêtus et pour les disques antagonistes pour chaque condition d'essai.



* Les lignes discontinues représentent une tendance générale de l'évolution.

Figure 77a. Perte de poids des revêtements en fonction de la charge appliquée.



* Les lignes discontinues représentent une tendance générale de l'évolution.

Figure 77b. Perte de poids des contre échantillons en fonction de la charge appliquée.

Une augmentation du moment signifie que le travail d'usure est important, et que le système consomme beaucoup d'énergie pour casser les jonctions entre les deux surfaces en mouvement. On constate d'après nos résultats que les revêtements de WC-12Co résistent mieux et s'usent moins vite par rapport aux autres revêtements. Par conséquent, l'augmentation de la charge a provoqué d'une manière générale une augmentation du taux d'usure de tous les types de revêtements. Les résultats expérimentaux montrent que le revêtement WC-12Co et les dépôts de chrome dur sont beaucoup moins sensibles à cette augmentation de charge par rapport aux autres revêtements. Par ailleurs, nous avons enregistré une perte de poids significative pour les contre-échantillons (disques en laiton), qui reste aussi proportionnelle dans sa progression avec l'augmentation de la charge appliquée.

Dans le cas du Tribaloy[®]-400, le taux d'usure des échantillons et des contre-échantillons s'explique par le fait que ce matériau se présente comme étant le moins dur par rapport aux autres, et aussi par le fait qu'il consomme beaucoup d'énergie (Tableau 31) dont une partie se transforme en chaleur en provoquant la formation d'une couche de réaction très fine qui agit comme lubrifiant solide, preuve de l'utilisation de ces revêtements pour des applications où la lubrification s'avère être insuffisante. En ce qui concerne les revêtements de cermets, les débris durs arrachés aux revêtements ont accéléré de manière très significative l'usure des revêtements et des contre-échantillons.

Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage, montrent les surfaces endommagées des revêtements élaborés par projection thermique et par déposition de chrome dur. D'une manière générale, toutes les surfaces endommagées ont présenté une adhésion de film fin et continu de laiton, transféré durant les différents essais.

Les surfaces endommagées des revêtements de Tribaloy[®]-400, ont mis en évidence la sévérité de l'usure qui s'est manifestée par des « beurrages » et des délaminations aux niveaux des couches du dépôt, Figure 78a. Cet aspect d'usure traduisant la ductilité de ce matériau, explique les taux d'usure importants enregistrés lors des essais. Sur la Figure 78b, on note la présence d'une seconde couche très fine et noirâtre adhérente au film de laiton et à la surface du revêtement. Son analyse par spectroscopie dispersive en énergie (SDE) révèle une présence de l'élément cobalt par rapport à l'analyse effectuée sur le film de laiton, Figure 78b. Ces résultats pourraient s'expliquer par une éventuelle oxydation du cobalt suite à la transformation de l'énergie consommée par le système en chaleur durant les essais.

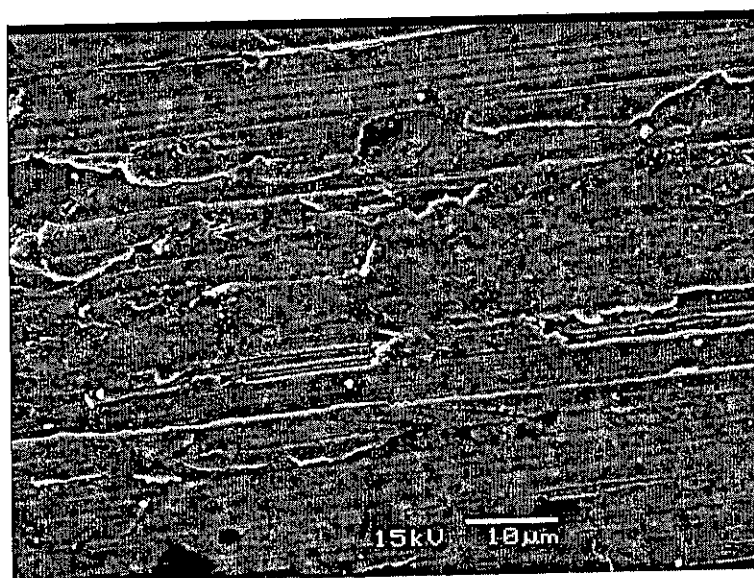


Figure 78a. Traces d'usure « beurrage » des revêtement T-400 (charge = 735N) .

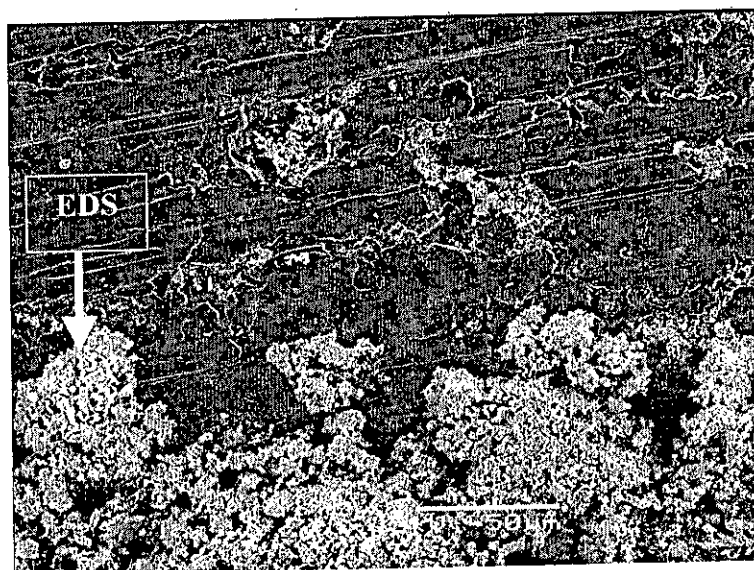


Figure 78b. Micrographie de la couche noirâtre (T-400. Charge = 490 N).

