UNIVERSITE SAAD DAHLAB - BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Génie Mécanique

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Science des matériaux

Thème

EVALUATION DE LA RÉSISTANCE Á L'USURE DE REVÊTEMENTS Á BASE DE CARBURES CEMENTÉS DÉPOSÉS PAR PROJECTION THERMIQUE

Par

Mohamed ETTIGRINI

Devant le jury composé de

M ^r M. Hadji	Professeur, U.S.D. Blida	Président
M ^r D. Saidi	Maître de recherche COMUNA/CRND, Alger	Examinateur
M ^r A. Brahimi	Maître de Conférence, U.S.D. Blida	Examinateur
M ^r N. Bacha	Professeur, U. S.D. Blida	Rapporteur

Blida, Juin 2006

RESUME

Les revêtements par projection thermique de carbures de tungstène montrent de bonnes propriétés mécaniques telles qu'une dureté élevée, une bonne résistance à l'usure abrasive et érosive. Mais ces propriétés sont diminuées de façon sensible à cause de la décarburation du dépôt due à l'oxydation inévitable lors de la projection thermique.

Dans ce travail nous avons essayé de compenser cette décarburation on ajoutant une opération de cémentation gazeuse aux dépôts, dans un four à résistance électrique le traitement de cémentation gazeuse est effectué à une température de 950°C pendant un temps de maintient de quatre heure.

Les revêtements obtenus sans cémentation gazeuze ont présenté des propriétés mécaniques intéressante : dureté élevée et bonne résistance à l'us ure. L'ajout supposé bénéfique du carbone au dépôt a donné des résultats moyens tant au niveau de la dureté que de l'usure. Ce comportement peut être expliqué par la présence d'une matrice de nickel alphagéne et/ou par la diffusion préférentielle du carbone vers le substrat. Ces dépôts cémentés ont présenté aussi une importante quantité des pores et oxydes, ces effets néfastes sont probablement due à la cémentation et/ou aux traitements thermiques après cémentation.

ABSTRACT

Tungsten carbide coatings deposited by thermal spraying show good mechanical properties such as hardness, wear abrasive and erosive resistance. But the properties are infected in an unsuitable way because the decarburization due to the oxidation which this master key during thermal projection. In this work we tried to catch this decarburization by affecting an operation of gas carburizing and to avoid surface oxidation. The deposits of cermets containing carbide of tungsten and nickel presented properties which high hardness and good wear resistance abrasive; on the other hand the deposit of the same cermets showed a low wear resistance abrasive and a fall on the level of the values of hardness thus significant quantity of the pores and oxides, these effects harmful is probably due to cementing or the heat treatments.

The operation of cementing gazeuze is applied to the coatings; the presumedly beneficial addition of carbon to the deposit gave average results as well to the level of the hardness as of wear. This behaviour can be explained by the presence of a matrix of nickel alphagéne and/or by the preferential diffusion of carbide towards the substrate.

????

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents pour leur encouragement durant mon cycle d'étude.

Mes frères : REDHA, ZINEDINE et ABD EL HAFIDH.

Mes sœurs : NESRINE et SAMIHA.

Et à F. BOUCHAIB.

Tous mes amis, Groupe ELNOUR, Club EL AHLAM, SALAH KABEL.

REMERCIEMENTS

Je rends à ALLAH de m'avoir donné le courage et la volonté ainsi que le conscience et pour avoir guidé mes pas pour bien mener ce mémoire.

Je tiens en premier lieu à exprimer toute ma reconnaissance à mon promoteur monsieur NACER EDDINE Bacha, pour ma voir offert l'opportunité d'effectuer ce mémoire et pour m'avoir prodigué les précieux conseils et judicieuses suggestions. Leurs idées fécondes et brillantes ont été un élément essentiel à l'aboutissement de cette étude.

Mes gratitudes et chaleureux remerciements à messieurs : M^r. M. HADJI, professeur à l'université de Saad Dahleb, Blida de l'honneur qu'il me fait de bien vouloir assurer la présidence de ce jury.

M^r. D. SAIDI, maître de recherche au COMENA/ CRND.Alger et M^r. A. BRAHIMI, maître de conférence à l'université de Saad Dahleb, Blida, qui ont accepté de consacrer leur temps à l'examen et au jugement de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements.

Je remercie aussi mes enseignants qui ont contribués à ma formation durant l'année théorique, sans oublier le personnel administratif du département de mécanique.

Je tiens également à remercier mes amis, pour leurs aides, disponibilités, suggestions et conseils, ainsi qu'à la discussion entourant les travaux de ce mémoire.

Je vous saurais gré d'accepter le renouvellement de mes remerciements et mon profond respect.

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABULEAUX	
RESUME	2
CHAPITRE 1 PROJECTION THERMIQUE	13
1.1 Historique	13
1.2 Présentation du procédé	14
1.2.1 Les matériaux1.2.2 La chaleur1.2.3 La vitesse	
1.3 Formation et structure des dépôts	16
1.3.1 Processus de formation	17
1.4 Constituants principaux d'une installation	
1.4.1 Le choix du gaz	19
1.5 Types de projection	
 1.5.1 Projection thermique par torche à flamme 1.5.2 Projection thermique HVOF 1.5.3 Projection Plasma 1.5.4 Projection thermique de fil à l'arc électrique 1.5.5 Projection thermique D-gun 	
1.6 Traitement thermique	24
1.6.1 Adhérence 1.6.2 Contraintes dans les dépôts	25 25
1.7 Résistance à l'usure	
 1.8 La décarburation des carbures de tungstène 1.8.1 Oxydation du dépôt en croissance 1.8.2 Oxydation des particules en vol 1.8.3 Oxydation des substrats 	
1.9 Applications	27
2.1 Introduction	29
2.2 La cémentation	29
2.3 But de la cémentation	

2.4 Principe	
2.4.1 Principe physico-chimique	
2.4.2 Aciers de cémentation	
2.5 Différents procédés	
2.5.1 Cémentation solide	
2.5.2 Cémentation liquide	
2.5.5 Cementation gazeuse	
2.6 Les différents accidents de la cémentation	
2.7 Préparation	
2.8 Le traitement après cémentation	
2.8.1 Trempe directe	
2.8.2 Trempe simple	
2.6.3 Double trempe	
2.9 Aspect Métallurgique de la cémentation	
2.9.1 Comportement des structures obtenues par cémentation	
2.9.2 Protondeur cementee	
CHAPITRE 3 FTUDE EXPERIMENTALE	
3.1 But de travail	
3.2 Choix du substrat	
3.3 Préparation du substrat	44
3.4 La torche	45
3.5 La poudre	45
3.6 Réalisation du dépôt	46
3.7 Cémentation	46
3.8 Caractérisation	47
3.8.1 Microscopie optique	
3.8.2 Micro dureté	
3.8.3 Microscopie électronique à balayage	
3.9 Teste d'usure	50
CHAPITRE 4 RESULTATS ET INTERPRETATIONS	
4.1 Réalisation des dépôts	
4.1.1 La poudre	52
4.1.2 Paramètres opératoires de la projection	
4.2 Microscopie optique	53
4.3 Microdureté	56
4.4 Microstructure des dépôts	

4.5 Microanalyse EDS	60
4.6 Pourcentage atomique du carbone	62
4.7 Diffraction des rayons X (DRX)	64
4.8 Essai d'usure	66
4.9 Analyse des surfaces usées	67
4.10 Etude Economique	69
CONCLUSION	72
APPENDICE A NOMENCLATURE	73
BIBLIOGRAPHIE	

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure		Page
Figure 1.1	Les sources d'énergie utilisables en projection	14
Figure 1.2	Matériaux utilisés	15
Figure 1.3	Etapes de formation du dépôt	17
Figure 1.4 Figure 1.5	Structure typique d'un revêtement projeté Principe général de la projection thermique d'après Sulzer Metco	18 19
Figure 1.6	Projection de poudre à la flamme	21
Figure 1.7	Schéma de la torche HVOF	22
Figure 1.8	Schéma de principe de la projection plasma	23
Figure 1.9	Torche Projection de fil à l'arc électrique	23
Figure 1.10	Torche de projection D-gun	24
Figure 2.1	Etapes de cémentation	30
Figure 2.2	Cémentation solide	32
Figure 2.3	Cémentation liquide	33
Figure 2.4	Cémentation gazeuse	35
Figure 2.5	Cémentation + trempe directe + revenue	39
Figure 2.6	Cémentation + trempe simple + revenue	40
Figure 2.7	Cémentation+double trempe + revenue	40
Figure 3.1	Torche à flamme poudre EUTALLOY	45
Figure 3.2	Schéma d'un four à résistance pour la cémentation gazeuse	47
Figure 3.3	Micro tronçonneuse ISOMET 1000	47
Figure 3.4	Microscope optique ZEISS	48
Figure 3.5	Micro durométre PRESSI	49
Figure 3.6	Machine d'usure construit aux LTSM	50
Figure 3.7	Echantillon réalisé pour l'essai d'usure	51
Figure 4.1	Photo obtenue par microscopie électronique à balayage	
	de la poudre	53
Figure 4.2	Echantillon Dépôt sans cémentation	54
Figure 4.3	Echantillon Substrat avec un dépôt cémenté	55
Figure 4.4	Microdureté Echantillon Substrat cémenté	56

Figure 4.5	Microdureté Echantillon dépôt sans cémentation	56
Figure 4.6	Microdureté Echantillon dépôt cémenté	57
Figure 4.7	Photo MEB Echantillon revêtue	58
Figure 4.8	Photo MEB Echantillon dépôt cémenté	58
Figure 4.9	Photo MEB Echantillon cémenté	59
Figure 4.10	Echantillon revêtue	60
Figure 4.11	Echantillon revêtue (Interface)	60
Figure 4.12	Echantillon dépôt cémenté (Interface)	60
Figure 4.13	Echantillon cémenté	61
Figure 4.14	Pourcentage atomique d'échantillon revêtue	62
Figure 4.15	Pourcentage atomique d'échantillon dépôt cémenté	62
Figure 4.16	Pourcentage atomique d'échantillon Cémenté	63
Figure 4.17	Diffraction aux rayons X de la poudre de projection	64
Figure 4.18	Diffraction aux rayons X d'échantillon dépôt sans cémentation	65
Figure 4.19	Diffraction aux rayons X d'échantillon Dépôt Cémenté	65
Figure 4.20	Usure des différentes éprouvettes préparées	67
Figure 4.21	Eprouvette revêtue	68
Figure 4.22	Eprouvette cémenté	68
Figure 4.23	Eprouvette dépôt cémenté	68
Figure 4.24	Débris d'usure (troisième corps)	69
Figure 4.25	Axe d'acier au carbone	70

Tableau 1.1 : Différentes Températures dans les différents procédés	16
Tableau 3.1 : Composition chimique du substrat	44
Tableau 3.2 : Composition chimique de la poudre utilisée pour le dépôt	52

INTRODUCTION

La projection thermique permet de conférer à chaque zone la propriété de surface nécessaire à son fonctionnement, tout en gardant à cœur un matériau ductile et peu onéreux.

La recherche de propriétés de surfaces spécifiques sur les pièces en service, dont les conditions d'emploi sont de plus en plus sévère face à l'usure et la corrosion, prend une place importante dans le domaine de traitement des surfaces. Cette recherche permet le développement de nouveaux matériaux tels que les cermets, les céramiques et les superalliages.

La déposition des carbures de tungstène ou autre matériaux par la projection thermique à flamme permet d'obtenir de bons dépôts résistants à l'usure. Cependant au cours de la déposition, il y a une décarburation qui se produit au niveau du flux de poudre et durant la formation des couches sur le substrat. Cette décarburation réduit la proportion des carbures formés et induit conséquemment, une baisse de la résistance à l'usure des revêtements déposés sur le substrat.

Le but de ce travail est de pallier à cette baisse de résistance à l'usure par l'apport extérieur de carbone via une cémentation gazeuse des revêtements à base de carbure de tungstène noyés dans une matrice de nickel.

La méthodologie suivie pour la réalisation du présent travail au laboratoire de traitement de Surface & matériaux (LTSM) se divise en quatre chapitres principaux :

Dans le chapitre 1, nous décrivons les différentes techniques de projection thermique à flamme ainsi que la formation de la structure et des dépôts.

Le chapitre 2 traite le traitement de cémentation des aciers et les différents procédé ainsi que les traitements thermiques associés.

Le chapitre 3 décrit l'ensemble des opérations suivies pour la réalisation des dépôts de carbures de tungstène et les techniques expérimentales destinées pour la caractérisation et les essais mécaniques.

Les résultats illustrés par différentes figures et tableaux sont interprétés dans le quatrième chapitre suivi d'une conclusion générale.

