

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOUKHTAR- ANNABA UNIVERSITY

باجي مختار- جامعة عنابة

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



Faculté de Technologie

Département de Métallurgie et Génie des Matériaux

THESE

Présentée en vue de l'obtention du Diplôme de Doctorat en Sciences

Effet du Grenailage de Précontraintes sur la Structure des Couches Cémentées de l'Alliage Ti-6Al-4V. Considérations Métallurgiques

Option
Métallurgie

Par
TALHI Amar

DIRECTEUR DE THÈSE: Pr. TOUHAMI Mohamed Zine Université d'Annaba

DEVANT LE JURY

Président: Pr. BOUDEBANE Saïd Université d'Annaba

Examineurs :

Pr. MECHACHTI Saïd Université d'Annaba

Pr. FOUATHIA Atmane Université de Constantine

Pr. KHELFAOUI Youcef Université de Béjaia

Pr. FELLAHM Mamoune Université de Khenchella

Année : **2021/2022**

ABSTRACT:

Light alloys based on titanium are well known in particular for their high corrosion resistance and abrasive wear when they are surface treated. Generally, Ti6Al4V type alloys are used either in the heat-treated state or after surface treatments. The mechanical, tribological and electrochemical properties of these alloys depend in particular on the technical requirements demanded by these materials, namely high hardness, good wear and corrosion resistance, low friction coefficient, and good biocompatibility. Among the surface treatments that these alloys undergo, we can cite ionic nitriding, low pressure carburizing, mechanical treatments as well as PVD and CVD deposits. These alloys are widely used and particularly in various fields such as mechanical engineering, the aeronautical industry, the aerospace industry, the automotive industry and the biomedical industry.

The main objective of this work is to study the effect of shot peening on the formation of hardened layers of the Ti6Al4V type alloy. Beforehand, we underwent this alloy, a gaseous cementation carried out at 930 °C. in a methane medium maintained during 2 up to 6 hours. The maintenance allowed us the dissociation and consequently the diffusion of carbon in solid solution. Cooling in an energetic medium allowed us to form, in the room, layers made up of very hard TiCN-type phases. Shot peening applied to hardened surfaces at variable times has enabled us to better understand the mechanical behavior of these deformed layers.

KEYWORDS: Ti-6Al-4V; Tribological behavior; Carburizing; Wear; Hardness. Shot peening

RESUME :

Les alliages légers à base de titane sont bien connus en particulier par leurs grandes résistance à la corrosion et d'anti usure lorsqu'ils sont traités superficiellement. Généralement, les alliages de types Ti6Al4V sont utilisés soient à l'état traité thermiquement ou après traitements superficiels. Les propriétés mécaniques, tribologiques et électrochimiques de ces alliages dépendent en particulier des exigences techniques demandées par ces matériaux à savoir une dureté élevée, une bonne résistance à l'usure et à la corrosion, un bas coefficient de frottement, et une bonne biocompatibilité. Parmi, les traitements de surface que subissent ces alliages, nous pouvons citer la nitruration ionique, la cémentation à basse pression, les traitements mécaniques ainsi que les dépôts par PVD et CVD. Ces alliages sont largement utilisés et particulièrement dans différents domaines tels que la construction mécanique, l'industrie aéronautique, de l'aérospatial, de l'automobile et du biomédical.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'effet du grenailage de précontraintes sur la formation des couches cémentées de l'alliage de type Ti6Al4V. Au préalable, nous avons subi à cet alliage, une cémentation gazeuse réalisée à 930°C dans un milieu méthane maintenu durant 2 h jusqu'à 6h. Le maintien nous a permis la dissociation et par conséquent la diffusion du carbone en solution solide. Le refroidissement dans un milieu énergétique, nous a permis de former à l'ambiante des couches formées de phases très dures de types TiCN. Le grenailage de précontraintes appliqué sur les surfaces cémentées à des temps variables nous a permis de mieux comprendre le comportement mécanique de ces couches déformées.

MOTS CLÉS : Ti-6Al-4V ; Comportement tribologique ; Carburation; Usure; Dureté. Grenailage

ملخص

تشتهر السبائك الخفيفة المصنوعة من التيتانيوم على وجه الخصوص بمقاومتها العالية للتآكل ومقاومة التآكل عند معالجة السطح. بشكل عام ، يتم استخدام سبائك نوع Ti6Al4V إما في حالة المعالجة بالحرارة أو بعد المعالجة السطحية. تعتمد الخصائص الميكانيكية والترايبولوجية والكهروكيميائية لهذه السبائك بشكل خاص على المتطلبات الفنية التي تتطلبها هذه المواد ، وهي الصلابة العالية ، والمقاومة الجيدة للتآكل والتآكل ، ومعامل الاحتكاك المنخفض ، والتوافق الحيوي الجيد. من بين المعالجات السطحية التي تخضع لها هذه السبائك ، يمكننا الاستشهاد بالنترة الأيونية ، والكربنة بالضغط المنخفض ، والمعالجات الميكانيكية وكذلك ترسيبات PVD و CVD. تستخدم هذه السبائك على نطاق واسع وخاصة في مختلف المجالات مثل البناء الميكانيكي وصناعة الطيران وصناعة الطيران وصناعة السيارات وصناعة الطب الحيوي.

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة تأثير ثقب الطلقة على تكوين الطبقات الصلبة لسبائك نوع Ti6Al4V. قبل ذلك ، خضنا لهذه السبيكة ، الكربنة الغازية التي أجريت عند 930 درجة مئوية في وسط ميثان تم الحفاظ عليه لمدة ساعتين إلى 6 ساعات. سمحت لنا الصيانة بالتفكك وبالتالي انتشار الكربون في المحلول الصلب. سمح لنا التبريد في وسط نشط بتكوين طبقات في الغرفة مكونة من مراحل صعبة للغاية من نوع TiCN. لقد أتاح لنا تطبيق الكبح بالرصاصة المطبق على الأسطح الصلبة في أوقات متغيرة فهم السلوك الميكانيكي لهذه الطبقات المشوهة بشكل أفضل.