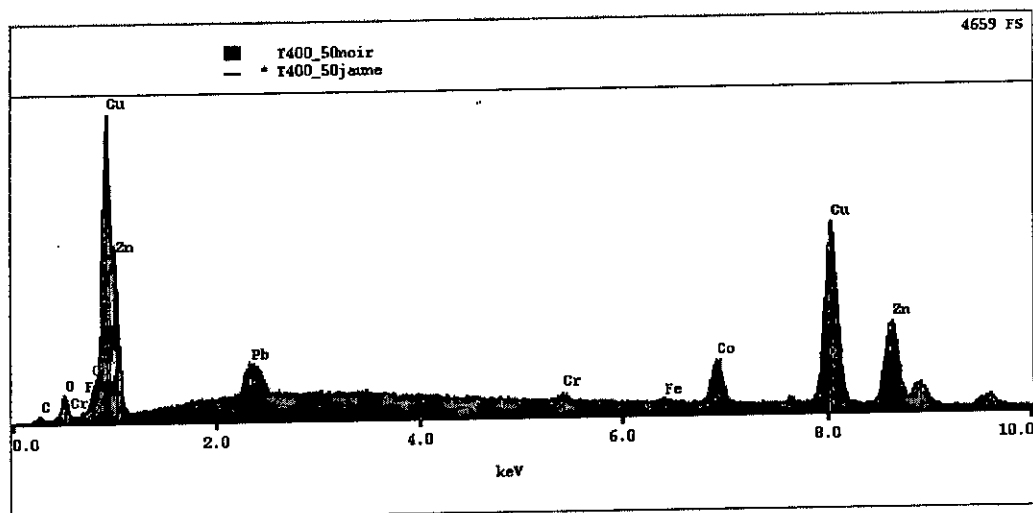


Figure 79. Analyse SDE du film de laiton et de la couche noirâtre.

Dans le cas des cermets WC-12Co et Cr_3C_2 -25NiCr, l'usure de la surface s'est produite par un arrachement de particules provoquant de nombreuses cratérisations, Figures 80 à 83. Les particules très dures (carbures) enchassées dans les surfaces de contact agissent comme autant de grains abrasifs et causent l'usure des échantillons et des contre-échantillons en même temps.

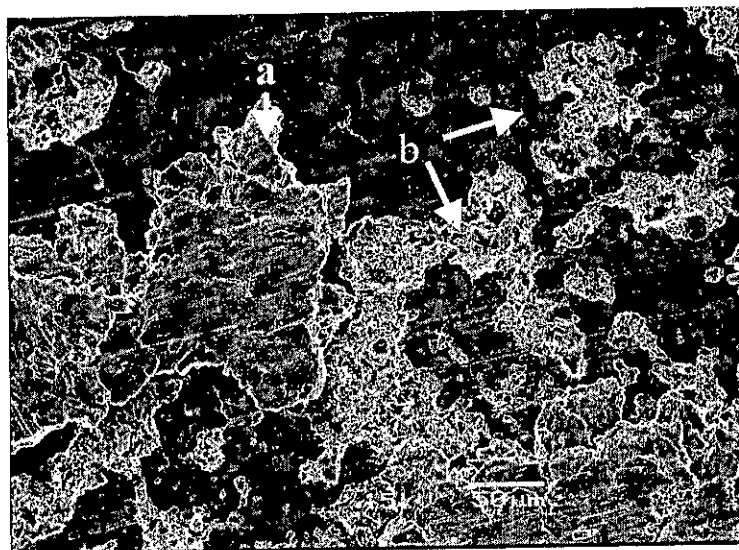


Figure 80. Aspect d'usure du revêtement Cr_3C_2 -25NiCr (Charge = 490 N)

a. adhésion, b. arrachement.

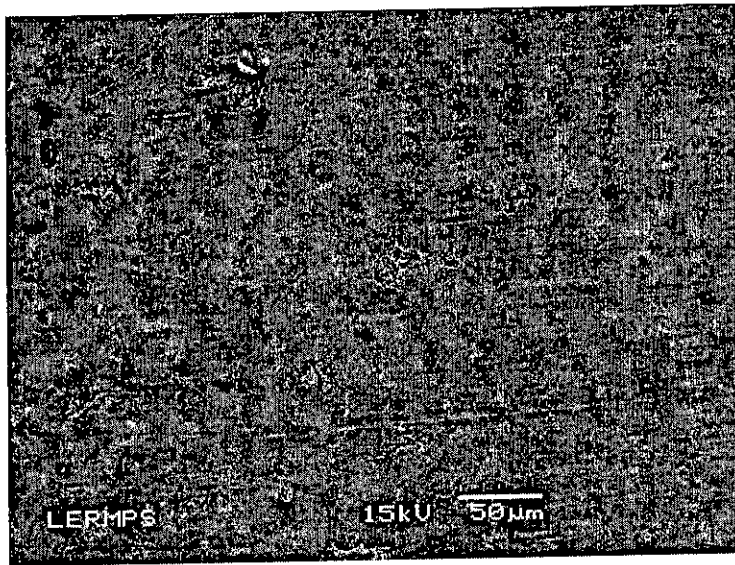


Figure 81. Aspect d'usure du revêtement WC-12Co (charge = 490 N).

Avec l'augmentation de la charge, l'arrachement des particules devient plus important et favorise l'abrasion par l'effet du troisième corps. Comparativement aux surfaces usées des revêtements de $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$, l'usure des surfaces des revêtements de WC-12Co s'est avérée beaucoup moins importante, et le cermet WC-12Co apparaît plus résistant à l'abrasion, Figures 82 et 83.