CHAPITRE 1 PROJECTION THERMIQUE

<u>1.1 Historique</u>

En 1909 un ingénieur suisse, le docteur Schoop, eut, dit-on, l'idée d'obtenir des revêtements métalliques par projection. Le premier appareil à métalliser fut en effet basé sur le principe d'un métal fondu pulvérisé à l'aide d'un fluide chauffé, mais les difficultés étaient considérables : l'appareil était intransportable et, souvent, le métal se refroidissait au cours de la pulvérisation et n'était plus dans l'état physique voulu pour former un revêtement lors de son impact. [1]

Aussi, dès 1911, Schoop eut-il l'idée de projeter le métal en poudre à travers une flamme suffisamment chaude et qui fut d'abord une flamme oxhydrique. L'appareil de projection, relié à un réservoir fixe par un tuyau flexible, put devenir portatif. En 1913, Schoop remplaça la poudre par un fil métallique entraîné par un petit moteur à air comprimé fixé dans l'appareil, l'air servant également à la pulvérisation du métal lors de sa fusion à travers le chalumeau. Le principe de l'appareil moderne de projection était trouvé. Les nombreux perfectionnements y furent ensuite apportés pour obtenir un entraînement régulier, une fusion et une pulvérisation de qualité. [2]

Cependant, dès cette époque, Schoop songea à employer l'arc électrique pour la fusion du métal, mais la non stabilité du courant électrique à cette époque ne permit pas le développement de ce système qui ne put fonctionner correctement que quelques trente ans plus tard.

C'est seulement vers les années 1960 qu'apparurent les pistolets à plasma. La très haute température obtenue permet alors la fusion et la projection de tous les métaux et des réfractaires à très haut point de fusion. [3]

1.2 Présentation du procédé

La projection thermique consiste à projeter un matériau en fines particules, fondues, ramollies, liquide ou pâteux au moyen d'une source de chaleur, sur une surface préalablement préparée, par l'intermédiaire d'un dispositif utilisant l'énergie de combustion. Le matériau initialement en forme de poudre est fondu rapidement au sein de la source de chaleur et projeté en direction du substrat. [4,5]

Les sources d'énergie utilisables en projection sont présentées dans la figure 1.1



Figure 1.1 : Les sources d'énergie utilisables en projection

Quant au matériau, il doit nécessairement posséder un point de fusion à une température suffisamment éloignée de la température de décomposition éventuelle (de 200°C au moins) ou bien pouvoir être introduit dans une matrice fusible. Ce matériau peut se présenter sous forme d'un fil (pour les matériaux tréfilables et les techniques permettant d'utiliser un fil) ou bien d'une poudre, laquelle est généralement utilisée en vrac mais peut aussi être mise sous la forme d'un cordon qui s'apparente alors à un fil. [2, 4, 5]

Toutes les techniques de projection mettent en oeuvre le même principe, à savoir la projection à grande vitesse de particules correctement fondues sur un substrat froid, où les particules se solidifient rapidement sous forme de lamelles minces. Les revêtements sont obtenus par la superposition d'une multitude de petites lamelles minces.

Cette définition de la projection à chaud comporte trois notions essentielles:

1.2.1 Les matériaux

Les matériaux projetables comprennent tous les types et tous les mélanges de céramiques, carbures, plastiques et métaux existant sous forme de poudre, fils, baguette et cordon. [1, 6, 7]

Les matériaux d'apport sont caractérisés par :

- ? leur composition chimique ;
- ? leur forme (poudre, fil, cordon, baguette...);
- ? leur dimension (granulométrie des poudres, diamètre des fils...);
- ? leur mode d'élaboration.

Ils sont classifiés suivant les normes A81-981 en groupes, chaque alliage étant défini ensuite par un code. La composition chimique, les formes disponibles et les procédés d'utilisation sont précisés pour chacun d'eux.



Figure 1.2 : Matériaux utilisés. [2]

Des revêtements non ferreux sont généralement employés pour protéger le fer et l'acier contre la corrosion atmosphérique et aqueuse tandis que des carbures (**Cr**, **Mo**, **Ta**, **Ti**, **W**) et les alliages bas de nickel sont généralement employés pour les composants durs de revêtements. [8]

1.2.2 La chaleur

La chaleur nécessaire à la fusion des matériaux sera fournie soit par la combustion ou la détonation d'un mélange comburant (oxygène ou air) et combustible (gaz ou kérosène) ou par un arc électrique. La température de la flamme est, par ailleurs, un des éléments importants qui différencie les divers procédés. Ces températures varient de 3 000 °C pour la combustion d'un

mélange oxygène-gaz, à 15 à 20 000 °C pour un arc à plasma. Le tableau suivant est un récapitulatif des différentes températures.

Procédé	Température
Acétylène + Oxygène	3200°C
Plasma d'hydrogène	6000 °C
Plasma d'azote	7500 °C
Plasma d'argon	15 000 °C
Plasma d'hélium	20 000 °C
Plasma d'eau	50 000 °C

Tableau 1.1 : Températures atteintes dans les différents procédés.

1.2.3 La vitesse

La vitesse est l'autre facteur tout à fait essentiel qui influence directement les propriétés du revêtement obtenu. Ces trois éléments, matériaux, chaleur et vitesse, sont les moyens qu'il faudra maîtriser pour atteindre l'objectif, c'est-à-dire obtenir un revêtement satisfaisant, fiable et reproductible et rencontrant les exigences souhaitées, exigences qui sont chaque jour de plus en plus sévères.

1.3 Formation et structure des dépôts

Afin de réaliser un bon accrochage mécanique, la surface des pièces à revêtir est préalablement préparée pour en augmenter la rugosité et permettre aux particules de s'ancrer dans les irrégularités de surface.

La formation du dépôt présente deux étapes caractéristiques :

- ? l'écrasement de chaque gouttelette ;
- ? la formation d'une couche de matériau, résultant de la cinématique liée au processus (mouvements relatifs torche/pièce).

Ce mécanisme d'écrasement est complexe et dépendus d'une part des caractéristiques des particules elles-mêmes (vitesse, composition chimique, température, degré de fusion), et d'autre part de celles du substrat (nature, rugosité, température).

Deux types de structures existent après impact : [1, 2, 3]

- ? une structure « fragmentée », constituée d'un disque central de faible diamètre et de ramifications dirigées vers l'extérieur, et reliées ou non à celui-ci ;
- ? une structure en forme de disque, constituée à partir d'un écoulement continu et stable du liquide, allant du point d'impact de la particule vers la périphérie.

Les expérimentations récentes montrent qu'en dessous d'une température appelée température de transition la structure obtenue est du type «fragmentée ». Ce phénomène est attribué à un temps de germination plus important quand l'interface particule/substrat est maintenue à une certaine température. L'état liquide est ainsi conservé pendant toute la durée de l'impact.

D'autres facteurs, tels que la mouillabilité et la conductibilité thermique du matériau de base, influent également sur cette structure.

La vitesse de refroidissement des particules au contact du métal de base est généralement très supérieure, le temps de solidification étant compris entre 0,5 et 2,5 µs.

1.3.1 Processus de formation

En ce qui concerne le mécanisme d'adhésion interparticules et particule substrat, il est en général le résultat de plusieurs mécanismes de liaisons opérant simultanément.

Pour aider à la compréhension, les schémas suivants montrent les différentes phases de projection :



Transport du matériau



Solidification Et contraction



Impact sur la surface



Liaison mécanique





Transfert de chaleur



Fusions locales

Les particules liquides ou semi liquides viennent s'étaler « comme une crêpe » sur le substrat. Il y a pénétration des particules liquides projetées dans les irrégularités du matériau de base ou des particules précédentes, transfert de chaleur vers le substrat, refroidissement et solidification très rapides de la particule qui se contracte ce qui engendre l'accrochage mécanique ainsi que, suivant les matériaux en présence, une liaison métallurgique suite à des fusions locales, et des phénomènes de diffusion. D'autres phénomènes telles les forces de Van der Waals contribuent à l'adhérence du revêtement. [1, 2, 3]

La figure suivante montre la structure typique d'un revêtement projeté où les flèches indiquent la direction des tensions internes dues au refroidissement de la particule.



Figure 1.4 : Structure typique d'un revêtement projeté [10].

Les dépôts sont généralement stratifiés, s'ils ne sont pas traités a posteriori. Ils sont poreux, la porosité provenant soit de microcavités dues à un empilage imparfait des gouttelettes, soit de gaz enfermés pendant la solidification. Le taux de porosité varie de moins de 1 % à 25 % suivant les procédés et les matériaux utilisés. Les dépôts comportent des inclusions telles que des oxydes ou encore d'autres matériaux provenant des chalumeaux eux-mêmes, des particules infondues ou partiellement fondues n'ayant pas subi un cycle thermique complet (en raison de leur taille ou de leur cheminement dans la source de chaleur). [10]

1.4 Constituants principaux d'une installation

Les constituants principaux d'une installation de projection thermique sont similaires pour l'ensemble des procédés, leur degré de sophistication et de coût étant toutefois variables. Les constituants de base sont : [1, 2]

- ? une source de chaleur (gaz, générateurs électriques) ;
- ? un chalumeau dans lequel sont réalisées les opérations de fusion du matériau projeté, et d'acquisition d'énergie cinétique par les particules ;
- ? un dispositif de régulation et de contrôle de l'énergie calorifique (simples débitmètres pour une installation de base de projection flamme, ou armoire automatique, par exemple);
- ? un dispositif d'alimentation en produit d'apport.



Figure 1.5 : Principe général de la projection thermique d'après Sulzer Metco. [5]

D'autres constituants assurent le contrôle, l'automatisation, la traçabilité ou la sécurité : [1, 3]

- ? cabine d'insonorisation ;
- ? extraction filtration de l'air dans la zone de travail ;
- ? systèmes d'animation du chalumeau et de la pièce revêtue ;
- ? asservissement entre animation et paramétrage de l'installation ;
- ? systèmes d'acquisition de données.

1.4.1 Le choix du gaz

Le choix du gaz combustible est principalement fonction des matériaux de revêtement, ces derniers ayant des températures de fusion très différentes, il est nécessaire d'utiliser le combustible qui permet d'avoir une énergie suffisante.

Les procédés utilisant des gaz combustibles et de l'oxygène, présentent un danger potentiel si la

personne qui les utilise n'a pas une connaissance suffisante des équipements et de leurs maniements.

1.5 Types de projection

Toutes les techniques de projection mettent en œuvre le même principe, à savoir le revêtement d'un substrat correctement préparé par un matériau qui a été chauffé et porté à l'état fondu ou semi-fondu et qui est propulsé à une vitesse suffisante contre le substrat pour former un revêtement satisfaisant pour l'application visée. Un certain nombre de techniques tels que la projection à flamme (poudre, fil, cordon), canon à détonation, plasma et haute vitesse oxy-fuel (vitesse supersonique) HVOF. [11]

1.5.1 Projection thermique par torche à flamme

La projection par flamme est historiquement la plus ancienne et industriellement encore assez répandue puisqu'elle représente 25% du marché de la projection thermique. Des mesures réalisées, montrent que la température des particules ne suit pas celle de la flamme. L'ordre de grandeur des températures de particules pour ce procédé est de 2000°C ce qui limite leur utilisation à la projection de matériaux à bas point de fusion.

En ce qui concerne les vitesses des particules pour le procédé flamme, elles sont inférieures à 50m.s⁻¹. Il est possible d'augmenter ces vitesses de particules en augmentant le débit de gaz porteur mais la dispersion du jet de particules projetées augmente corrélativement. Une augmentation de la quantité de poudre injectée favorise aussi la dispersion du jet et diminue la vitesse des particules. Les particules sont souvent à la limite de fusion en frappant le substrat et comme leur vitesse est faible, les dépôts réalisés sont très poreux (jusqu'à 50% de porosité). L'utilisation d'alliages autofusibles (c'est-à-dire contenant du **Si** et du **B**) permet de réduire la porosité par refusion du dépôt après tir. Naturellement ce traitement est impossible sur des pièces en alliage d'aluminium. Les matériaux projetés sont relativement facile à fondre (**Al** et **Cu**, leurs alliages, **Pb**, **Ag**, **Zn**, **Ni**, **Ni-Cr** (20% en poids), acier, **Mo**) et les applications se retrouvent beaucoup dans le domaine automobile. Des aménagements des torches avec un gaz gainant (**N**₂) permettent également de projeter des polymères. [12]



Figure 1.6 : Torche de projection de poudre à la flamme

La poudre est dirigée au centre de la flamme (acétylène / oxygène) La poudre fusionnée dans la flamme est projetée sur la surface de la pièce à revêtir.