كلمات مفتاح: - 6Al Ti 4V ؛ السلوك الترايبولوجي الكربوهيدرات. الكربنة؛ صلابة تفجير سفح الحبيبات

Citation

*« Inventer un avion n'est rien.
Le construire est un début. Voler
c'est tout. »*

Otto Lilienthal, pionnier de l'aéronautique

REMERCIEMENTS

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

Je souhaite commencer par remercier tout d'abord mon directeur de thèse le **Professeur TOUHAMI Mohamed Zine**, du département de métallurgie, université d'Annaba qui m'a fait confiance en me proposant cette opportunité. Il a toujours suivi mon travail de près et s'est montré bienveillant et très encourageant jusque dans l'écriture des dernières lignes de ce présent manuscrit.

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

J'adresse également mes remerciements aux membres de jury de l'Extérieur qui ont accepté de prendre part à ma soutenance; et plus particulièrement au **Professeur FOUATHIA Atmane** (Université de Constantine). J'adresse également mes remerciements au **Professeur KHELFAOUI Youcef** de l'Université de Béjaïa et au **Professeur FELLAH Mamoune** de l'Université de Khenchella qui ont accepté d'être membres de jury.

Je tiens également à remercier monsieur **KHETTACHE Abdelkader Professeur**, du département de métallurgie, université d'Annaba, de sa généreuse contribution et son encouragement durant toute ma formation doctorale.

Je remercie également monsieur : **MECHACHTI Saïd Professeur**, du département de métallurgie, et directeur du laboratoire de fonderie, université d'Annaba, de sa généreuse contribution pour l'examen de ma thèse.

Durant ces Années, j'ai pu compter sur l'aide des personnels techniques que je remercie amicalement. Les ingénieurs du centre de recherche Annaba URASM et je tiens à remercier spécialement monsieur ZIANI à leur tête et ceux de l'équipe du laboratoire de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines et Métallurgie d'Annaba, ainsi que le responsable du diffractomètre de l'université de Béjaïa, département de Mécanique, sans oublier la technicienne du laboratoire du département de Métallurgie, pour l'aide précieuse lors des préparations des échantillons.

Enfin, je remercie le Directeur de l'ISTA Monsieur le Professeur MEZIANI de l'aide qui m'a offert sur le plan scientifique ainsi que son staff.

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail à la mémoire de ma mère « Paix a son âme ».

A mon père source de courage et volanté qui m'a soutenu tout le longde ma vie en lui souhaitant longue vie pleine de santé.

A ma Femme Esmâ qui ma soutenu durant le parcours de ma thèse et qui a joué un très grand rôle dans la finalité de ma thèse encore Grand merci , à mes deux loulous Razane et Allia Meissane source de ma vie et demandons à Dieu de me l'ai protégé .

A mes sœurs les plus chères.

Karima et son époux Mohamed ainsi leurs enfants.

Wafia et son époux Azzedine et leurs enfants.

Ramla et son époux Naamane et leurs enfants.

Et bien sur Zahra et son époux Nacer et leurs enfants.

A Tous mes amis « Chawki,Cherif, Saber, Samir, Tarek, Ali, Mannar..... »

« Le monde contient bien assez pour les besoins de chacun, mais pas assez pour la cupidité de tous. »

Gandhi

Table des matières

Introduction Générale.....	1
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
I Choix du matériau	5
I.1 Le titane pur	6
I.2 Les alliages de Titane.....	8
I.2.1 Les alliages α [16].....	12
I.2.2 Les alliages $\alpha+\beta$ [16]	13
I.2.3 Les alliages β [16].....	13
I.3 Diagrammes d'équilibre.....	17
I.3.1 Diagramme d'équilibre Ti - C.....	19
I.4 Traitements Thermochimiques de l'alliage de titane Ti6Al4V.....	22
I.4.1 La Cémentation Gazeuse	23
I.3.2 Expression du coefficient de diffusion.....	24
I.5 Contraintes résiduelles	27
I.5.1 Contraintes d'origine thermique	27
I.5.2 Contraintes d'origines métallurgiques.....	28
I.6 Etudes Tribologiques des propriétés mécaniques du Ti-6Al-4V	30
I.6.1 Augmentation de la dureté	30
I.6.2 Étude du frottement	30
I.6.3 Les modes d'usure	37
I.6.4 :Le grenailage de précontrainte.....	41
I.7 Paramètres intrinsèques aux matériaux.....	46
I.7.1 Contrôle du Procédé du Grenailage	46
I.7.2 Les principales conséquences du grenailage	48
I.8 Examen des résultats lors de la diffraction par rayons X	52
I.8.1 Examen visuel des pics	52
I.8.2 Visualisation des résultats de traitement des pics	53
I.8.3 Examen des incertitudes	53
I.8.4 Examen de la courbe $2\theta = f(\sin^2\psi)$	53
I.8.5 Examen des intensités de pics	53
I.8.6 Examen des largeurs de pics	54
I.9 Corrosion.....	54

I.9.1	Corrosion des alliages à base de titane	54
I.9.2	Le rôle de la couche TiO ₂	56
II.1	MATÉRIAUX D'ÉTUDES ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	59
II.1.1	Présentation du matériau	59
II.2.	Préparation mécanique et étude par microscopie optique	60
II.3.	Micro dureté Vickers	62
II.3.1.	Profil de microdureté.....	62
II.4	Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	63
II.5.	Diffraction des rayons X.....	63
II.6.	Mesure de la rugosité.....	65
II.7	Test d'usure par abrasion.....	66
II.8	Tribologie (coefficient de frottement)	67
II.9	Essai de corrosion (mesures Electrochimiques).....	68
II.9.1	Dispositif trois électrodes.....	69
II.10.	Grenailage de précontraintes.....	70
II.10.1.	Type de grenaille	70
II.10.2	Paramètre Machine.....	70
III.	Résultats Expérimentaux et Discussions	72
III .1.	Position du problème	72
III.1.1.	Caractérisation du matériau à l'état brut.....	72
III.2.	Cémentation gazeuse à haute température de l'alliage Ti6Al4V	74
III.2.1.	Influence du temps de diffusion sur la cinétique de croissance des couches cémentées	74
III.2.3.	Identification par diffraction des rayons X des phases constituantes les couches cémentées	80
III.2.4.	Dureté des couches cémentées	84
III.2.5.	Comportement tribologique du substrat et des couches cémentées de l'alliage Ti6Al4V.....	86
III.2.5.1	Rugosité des surfaces	86
III.2.5.2.	Mécanismes d'usure par Abrasion du substrat et des couches cémentées de l'alliageTi6Al4V	87
III.2.6.	Comportements à la corrosion des couches Cémentées de Ti6AlV	93