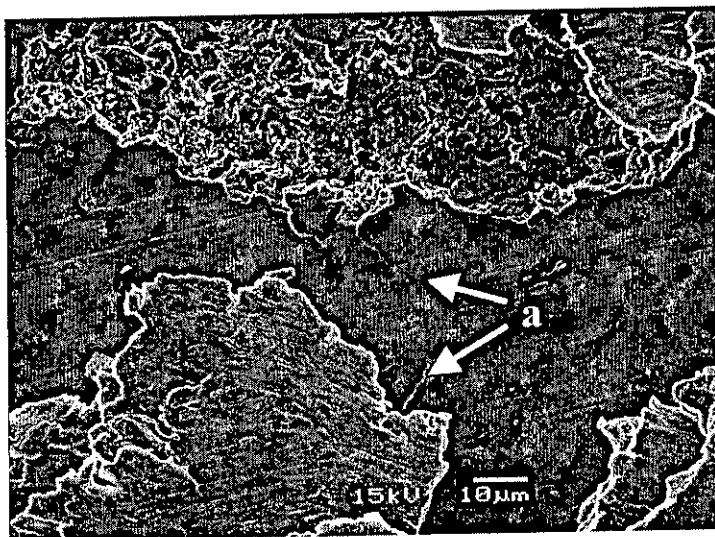


Figure 82. Aspect d'usure du revêtement $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25NiCr}$ (charge = 735 N),

a. fissurations.

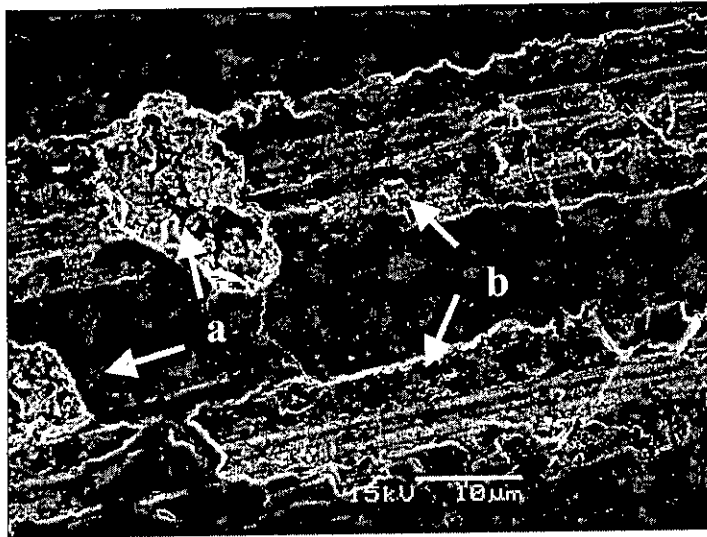


Figure 83. Aspect d'usure du revêtement WC-12Co (charge = 735 N)

- a. arrachement,
- b. pistes abrasées.

Par comparaison aux revêtements élaborés par projection thermique HVOF, les dépôts électrolytiques de chrome ont subi une usure sévère. Des fissurations et d'importantes crevasses sont apparues dans les dépôts, Figures 84 et 85. Les dépôts de chrome ont été ainsi facilement abrasés par rapport aux revêtements de cermets.

Compte tenu de leurs propriétés structurales et mécaniques et de leurs caractéristiques tribologiques, les revêtements de WC-12%Co élaborés par projection thermique HVOF ont présenté des performances supérieures à celles des revêtements de Tribaloy®-400 et de Cr₃C₂-25NiCr, et très largement supérieures à celles des dépôts électrolytiques du chrome.

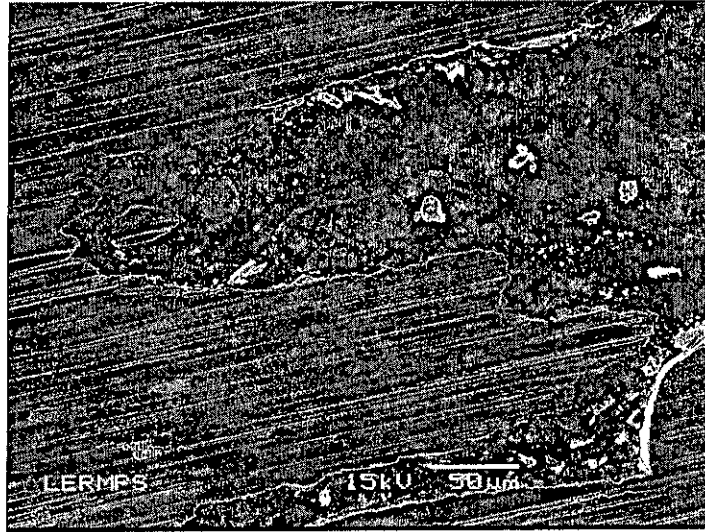


Figure 84. Aspect d'usure des dépôts de chrome dur (délaminations).

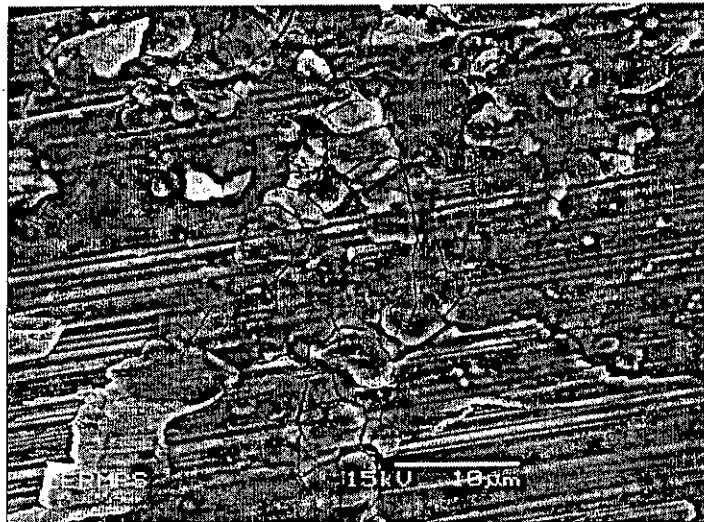


Figure 85. Aspect d'usure des dépôts de chrome dur (fissurations).

Conclusions générales

Conclusions Générales

Les ions de chrome réduits pendant le processus électrolytique sont dans l'état hexavalent (Cr^{6+}) et leur effet cancérigène et leurs autres effets très nocifs sur la santé sont très connus. L'arrivée de nouvelles directives, et de nouveaux standards plus drastiques, tant aux Etats Unis qu'en Europe, condamnent le chrome hexavalent dans l'industrie, sa disparition sera effective en 2007.