1.5.2 Projection thermique HVOF

Le procédé de projection à la flamme supersonique (HVOF) se compose d'un pistolet de pulvérisation refroidi à l'eau ou refroidi à l'air, en lequel la combustion se produit à la haute pression dans la chambre de combustion. Le gaz chaud résultant passe hors de la chambre de combustion et par h buse à la vitesse supersonique jusqu'à 2000 m.s⁻¹. A la sortie de la buse, l'écoulement résultant est un mélange d'air environnant et de gaz de combustion chaud. L'objet à revêtir est typiquement à une distance de travail (distance d'attente) de 150 à 400 millimètres de la sortie de la buse. La poudre est injectée axialement dans la chambre de combustion ou radialement dans le courant de gaz chaud. Sur une surface fraîche ou chaude moins de 200°C, les gouttelettes à hautes températures solidifient et forment un revêtement dense.

Le procédé HVOF fonctionne avec un combustible qui peut être du propane, du propylène, du méthane, de l'hydrogène ou du kérosène. La température de la flamme est comprise selon le combustible entre 2500 et 3200°C. [12-14]



Figure 1.7 : Schéma de la torche HVOF

1.5.3 Projection Plasma

La projection par plasma regroupe plusieurs techniques parmi lesquels la projection par arc soufflé à courant continu qui se fait à l'air (APS : Air Plasma Spraying) ou sous vide partiel (VPS : Vacuum Plasma Spraying). La température des particules se trouve dans une gamme plus élevée entre 10000 et 15000K ce qui permet de fondre virtuellement tous les matériaux, même les plus réfractaires et d'obtenir un bon étalement des particules à l'impact.

L'état de plasma est obtenu par la décharge d'un arc électrique de haute puissance entre une cathode et une anode, à l'intérieur d'une torche refroidie. Les particules du matériau à déposer sont injectées soit en externe de la tuyère anode, soit interne, mais toujours en aval du pied d'arc.

Le principal avantage de la projection par plasma est donc la possibilité de projeter des matériaux très réfractaires et d'obtenir des dépôts de céramiques destinés à la protection contre l'usure ou la corrosion et à la protection thermique.

Les inconvénients de la projection thermique par plasma sont le grand nombre de paramètres, souvent interdépendants, qui rendent le procédé difficile à optimiser ou même à contrôler. [15-16]



Figure 1.8 : Schéma de principe de la projection plasma

1.5.4 Projection thermique de fil à l'arc électrique

Ce type utilise un arc électrique entre deux électrodes sous formes de fils consommables comme source de chaleur pour fondre le matériau. Celui-ci réduit à l'état de gouttelettes, est pulvérisé sur le substrat par un jet d'air comprimé. Ce procédé de projection est simple et économique mais limité aux matériaux conducteurs et tréfilables; le récent développement des fils fourrés céramiques tend à y remédier. [17]



Figure 1.9 : Torche de Projection fil à l'arc électrique

1.5.5 Projection thermique D-gun

Le D-gun fonctionne selon le principe de la détonation (d'où le 'D'), à raison de 10 explosions par seconde. La vitesse des particules, fonction de la position de l'injecteur de particules dans le canon à détonation, est dans une plage de 700-900 m.s⁻¹. Les matériaux projetés sont semblables à ceux du procédé HVOF mais le dépôt est plus dense dans le cas du D-gun. L'usure d'un dépôt D-gun sera quatre fois moins importante que dans le cas du dépôt réalisé par plasma. Les applications visent donc surtout les revêtements très denses anti-usure.

Le canon à détonation est constitué d'un long cylindre d'environ un mètre de long et de vingt cinq millimètres de diamètre, qui est refroidi par eau. On introduit dans le canon un mélange oxygène-acétylène avec une quantité bien précise de poudre de matériau à projeter. La détonation et l'onde de choc créée par l'explosion accélèrent les particules de poudre jusqu'à plusieurs fois la vitesse du son et la température peut dépasser 4200°C pour la combustion libre d'un mélange oxy-acétylènique. [12, 16, 17]



Figure 1.10 : Torche de projection D-gun.

<u>1.6 Traitement thermique</u>

Les traitements thermiques sont souvent utilisés après projection. Ils permettent d'améliorer l'adhérence des dépôts, de modifier la structure métallurgique ou de relaxer les contraintes résiduelles. Les études montrent que le préchauffage des substrats améliore l'étalement des particules et l'adhésion des dépôts. [18]

1.6.1 Adhérence

La liaison entre deux matériaux peut se présenter sous différentes natures : accrochage mécanique, adsorption physique, liaison chimique, diffusion d'espèces, forces électrostatiques. Pour une parfaite adhérence du dépôt, il est parfois nécessaire de faire un préchauffage des substrats par une flamme oxy - gaz, ou dans un four si les pièces sont peu volumineuses. Suivant les procédés et les matériaux, l'adhérence varie de 20 à 115 MPa. Dans les cas où elle s'avère insuffisante (cas des projections d'oxydes par exemple), on utilise des sous-couches d'accrochage, parmi lesquelles on peut citer l'aluminure de nickel, le molybdène, ou encore les alliages du type **NiCr** (80/20) ou **MCrAIY** (**M** désignant **Ni**, **Co** ou **NiCo**). [1, 15, 19]

1.6.2 Contraintes dans les dépôts

Les propriétés mécaniques des dépôts en particulier les contraintes résiduelles jouent un rôle critique pour leur fonctionnalité et leur durée de vie.

La contrainte est indépendante du substrat mais elle augmente avec la température. Cet effet est lié au fait qu'une température plus élevée du substrat conduit à un meilleur contact des premières lamelles (adhésion) et entre les splats (cohésion). Les contraintes de trempe peuvent se relâcher de deux manières différentes : soit par déformation plastique dans le cas de matériaux ductiles, glissement ou fluage² soit en se microfissurant dans le cas de matériaux fragiles (la très faible zone plastique empêche dans ce dernier cas d'obtenir une déformation suffisante à la relaxation des contraintes). Lors de l'empilement des lamelles, la contrainte de trempe de chaque lamelle s'ajoute. [1, 3, 15]

1.7 Résistance à l'usure

Dans un environnement tribologique, quand un revêtement composer de particules dur dispersées est mis en contact avec un counterface coulissant, le frottement et l'usure sont en grande partis déterminer par la distribution et les propriétés des particules dures. Comme exemple revêtement par les carbures de tungstène, la distribution des particules de **WC** dans le revêtement composé mène à l'augmentation de la dureté due au effet de durcissement de dispersion. La combinaison de ces particules avec la matrice permet d'avoir une bonne résistance à l'usure [20-22].

Le carbure de tungstène montre un haute point de fusion, dureté extrême, bas coefficient de frottement, produit chimique inertie, résistance d'oxydation et bonne conductivité électrique. Ces propriétés font à ce matériel un candidat idéal pour les applications industrielles comme le découpage, outils de forage et ceux qui favorisent les revêtements résistants à l'usure. Selon le diagramme de phase de **W- C**, **WC** est la phase stable thermo dynamiquement à la température ambiante. [23-25]

Le processus de dégradation dans le cas d'un frottement à deux corps peut être résumé de la manière suivante : [26-28]

- destruction des surfaces,
- déformation plastique et écrouissage des premiers corps en fonction des contacts,
- formation et piégeage des particules résultantes de dégradations, formation et vie propre du troisième corps.

1.8 La décarburation des carbures de tungstène

La réaction chimique des particules avec les gaz environnants et les transferts de chaleur avec le substrat (ou la couche précédemment déposée) vont affecter la qualité du dépôt, et en particulier le taux de porosité, le taux d'impuretés, les contraintes résiduelles, la structure métallurgique et la décarburation.

Par contact avec l'air ambiant, les particules sont soumises à une forte oxydation si elles ont eu le temps de fondre (~10% d'oxyde) et à une faible oxydation (<1%) dans le cas contraire. Si la température de fusion est dépassée, il y a convection et oxydation du carbure de tungstène : [1, 12, 14,18]

$2WC + \frac{1}{2}O_2(g)$?	$W_2C + CO(g)$	(1.1)
-----------------------------	----------------	-------

$$W_2C + \frac{1}{2}O_2(g)$$
? 2W + CO (g) (1.2)

$$2WC + CO_2(g)$$
? $W_2C + 2CO(g)$ (1.3)

$$W + 3/2 O_2 (g) ? WO_3 (g)$$
 (1.4)

De façon générale l'oxydation des dépôts se résume selon trois périodes :

- Oxydation du dépôt en croissance,
- Oxydation des particules en vol,
- Oxydation des substrats.

1.8.1 Oxydation du dépôt en croissance

Dans le revêtement métallique, la présence d'oxyde dans le dépôt provient de différentes sources. Lors de leur séjour dans le jet, les particules métalliques sont sujettes à l'oxydation, et les oxydes formés se retrouvent dans le dépôt. L'inclusion des particules mal fondues, qui présentent généralement une importante couche d'oxyde en surface à la suite à bur séjour en périphérie du jet, accroît le taux d'oxyde dans le dépôt.

1.8.2 Oxydation des particules en vol

Dans le jet, il en résulte de nombreuses réactions chimiques possibles en vol avec les gaz présents dans l'entourage du jet, l'oxydation étant la réaction la plus importante.

1.8.3 Oxydation des substrats

Le préchauffage des substrats métalliques par la flamme sous atmosphère ambiante peut provoquer l'oxydation de leur surface, influençant les propriétés des dépôts, essentiellement l'adhésion sur les substrats. Il a été montré que les espèces oxydantes dans le jet ainsi que celle de l'atmosphère autour du substrat favorise l'oxydation de surface. Les caractéristiques de la couche d'oxyde sont liées à la nature du substrat, à son environnement, ainsi qu'à la vitesse, à la température et au temps de préchauffage.

1.9 Applications

Les applications possibles des techniques de projection sont presque illimitées et concernent tous les secteurs industriels et couvrent plusieurs domaines : [2, 7, 29,30]

- Conductibilité, isolation électrique.
- Remise à dimensions.
- Résistance à l'usure par abrasion.
- Résistance à l'usure par érosion.
- Résistance à l'usure adhésive.
- Protection anti-fretting.
- Protection anticorrosion aux gaz chauds, au milieu liquide.

- Protection contre l'oxydation.
- Barrière thermique.
- Protection contre les chocs thermiques.
- Effet décoratif.
- Revêtement bioactif et biocompatible.

CHAPITRE 2 CEMENTATION

2.1 Introduction

Le traitement thermique a pour but de conférer à l'acier les meilleures propriétés possibles en vue de son emploi. Il permet d'agir dans une large mesure sur les caractéristiques mécaniques des aciers. [31]

2.2 La cémentation

D'après la norme NF A 02-010 la cémentation est un « traitement thermochimique auquel est soumis un produit ferreux porté à l'état austénitique pour obtenir un enrichissement superficiel en carbone, élément qui se trouve alors en solution solide dans l'austénite. Le produit ferreux cémenté subit un durcissement par trempe immédiate ou ultérieure».

Ce carbone se combine avec le fer et la surface du métal devient un acier très carburé qui, par trempe, acquiert une grande dureté.

Seul le fer à l'état stable à chaud étant capable de dissoudre du carbone, l'opération doit de ce fait s'exécuter à haute température (900 à 950 °C).

La cémentation s'emploie sur des pièces dont l'âme doit conserver une certaine élasticité, alors que la surface doit avoir une grande dureté. [31, 32]

2.3 But de la cémentation

Le but de ce double traitement, diffusion et durcissement par trempe, est d'obtenir à la surface de l'acier une couche de 0,3 à 2 mm d'épaisseur à haute tenure en carbone

(Généralement comprise entre 0,60 et 0,90 %) , ayant une structure essentiellement martensitique de grand dureté (pouvant atteindre 700 à 900 HV en surface), présentant des

contraintes résiduelles de compression élevées, capable de résister à des sollicitations mécaniques sévères, et reposant sur un cœur ayant une dureté nettement moins élevée

(Inférieure ou égale à 400 HV environ) et présentant de bonnes caractéristiques de ténacité. Il vise aussi à l'obtention de pièces ne nécessitant pas ou peu de finition.

Ce traitement s'effectue sur de aciers à faible pourcentage en carbone ($\mathbb{C} < 0,25 \%$), donc non trempant, possédant une bonne ductilité en vue d'augmenter la dureté superficielle. [32-35]

2.4 Principe

Les pièces à cémenter sont mises en présence d'un corps riche en carbone appelé cément. Celui-ci peut-être solide, liquide ou gazeux. L'ensemble (pièce - cément) est porté à une température élevée (875° à 925° C) nécessaire à la diffusion du carbone.

La cémentation s'effectue en deux temps : [35, 36]

- Le transfert du carbone : du cément à la surface de la pièce.
- La diffusion du carbone : à l'intérieur de la pièce. La teneur souhaitée de carbone en surface est comprise entre 0.7 et 0.9 % de carbone.