III.2.7 Grenailage de précontraintes des couches cimentées.....	97
Conclusions	110
BIBLIOGRAPHIE :	111

LISTE DES FIGURES :

Figure I. 1: Représentation schématique des structures micrographiques d'équilibre des alliages de titane [9].	5
Figure I. 2: Transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ du titane pur [11-12].	6
Figure I. 3: Cristallographie du titane pur [16].	7
Figure I. 4: Utilisation des alliages de titane dans l'industrie aéronautique (d : densité).	9
Figure I. 5: Diagramme Aleq (%mass) = f(Moeq (%mass))(TNA : Titane non allié)[23].	12
Figure I. 6: Diagramme pseudo-binaire d'équilibre représentant schématiquement la classification des alliages de titane avec les phases obtenues par trempe [16 , 21 , 26].	14
Figure I. 7: Isothermal sections through the Ti-rich corner of the Ti-Al-V system at 1000°C, 900°C and 800°C. The black dot marks the composition of Ti-6Al-4V[27].	15
Figure I. 8: Diagramme pseudo-binaire du Ti6Al4V [18].	16
Figure I.9: Microstructure vierge du Ti6Al4V [29]	16
Figure I. 10: Microstructures du Ti6Al4V obtenues par différents types de refroidissement[33].	17
Figure I. 11: Diagramme d'équilibre Ti-Al [34,35]	17
Figure I. 12: Diagramme de phases C-Ti où y : TiC [36-37].	18
Figure I. 13: Diagramme de phases Ti-Al-O-N, à T=1300°C [38].	18
Figure I. 14 : Diagramme de phases Ti-O [34,36].	19
Figure I. 15: Influence de la température sur le coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite d'après [52].	25
Figure I. 16: Vue simplifiée de la genèse des contraintes résiduelles d'origine thermique [55].	28
Figure I. 17: Diagramme TRC « composite » d'un matériau cimentée [55].	29
Figure I. 18: Genèse des contraintes résiduelles d'origine métallurgique lors de la trempe d'une pièce constituée d'un matériau avec transformation de phase [55].	29
Figure I. 19: Surfaces apparente et réelle de contact entre deux corps glissants [65].	32
Figure I. 20: Evolution du coefficient de frottement pour un contact acier-acier par plusieurs auteurs utilisant un tribomètre de type pion-disque Lim et al. [69].	35
Figure I. 21. Variation curve of friction coefficient of Ti-6Al-4V alloy and alloying coating under different load: (a) Ti-6Al-4V alloy; (b) alloying coating.	36
Figure I. 22: Représentation du contact tribologique.	39
Figure I. 23: Circuit tribologique proposé par Berthier [97,99]	39
Figure I. 24: Carte d'endommagement d'un contact acier-acier (pion sur disque).	40
Figure I. 25: Origines de contraintes résiduelles lors du grenailage [104].	42
Figure I. 26: Exemple d'une buse de grenailleuse à air comprimé.	42
Figure I. 27: Illustration d'une turbine de grenailage.	43
Figure I. 28: Schéma représentatif des paramètres du procédé	43
Figure I. 29: Influence de la vitesse sur les contraintes résiduelles [104].	44
Figure I. 30: Influence du diamètre des billes de grenailage sur les contraintes résiduelles [104].	45
Figure I. 31: Norme de l'éprouvette d'Almen[110]	47
Figure I. 32: Mesure de la flèche d'Almen [113]	47

Figure I. 33: Courbe de saturation. [114].	47
Figure I. 34: Courbe et temps de saturation [113].	48
Figure I. 35: Structure d'un Acier avant / après grenailage [119].	49
Figure I. 36: Les cratères de grenailage stockent les débris de fretting [119].	49
Figure I. 37: Austénite résiduelle d'un acier cémenté avant et après grenailage [120].	50
Figure I. 38 : Dureté d'un acier cémenté avant et après grenailage [120].	50
Figure I. 39 : Dureté d'un acier cémenté avant et après grenailage [120].	50
Figure I. 40 : Areal surface roughness after shot peening with S10 and S60.	51
Figure I. 41: Surface topographies of Ti6Al4V; (a) reference sample, (b) shot peened (S10, 5 min), (c) shot peened (S60, 5 min), (d) shot peened (S60, 15 min).	51
Figure I. 42: Mesure du profil de contraintes en profondeur avant et après les différents traitements.[129].	52
Figure I. 43: Circuit électrique équivalent d'une électrode recouverte par un revêtement (a) et sa représentation dans le plan de Nyquist(b).	57
Figure II. 1 Cycle de traitement de cémentation gazeuse	60
Figure II. 2. Tronçonneuse de précision STRUERS.	60
Figure II. 3. Polisseuse LABOPOL-5 Struers	61
Figure II. 4. Microscope optique de type LEICA.	61
Figure II. 5: Microduromètre Vickers de type Zwick- ROELL .	62
Figure II. 6. Microscope électronique a balayage (MEB)	63
Figure II. 7: Principe de la diffraction des rayons X et de la loi de Bragg, d'après [136] .	64
Figure II. 8. Rugosimètre de type MITUTOYO Surtest SJ-301	65
Figure II. 9 Schéma du Rugosimètre de type MitutoyoSurtest SJ-301.	65
Figure II. 10. Profil de rugosité de surface .	66
Figure II. 11: Schéma de l'installation d'usure par abrasion.	67
Figure II. 12 Cellule contenant trois électrodes	69
Figure II. 13: installation de grenailage précontrainte au niveau du ETRAG "Constantine "	70
Figure III 1(a,b): Micrographies électronique (a) et optique (b) de l'alliage brut de laminage à chaud de l'alliage Ti6Al4V.	73
Figure III 2: Spectre de diffraction des rayons X de l'alliage Ti6Al4V. Etat brut de laminage à chaud	73
Figure III 3: Micrographie optique montrant les empreintes Vickers sur l'alliage Ti6Al4V brut de laminage à chaud.	74
Figure III 6: Coupe transversale montrant une structure transversale de l'alliage Ti-6Al-4V cémenté à 950 °C / 2 h[155].	76
Figure III 8: Micrographie électronique à balayage et microanalyse (EDAX)- Echantillon cémenté 930°C / 6h.	77
Figure III 9: Micrographie électronique à balayage et microanalyse (EDAX)- Echantillon cémenté à 930°C pendant4h.	78
Figure III 10: Micrographie électronique à balayage et microanalyse (EDAX)- Echantillon cémenté 930°C/2h.	79