Dans ce travail, une caractérisation et une étude du comportement tribologique des dépôts électrolytiques de chrome dur et des revêtements de Tribaloy[®]-400, Cr_3C_2 -25NiCr, et de WC-12Co élaborés par projection thermique à la flamme supersonique (HVOF) ont été entreprises. Elles ont permis d'identifier principalement les propriétés structurales, mécaniques et tribologiques de chacun des revêtements dans des conditions d'essais bien appropriées, et d'établir par la suite une analyse comparative de tous ces revêtements.

Les caractérisations structurales et mécaniques des revêtements élaborés par projection HVOF de type CDS ont mis en évidence de nombreux avantages de ce procédé. Il a été constaté que la microstructure des dépôts dépend du choix du procédé et des conditions de sa mise en œuvre. La projection thermique à la flamme supersonique (CDS) a permis d'obtenir des dépôts denses et très durs avec des taux de porosités relativement faibles. Les grandes vitesses et les températures relativement basses associées au procédé HVOF ont permis de minimiser d'une manière très significative le phénomène de décarburation, phénomène qui influe de façon directe sur le comportement à l'usure des revêtements de cermets à base de carbures.

Les essais de frottement, ont clairement mis en évidence les faibles coefficients de frottement des revêtements élaborés par projection HVOF, revêtements qui n'ont présenté aucune perte de poids signalant une préalable usure. Cependant des pertes de poids relatives à chaque type de revêtement et à chaque condition d'essai ont été enregistrées lors des essais d'usure Amsler, beaucoup plus sévères.

L'endommagement des revêtements en cermets à base de carbures s'est produit par cratérisation, suite aux arrachements de particules. En effet, une usure de type abrasive a beaucoup plus marquée le cermet $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%NiCr}$ que le cermet WC-12\%Co . Les performances des revêtements WC-12\%Co , seraient donc attribuées au volume de carbone préservé pendant la projection, et aux interactions de ces carbures avec la matrice liante (Co).

En ce qui concerne les revêtements de Tribaloy[®]-400, l'usure s'est manifestée par une délamination des couches du revêtement et par un « beurrage » qui s'explique par la ductilité du matériau. Les conditions sévères des essais, ont favorisé l'apparition d'une couche d'oxyde, pouvant jouer le rôle de lubrifiant solide dans le cas du Tribaloy[®]-400.

Quant aux dépôts de chrome dur, des délaminations grossières et profondes sont apparues dès l'application de charges moyennes.

Compte tenu des conditions sévères des essais, l'ensemble des résultats obtenus permet de constater que le cermet à base de carbure WC-12\%Co , présente les meilleures propriétés et performances comparativement aux autres revêtements élaborés par projection thermique, et aux dépôts de chrome dur.

Dans le cas de la réparation des arbres de turbines à gaz industrielles, le procédé de chromage dur s'avère être une opération longue qui nécessite une immobilisation coûteuse des systèmes. Tel est le cas notamment des arbres de turbines THM réparés à DMN (Sonatrach).

C'est ainsi que la projection HVOF du WC-12\%Co apparaît comme une alternative adéquate, attractive tant du point de vue technique qu'économique et permettant une meilleure sauvegarde de l'environnement.

Actuellement, l'opérateur DMN (Sonatrach) implanté en Algérie, envisage la réparation de certains arbres par procédé de projection thermique HVOF dans le cadre d'une collaboration avec le LERMPS. A notre connaissance cette technique de réparation reste une approche innovante non utilisée à ce jour en Afrique du nord.

Références bibliographiques

- [1] B. Meyers, S. Lynn, Chromium elimination. ASM Handbook, Surface Engineering ASM International 5(1994) 925.
- [2] F. Durut, P. Benaben, B. Forest, and J. Rieu, Influence of the temperature on the microstructure and properties of chromium electrodeposits. *Metal Finishing*, pp, 52-60, march 1998.
- [3] J. Barnhart, Occurrences, uses, and properties of chromium. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, V26, pp, S3-S7, August 1997.
- [4] J. Simao, D.K. Aspinwall, Hard chromium plating of EDT mill work roll. *Materials Processing Technology*, pp, 281-287, 1999.
- [5] Chromium plating work roll of cold mill, Nippon Kokan Technical Report, pp, 87-89, 1987.
- [6] B. Sartwell et al., Proceeding of the 1998 aerospace/ airline plating and metal finishing forum, San Antonio, p, 97, March 1998.
- [7] B. Sartwell, K. Legg, P.E. Bertz, Replacement of chromium electroplating on aircraft landing gear Using HVOF Thermal Spray Technology, *Proceedings of AESF Aerospace Plating and Metal Finishing Forum*, pp, 131-139, March 2000.
- [8] E. Jang, M. Cutler. Chromium replacement by HVOF spray coatings, final report AF contract # F04699-98-C0002 CLIN 1AY, September 1999.
- [9] Metallisation. Application data sheet, pp, 6-7. www.metallisation.com/
- [10] H. Chessin, E.H. Fernald, Jr, Hard chromium plating. ASM Handbook, V18, 1994.
- [11] ATSDR (Agency for toxic Substances and Disease Registry), Chromium toxicity. www.atsdr.cdc.gov/HEC/CSEM/chromium.
- [12] N.V. Mandich, Practical problems in bright and hard chromium electroplating. *Plating and Surface Finishing*, 85(6): 97, 1998.
- [13] Centre Technique des Industries Mécaniques, manuel des traitements de surfaces à l'usage des bureaux d'études, CETIM, 1987.
- [14] P. Benaben, le chromage. *Techniques de l'ingénieur*, Doc. M1615.
- [15] K.E. Landford, Analysis of electroplating and related solutions. *Electrodeposition and Metal Finishing*, Teddington, U.K, 1951.
- [16] M. Traficante, Analytical methods for hexavalent chromium electroplating solutions. *Proceedings of the AESF Chromium Colloquium*, orlando, Florida, USA, January 1994.
- [17] Y.B. Song, D.-T. Chin. Current efficiency and polarization behaviour of trivalent chromium electrodeposition process, *Journal of Electrochimica Acta*, 48, pp, 349-356, 2002.
-