Figure 2.1 : Etapes de cémentation

2.4.1 Principe physico-chimique

La cémentation est une réaction électrochimique de réduction d'un cation présent dans une solution en présence de fer métallique selon les réactions :

$$Cu^{++} + 2 e^{-}$$
 Cu (2.1)

Fe ?
$$Fe^{2+} + 2e^{-}$$
 (2.2)

Pour que ces réactions d'oxydoréduction soient possibles, il faut que les potentiels normaux d'oxydoréduction soient assez différents pour que la cinétique soit suffisante. On peut citer par exemple les couples suivants :

En plus de cette condition, les procédés développés doivent permettre une libération rapide de la surface active du fer par le métal précipité et faire en sorte que la surface de réaction soit la plus importante possible ; mais ils doivent également traiter des solutions dont la teneur en Fe^{3+} est faible, pour éviter la réaction parasite :

$$Fe^{3+} + e^{-}$$
? Fe^{2+} (2.3)

Réaction qui consomme du fer et diminue la sélectivité de la réaction voulue. [32, 37]

2.4.2 Aciers de cémentation

Le choix de l'acier sur lequel le traitement est réalisé est un paramètre important vis-àvis des possibilités d'obtention de la structure et donc des propriétés de la pièce cémentée ou carbonitrurée. Sur le principe, on considère qu'un acier de cémentation ou de carbonitruration doit avoir un bas carbone, c'est-à-dire une teneur en cet élément inférieure à 0,4 %. Cette basse valeur permet, après traitement, de conserver de bonnes caractéristiques de ténacité, tout en bénéficiant de bonnes propriétés de surface grâce à l'apport des interstitiels au cours du traitement.

A l'intérieur de la fourchette de carbone indiquée plus haute, on réserve généralement la zone 0,2 à 0,4 % C aux nuances destinées à la carbonitruration, alors que les teneurs inférieures à 0,2 % sont plus particulièrement attribuées à la cémentation.

Les éléments d'alliage présents dans les nuances traitées ont également une forte influence sur les propriétés des pièces car ils interviennent sur : [38]

- la teneur en carbone que l'on peut obtenir à partir d'un potentiel carbone donné, dans le cas des cémentations et carbonitrurations pour lesquelles l'agent d'apport est un gaz ;

- les propriétés de résistance et de ténacité du cœur, par l'intermédiaire de la trempabilité ;
- les caractéristiques de la couche du traitement thermo- chimique : épaisseur, microstructure.

2.5 Différents procédés

2.5.1 Cémentation solide

Les pièces sont entourées d'un cément solide à base de charbon de bois et de carbonate de baryum, le tous mis dans des caisses en acier réfractaire et porté en température de traitement pendant un temps très long (environ 1 heure par 0.1 mm traité).



Figure 2.2 : Cémentation solide

Le principe de la cémentation se ramène en fait à une cémentation gazeuse par suite des réactions de décomposition suivantes :

Dans le sens (1) formation de **CO**, la réaction se fait avec le carbone amorphe contenu dans le cément ; dans le sens (2) de décomposition du **CO**, on obtient la réaction de cémentation, le carbone diffuse dans le fer.

Dans le cas du cément enrobé, il s'ajoute un dégagement de vapeur d'eau dû au lait de chaux utilisé pour fixer le carbonate conduisant aux réactions d'équilibre du gaz à l'eau :

$$H_2O + C$$
? $H_2 + CO$ (2.6)

$$2H_2O + C$$
? $2H_2 + CO_2$ (2.7)

Le dégagement d'hydrogène est favorable à la réaction de carburation.

La maîtrise de la profondeur de cémentation est en effet assez difficile car la richesse du cément peut être mal connue et surtout le temps réel de cémentation n'est pas bien déterminé car le temps de montée en température est imprécis. [37, 38]

2.5.2 Cémentation liquide

Ce procédé consiste à immerger les pièces dans un bain de sels fondus cédant facilement du carbone. Le cément liquide contient du cyanure dont le rôle est d'accélérer la diffusion du carbone dans l'acier (La pénétration est de l'ordre de 0.33mm/h). En raison de toxicité du cyanure les précautions sont nécessaires pour l'exécution de ce traitement.



Figure 2.3 : Cémentation liquide

Au contact de l'air le cyanure de sodium s'oxyde en formant du cyanate NaCNO (Na⁺CNO⁻) :

$$2 \text{ CN}^- + \text{O}_2$$
? 2 CNO (2.8)

A la température de traitement le cyanate se décompose en carbonate et en cyanure et libère du monoxyde de carbone et de l'azote actif :

$$4CNO^{-?}CO_{3}^{-}+2CN^{-}+CO+2N$$
 (2.9)

L'azote diffuse dans le fer alors que le CO se décompose en surface des pièces.

2CO?
$$CO_2 + C$$
 (2.10)

Le dioxyde de carbone formé est immédiatement réduit en oxyde de carbone par le cyanure, avec transformation en cyanate qui est de fait le véritable agent actif du bain :

$$CO_2 + CN^-$$
? $CNO^- + CO$ (2.11)

Le carbonate produit dans la réaction (2) est stable à la température d'emploi du bain, c'est un produit de fin de réaction dans lequel se décomposera tout le cyanure. Il conviendra de contrôler la composition en carbonate du bain sous peine d'obtenir une perte d'activité.

Une partie du **CO** formé lors de la réaction (2) vient brûler en surface et ne conduit pas à la réaction (3) de cémentation.

Si le bain est insuffisamment aéré, le cyanure se décompose en cyanamide avec formation de carbone.

$$2CN^{-?} CN_2^{--} + C$$
 (2.12)

Cette réaction exclut la diffusion d'azote, elle devrait être recherchée si on cherche à privilégier la cémentation par rapport à la carbonitruration. Toutefois, elle est plus rapide que la réaction d'absorption et diffusion du carbone par l'acier et conduit à un épaississement du bain et à la formation d'une croûte importante en surface due aux remontées de carbone. Lors de la sortie des pièces du bain, les particules de carbone se collent sur leur surface, gênent la trempe et sont souvent la cause de plages douces. [37, 38]

2.5.3 Cémentation gazeuse

Le cément utilisé est un mélange de gaz riche en carbone (oxyde de carbone, acétylène,...) Les pièces sont placées dans un four chauffé de l'extérieur dans lequel circule le gaz de cémentation.

La vitesse de pénétration est de l'ordre de 0.4 mm /h. [37]



Figure 2.4 : Cémentation gazeuse

Les réactions principales de cémentation sont :

CO ?
$$CO_2 + C$$
 (2.12)

CO ?
$$C + \frac{1}{2}O_2$$
 (2.13)

 $CO + H_2$? $H_2O + C$ (2.14)

Les proportions de CO et H_2 varient selon le mode d'élaboration de l'atmosphère. L'augmentation du potentiel carbone d'une atmosphère de cémentation sera obtenue en abaissant la teneur des éléments oxydants CO₂ et H_2O ; l'apport d'un hydrocarbure comme gaz additionnel permet d'obtenir cette évolution.

Avec le methane:	$CH_4 + CO_2$? $2CO + 2H_2$	(2.15)
	$CH_4 + H_2O$? $CO + 3H_2$	(2.16)
Avec le propane:	$C_{3}H_{8} + 3CO_{2}$? $6CO + 4H_{2}$	(2.17)
	$C_{3}H_{8} + 3H_{2}O$? $3CO + 7H_{2}$	(2.18)

En fait, on sait que le propane se dissocie d'abord en méthane et éthylène :

$C_{3}H_{8}?$	$C_2H_4 + CH_4$	(2.19)
---------------	-----------------	--------

$$C_2H_4 + 2CO_2$$
? $4CO + 2H_2$ (2.20)

$$C_2H_4 + 2H_2O$$
? $2CO + 4H_2$ (2.21)

Ces réactions montrent que l'enrichissement est beaucoup plus important avec le propane qu'avec le méthane, le débit d'addition nécessaire est de 3 à 6 fois inférieur. Ce débit ne devra toutefois pas être trop important car au-delà de la réaction avec les phases oxydantes il peut y avoir dissociation de l'hydrocarbure :

$$CH_4$$
? $C+2H_2$ (2.22)

$$C_3H_8$$
? $C_2H_4 + CH_4$ (2.23)
C_2H_4 ? 2C +2H₂ (2.24)

La vitesse de reformage de l'hydrocarbure est très faible par rapport à sa vitesse de décomposition, il y a alors dépôt de carbone car le processus de cémentation par transfert direct de carbone est nul. C'est ainsi qu'apparaissent les suies dans le four. Le risque de dépôt de suie est plus important avec le propane qu'avec le méthane car le taux de dissociation est beaucoup plus grand. La cémentation gazeuse nécessite un coût de fonctionnement élevé, un investissement important et un personnel plus qualifié que les autres procédés sans oublier l'atmosphère explosive et toxique, ces facteurs sont situés comme inconvénients de ce procédé. [37-39]

2.5.4 Cémentation ionique

Les pièces à cémenter sont placées en position de cathode à l'intérieur d'une enceinte contenant un hydrocarbure sous pression réduite (10^{-2} mbar environ).

L'application d'une différence de potentiel électrique, entre une anode (la chambre du four) et une cathode (la pièce) conduit à la formation d'une décharge électrique dans l'enceinte et d'une zone cathodique luminescente qui entoure la pièce, dont le chauffage est assuré par le plasma. De façon très simplifiée, les gaz carburants sont dissociés pour fournir du **C** libre:

$$C_n H_{2n} + 2$$
? $n[C] + 2_n H_2$ (2.25)

Par rapport aux techniques thermochimiques, la cémentation par plasma présente les avantages suivants : [40]

- possibilité d'effectuer un décapage ionique préalable de la surface à cémenter afin de la nettoyer,
- transfert plus rapide de carbone dans l'acier,
- meilleur contrôle des paramètres de traitement et de la reproductibilité des profils de dureté, souplesse du procédé,
- plus basse consommation de gaz et d'énergie,
- absence de pollution de l'environnement,
- plus grande propreté et absence d'oxydation superficielle des pièces traitées,
- possibilité de réaliser des zones cémentées très précisément délimitées.

2.6 Les différents accidents de la cémentation

Dans certains cas, et surtout quand ce procédés n'est pas effectuer avec beaucoup de soin, on remarque des défauts de dureté, profondeur de cémentation, etc.

a- Dureté superficielle :

Dans ce cas, il arrive qu'on ait une insuffisance de dureté superficielle qui peut provenir de :

- Mauvaise qualité du cément utilisé.
- Température de cémentation insuffisante.
- Une décarburation des pièces tirées chaude de leur caisse.

- Une diffusion du carbone périphérique dans la masse, si le métal est resté trop longtemps au-dessus du point de transformation.

b- Insuffisance de la profondeur :

Deux cas sont la cause de cette insuffisance :

- Utilisation d'un cément qui s'épuise dés le début de l'opération.
- La perte de gaze due au manque d'étanchéité des caisses.

c- Fragilité du noyau :

Elle provient d'une trempe de régénération à une température au dessous du point de transformation de l'acier cémenté, ce qui laisse à l'acier un noyau surchauffé.

d- Fragilité de la couche cémentée :

Cette fragilité provient du fait, qu'il y a un très fort pourcentage de carbone ou la mauvaise liaison noyau couche cémentée.

2.7 Préparation

Les pièces avant cémentation ou carbonitruration peuvent subir différentes phases de préparation.

a- Nettoyage :

Les pièces sont souvent graissées avant traitement thermique afin d'éviter leur oxydation pendant le transfert. Elles peuvent aussi être couvertes des produits d'usinage, des lubrifiants de mise en forme (emboutissage, extrusion, etc.).

Afin de préparer la surface, en évitant en particulier de laisser des zones polluées pouvant avoir un effet d'écran lors du traitement, on procède généralement à un nettoyage qui peut être :

- un lavage : les pièces passent juste avant traitement dans une machine à laver où elles subissent un lavage en lessive généralement alcaline à $60-80 \text{ C}^{\circ}$ suivi d'un rinçage à l'eau claire ; elles sont ensuite séchées ;

- un dégraissage : ce dernier se fait généralement par immersion dans un solvant chloré puis séchage. Il peut y avoir combinaison phase liquide/phase vapeur puis séchage et même utilisation d'ultrasons dans le cas de pièces délicates.

b- Protection ou réserve :

Il se peut que sur les pièces à traiter on souhaite préserver certaines zones de la cémentation ou carbonitruration (filetages, zones à reprendre en usinage, etc.).

c- Oxydation préalable :

La cémentation de certains aciers particuliers [16 NCD 13 (AFNOR), M-50 NiL (ASTM)] nécessite, préalablement au traitement proprement dit, une phase préliminaire consistant en une activation de la surface par oxydation à chaud suivie d'un grenaillage destiné à éliminer les oxydes formés. [38-40]

2.8 Le traitement après cémentation

Le traitement des aciers après cémentation se différencie des autres classes d'acier, dans ce sens qu'il faut tenir compte que l'opération de cémentation est pour toute la pièce un chauffage prolongé à haute température ; or, une telle opération est préjudiciable au métal en raison de la cristallisation grossière qu'elle développe. Il faut aussi ne pas perdre de vue que qu'une pièce cémentée est composée deux aciers au carbone très différents : l'âme de la pièce demeure un acier extra doux, tandis que la couche cémentée est un acier très carburé. C'est ce qui nécessite cette étude distincte du traitement des aciers cémentés. La cémentation est toujours suivie d'une trempe. [31, 33, 36, 38]

2.8.1 Trempe directe

Elle est effectuée après une cémentation liquide ou gazeuse pour des traitements thermique ou faiblement alliés.