Figure III 11: Spectres de diffraction des rayons X des échantillons cimentés.....	82
Figure III 12: Micrographie électronique à balayage des échantillons en Ti6Al4V cimentés à 930°C. (a = 2h b = 4h - c = 6h).....	83
Figure III 13: Spectre de l'énergie dispersive de l'alliage Ti6Al4V cimenté 930°C/ 6h	84
Figure III 14: Profil de Micro dureté en fonction de la profondeur de l'Alliage Ti6Al4V cimenté à 930°C à des temps de 2h, 4h et 6h.	85
Figure III 15 : Evolution de la dureté superficielle des différents états (Brut , 2h, 4h, 6h).	85
Figure III 16: Histogramme de fréquence montrant la variation de la Rugosité de l'alliage Ti6Al4V cimenté 930°C.	86
Figure III 17: Variation de la perte de masse de l'alliage Ti6Al4V (Brut, 2h, 4h, 6h).	88
Figure III 18: Microscopie Optique et électronique montrant les traces d'usure de la face de l'alliage Ti6Al4V cimenté à 930°C /6h.	90
Figure III 19: Evolution du coefficient de friction de Ti6Al4V brut et Cimenté (930°C - 2h-4h-6h).....	91
Figure III 20: Etat morphologique des échantillons après essai tribologique vue par microscopie électronique à balayage de l'alliage Ti6Al4V a) Brut et Cimenté 930°C , b) 2h , c) 4h , d) 6h.....	92
Figure III 21: Apparition des aspérités du troisième corps (en blanc).....	92
Figure III 22: Courbe de Polarisation Potentiodynamique de l'alliage Ti6Al4V brut et cimenté 930°C -2h -4h -6h dans la solution NaCl 3%.....	94
Figure III 23: Diagrammes de Nyquist du système Ti6Al4V/ NaCl 3%.....	95
Figure III 24: Microstructure après essais d'électrochimie: Etat Brut et Cimenté (a-b-c-d) 930°C /2h-4h-6h.....	96
Figure III 25/ a: Microstructures de l'état Brut Grenailé (30'. 1h .2h).....	98
Figure III 26/ c : Microstructures de l'état Cimenté 4h Grenailé (30'. 1h .2h).	99
Figure III 27/ d : Microstructure de l'état Cimenté 6h Grenailé (30'. 1h .2h).	100
Figure III 26/ a : Topographies de l'état Brut Grenailé 30'	100
Figure III 26/ b : Topographies de l'état Brut Grenailé 1h.....	101
Figure III 30: Rugosité arithmétique (Ra) après Grenailage de l'état brut et cimenté 930°C (2h, 4h, 6h)	107
Figure III 31: Spectre de diffraction des rayons X de l'alliage Ti6Al4V Cimenté 6h grenailé pendant 2h	108
Figure III 32: Régression linéaire 2θ versus $\sin^2(\psi)$ effectué pour l'échantillon Ti6Al4V Cimenté 6h grenailé pendant 2h . ($\Delta \psi > 0$, $\square \psi < 0$, / courbe de lissage).	108
Figure III 33: Spectres de diffraction des rayons X de l'alliage Ti6Al4V Brut et Cimenté 930°C 6h-4h-2h , grenailés.....	109

LISTE DES TABLEAUX :

Tableau I 1 :Propriétés physiques d'un alliage de titane α de haute pureté (>99.9%) [15].	7
Tableau I 2 :Quelques caractéristiques physico-chimiques du titane pur [17 ,18].	8
Tableau I 3 :Propriétés physiques du titane et d'autres métaux [18].	9
Tableau I 4 : Exemples d'éléments α -gènes ou β -gènes.	10
Tableau I 5 : Influence des éléments d'addition dans les alliages de titane sur leurs propriétés.	11
Tableau I 6 :Classification des alliages de titane selon Aleq et Moeq [23].	12
Tableau I 7 :Exemples d'alliage de titane β -métastables et leurs compositions chimiques. ...	13
Tableau I 8 : Quelques alliages de titane, leur composition pondérale et leur famille d'appartenance	14
Tableau I 9 :Composition chimique et caractéristiques des alliages de titane après nitruration	21
Tableau I 10 : Différents traitements thermochimiques.	22
Tableau I 11 :Différentes expressions du coefficient de diffusion en cm^2/s avec R en cal / Kmol et T, température en oK.	25
Tableau I 12 : Potentiels électrochimiques standard de quelques métaux.	55
Tableau II 1 . Compositions chimiques de l'alliage Ti-6Al-4V [135].	59
Tableau II 2 : Conditions de diffraction des rayons X.	64
Tableau III 1 : Pourcentage atomique et statistiques des éléments de Ti6Al4V cémenté à 930°C/6h.	78
Tableau III 2 : Pourcentage atomique et statistiques des éléments de Ti6Al4V 930°C/4h . .	79
Tableau III 3 : Pourcentage atomique et statistiques des éléments de Ti6Al4V 930°C/2h . .	80
Tableau III 4 : Variation de la rugosité Ra,Rp,Rz et Rv (Ti6Al4V).	86
Tableau III 5 : Dureté des composés complexes (alliage de titane). D'après G. Jaeger et al[169].	88
Tableau III 6 : Résultats de l'Essai Potentiodynamique.	94
Tableau III 7 : Résultats de la Rugosité Ra (μm) :	107

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La recherche de performance et d'allègement sont souvent des critères recherchés par les industriels. Ces critères se jouent principalement sur le choix des matériaux. La composition chimique, les traitements thermo-chimiques et thermiques appliqués, les traitements thermomécaniques réalisés influent fortement sur la capacité d'un matériau à être résistant mécaniquement et face à l'environnement dans lequel il est exposé.