- [18] P. Benaben, Electrodeposition de chrome épais et dur à partir de solution de chrome trivalent. www.emse.fr/environnement/fiches.
- [19] A. Chakir, J. Bessiere, K. Kacemi, B. Marouf, A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. *Journal of Hazardous Materials*, pp, 29-46, 2002.
- [20] E. Groshart, Chromium plating replacements. *Metal Finishing*, pp, 70-72, April 1997.
- [21] G. Dupprenel, Electrodeposition of chromium from chromic acid solution. Pergament Press, N.Y, USA, 1977.
- [22] A.F. Bogenschutz, U. George, Analysis and testing. Finishing Publications Ltd, Teddington, U.K, 1985.
- [23] ALUMNI. SA, Chromage dur. www.alumni.ch
- [24] E. Jang, M. Cutler. Chromium replacement by HVOF spray coatings, final report AF contract # F04699-98-C0002 CLIN 1AY, September 1999.
- [25] BA. Graves. Alternatives to hexavalent chromium and chromium plating, www.afonline.com/articles/00win02.html
- [26] K.O. Legg, M. Graham, P. Chang, F. Rastagar, A. Gonzales, B. Sartwell. The replacement of electroplating, *Surface and Coatings Technology*, 81, pp, 99-105, 1996.
- [27] D. Jean paul et R. Daniel, "Remplacement du chrome dur"; les applications industrielles de la projection thermique, forum Nice, France 1998.
- [28] A. Beverly, Alternatives to hexavalent chromium and chromium plating. Automotive finishing online. [www. Afonline.com/articles](http://www.Afonline.com/articles).
- [29] F. Rastegar, D.E. Richardson, Alternative to chrome : HVOF cermet coatings for high horse power diesel engines, *Surface & coatings technology*, pp, 156-163, 1997.
- [30] O. Majorie, Traitement de surface sur métaux, présentation du 13.12.2001 à Lille.
- [31] G. Montavon, Cours de formation continue, LERMPS. UTBM, la projection thermique. Sciences, technologie et applications, Sévenans, France 2001.
- [32] J.D. Scharf, Automotive Insight. Mac Dermid USA, May 17, 2001.
- [33] Directive N° 2000/53/CE du parlement européen et du conseil du 18 septembre 2000, relative aux véhicules hors d'usage.
- [34] Convention Corrosion RENAULT Pièces de fixations, 11.01.2000.
- [35] A. Davis, A. Gary. The product side of pollution prevention: evaluating the potential safe substitute, Risk Reduction Laboratory, office of research and development, Cincinnati, OH, USA 1994.
-

-
- [36] H.J. Freeman. Industrial pollution prevention handbook, McGraw Hill, Inc, New York, NY, USA, 1995.
- [37] K. Othmer. Metal waste management alternatives, Alternative Technology Section, Toxic Substances Control Division, department of health services, CA, USA, 1987.
- [38] O. K. Legg. Hard chrome coatings: advanced technology for waste elimination, final report, Defense Advanced Research Projects Agency, North Western University, Birl, OH, USA, October 28, 1997.
- [39] Status of HCAT/JG-PP "program on replacement of hard chrome plating with HVOF thermal spray coatings on landing gear"; internet. www.hcat.org/.
- [40] H.J. Gibb, P.S.J. Lees, P.F. Pinsky, B.C. Rooney. Clinical findings of irritation among chromium chemical production workers, American Journal of Industrial Medicine, 38, pp, 127-131, 2000.
- [41] J.R. Vigury, A. Andrés, A. Irabien. Waste minimisation in hard chromium plating small medium enterprise,
- [42] R. Shrivastava, R.K. Upreti, P.K. Seth, U.C. Chaturvedi. Effects of chromium on the immune system, Journal of FEMS, 34, pp, 1-7, 2002.
- [43] A.B. Mukherjee. Chromium in the environment of Finland, Journal of the Science of the Total Environment,
- [44] J.R. Viguri, A. Andrés, A. Irabien, Waste minimisation in hard chromium plating small medium enterprise (SME). Waste Management, pp, 931-936, 2002.
- [45] B.A. Mukherjee, Chromium in the environment of Finland. The Science of the Total Environment, pp, 9-19, 1998.
- [46] D. Benova et al, Cytogenetic effects of hexavalent chromium in Bulgarian chromium platers. Genetic Toxicology and Environmental Multagenesis, pp, 29-38, 2002.
- [47] U.S. Hard Chrome Alternatives Team (HCAT), Joint Group on Pollution Prevention (JG-PP), Canadian Hard Chrome Alternatives Team (C-HCAT). Validation of WC-Co, WC-Co-Cr HVOF or Tribaloy 800 thermal spray coatings as a replacement for hard chrome plating on C-2/E-2/P-3 and C-130 propeller hubs & low pitch stop lever sleeve, joint test protocol, 17 November 1999, available upon request.
- [48] A. Baral, R.D. Engelken. Chromium-based regulations and greening in metal finishing industries in the USA, Journal of Environmental Science and Policy, 5, pp, 121-133, 2002.
- [49] St. Siegmann, O. Brandt, N. Margadant. Tribological requirements of thermally sprayed coatings for wear resistant applications, Surface engineering via applied research, ed. C.C. Berndt, ASM International, Materials Park, OH, USA, pp, 1135-1140, 2000.
-