Figure 2.5 : Cémentation + trempe directe + revenue

La trempe directe est le mode de trempe le plus utilisé en pratique. Le refroidissement peut être fait soit depuis la température de cémentation ou de carbonitruration, soit après un palier d'homogénéisation. Ce mode de trempe est celui qui permet d'obtenir des déformations minimales après traitement thermique.

2.8.2 Trempe simple

La cémentation est suivie d'un refroidissement lent, ensuite on chauffe la pièce à une température de 800 C° environ et on trempe la zone superficielle. Ce procédé est intéressant quand le résultat recherché est essentiellement la dureté de la couche externe.



Figure 2.6 : Cémentation + trempe simple + revenue

La simple trempe est réalisée en refroidissant lentement après cémentation, puis en effectuant la trempe finale après chauffage à une température très légèrement supérieure au point Ac_1 de l'acier de base. Si le chauffage ce fait à un temps de maintien très court, cela provoque

peu de modifications de surface tels que le grossissement de grain, la décarburation et l'oxydation. [41]

2.6.3 Double trempe

Elle permet de régénérer le grain de la pièce (1^{er} trempe) et de durcir la couche de la pièce (2^{eme} trempe). Elle est effectuée après une cémentation solide.



Figure 2.7 : Cémentation+double trempe + revenue

La double trempe consiste à refroidir lentement les pièces après cémentation. Une première trempe est effectuée après un chauffage à une température supérieure à celle du point Ac_3 du cœur, puis, une seconde, après un nouveau chauffage, à une température légèrement supérieure au Ac_1 de la couche. [41]

2.9 Aspect Métallurgique de la cémentation

Pendant l'échauffement et le refroidissement il y'a des changements microstructurales tels que l'affinement de la taille des grains, création de nouveaux grains dans les anciennes grains (mère). Ces changements ont des effets sur la cristallographie de la phase mère et la localisation de certains impuretés ou inclusions située primitivement aux joints de grains des anciens grains. Les atomes de carbone, dont le diamètre vaut 0,63 fois celui des atomes de fer, provoquent de grandes distorsions des réseaux cristallins et s'insèrent difficilement dans les structures cubiques centrées que dans les cubiques à face centrée. [42, 43]

2.9.1 Comportement des structures obtenues par cémentation

a- En fatigue :

La microstructure optimale doit présenter :

- des teneurs en austénite résiduelle inférieures à 25-30 % ; on constate un abaissement de la limite de fatigue de 10 % par tranche de 30 % d'austénite ;

- des épaisseurs d'oxydation interne (perlite et bainite) inférieures à 6-10 μ m ; ce constituant très nuisible peut, pour des épaisseurs de 30 μ m, faire chuter la limite de fatigue de 45 % ;

- une absence de carbures en réseaux alors que l'on peut tolérer ce constituant s'il est réparti dans la structure et en nodules.

Pour les paramètres de la macrostructure, on notera qu'un optimum semble se dégager pour :

- des résistances à cœur en sous-couche comprises dans le domaine 1 080-1 240 MPa ;

- un rapport épaisseur cémentée/épaisseur pièce de 7 % environ, valeur établie pour des pièces ou partie de pièces (dent d'engrenage par exemple) d'épaisseur inférieure à 12-15 mm.

Dans le domaine des engrenages, les traitements par cémentation améliorent les propriétés mécaniques de surface par durcissement, améliorent la réaction à la fatigue par l'introduction de contraintes résiduelles de compression.

Cependant les spécifications industrielles dans le domaine des engrenages tolèrent un taux minimal d'austénite résiduelle de 25%. [44]

b- En fatigue superficielle (roulement) :

La microstructure superficielle influe peu sur cette caractéristique et l'austénite résiduelle peut être tolérée jusqu'à des valeurs élevées (environ 50 %), les autres constituants étant sans influence notable. Pour la macrostructure, on préconise généralement la réalisation d'une épaisseur de traitement double de la profondeur du cisaillement maximal dû aux contraintes de Hertz. Il semble en outre qu'une résistance à cœur comprise entre 850 ¢ 1150 N/mm² soit légèrement favorable. [45]

c- Frottement (glissement) :

Pour cette sollicitation très superficielle, la macrostructure est sans action notable et l'influence de la microstructure a été peu étudiée. Il semble toutefois que les constituants mous tels que ferrite (due à la décarburation) ou austénite (si elle n'est pas instable, c'est-à-dire si elle n'a pas tendance en fonctionnement à se transformer en martensite) soient défavorables. [45]

d- Usure :

C'est la couche cémentée durcie qui résiste à l'usure ; de ce fait, il sera nécessaire que l'épaisseur de traitement soit supérieure à l'épaisseur d'usure que l'on tolère sur la pièce, car le cœur sera peu résistant. En ce qui concerne la constitution de la couche cémentée, on notera que la décarburation et l'oxydation interne ont une action défavorable sur la résistance à l'usure. Par contre, les carbures sont bénéfiques ; le rôle de l'austénite dépend de son instabilité, il est donc difficile à apprécier dans la pratique courante. [45]

2.9.2 Profondeur cémentée

La concentration en carbone décroît asymptotiquement de la surface en allant vers le cœur. Il en est de même pour la dureté et il convient de souligner que celle-ci dépend non seulement de la teneur en carbone du métal en chaque point de la couche cémentée, mais aussi de la trempabilité du métal en ce point, c'est-à-dire de la trempabilité d'un acier ayant la composition chimique du métal du base et la teneur en carbone au point considéré, ainsi que des conditions du refroidissement en ce point au cours de la trempe, qui sont elles-mêmes fonction des dimensions de la pièce et du milieu de trempe . Comme c'est le profil de la dureté qu'il est fait appel pour le contrôle de la cémentation. La dégressivité du degré de carburation et de la dureté ne permet pas de définir rigoureusement la profondeur conventionnelle de cémentation.

La norme NF A 04-202 relative à la «détermination et à la vérification de la profondeur conventionnelle de cémentation », définit cette profondeur ainsi que les méthodes à utiliser pour sa mesure et sa vérification. D'après cette norme, qui s'applique aux couches cémentées dont la profondeur est supérieure à 0,3 mm, «la profondeur conventionnelle de couche dont la dureté VICKERS est 550 HV₁₀₀. La profondeur conventionnelle de cémentation dépend donc du profil de la teneur en carbone, du degré de transformation martensitique des divers points de la couche enrichie et de la présence éventuelle d'austénite résiduelle, c'est-à-dire de tous les facteurs mentionnés plus haut. [46]

2.10 Traitement anti usure

La cémentation n'est pas un traitement spécifique de l'usure adhésive, mais on peut la faire suivre d'une sulfuration à basse température. Il est toujours dommage de rectifier les pièces cémentées trempées à cause du relâchement des contraintes résiduelles de compression. La fragilisation des pièces cémentées par l'hydrogène peut être telle que des ruptures fragiles différées se produisent sous des contraintes anormalement basses. Une déshydrogénation aussi complète que possible est obtenue par un revenu sous vide ou dans un gaz inerte. [45]

CHAPITRE 3 ETUDE EXPERIMENTALE

3.1 But de travail

Dans ce travail expérimental nous allons déposer un revêtement à l'aide d'une torche à flamme sur des éprouvettes d'acier au carbone.

Trois types d'échantillons à base d'acier allié seront préparés :

- des échantillons revêtus sans cémentation
- des échantillons revêtus puis soumis à une cémentation gazeuse
- des échantillons (substrat de base) qui serviront de témoin pour fin de comparaison.

3.2 Choix du substrat

Pour choisir un acier qui convient à notre travail il fallait qu'il soit un acier de cémentation, le substrat est un acier au carbone 18C2 (nuance AFNOR) de dureté 87 HRB, dont la composition chimique est donnée du tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Composition chimique du substrat.

Elément	С	Cr	Mn	Si	Ni	Mo	Cu
Wt (%)	0,18	0,05	0,02	0,018	0,01	0,005	0,001

3.3 Préparation du substrat

Avant de procéder à la projection de la poudre, le substrat doit être préparé avec beaucoup de soins comme suit :

Rugosité : Afin d'avoir une bonne adhérence revêtement/substrat, il faut crée une certaine rugosité qui permet un accrochage mécanique. La création de rugosité en surface de la pièce traitée permet aux particules de s'ancrer dans les irrégularités de surface, la réalisation de cette étape fait appelle à l'usinage pour rainurer la surface à une profondeur inférieure à 0.5 mm.

Dégraissage : Tous les échantillons sont dégraissés et nettoyés afin d'éliminer toute matière contaminante (les salissures, les graisse, l'huile, poussières et sueur des mains) après l'opération d'usinage.

3.4 La torche

La torche de projection thermique Super Jet Eutalloy permet de réaliser des revêtements de protection anti-usure très précis. C'est un pistolet qui utilise une flamme oxyacétylénique pour projeter des alliages sous forme de poudre.

Avantages : Flexible, polyvalent et rapide, utilisation en toutes positions sur une vaste gamme de métaux de base comme les aciers, aciers alliés, aciers inoxydables et fontes, souplesse et vitesse de travail avec un maximum de sécurité, dépôts de qualité constante et vaste gamme de revêtements.



Figure 3.1 : Torche à flamme poudre EUTALLOY.

3.5 La poudre

La construction du dépôt ce fait à partir d'une poudre de carbure de tungstène et de nickel. Cette poudre porte le nom commercial de Tungtec 10112 de Castollin-Eutectic.

3.6 Réalisation du dépôt

Avant de commencer la projection il faut bien choisir la distance de projection (torche/surface), selon A. KEFAIFI [55] la distance entre 15 et 20cm donnent de meilleurs propriétés du revêtement. Dans la majorité des cas les substrats en acier nécessitent un préchauffage de température varie de 200C° à 500C°.

La poudre est projetée et fusionnée simultanément sur la pièce à revêtir. La liaison avec le métal de base est assurée par diffusion, sans atteindre le point de fusion du substrat.

Le refroidissement : Afin de minimiser les contraintes résiduelles dans le dépôt, un refroidissement appliqué par un jet d'air comprimé est soufflé sur le dépôt après la déposition.

3.7 Cémentation

Réalisée dans un four à résistance (Figure 3.2), cette opération est assurée par l'injection du kérosène liquide goûte à goûte, au cours du maintien des pièces, l'atmosphère à l'intérieure du four ce transforme à un milieu riche en carbone.

Selon le temps de maintien on obtient la profondeur et concentration désirées, et par conséquent la dureté voulue à la surface des pièces traitées.

Les températures de traitement optimales sont voisines de 950 C°. Cette température permet la bonne diffusion du carbone après un bon grossissement des grains d'austénite. Le traitement se fait dans un milieu gazeux contenant du Kérosène et du méthane comme gaz porteur pendant un temps de maintient de quatre heure, suivi d'une trempe à l'eau.

Ce traitement est suivi par un traitement de revenu à une température de 400°C pendant deux heures.



Figure 3.2 : Schéma d'un four à résistance pour la cémentation gazeuse.

3.8 Caractérisation

La caractérisation des propriétés mécaniques des revêtements, et plus particulièrement de leur dureté est d'une grande importance dans le milieu industriel et fait l'objet de nombreuses études.

La préparation métallographique exige un découpage des échantillons bien précis pour éviter l'arrachement préalable des dépôts, celui-ci est fait à l'aide d'une micro tronçonneuse de disque à diamant de type ISOMET 1000 de BUEHLER qui est présenté dans la figure 3.3.



Figure 3.3 : Micro tronçonneuse ISOMET 1000.

3.8.1 Microscopie optique

La microscopie optique nous permet de voir les détails de structure, tels que les oxydes, les porosités, les phases et l'interface substrat/dépôt. Pour une bonne apparence de la microstructure nous avons préparé les réactifs suivants :

- Nital: 2 ou 4 % d'acide nitrique dans l'alcool éthylique à 95 %.