Les pièces mécaniques des différents matériaux et alliages sont plus que jamais soumises à des contraintes surélevées, à cause des rendements qui sont en augmentation incessante. De ce fait, le risque de détériorer les pièces prématurément s'accroît. Les constructeurs et chercheurs cherchent par tous les moyens, à augmenter la durée de vie des pièces mécaniques en modifiant les procédés de fabrication, ou en jouant avec les matériaux tels que le titane, et plus particulièrement les alliages à base de titane qui constituent des matériaux économiquement accessibles suite à une baisse de près de 30 % du prix [1]. Les alliages de titane présentent de nombreux avantages physiques (légereté, bonnes propriétés mécaniques, résistance aux températures cryogéniques), et chimiques (résistance à la corrosion électrochimique, biocompatibilité), qui en font un matériau indispensable pour des applications civiles et militaires dans des domaines aussi vastes que l'énergie, les transports, le médical, le traitement de l'eau ou encore le transport de liquides/gaz corrosifs, dont la microstructure est biphasée $\alpha+\beta$.

De plus, il est très apprécié dans le domaine de l'aéronautique pour les gains de masse qu'ils permettent d'apporter, notamment au niveau des trains d'atterrissage des avions [2], des éléments de structure et des turbomoteurs [3], les alliages de titane peuvent être exposés à des températures élevées. Dans ces conditions, les constructeurs portent une attention particulière sur le comportement des alliages de titane utilisés à haute température afin de garantir la durabilité des pièces et de leurs propriétés mécaniques. Les conditions d'oxydation auxquelles sont exposées [4]. Le titane est également très apprécié dans le domaine médical pour sa biocompatibilité et sa résistance à la corrosion dans des environnements biologiques.

Toutefois cet alliage est limité en termes de caractéristiques mécaniques pour pouvoir être utilisé dans d'autres utilisations. Afin d'obtenir des caractéristiques mécaniques plus élevées, il est préférable d'employer l'alliage Ti-6Al-4V qui a un excellent rapport résistance mécanique/densité, et qui résiste très bien à la corrosion. Nous avons décidé de travailler sur les alliages de titane, en particulier l'alliage Ti-6Al-4V, mécaniquement, qui sont très performants. De plus, les cupro-aluminiums et les aciers inoxydables, ont une densité double comparée à celle des alliages de titane ; mais il a une faible densité et moins résistants mécaniquement.

Cependant, si le choix du titane est un choix judicieux en termes d'utilisation, il est apparu nécessaire de mettre en place une étude scientifique de recherche en métallurgie des alliages de titane et sur les problèmes des comportements tribologiques et de corrosion.

Le choix des traitements de surface de qualité est le plus judicieux afin d'augmenter la durée de vie des matériaux et alliages. Cette amélioration est due essentiellement au durcissement de la couche superficielle [5] et à l'introduction des contraintes résiduelles de compression qui diminuent localement le chargement [6]. Les propriétés tribologiques peuvent également être améliorées par des traitements de surface adéquats [7,8]. Ces derniers ont l'avantage en outre de générer un gradient de propriétés conférant un bon compromis entre un matériau dur en surface, et relativement ductile à cœur.

Les traitements thermo-chimiques et mécaniques ont été largement traités séparément, Mais, la combinaison de ces deux types de traitements n'a pas encore fait l'objet de beaucoup d'études approfondies. C'est l'objectif de cette thèse.

Certains matériaux et alliages subissent généralement deux types de traitement de surface : d'abord des traitements thermo-chimiques tels que la cémentation et la carbonituration, suivis du grenaillement de précontraintes. Chaque traitement de surface possède plus ou moins ses avantages et inconvénients. Ainsi, les traitements thermo-chimiques apportent essentiellement un gain en dureté. Ils introduisent également un niveau considérable des contraintes résiduelles qui sont suffisamment stables en service. Les traitements thermo-chimiques ont aussi l'inconvénient d'être longs et coûteux. Le grenaillement est peu onéreux et rapide. En maîtrisant bien les paramètres influents, on arrive à atteindre un niveau de contraintes relativement élevé.

Néanmoins, les contraintes résiduelles résultantes sont moins stables et peuvent se relaxer plus facilement en service. La combinaison de ces deux traitements, pour tirer profit de leurs avantages respectifs, pourrait être judicieux pour optimiser les coûts, les performances, l'encombrement et la durée de vie.

De ce fait, nous avons sélectionné la nuance appropriée parmi les alliages de titane $\alpha+\beta$, et d'effectuer un traitement thermo-chimique qui est la **cémentation** gazeuse effectuée à haute température suivi d'un traitement mécanique en l'occurrence le **grenaillement de précontraintes**. Ce dernier donne l'impact de la déformation des couches cémentées et sur leurs comportements mécaniques.

L'avantage principal est d'obtenir des couches superficielles dures formées après cémentation gazeuse suivie par traitement thermique (trempe énergétique). La cémentation a été opérée dans un réacteur où nous avons introduit des gaz réactifs composés de méthane (CH_4) et d'azote (N_2), dont l'intérêt d'avoir une phase stable riche en azote et carbone qui après refroidissement rapide d'engendrer la formation d'une couche hors d'équilibre assurant d'excellentes propriétés mécaniques (dureté, résistance à la fatigue) et tribologique (résistance à l'usure et un bas coefficient de frottement. La présence des combinaisons nouvelles surfaciques et sous-jacentes lors de la diffusion du carbone et l'azote pour la formation des précipités de types TiCN , VCN et Al_2O_3 ...), qui contribuent d'avantages à améliorer les propriétés mécaniques de surface.

L'étude que nous présentons contribue à une meilleure compréhension de l'influence des conditions opératoires (température, temps, milieu) et de l'état initial sur le comportement mécanique et métallurgique des couches cémentées de l'alliage Ti 6Al 4V.

Notre thèse se compose de trois chapitres dont : une introduction situant la problématique du sujet, et une conclusion résumant les résultats obtenus.

Le premier chapitre qui s'articule sur une synthèse bibliographique évoquant les alliages de titane et leurs transformations ainsi que les deux procédés de cémentation et du grenailage de précontraintes, les contraintes résiduelles et leurs origine, les notions sur la tribologie et le comportement électrochimique ;

Le deuxième chapitre évoque les traitements de cémentation effectués et le grenailage de précontraintes appliqué sur les couches cémentées et décrit les différentes techniques expérimentales de caractérisation intervenant dans la discussion des résultats tels que l'essai de dureté, de la microscopie optique et électronique à balayage, l'analyse des éléments par EDAX et EDS, de la diffraction des rayons X pour la révélation des phases en surface et en sous couches, l'évaluation du comportement tribologique et électrochimique tels que le coefficient de frottement, la perte de masse, la rugosité ainsi que la résistance à la corrosion.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux et leurs interprétations suivies de conclusions.