- [50] R.S. Laxman, S. More. Reduction of hexavalent chromium by streptomyces griseus, Journal of Minerals Engineering, 15, pp, 831-837, 2002.
- [51] Ch. Wasserman, R. Boecking, S. Gustajsson, "Replacement for hard chrome plating in printing machinery"; International thermal spray conference 2001.
- [52] P.Benaben, Electrodeposition de chrome épais et dur à partir de solution de chrome trivalent, <http://www.emse.fr>
- [53] Replacement of chromium plating, <http://sulzernetco.com>. March 27, 1999.
- [54] U.S.-Canadian materials collaboration to save millions and help preserve environment. April 20, 1999. www.pao.nrl.navy.mil/rel-99/18-99r.html
- [55] P.Benaben, Electrodeposition de chrome épais et dur à partir de solution de chrome trivalent, <http://www.emse.fr>
- [56] U. Alkan, G.K. Anderson, O. Ince. Toxicity of trivalent chromium in the anaerobic digestion process, Journal of Water Pollution Control, 30, pp, 731-741, 1995.
- [57] K. Kouzeli, N. Kartsonas, A. Priftis, Assessment of the toxicity of heavy metals to the anaerobic digestion of sewage sludge. Environ. Technol. Letter, pp, 261-270, 1988.
- [58] N. Daneshvar, D. Salari, S. Aber. Chromium adsorption and Cr^{+6} reduction to trivalent chromium in aqueous solutions by soya cake, Journal of Hazardous Materials, B94, pp, 49-61, 2002.
- [59] Les techniques CVD-PVD en traitement de surface des matériaux, http://www.lifco-industrie.com/french/lettre_lifco
- [60] B. Navinsek, P. Panjan, I. Milosev. PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes, Journal of Surface and Coatings Technology, pp, 476-487, 1999.
- [61] D. Morris, J.P. Durand, Thermal coatings in europe : a business prospective. Thermal Spray, 28-30 May. Singapore, 2001.
- [62] TAFA, HVOF coating technology recognized as an excellent alternative to chromium plating. www.tafa.com/TNHVOFCoating.htm
- [63] Jerry D. Shell & Mark Rechtsteiner. Replacement of chromium electroplating using advanced material technologies on gas turbine engine components. GE Aircraft engines, Cincinnati, OH.
- [64] B.D Sartwell, P.M. Natishan, I.L. Singer, K.O. Legg, J.D. Shell, J.P. Sauer, Replacement of chromium electroplating using HVOF thermal spray coating, Naval research laboratory, Washington, DC.
-

- [65] J. Randolph, HVOF facility qualification at an airline, importance and benefits for landing gear applications, International thermal spray conference, Essen 2002.
- [66] Chromium electroplating alternatives for motor vehicle applications, plating/surface finishing technology fact sheet, <http://www.dppr.ctc.com>.
- [67] Sulzer-Metco, Tungsten carbide coatings on jet engine components/ safe aviation, Sulzer technical review issue 2/2000.
- [68] J.P Duhamel, D. Rivolet, Remplacement du chrome dur, Sulzer Metco, Villefontaine, France.
- [69] A. Scrivani, S. Ianelli, A. Rossi, R. Groppetti, F. Casadei, G. Rozzi, A contribution to the surface analysis and characterisation of HVOF coatings for petrochemical application. *Wear* 250 pp, 107-113, 2001.
- [70] B.R. Marple. J. Voyer and Simard, Boucherville/CDN, Tungsten carbide coatings as an alternative to electrodeposited hard chromium.
- [71] K.O.Legg, M. graham, P. Chang, F. Rastegar, A.Gonzales, B.Sartwell, The replacement of electroplating. *Surface and coatings technology*, pp, 99-105, 1996.
- [72] J. D. Nuse, J.A. Falkowski, Surface finishing of tungsten carbide cobalt coatings applied by HVOF for chrome replacement applications. *Airline plating and metal finishing forum*. Cincinnati, OH, March 27, 2000.
- [73] G. Montavon, La projection thermique, Procédures et mise en œuvre. Formation continue, LERMPS, UTBM, Sévenans, France, avril 2002
- [74] B. Normand, P. Lamar, Y. Tapies, Histoire de la projection thermique. Rapport interne IPSe . 1997.
- [75] B. Hanz, Projection thermique, matériel. Cours de formation continue. LERMPS. IPSe. 8-10 octobre 1997.
- [76] G. Montavon. Projection thermique, Industrialisation. Cours de formation continue. LERMPS. IPSe. 19-21 novembre 1997.
- [77] A. Roux, Contribution à l'étude des transferts d'énergie plasma-particules. Thèse de doctorat UTC, Sévenans, 1991.
- [78] V. Monin, B. Normand, C. Coddet, Optimisation de revêtements de segments obtenus par projection thermique. Rapport d'avancement N°2 LERMPS-PERSEE 1997.
- [79] Alain. Proner, Revêtements par projection thermique. *Techniques de l'ingénieur*, M1 645.
-

- [80] C. Coddet, Place prise par la projection par flamme à haute vitesse dans les procédés de projection thermique. Forum Plasma-Technik, 1990.
- [81] D.W. Parker, G.L. Kutner, HVOF-spray technology, *Advanced Materials & Processes*, 4/91, pp, 68-74, 1991.
- [82] J.A. Browning, Further developments on the HVIF process, proceedings of the TS93 Thermal Spraying Conference, Aachen, Germany, DVS 152, pp, 52-54, 3-5 March 1993.
- [83] M.L. Thorpe, H.J. Richter, A programmatic analysis and comparison of HVOF processes. Proceedings of the International Thermal Spray Conference. Orlando, Florida, USA, pp 137-147, 28 May-5 June 1992.
- [84] K.J. Niemi, P.M.J. Vuoristo, T.A. Mantyla. Chromium oxide coatings deposited by plasma spraying and detonation-Gun spraying? Proceedings of the 2nd Plasma-Technik Symposium, Lucerne, Switzerland, Vol 1, pp, 311-322, 5-7 June 1991.
- [85] D.W. Parker, G.L. Kutner, HVOF moves into the industrial Mainstream. *Advanced Materials & Processes*, pp, 31-35, July 1994.
- [86] T. Kraak, W. Herlaar, J. Wolke, K. de Groot, E.A. Hyduk, Jr, Influence of different gases on the mechanical and physical properties on HVOF Sprayed Tungsten carbide cobalt. Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Orlando, Florida, USA, pp, 165-170, 28 May-5 June 1992.
- [87] G. Irons, V. Zunchuk, Comparison of MCrAlY coatings sprayed by HVOF and low pressure processes. Proceedings of the 1993 National Thermal Spray Conference, Anaheim, CA, USA, pp, 191-197, 7-11 June 1993.
- [88] Y.M. Yang, H. Liao, C. Coddet, Essais comparatives de projection HVOF de différentes poudres avec les combustibles Propane et Gaz Naturel, Rapport interne, LERMPS, IPSé, Belfort, France Mars 1994.
- [89] H. Liao, Etude de l'influence des conditions de projection thermique sur les propriétés mécaniques de revêtements de cermets, Thèse, LERMPS, IPSé, Belfort, France, Oct 1994.
- [90] P.J. Meyer, Economics of MCrAlY Coatings. Proceedings of the 14th International Thermal Spray Conference, Kobe, Japan, pp217-222, 22-26 May 1995.
- [91] M.D.F. Harvey, A.J. Sturgeon, F.J. Blunt, S. Dunkerton, Investigation into the relationship between fuel gas selection, wear performance and microstructure of HVOF sprayed WC-Co coatings. Proceedings of the 14th International Thermal Spray Conference, Kobe, Japan, pp, 603-608, 22-26 May 1995.
-