- Le réactif Villela : Chlorure ferrique 2.5g

Acide picrique 5g Acide chlorhydrique 2ml Alcool éthylique 90ml.

La durée de l'attaque est de quelques secondes.

Le microscope utilisé est de type ZEISS Axiovert 40 MAT équipé d'une caméra photo numérique est montré à la figure 3.4.



Figure 3.4 : Microscope optique ZEISS.

3.8.2 Micro dureté

Le plus souvent, la mesure directe de cette grandeur n'est pas possible. Pour cette raison nous avons pris la moyenne de trois mesure sur chaque profile de la surface du dépôt vers le substrat, la mesure de micro dureté sur coupes de dépôts polies permet d'en rendre compte. Un microdurométre de type PRESI (DM 2 A) a été utilisé pour effectuer les mesures de la microdureté Vickers. Une charge de 300 g, est utilisée pour effectuer les mesures de microdureté.



Figure 3.5 : Micro duromètre PRESSI.

3.8.3 Microscopie électronique à balayage

Le microscope utilisé dans notre travail est de type JEOL 6360-LV avec une résolution de 50nm équipé d'un système pour la microanalyse EDS. Plusieurs modes d'observation liée aux différents type de signaux émis ont été utilisés : Imagerie en électrons secondaires pour l'observation de la topographie, imagerie en électrons rétro diffusés pour le contraste chimique et le mode EDX pour l'identification des différentes phases présentes dans le matériau.

3.8.4 DRX

A l'aide d'un diffractomètre de type D8 BRUKER ADVANCED, l'analyse diffractométrique aux rayons X a été effectuée dans le but de déterminer les phases cristallines présentes dans le matériau étudié. Elle est faite par la comparaison des couples (di, Ii), formés par les distances inter réticulaires et les intensités relatives obtenues pour chaque raie à partir du diagramme expérimental, et un fichier qui contient la liste de chaque phase répertoriée auparavant (fiches ASTM).

3.9 Teste d'usure

Le test d'usure est de type pion sur disque montré à la figure 3.6. L'éprouvette est placé sur un plateaux tournant, cette dernière est en contact avec un pion d'acier à tête demi sphérique qui frotte sur la surface du revêtement. En suivant la méthode de perte de masse (analyse quantitative), qui consiste à peser l'éprouvette enlevée du plateau et nettoyée par l'acétone. Les pertes de poids sont effectués à l'aide d'une balance électronique de type OHAUS avec une précision de 10^{-4} gramme afin de déterminer la perte de masse. Le test a été réalisé à sec et en atmosphère ambiante du laboratoire.



Figure 3.6 : Machine d'usure conçue au LTSM.

Les conditions du test sont les suivantes :

- pion en acier rapide de dureté 70 HRC,
- charge appliquée de 956g,
- vitesse de disque est fixe de fréquence maximale 50 Hz,
- la duré entre chaque pesée est de 5, 10, 15, 20 et 30 minutes.



Figure 3.7 : Echantillon réalisé pour l'essai d'usure

CHAPITRE 4 RESULTATS ET INTERPRETATIONS

4.1 Réalisation des dépôts

Les revêtements de nos échantillons ont été réalisés au Laboratoire de Traitement de Surface & Matériaux (LTSM) de l'université de Blida. Les dépôts ont été bâtis sous pression atmosphérique et à l'air libre.

4.1.1 La poudre

La poudre utilisée dans ce travail est la **Tungtec**. Cette dernière est un cermet à base de carbure de tungstène (WC) et du nickel (Ni) d'après le résultat de l'analyse chimique représenté dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Composition chimique de la poudre utilisée pour le dépôt.

Elément	W	Ni	Cr	Fe	Si	Mo	Co	Ti	So
Wt %	18.9	23.3	3.87	2.58	0.75	0.43	0.061	0.035	0.014

La poudre montrée à la figure 4.1 est constituée de particules sphériques essentiellement à base de nickel et que formera par la suite la matrice dans laquelle sera noyée les carbures de WC qui ont plutôt une forme angulaire. La granulométrie de la poudre parait très dispersée.



Figure 4.1 : Photo obtenue par microscopie électronique à balayage de la poudre.

4.1.2 Paramètres opératoires de la projection

La projection de la poudre se fait par torche à flamme de type EUTALLOY (voir chapitre 3).

Les paramètres de projection sont :

- Distance de tir : 20 mm
- Température de préchauffage : de 250 C° à 300 C°.
- Gazes utilisés : Acétylène et Oxygène.
- Epaisseur moyenne réalisée : 100 micromètres.

4.2 Microscopie optique

Les revêtements réalisés sur des substrats d'acier au carbone ont été observés par la microscopie optique, un exemple d'une coupe transversale d'un substrat muni de son revêtement est montré sur la figure 4.2. Nous remarquons d'abord une structure classique perlito-ferritique pour le substrat constitué d'acier au carbone. Pour le revêtement, nous distinguons la matrice constituée principalement de nickel dans laquelle sont noyés les carbures de tungstène. Sur la figure 4.2, ces carbures sont repérés par leur forme losange, rectangulaire ou quelconque. Ils sont en potrusion par rapport à la matrice. Quelques taches noires disséminées dans le revêtement

représentent la porosité du dépôt due essentiellement au caractère lamellaire du dépôt et aux gaz occlus.



Figure 4.2 : Echantillon Dépôt sans cémentation.

On remarque l'apparition d'une nouvelle structure aciculaire située au niveau de l'interface dépôt/substrat de l'échantillon projeté et cémenté comme l'illustre la figure 4.3 (a). Une structure martensitique est présente dans l'échantillon dépôt avec cémentation due à la trempe des éprouvettes cémentées comme le confirme l'observation de la photo de la figure 4.3 (b).





Figure 4.3 : Echantillon Substrat avec un dépôt cémenté

- (a) Dépôt cémenté
- (b) Substrat cémenté (Structure Martensitique)

4.3 Microdureté

Une des caractéristiques mécanique principales pour résister à l'usure adhésive est la dureté du matériau constituant une pièce mécanique. Les résultats des microduretés Vickers prises sous une charge de 300gf sont donnés aux figures 4.4, 4.5 et 4.6.

Pour le substrat fait en acier au carbone, la cémentation gazeuse donne des valeurs attendues pour ce type de matériau. Selon le graphe de la figure 4.4, le nombre de dureté juste sous la peau est de l'ordre de 800 HV₃₀₀. Ce sont des valeurs caractéristiques de la martensite. A 200 microns plus loin, le nombre de dureté descend à 600 HV₃₀₀ ce qui est normal puisque la martensite est progressivement remplacée par de la bainite.

Les valeurs de la micro dureté du dépôt sans cémentation, d'après la figure 4.5, ont diminué de 890 HV_{0.3} (quelques microns de la surface) à 723 HV₃₀₀ (prés de l'interface dépôt/substrat). Ces valeurs sont conformes aux résultats décrits par la littérature. Cette diminution se fait de façon continue et elle atteint 448 HV₃₀₀ à l'interface dépôt / substrat puis à une valeur de 136 HV₃₀₀ pour le substrat. La grande différence des valeurs des duretés du dépôt et celle du substrat montre clairement l'utilité du dépôt métallique pour accroître la dureté en surface.

Pour le dépôt cémenté comme le montre la figure 4.6, les valeurs de micro dureté ont diminué de 589 HV_{300} à 535 HV_{300} . Cette diminution est liée au traitement thermique de cémentation (T= 950C°) pendant 4 heures qui a permis probablement la dissolution de quelques carbures dans le dépôt et la diffusion du carbone à l'interface. Cette diffusion explique l'augmentation de 589 HV_{300} à 736 HV_{300} à l'interface. Une augmentation de 863 HV_{300} jusqu'à 685 HV_{300} dans le substrat est expliquée par la présence de la martensite observée par la microscopie optique.



Figure 4.4 : Microdureté Echantillon Substrat Cémenté.



Figure 4.5 : Microdureté Echantillon Dépôt sans Cémentation.



Figure 4.6 : Microdureté Echantillon Dépôt Cémenté.

4.4 Microstructure des dépôts

Des microstructures typiques en coupes transversales des échantillons revêtus observés par microscopie électronique à balayage montrent que la morphologie et les phases métallurgiques sont semblables tels que les particules de WC (gris clair) en petit fragments entourés par la matrice cristalline de Ni (gris foncé) comme le montre la figure 4.7. La forme irrégulière pointue des petites particules de WC indique que ces particules n'étaient pas fondues pendant la projection. D'un autre coté, on remarque la présence des pores qui sont due à l'échappement des gaz lors de la déposition de la couche de revêtement. Leur distribution est aléatoire, mais ce pendant limitée en quantité dans le dépôt ce qui indique une bonne qualité du revêtement.

On remarque à la figure 4.8 qui présente la microstructure de l'échantillon dépôt cémenté, une ségrégation des carbures situés le long de l'interface dépôt/substrat. Cette ségrégation est probablement causée par la diffusion du carbone lors du traitement de cémentation. Les oxydes sont reconnaissables à leur couleur blanchâtre lumineuse et sont localisés à l'intérieure du dépôt (figure 4.8).

Concernant l'échantillon cémenté, il renferme une grande quantité de carbures localisée à la surface due à l'effet du traitement de cémentation (figure 4.9), avec une structure martensitique due à la trempe.



Figure 4.7 : Photo MEB échantillon revêtue.



Figure 4.8 : Photo MEB échantillon dépôt cémenté.



Figure 4.9 : Photo MEB échantillon cémenté.

D'après ces microstructures, le dépôt des deux échantillons (Projeté, Projeté cémenté) est très dense avec un bon contact avec le substrat.

4.5 Microanalyse EDS

Pour confirmer la nature des phases métallurgiques observées par microscopie électronique à balayage et qui sont représentés par les figures (4.10, 4.11 et 4.12) et montré précédemment au paragraphe 4.4, nous avons pratiqué une microanalyse EDS à nos échantillons.

De la figure 4.10, on voit clairement que les particules de couleur gris clair sont à base de carbure de tungstène (WC). La figure 4.11 présente une zone de carbure qui ce situe à l'interface dépôt/substrat (échantillon revêtue) et qui est un carbure de fer d'après le tableau de la figure 4.11.

Le résultat de la figure 4.12 confirme bien la remarque concernant la présence élevée des carbures de fer le long de l'interface dépôt/substrat d'échantillon dépôt cémenté. Ce résultat nous a incité à faire une comparaison entre les deux figures (4.11 et 4.12). On constate bien la différence de pourcentage atomique du carbone des deux interfaces (dépôt, dépôt cémenté).

La figure 4.13 donne des résultats attendus, une grande quantité des carbures à la surface de l'échantillon qui a subit une cémentation gazeuse.



Figure 4.10 : Echantillon revêtu.



Figure 4.11 : Echantillon revêtu (Interface).



Elément	Wt %
C K	08.61
FeK	91.39

Figure 4.12 : Echantillon dépôt cémenté (Interface).



Figure 4.13 : Echantillon cémenté.

4.6 Pourcentage atomique du carbone

La microanalyse a été effectuée sur une coupe transversale en démarrant de la surface du dépôt pour aboutir au substrat (quelques microns après l'interface). Nous avons illustré ces résultats sous forme d'histogrammes qui contiennent les valeurs moyennes de chaque zone.

D'après la figure 4.14, le pourcentage atomique du carbone augmente légèrement au niveau de l'interface dépôt/substrat où il atteint la valeur maximum de 25.25 %C pour l'échantillon avec un dépôt sans cémentation, puis une diminution jusqu'à 17.83 %C. Pour l'échantillon muni d'un dépôt cémenté, la valeur du pourcentage de carbone passe successivement de 17.64%C, 30.47%C et 23.25%C pour respectivement le dépôt, l'interface et enfin le substrat. Il est clair que l'augmentation du carbone au niveau de l'interface est due à la présence de la matrice à base nickel qui est un élément alphagéne. La concentration du carbone au niveau de l'interface favorise la formation des carbures qui est en retour fait augmenter la dureté à ce niveau.

Les valeurs d'histogramme montré à la figure 4.16 sont décroissantes, majorés par 29.14 %C au niveau de la surface et minoré par 21.52 %C au substrat. Elles nous montrent bien qu'il y a une diffusion du carbone vers le cœur de la surface d'échantillon cémenté.



Figure 4.14 : Pourcentage atomique du carbone d'échantillon revêtue.



Figure 4.15 : Pourcentage atomique du carbone d'échantillon dépôt cémenté.



Figure 4.16 : Pourcentage atomique du carbone d'échantillon cémenté.

4.7 Diffraction des rayons X (DRX)

Dans le but de déterminer les différentes phases présentent dans le revêtement, nous avons utilisés la méthode des diffraction aux rayons X (DRX).