Chapitre I

Recherche et Synthèse bibliographique

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

Étude bibliographique sur le titane et ses alliages et leurs comportements

Dans ce chapitre, correspondant à une synthèse bibliographique, nous évoquerons les deux traitements de surface appliquées à l'alliages de titane (Ti-6Al-4V) (traitements,thermochimiques, etmécaniques) : le principe et leurs rôle pour une meilleure amélioration du comportement tribologique.

I Choix du matériau

Les contraintes auxquelles nous devons répondre sont la réduction du poids et la garantie d'une résistance des pièces aux contraintes mécaniques et environnementales présentées précédemment.

Les alliages de titane sont connus pour leurs faibles densités (45% plus légers que les aciers inoxydables), leurs propriétés mécaniques élevées (pouvant aller au-delà de 1 000MPa) et leur excellente résistance à la corrosion.

L'étude s'est donc portée sur le choix du titane et de ses alliages. Avant de présenter les matériaux sélectionnés, une étude bibliographique a été effectuée sur les alliages de titane et les phénomènes tribologiques de manière générale.

Le titane pur est peu utilisé dans l'industrie, on lui allie dans la plupart des cas des éléments d'addition. Une grande variété d'alliages de titane existe. Ils se différencient par leur composition chimique, par leur microstructure, et par conséquent par leurs propriétés physicochimiques et mécaniques qui en résultent.

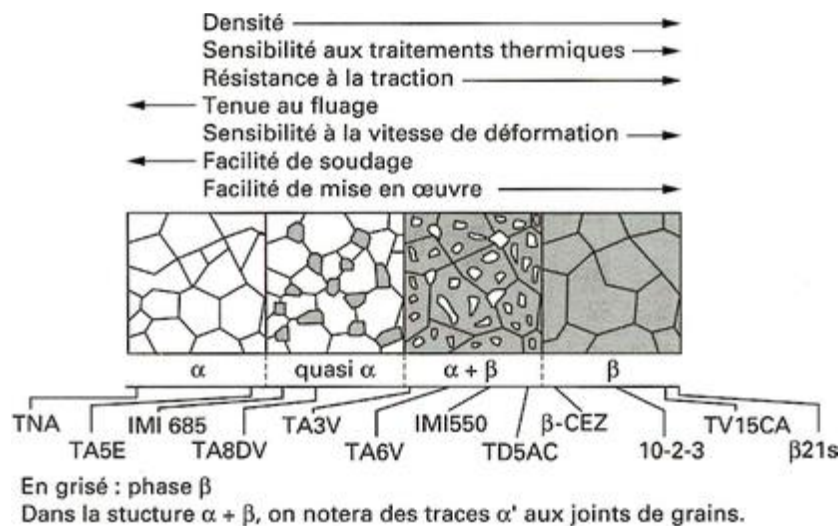


Figure I. 1: Représentation schématique des structures micrographiques d'équilibre des alliages de titane [9].

I.1 Le titane pur

Le titane pur appartient à la colonne IV-B du tableau de Mendeleïev. C'est un métal de transition, il peut former des solutions solides avec de nombreux éléments d'addition, ce qui suscite l'existence de nombreux alliages de titane aux propriétés mécaniques et microstructurales variées [10]. Le titane possède deux phases thermodynamiquement stables que sont la phase α (phase basse température) et la phase β (phase haute température).

Il présente une transformation allotropique de type martensitique aux environs de 882°C . Cette température correspond à la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ que l'on appelle également température de transition β , notée T_{β} . Sa valeur dépend des éléments d'addition présents (en insertion ou en substitution), et donc de la pureté du métal [10].

La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ est une transformation qui présente des caractéristiques de type martensitique, sans diffusion, selon le mécanisme proposé par Burgers [11]. Ainsi, pour passer d'une structure cubique centrée à une structure hexagonale compacte, cela nécessite un faible déplacement des atomes (inférieur à une distance interatomique) et d'un léger réarrangement de ces atomes (voir figure I.2).

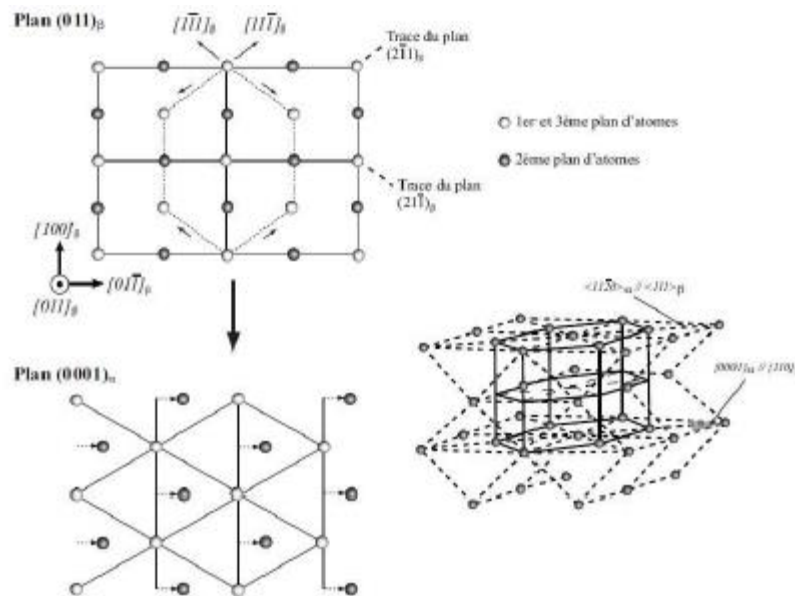


Figure I. 2: Transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ du titane pur [11-12].

Les phases α et β ont des relations d'orientations mutuelles mises en évidence par les relations de Burgers :

Plans: $(0001)\alpha // (110)\beta$

Directions: $\langle 11-20 \rangle \alpha / \langle 111 \rangle \beta$

Ceci a été confirmé par J. B. Newkirk and A. H. Geisler [13 ,14A-B]. En-dessous de 882°C , la phase α est stable aux basses températures.

Sa structure cristallographique est hexagonale pseudo-compacte avec les paramètres de maille : $a = b = 2,9505 \text{ \AA}$ et $c = 4,6826 \text{ \AA}$, selon la fiche JCPDS 44-1294 (1995).