- [92] Y.M. Yang, H.Liao, C.Coddet, Essais de projection thermique au moyen du nouveau procédé HVOF en utilisant le gaz naturel. Rapport interne, LERMPS, IPSé, Belfort France, Mai 1995.
- [93] R.J. Thorpe, M.L. Thorpe, High Pressure HVOF-An Update. Proceedings of the 1993 National Thermal Spray Conference, Anaheim, CA, USA, pp, 199-204, 7-11 June 1993.
- [94] M. Dvorak, J.A. Browning, Extending the limits of HVOF. Proceedings of the 14th International Thermal Spray Conference, Kobe, Japan, pp, 405-409, 22-26 May 1995.
- [95] J.A. Browning, R.J. Matus, H.J. Richter, A New HVOF Thermal Spray Concept. Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference, Houston, pp, 7-10, 11-15 Sept. 1995.
- [96] D.L. Katz, R.L. Lee, Natural Gas Engineering-Production and storage. McGraw-Hill, Singapore, 1990.
- [97] A.D. Hewitt, Technology of Oxy-fuel Gas Processes, Part 2: Comparative Combustion Properties of Fuel Gases. Welding and Metal Fabrication, pp, 382-389, Nov. 1972.
- [98] L'Air Liquide. Division Scientifique, Encyclopédie des gaz, Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands, 1976.
- [99] B. Hanz, J.P. Duhamel, Poudres pour projection Thermique, Procédés Flamme, Supersonique & Plasma.. Forum Nice 1998.
- [100] H. Pastor, Fabrication et Propriétés d'utilisation des cermets en carbure de tungstène-cobalt: Prospectives dans le domaine de coupe. Revue Matériaux et Techniques, N°12, Déc.1984.
- [101] W.H. Cubberly, R.L. Stedfeld, K. Mills, J.R. Davis, S.K. Refsnes, B.R. Sanders, Metals Handbook, 9th edition, volume 7 :Powder Metallurgy, American Society for Metals, Metals park, Ohio 44073, USA,1992.
- [102] A. Karimi, Ch. Verdo, Microstructure and hydroabrasive wear behaviour of HVOF Thermally sprayed WC-Co(Cr) Coatings, Surface and Coatings Technology, Vol 57, pp, 81-89, 1993.
- [103] K.S. Fessenden, C.V. Cooper, L.H. Favrow, A.P. Matarese, T.P. Slavin, Wear resistance of non cobalt containing thermal spray coatings, Proceedings of the 3rd National Thermal Spray Conference, Long Beach, CA, pp, 611-616, 20-25 May 1990.
- [104] T. Oka, H. Nakahira, T. Noritoh, Basic Characteristics of different abradable coatings. Proceedings of the TS90 Thermal Spray Conference, Essen, Germany, pp, 59-67, 29-31 August 1990.
-

- [105] M. Sasaki, F. Kawakami, C. Komaki, M. Ishida, Characterization of HVOF sprayed Cr₃C₂ Coating, Proceedings of the International Thermal Spray Conference, Orlando, Florida, USA, pp, 177-180, 28 May-5 June 1992.
- [106] J. Takeuchi, A. Nakahira, G. Barbezat, Cr₃C₂-NiCr Cermets Coatings using some HVOF, APS, and VPS process. Proceedings of the TS93 Thermal Spraying Conference, Aachen, Germany, DVS 152, pp, 11-14, 3-5 March 1993.
- [107] G. Irons, W.R. Kratochvil, W.R. Bullock, A. Roy, Investigation of Erosion-Resistant Chromium Carbide Coatings Sprayed with the high pressure HVOF process. Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference, Boston, Massachusetts, USA, pp, 127-133, 20-24 June 1994.
- [108] W.D. Swank, J.R. Fincke, D. Chaggard, G. Irons, HVOF Particle Flow Field Characteristics. Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference, Boston, Massachusetts, USA, pp, 319-324, 20-24 June 1994.
- [109] L. Russo, M. Dorfman, A Structural Evaluation of HVOF Sprayed NiCr-Cr₃C₂ Coatings. Proceedings of the 14th International Thermal Spray Conference, Kobe, Japan, pp, 681-686, 22-26 May 1995.
- [110] Ed Cove, R.Cole, Hypervelocity Application Of Tribological Coatings. Proceedings of the National Thermal Spray Conference, Orlando, Florida, USA, pp, 123-130, 14-17 Sept. 1987.
- [111] X.X.Guo, H.Zhang, HVOF Sprayed Tribaloy-800: Microstructure and Particle-Erosion Behavior. Proceedings of the International Thermal Spray Conference. Orlando, Florida, USA, pp, 729-734, 28 May-5 June 1992.
- [112] J.F. Cros, Les traitements de surface anti-usure. Industries et techniques n°757, Février 1995.
- [113] R. Leveque, L'amélioration de la résistance à l'usure par le couple matériau-traitement superficiel. Traitement thermique 214.87, journée ATT Sud Est 6 nov 1986.
- [114] P.M. Nakagawa, F. Kawakami, T. KUDOH, Trends in automotive applications of thermal spray technology in japan. Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference, Boston, Massachussets, pp, 1-6, 20-24 june 1994.
- [115] K.H. Zum Gahr, Microstructure and wear of materials. Edition elsivier 19987.
- [116] Gill S.C, Clyne T.W, Stress distributions and material response in thermal spraying of metallic and ceramic deposits. Metallurgical transactions B, V 21B, pp, 377-385, Avril 1990.
- [117] ASM Handbook, Friction, lubrication and wear technologie, pp, 2-25, October 1992.