L'analyse de la poudre par DRX a montré que les phases principales que forment cette dernière sont le mono carbure de tungstène (WC) et le nickel (Ni) (figure 4.17). Dans l'échantillon dépôt sans cémentation (figure 4.18), ces phases (WC, Ni) sont accompagnées par de nouvelles phases qui sont des oxydes, de l'oxyde de fer (FeO) et le dioxyde de chrome (CrO₂).

Pour l'échantillon dépôt cémenté (figure 4.19), on remarque bien que les phases originales (WC et Ni) sont représentées par deux faibles pics ainsi que la présence de nouveaux oxydes (la magnétite Fe₃O₄, l'oxyde de cobalt CoO). Signalons aussi la présence d'un pic majeur de W₂C. Ce pic explique la décarburation par oxydation du carbure de tungstène WC comme il est noté au paragraphe 1.8 (équation 1.1). L'austénite résiduelle ($?_r$) est identifiée par le deuxième pic majeur. Cette phase est la résultante du traitement thermique à une température de 950°C (figure 4.19).



Figure 4.17 : Diffraction aux rayons X de la poudre de projection.



Figure 4.18 : Diffraction aux rayons X d'échantillon dépôt sans cémentation.



Figure 4.19 : Diffraction aux rayons X d'échantillon Dépôt Cémenté.

4.8 Essai d'usure

Les essais d'usure ont été réalisés sur une machine de type pion sur disque. Les différents types d'éprouvettes préparées sont, pour rappel :

- Eprouvettes de substrat cémenté en phase gazeuse durant une heure à 950 °C (Eprouvette cémentée).
- Eprouvettes revêtue d'alliage NiCrWC (Eprouvette revêtue).
- Eprouvettes revêtue d'alliage NiCrWC puis cémenté en phase gazeuse durant une heure à 950°C (Eprouvette dépôt cémenté).

Le but de ces essais est de comparer le comportement en usure de ces différents types d'échantillons, et de clarifier leur mécanisme d'usure.

Pour ces essais la charge de 956g a été utilisée avec un temps d'essai moyens de 100 minutes. Ces temps d'essai relativement long étaient nécessaires pour avoir des quantités d'usure mesurables.

Les éprouvettes étaient lavées, séchées et pesées sur une balance de précision de 10^{-4} g avant le début de chaque essai. Durant les essais, ces pesées sont effectuées avec un intervalle de temps de 5 min pour suivre l'évolution de l'usure.

Les essais étaient réalisés sous atmosphère ambiante du laboratoire LTSM et à sec. Les résultats d'essai d'usure sont montrés sur la figure 4.20 qui présente respectivement l'usure d'éprouvette sans dépôt mais cémenté, d'éprouvette de revêtement tel que déposé, d'éprouvette de revêtement projeté par la torche Eutalloy puis cémenté.

Il en ressort de cette courbe que le revêtement sans cémentation a un meilleur comportement en usure adhésive que le revêtement projeté puis cémenté. Ce dernier, contre toute attente, a une usure plus accentuée que le substrat d'acier au carbone cémenté. Ainsi l'apport de carbone pour pallier à l'éventuelle décarburation que pouvait subir le revêtement durant sa déposition n'a pas donné les résultats escomptés.



Figure 4.20 : Usure des différentes éprouvettes préparées.

4.9 Analyse des surfaces usées

Afin d'analyser les surfaces usées et de voir la morphologie d'usure des éprouvettes décrites au paragraphe 4.8, nous avons d'abord procéder à une observation sans nettoyage préalable après l'essai. Le but recherché est de garder les débris d'usure sur la piste usée et tenter de comprendre le mécanisme d'enlèvement de la matière.

Les figures 4.21, 4.22 et 4.23 montrent des photos de surfaces usées après un essai de 100 minutes sous une charge de 956 g. La photo de la figure 4.21 et celle d'un échantillon revêtue sans subir la cémentation gazeuse. Il est probable qu'après 100 min et sous nos conditions d'essai, nous sommes toujours au régime transitoire de l'usure. La période de rodage n'étant pas terminée.

L'observation des figures 4.22 et 4.23 représentant respectivement les éprouvettes substrat cémenté et dépôt cémenté, indique que l'éprouvette dépôt cémenté peut être caractérisée par une quantité de débris supérieure à celles des autre éprouvettes ainsi que des microcoupes et éraflures d'usure qui sont dus au contact pion/surface pour les deux éprouvettes.



Figure 4.21 : Eprouvette revêtue.

Figure 4.22 : Eprouvette cémenté.



Figure 4.23 : Eprouvette dépôt cémenté.

La figure 4.24, montre la morphologie des chutes typiques d'usure qui était ou enlevées de la surface pendant le frottement pion/éprouvette. Ces petites particules arrachées sont constituées principalement des particules de WC d'après l'analyse par EDS et de fer et carbone dans le cas de l'éprouvette cémenté.



Figure 4.24 : Débris d'usure (troisième corps)

Il est donc clair que le revêtement sans cémentation a une meilleure tenue à l'usure que le revêtement cémenté à cause principalement de la diffusion des atomes de carbone vers l'interface dépôt/substrat. Cette diffusion abaisse la dureté en surface pour le revêtement cémenté ce qui entraîne une diminution de ces performances en usure. Il est important de signaler que le recouvrement des parties non revêtue du substrat lors de la cémentation contribuera à apporter confirmation ou une infirmation aux résultats trouvés dans cette étude.

4.10 Etude Economique

Afin de comparer les deux procédés (revêtement par torche Eutalloy, cémentation gazeuse) de point de vue économique, nous avons estimé le coût des opérations de traitement de surface selon la méthode utilisée par la **BCL** le principe de calcul est le suivant :

1. Cémentation : Le coût du temps de chauffage est de 1700 DA par heure et le temps de maintient est 1 heure pour chaque 0.1 mm d'épaisseur à cémenter. A cela, il faudra ajouter la trempe et le revenu.

Remarque : Le temps de revenu est le double que celui de la trempe ($t_{revenue} = 2t_{trempe}$).

Le temps de la trempe est de 30 minutes pour chaque 25 mm (épaisseur, diamètre).

2. Revêtement : Le tournage et le revêtement de la pièce se fait suivant la taille de la pièce à usiner.

Les petites pièces dont L (longueur de la pièce à usiner) = 1000 mm nécessitent un tournage léger qui coûte 900 DA par heure.

Les grandes pièces dont L (longueur de la pièce à usiner) > 1000 mm nécessitent un tournage lourds qui coût 1500 DA par heure.

La métallisation des petites pièces coûte 1000 DA par heure et 1600 DA par heure pour les grandes pièces (en réalité elle dépend de la composition de la poudre alliée).

Exemple d'application

Soit l'exemple suivant, qui est un axe d'acier au carbone, de longueur 1000 mm et diamètre 60 mm comme l'indique la figure 4.25.



D'après les calculs des coûts, pour un traitement de cémentation (carburation) et un revêtement par projection à flamme poudre, nous avons obtenus les prix suivants :



Il est clairement constaté de ces résultats, que le coût d'une unité ou une pièce à revêtu est moins cher que celui à cémenter. Mais il faut noter que le coût d'une opération de cémentation pour une unité ou une pièce est le même pour une série de pièces, ce qui favorise la cémentation dans le cas de plusieurs pièces.

En conclusion, pour les petites pièces, il est préférable d'utiliser la projection thermique pour augmenter la résistance à l'usure d'une pièce mécanique. Lorsque la série devient importante la cémentation est recommandée. Il faut noter toutefois que ceci reste valable pour les petites pièces de forme mécanique simple.
CONCLUSION

La décarburation par oxydation au cours de la réalisation des dépôts est un phénomène qui pose des problèmes ayant comme conséquence la diminution des propriétés mécaniques. Nous avons effectué une cémentation gazeuse aux revêtements projetés, dans le but de compenser le carbone perdu au cours de la projection. L'étude de l'influence de ce traitement sur les propriétés des dépôts a été par suite réalisée.

D'après les résultats de ce présent travail, le revêtement sans cémentation possède une meilleure tenue à l'usure et dureté élevée que le revêtement cémenté. L'abaissement des valeurs de dureté des revêtements cémentés par rapport au revêtement sans cémentation est probablement dû à la diffusion du carbone du dépôt vers le substrat et/ou aux traitements thermiques après cémentation. Pour confirmer ou infirmer ces résultats, il faut un recouvrement, pendant la cémentation, des surfaces non revêtue des pièces destinées à cémenter leurs dépôts.

Les performances obtenues aujourd'hui, tant en termes de coût de mise en oeuvre que de niveau technologique en font l'une des principales techniques d'avenir en matière de revêtement de surface. On comparant le coût d'un revêtement par projection thermique et celui d'un traitement de cémentation, on trouve que le revêtement par torche à flamme est moins coûteux et propose de meilleures propriétés comme c'est déjà décrit. Cet avantage en terme de coût concerne seulement le traitement par unité (par pièce) et pour des petites pièces. Quand les séries deviennent importante en terme de volume et nombre, la cémentation est recommandée.

APPENDICE A NOMENCLATURE

Eléments chimiques et métaux

Ni	: Nickel
С	: Carbone
H ₂	: Hydrogène (état gazeux)
Cr	: Chrome
Co	: Cobalt
W	: Tungstène
Mn	: Manganèse
Si	: Silicium
Cu	: Cuivre
Мо	: Molybdène
Ti	: Titane
Al	: Aliminuim
Zn	: Zinc

Composés

?r	: Austénite résiduelle
WC	: Mono Carbure de Tungstène
$W_2 C$: Carbure de Tungstène
FeO	: Mono Oxyde de Fer (wûstite)
Fe ₂ O ₃	: By oxyde de Fer (hématite)
Fe ₃ O ₄	: Trioxyde de Fer (magnétite)
CO	: Mono Oxyde de Carbone
CO_2	: Oxyde de Carbone (état gazeux)
$C_2 H_4$: Méthane
Cr O	: Oxyde de Chrome
Co O	: Oxyde de Cobalt

Abréviation

LTSM	: Laboratoire de Traitement de Surface & Matériaux
HVOF	: Height Velocity Oxy-Fuel
EDS	: Diffraction par électron secondaire
MEB	: Microscope électronique à balayage
DRX	: Diffraction aux rayons X
HRB	: Dureté BRINELL
HV	: Dureté VICKERS
HRC	: Dureté ROCKWELL

Unités de mesure

C°	: Degré celcus
K	: Degré Kelvin
mm	: Millimètre
nm	: Nanomètre
g	: Gramme
ml	: Millilitre
%	: Pourcent
min	: Minute
μs	: Microseconde
Hz	: Hertz
Wt (%)	: Pourcentage en poids atomique

APPENDICE B

Influence du couple vitesse et température

Des mesures réalisées montrent que la température des particules ne suit pas celle de la flamme (Figure B.1). L'ordre de grandeur des températures de particules pour ce procédé est de 2000°C ce qui limite leur utilisation à la projection de matériaux à bas point de fusion.

En ce qui concerne les vitesses des particules pour le procédé flamme, elles sont inférieures à 50m.s⁻¹. Il est possible d'augmenter ces vitesses de particules en augmentant le débit de gaz porteur mais la dispersion du jet de particules projetées augmente corrélativement. Une augmentation de la quantité de poudre injectée favorise aussi la dispersion du jet et diminue la vitesse des particules. Les particules sont souvent à la limite de fusion en frappant le substrat et comme leur vitesse est faible, les dépôts réalisés sont très poreux (jusqu'à 50% de porosité).

Par exemple, pour le WC-Co. Si la température de fusion est dépassée, il y a convection et oxydation du carbure de tungstène (WC + O_2 ? W + CO₂), alors qu'avec le procédé HVOF, la vitesse élevé de la particule (en comparaison avec le procédé par flamme) ne permet pas la dilution de l'oxygène et WC reste dans la matrice de cobalt. Les dépôts réalisés sont beaucoup plus denses qu'avec la projection par flamme.



Figure B.1 : Températures de la flamme et de la particule en fonction du rapport Oxygène/Acétylène

12. David RIGOT : "Contribution à l'étude de l'érosion des électrodes de torches à plasma d'arc pour la projection par suivi en ligne des signaux de tension et de son". Thèse doctorat, n°0053, Novembre 2003. UNIVERSITE DE LIMOGES.

APPENDICE C

Potentiel carbone

D'après BAUME et al [65], le processus de carburation ce fait selon l'équation (A1) :

$$CO + H_2$$
? $C + H_2O$ (A1)

Prenons l'équilibre de l'équation (A1), cet équilibre est la résultante de deux réactions de sens contraires :

Celle qui va de gauche à droite fournit du carbone, elle carbure. Celle qui va de droite à gauche en consomme, elle décarbure.