Le tableau I.1 présente quelques caractéristiques de la phase α stable du titane pur à 25°C .

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

Tableau I 1 : Propriétés physiques d'un alliage de titane α de haute pureté (>99.9%) [15].

	Titane α (à 25°C)
Type de structure cristallographique	Mg
Symbole de Pearson	hP2
Groupe d'espace	P6 ₃ /mmc (194)
T _p	882 °C
Paramètres de maille	a= 2,9505 Å c=4,6826 Å c/a=1,587
Coefficient de dilatation thermique	8,36 μK^{-1}
Conductivité thermique	14,99 W/mK
Résistance électrique	564,9 n Ωm
Module d'élasticité	115 GPa
Module de cisaillement	44 GPa
Coefficient de Poisson	0,33

La phase β est stable aux hautes températures (au-dessus de 882°C et jusqu'à sa température de fusion 1670°C). Elle possède une structure cristallographique cubique centrée avec les paramètres de maille: $a = b = c = 3,3065 \text{ \AA}$, selon la fiche JCPDS 44-1288 (1995).

Le groupe d'espace de la phase β est Im3m (229), avec pour symbole de Pearson cI2. La cristallographie du titane pur peut être représentée comme le schéma de la figure I.3.

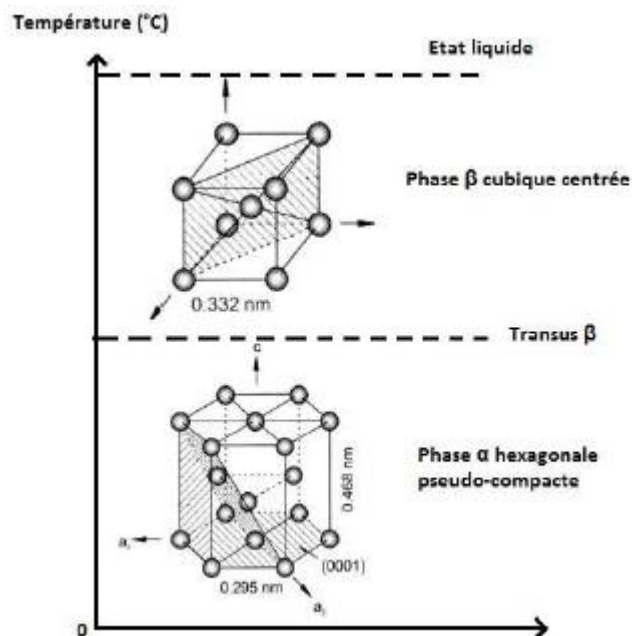


Figure I. 3: Cristallographie du titane pur [16].

Certaines des propriétés physico-chimiques du titane pur sont présentées dans le tableau I.2.

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

Tableau I.2 : Quelques caractéristiques physico-chimiques du titane pur [17 ,18].

<u>Propriétés</u>	<u>Valeurs correspondantes</u>
Masse atomique	47,867 +/- 0,001 u.a.m.
Masse volumique	4,51 g.cm ⁻³
Etats d'oxydation	2, 3, 4
Température de fusion	1 670°C
Température de transformation allotropique (transus β noté T_β)	882°C
Module d'élasticité	110 GPa
Coefficient de Poisson	0,33
Limite d'élasticité à 0,2% de déformation plastique	260 MPa
Résistance maximale à la traction	350 MPa
Allongement à la rupture	40%
Conductivité thermique à 20°C	16,7 J/m.s.°C
Résistivité électrique	47,8.10 ⁻⁸ Ω .m
Coefficient de dilatation	8,5.10 ⁻⁶ m/°C
Magnétisme	Non

u.a.m. (unité de masse atomique).

La température du transus β et la température de fusion d'un alliage de titane dépendent des éléments d'addition dans l'alliage. Chaque alliage de titane possède ainsi une température de transus β et une température de fusion qui lui est propre.

I.2 Les alliages de Titane

Le titane, élément de transition, peut former des solutions solides avec des éléments d'addition. Cela donne une gamme étendue et variée d'alliages de titane. Selon les alliages formés, les propriétés microstructurales et mécaniques changent. Des éléments d'addition tels que le molybdène par exemple vont améliorer la résistance à la corrosion des alliages de titane [19, 20].

Parmi les avantages principaux du titane, on retrouve :

- sa masse volumique qui correspond à 60 % de celle de l'acier ($\rho = 4,5 \text{ g.cm}^{-3}$),
- ses caractéristiques mécaniques qui restent élevées jusqu'à une température d'environ 600 °C,
- son coefficient de dilatation, légèrement inférieur à celui de l'acier, est inférieur de 50 % à celui de l'aluminium,
- son module d'Young élevé (environ 100 GPa).

Les propriétés physiques du titane sont comparées à celles d'autres matériaux et reportées dans le tableau I.3. On retrouve les propriétés mécaniques intéressantes

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

évoquées précédemment, par contre on note sa faible conductivité thermique par rapport aux autres métaux (quasiment cinq fois inférieure au fer).

Tableau I 3: Propriétés physiques du titane et d'autres métaux [18].

	Mg	Al	Ti	Fe	Cu
Masse volumique (k.cm^{-3})	1 740	2 700	4 500	7 860	8 940
Module d'élasticité (GPa)	45	70	110	210	120
Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	650	660	1 670	1 535	1 084
Conductivité thermique à 20°C ($\text{W.m}^{-1}.\text{Kg}^{-1}$)	146	240	16.7	71	380
Coefficient de dilatation (10^{-6}m.K^{-1})	25.7	24.6	8.5	11.9	16.4

La figure I.4 résume le domaine d'utilisation de plusieurs matériaux dans l'aéronautique en fonction de la température et du rapport entre contrainte en service et densité.

Les densités des différents matériaux varient de 1:8, pour les composites utilisés à basse température, à 9 pour les super alliages destinés à des sollicitations thermiques très importantes. Le domaine d'utilisation du titane (en jaune sur la figure I.4) est très vaste (jusqu'à 700°C) pour des contraintes en service pouvant dépasser le giga pascal.