-
- [118] Bowden F.P. and Tabor D, Friction and lubrication of solids, Oxford Clarendon press (London)1950.
- [119] Larousse Universel. Vol 15.
- [120] A. Lansdown and A.L Price , Materials to resist wear. Swansea tribology center, UK.
- [121] Traitements et revêtements des surfaces pour applications tribologiques. Centre technique des industries mécaniques (CETIM) 1995.
- [122] Zum Gahr K.H, Microstructure and wear of materials.
- [123] Karimi A. Verdon Ch. And Barbezat, Microstructure and hydroabrasive wear behaviour of high velocity oxy-fuel thermally sprayed WC-Co(Cr) coatings. Surface and coatings technology, pp, 81-89, 1993.
- [124] Wayne S.F. and Sampath S, Structure/property relationships in sintered and thermally sprayed WC-Co. Journal of thermal spraying technology Vol 1, N°4, pp, 305-307, December 1992.
- [125] Wang Y., Kettunen P, The optimization of spraying parameters for WC-Co coatings by plasma and detonation-gun spraying. Proceedings of Thermal spray conference and exposition, Orlando, Florida, USA, pp, 575-580, 25 may-5june 1992.
- [126] Schultrich B, Berger L.M, Henke J, Oswald A, Influence of carbide powder composition on decarburization durin air plasma spraying, 2nd Plasma-Technik-Symposium, Lucerne/Switzerland, volume 2, pp, 363-371, 5-7 june 1991.
- [127] Rangswamy S. Herman H, Metallurgical caracteruzation of plasma sprayed WC-Co coatings, 11th International Spraying Conference, Montréal, pp, 101-110, Sept 08-12, 1986.
- [128] Dorfman M.R, Kushner B.A, Nerz J. and Rotolics A, A technical assesement of high velocity oxy-fuel versus high energy plasma tungsten carbide coatings for wear resistance, Proceedings of the 12th International Thermal Spray Conference, 2A Bucklow Ed, The welding Institute, London, pp, 108-1 to 108-12, 1989.
- [129] Mantyla T.A, Niemi K.J, Vuoristo P.M.Z, Barbezat C, Nicoll A.R, Abrasion wear resistance of tungsten carbide coatings prepared by various Thermal spraying techniques, 2nd Plasma-Technik-Symposium Lucerne/Suisse, volume 1, pp, 287-297, 5-7, june 1991.
- [130] Barbezat G., Formation sur la projection thermique. Institut polytechnique de sévenans. France, 13-17 janvier 1991.
- [131] Max. Givaux, Joel. Silet, Turbines à gaz aéronautiques et terrestres. Techniques de l'ingénieur. B 4410a-1. Traité mécanique et chaleur.
- [132] Yves Loranchet, Mise en œuvre des turbines à gaz dans l'industrie, Techniques de l'ingénieur, B 4425-1. Traité mécanique et chaleur.
-

- [133] Proceeding, Rencontre Nationale sur les Turbomachines, RNT2001. Laghouat. Algérie. 2001.
- [134] Marshall. Brain, How gas turbine engines work.
www.howstaffworks.com/turbine3.htm
- [135] Généralités sur les turbines à gaz. Notice d'instruction, centre d'instruction SAV Turbomeca, Décembre 1981.
- [136] Ursa Glossary P-Technical Terms for the Lubricants Industry.
www.ursa-texaco.com
- [137] F. Pommel, Les turbines à gaz industrielles. Manuel, Alstom GT.
- [138] JR. Johnston, Heavy duty gas turbine operating and maintenance considerations. GE industrial & power systems, shenectady , NY.
- [139] KJ. Pallos, Gas turbine repair technology. GE energy services technology, Atlanta, GA.
- [140] Alternatives to hard chrome plating. Metallisation, Application data sheet, LE-WR-001, pp, 1-7, 1997.
- [141] T. Sahraoui, Comportement superplastique de l'alliage d'aluminium 7075, Mémoire de Magister, Université de Blida. Algérie. 1994.
- [142] MatWeb, Materials properties data . www.matweb.com
- [143] G. Murry, Données numériques sur les aciers de construction, mécanique pour traitements thermiques, Techniques de l'ingénieur M1, Paris, France.
- [144] K. Hagi, la projection thermique à la flamme à haute vitesse, étude des combustibles et modélisation. Mémoire de DEA, LERMPS, Université de Franche Comté, France. Juillet 1992.
- [145] Y.M. Yang, H. Liao, C. Coddet, Essais comparatifs de projection HVOF de différentes poudres avec les combustibles Propane et gaz naturel. Rapport de recherche LERMPS, Mars 1994.
- [146] D. Choulier, Contribution à l'étude de l'adhérence de revêtements projetés à la torche plasma, modélisation et utilisation d'un test d'indentation à l'interface. Thèse Université de Compiègne-Sévenans, France, Déc. 1989.
- [147] Lubrication and sliding bearings, www.engr.mun.ca/intro_slide.doc
- [148] K.C. Ludema. Sliding and adhesive wear, ASM Handbook 18, ASM International, Materials Park, OH, USA, pp, 237-238, 1992.
- [149] Tribaloy®Valves, Power Valves. WESCO. www.sswesco.com
-

- [150] X. Provot, comparaison de deux procédés de projection APS et HVOF. Rapport interne, ENSMP, 30 Juin 1992.
- [151] J. Nerz, B. Kushner, A. Rotolico. Microstructural evaluation of tungsten carbide-cobalt coatings, journal of Thermal Spray Technology, 1, pp, 147-152, 1992.
- [152] L. Prchlik, S. Sampath, J. Gutleber, G. Bancke, A.W. Ruff. Friction and wear properties of WC-Co and Mo-Mo₂C based functionally graded materials, Wear 249, pp, 1103-1115, 2001.
-

Annexe