Le potentiel carbone (pour une atmosphère donnée) dépend de la température et la composition de l'acier.

Dans le cas où on injecte seulement un hydrocarbure avec ou sans gaz neutre, les réactions qui interviennent sont, selon l'hydrocarbure employé :

 CH_4 ? $C + 2H_2$ C_2H_4 ? $C + CH_4$

65. J. BAUME : "Le potentiel carbone (Définition-rappel) ". Traitement thermique, n° 174 pages : 17-18. Mai 1983.

APPENDICE D

Propriétés des poudres à base carbure de tungstène

La limite de rupture des poudres à base de carbure de tungstène diminue par la diminution de la température d'agglomération le temps de traitement. La diminution de ces deux facteurs entraîne une augmentation de la dureté de ces poudres.

Ces facteurs ont aussi une influence sur le volume et la forme des particules de carbure de tungstène, ainsi que les propriétés des alliages lourds de tungstène. [66]

66. D. KUK, S. LEE: "Effect size and shape of tungsten particles on dynamic tortional properties in tungsten heavy alloys". Metallurgical and materials transactions. 30A, pages: 1261-1273. May 1999.

APPENDICE E

Influence des traitements thermiques sur les revêtements

Les différents traitements thermiques peuvent être appliqués d'une manière généralement aux alliages à base de nickel :

- Un traitement de mise en solution à haute température (950 C° à 130C°). Il permet de préparer la matrice ? (base nickel) en dissolvent les carbures et la phase ?' (Ni (Ti)₃Al) produits durant les traitements d'élaboration.
- Un ou plusieurs traitements de revenu. Ils visent de précipiter les carbures secondaires et la phase ?' dont la précipitation dans les joints des grains à une influence sur la ductilité du matériau et son comportement au fluage. [67]

67. C. MATEUS, C. VERDY : "Influence de divers traitements thermique sur les propriétés et la microstructure de revêtements épais d'astroloy obtenus par projection thermique à la torche plasma d'arc sur basse pression". Traitement thermique, 348, pages : 31-34, juin-juillet 2003.

BIBLIOGRAPHIE

1. Ducos. M : "traitée Matériaux métalliques". Techniques de l'Ingénieur, vol M 1 645.

Audisio.S : <u>"Revêtement et traitement de surface Fonctionnalités, durabilité, procédés</u>".
Ecole thématique du CNRS (octobre 1998).

3. Cauchetier.J : "Traitement de surface ". Techniques de l'ingénieur. M1641-1.

4. Gassot. H: "Etude de la stabilité mécanique des cavités supraconductrices et de la méthode de rigidification par projection thermique de cuivre". Thèse de doctorat. Téchnical University of Poland, 2003.

5. Michel. C : "<u>Guide d'emploi des traitements de surfaces appliqués aux problèmes de</u> <u>frottements</u>". HEF Groupe, Edition TEC.

6. Tjong. S. C and Haydn. C: "Nanocrystalline materials and coatings". Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong.

M. Colombier: <u>'Matériaux Industriels, Matériaux métalliques</u>". Edition DUNOD. Paris 2000.

8. Christopher. C. B: "The adhesion of flame and plasma sprayed coatings". University, Clayton, Victoria 3168, Austria.

9. "Processus de formation du dépôt". 2004 Sulzer Metco. Consultable sur le site : www. Sulzermetco.com.

10. H. GASSOT, T. JUNQUERA : "Caractérisations mécaniques des dépôts de cuivre réalisés par projection thermique". Le 13-03-2001 n°018 CERN. Institut de Physique Nucléaire d'Orsay.

11. Gray. J. E and Luan. B: 'Protective coatings on magnesium and its alloys - a critical review''. Integrated Manufacturing Technologies Institute, Canada, November 2001.

12. David. R: "Contribution à l'étude de l'érosion des électrodes de torches à plasma d'arc pour la projection par suivi en ligne des signaux de tension et de son". Thèse de doctorat n° 53, Novembre 2003. Université de Limoges.

13. Kari. K: "High temperature oxidation of metal, alloy and cermets powders in HVOF spraying process". Thèse de doctorat n $^{\circ}$ 160, December 2004, University of Technology, Helsinki, Finland.

14. TAHAR Sahraoui : "Alternative au chrome : Caractérisation et étude Tribologique des Revêtements Elaborés par Projection Thermique à la Flamme de type HVOF ". Thèse de doctorat, Septembre 2003, UNIV Blida.

15. Thibaut HAURE : "Couches multifonctionnelles par procédé multitechnique". Thèse Doctorat. Octobre 2003, Université de Limoges.

Badri K, Belhafid A : "Projection Thermique Plasma et ses Applications en Maintenance".
MEI – Sonelgaz, M'Sila.

17. Sébastien. B: "Etude de l'influence de la porosité sur les propriétés électrique de dépôts réalisé par projection plasma". Thèse de doctorat, Juillet 2003, Ecole des Mines de PARIS.

18. Sied Asif Ansar : "Co-projection d'alumine et d'acier inoxydable par plasma d'arc".26 février 2004, Université de Limoges.

19. Liao. H, Janding. G, Zhu. Y : "Mécanisme d'adhérence de revêtement par projection thermique". CIRP 2004 Université de Blida ALGERIE.

20. Surender. M, Basu. B, Balasubramaniam. R: "Wear characterization of electrodeposited Ni-WC composite Coatings". Tribology International 37, pages: 743–749 (2004).

21. Wu. P, Zhou. C. Z: "Microstructural characterization and wear behaviour of laser cladded nickel-based and tungsten carbide composite coatings". Surface and Coatings Technology 166 pages: 84–88. (2003).

22. Soner. B: "Microstructural properties of M7C3 eutectic carbides in a Fe–Cr–C alloy". Materials Letters 60 pages: 605–608. (2006).

23. Abdelouahdi. K, Sant.C: "Microstructural and mechanical investigations of tungsten carbide films deposited by reactive RF sputtering". Surface & Coatings Technology (2005).

24. Zhengui Y, Jacob J: "Nano-grained Tungsten Carbide-Cobalt (WC/Co)". Stiglich and S. Sudarshan. Materials Modification, Inc. 2929 Eskridge Road, P-1 Fairfax, VA 22031.

25. Sabine Lay, Sylvain Hamar Thibault, Marc Loubar Dou: "Couches interraciales dans les cermets WC-Co contenant du carbure de vanadium". Matériaux, AF, pages : 06-019. (2002).

26. Jean. M. G : "Frottement, Usure et lubrification". Edition CNRS.

27. Cornet. A, Deville. J.P : "Physique et Ingénierie des surfaces". Edition EDP Sciences.

28. Gérald. Z, Léo.V: "Matériaux et contacts, une approche tribologique".

29. "Guide pratique de la projection thermique". CETIM (1989).

DANIEL David, RENAUD Caplain : "Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces".
Edition EYROLLES 1988.

G. de Smet, G.Bouteiller : "<u>La pratique des traitements thermiques des métaux industriels</u>".
(7^{éme} édition) Paris 1972.

32. J. Barralis and Maeder : "Précis de métallurgie". NATHAN, Mars 1997.

33. Michel CARTIER : <u>'Guide d'emploi des traitements de surfaces appliqués aux problèmes de frottement</u>''. Groupe HEF Editions TEC.

34. Mehmet Erdogan, Suleyman Tekeli : "The effect of martensite particle size on tensile fracture of surface carburised AISI 8620 steel with dual phase core microstructure". Matériels and Design, pages: 597–604, (2002).

35. "Choix des traitements thermiques superficiels". CETIM (Guide) 1998.

 L.LAKHTINE : "Métallographie et Traitements Thermiques des Métaux". 2^{éme} éditions MIR Moscou.

37. A.CONSTANT, G.HENRY, J.C.CHARBONIER : "<u>Principe de base des traitements</u> thermomécaniques et thermochimiques des aciers". Edition PYC 1992.

38. "Traité Matériaux métalliques". Techniques de l'Ingénieur, M 1 226.

39. "<u>Choix des Traitements Thermiques Superficiels</u>". CETIM (Guide) 2^{éme} édition 1993.

40. P. COLLIGNON, F. RIBET : "Les applications industrielles de la cémentation ionique". Traitement thermique n° 186 Octobre 1984.

41. "Interaction des traitements thermiques de surfaces sur les aciers". CETIM (Guide) 1997.

42. Jean Paul BAILON : " Des matériaux".

43. JEAN Philibert : "Métallurgie du minerai au matériau". Edition MASSON. Paris 1998.

44. "<u>Cetim informations</u>". CETIM (Guide) 1996.

45. PHILIPPE Kapsa, MICHEL Cartier : '<u>Manifestation de l'usure</u>''. Technique de l'ingénieur, BM5067.

46. JEAN Baralis, GERARD Maeder : "<u>Précis de métallurgie, Elaboration, Structures,</u> <u>Propriétés, Normalisation</u>". Edition : AFNOR, NATHAN. 47. A. Roos: "Précis de métallurgie appliqué". 3^{éme} édition, LAVOISIER 1982.

48. J. P. PAYRE: "Heat treatment 1984, compte rendu des journées". Traitement thermique, pages : 48-53, Octobre 1984.

49. Celika. E, Culhaa. O: "Assessment of microstructural and mechanical properties of HVOF Sprayed WC-based cermet coatings for a roller cylinder". Surface & Coatings Technologie (2005).

50. Strombolienne. M, Gyftou. P : "Codeposition of ultrafine WC particles in Ni matrix Composite electrocoatings". Surface & Coatings Technology 195, pages: 325–332. (2005).

51. S.W. Huang, D. Nolan and M. Brandt: "Pre-placed WCyNi clad layers produced with a pulsed Nd: YAG laser via optical fibres". Surface Engineering, September 2002.

52. L. Boulanouar, M. Benghersallah : "Etude et modélisation de l'usure d'une fraise à surfacer a plaquettes rapportées amovibles en carbure métallique". Synthèse n°5 Juin 1999.

53. Christopher C. BERNDT: "Thermal Spray: A Case History for the Integration of Materials Science and Thermo-Fluid Dynamics". Department of Materials Science and Engineering State University of New York.

54. A. Iost, Y. Ruderman and M. Bigerelle: "Dureté des revêtements : quel modèle choisir ". Material Technology 93, pages: 201-211. (2005).

55. A. KEFAIFI : "Application des méthodes non destructives pour la carracterisation des revêtements déposes par projection à flamme". Mémoire de magistère, Octobre 2005, Université de Blida.

56. "Journal d'informations techniques des industries de la fonderie", n° 70 – Septembre 1955.

57. C.BARNIER, P.DUPIN : "Influence d'un traitement thermique sur l'évolution structurale d'une fonte blanche à haut chrome (2.8C-18Cr) ". Traitement thermique n°181 Mars 1984.

58. R. LEVEQUE : "Obtention de revêtement monophasés de carbures des éléments chrome, titane et vanadium par cémentation gazeuse". Traitement thermique n°186 Octobre 1984.

59. "CASTOLIN + EUTECTIC Institut", Lausanne, SWISS.

60. J.E. Cho, S.Y. Hwang : "Corrosion behaviour of thermal sprayed WC cermet coatings having various metallic binders in strong acidic environment". Surface & Coatings Technology 200, pages: 2653–2662. 2006.

61. J. Nerz, B. Kushner. "Microstructural evaluation of tungsten carbide- cobalt coatings". Thermal Spray Technology, vol 1, pages: 147-152, 1992.

62. Wayne. SF, Sampath. S. "Structure property relationships in sintered and thermally sprayed WC-Co". Thermal Spraying Technology, vol 1, pages: 305-307, December 1992.

63. Rangswamy. S, Herman. H. "Metallurgical caracterisation of plasma sprayed WC-Co coatings". 11th International spraying conference, Montréal, pages: 101-110, September 08-12, 1986.

64. Mantyla. T. A. "Abrasion wear resistance of tungsten carbide coatings prepared by various thermal spraying techniques". 2nd Plasma-Technik-Symposium, Lucerne/Suisse, vol 1, pages: 287-297, June 5-7, 1991.

65. J. BAUME : "Le potentiel carbone (Définition-rappel) ". Traitement thermique, n° 174 pages : 17-18. Mai 1983.

66. D. KUK, S. LEE: "Effect size and shape of tungsten particles on dynamic tortional properties in tungsten heavy alloys". Metallurgical and materials transactions. 30A, pages: 1261-1273. May 1999.

67. C. MATEUS, C. VERDY : "Influence de divers traitements thermique sur les propriétés et la microstructure de revêtements épais d'astroloy obtenus par projection thermique à la torche plasma d'arc sur basse pression". Traitement thermique, 348, pages : 31-34, juin-juillet 2003.