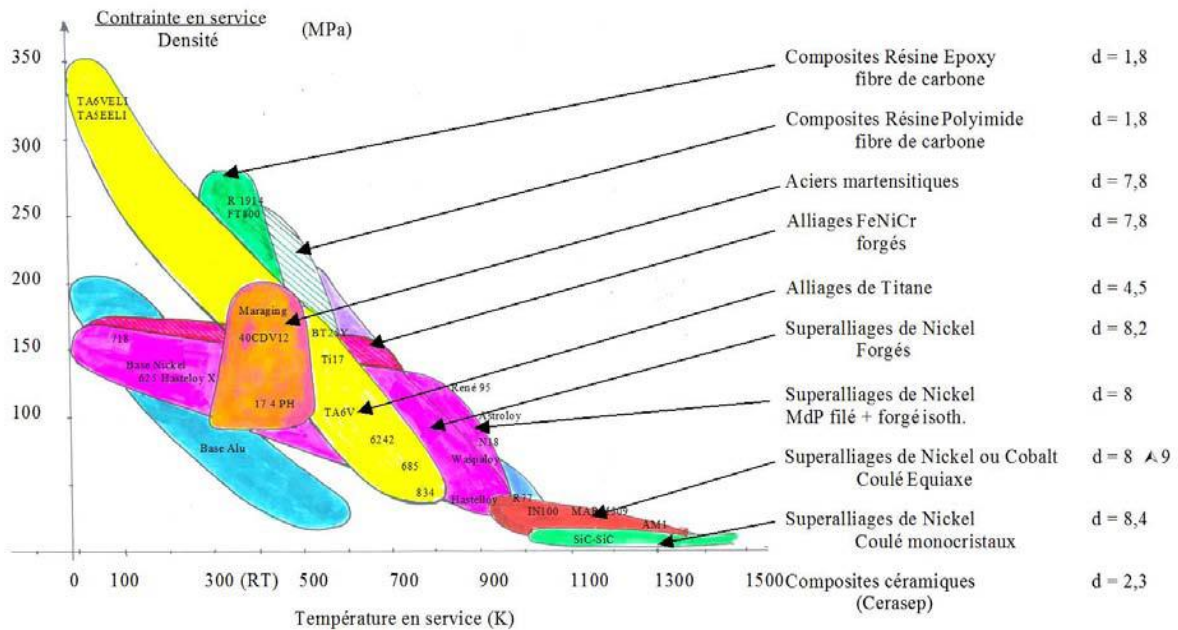
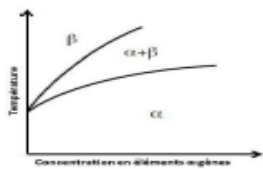
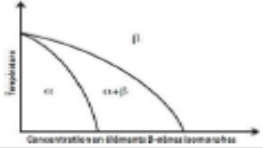
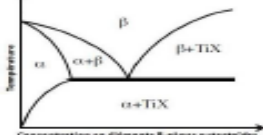
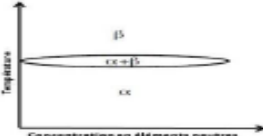


Figure I. 4: Utilisation des alliages de titane dans l'industrie aéronautique (d : densité).

Dans la plupart des cas, l'ajout d'éléments d'alliage va déplacer les domaines d'existence des phases α et β et modifieront les paramètres de maille [16]. Le tableau I.4 ci-dessous donne quelques exemples d'éléments qui sont α -gènes, β -gènes ou neutres.

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

Tableau I 4: Exemples d'éléments α -gènes ou β -gènes.

Eléments		Influence des éléments d'alliage Diagramme de phases	Insertion	Substitution
α -gènes			O ₂ , C, N ₂ , B	Al
β -gènes	β -isomorphes			Mo, V, Nb, Ta
	β -eutectoïdes		H ₂	Mn, Fe, Cr, Si, Ni, Cu, W, Co, Ag, Au
Neutres				Zr, Sn, Hf, Ga

Les éléments d'addition dits α -gènes stabilisent la phase α , en augmentant à la fois le domaine de phase α et la température du transus β .

Les éléments d'addition dits β -gènes stabilisent la phase β en augmentant le domaine de phase β et en abaissant la température du transus β (Figure 9). Parmi les éléments β -gènes, on distingue les éléments β -isomorphes (miscibles en toute proportion dans la phase β) des éléments β -eutectoïdes (qui peuvent former des précipités) [16].

Il existe également des éléments dits neutres qui ont une légère influence sur la température de transformation. Ces éléments n'ont pas de solubilité préférentielle que ce soit dans la phase α ou dans la phase β .

Les éléments d'addition peuvent avoir une influence sur les propriétés mécaniques des alliages de titane les contenant, comme le montre le tableau I.5 [17, 21].

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

Tableau I 5: Influence des éléments d'addition dans les alliages de titane sur leurs propriétés.

Eléments d'addition	Type	Influence de l'élément dans un alliage de titane
Eléments en insertion		
H	β-gène	-Pas d'influence sur les propriétés mécaniques -Baisse de ductilité lorsqu'il y a précipitation d'hydrures (pouvant être empêchée si H est piégé par des fractions volumiques de phase β)
O	α-gène	-Durcit la phase α -Réduit la ductilité du matériau
N		-Augmente la résistance mécanique -Réduit la ductilité du matériau -Influence semblable à celle de l'oxygène
C		-Réduction de la ductilité (quand > 1 000ppm) -Influence semblable à celles de l'oxygène et l'azote
Eléments en substitution		
Al	α-gène	-Durcit la phase α -Augmente la résistance mécanique -Réduit la ductilité -Améliore la tenue au fluage -Al < 7% évite la précipitation locale de phases fragilisantes α ₂ (=Ti ₃ Al)
Mo	β-gène	-Améliore la résistance mécanique, la ductilité et le fluage à moyenne température -Augmente la tenue à l'oxydation (donc la résistance à la corrosion)
V		-Améliore la résistance mécanique -Diminue la tenue à l'oxydation
Fe		-Améliore le compromis résistance mécanique-ductilité-fluage moyenne température -Diminue la valeur du transus β -Permet de travailler à basses températures
Si		-Précipitation de siliciures améliorant la tenue au fluage - <1% limite une réduction trop importante de la ductilité
Cr		-Améliore la résistance mécanique -Réduit la ductilité
Zr	neutre	-Durcit les phases α et β -Améliore le compromis résistance mécanique-ductilité pour tous les alliages α+β
Sn		-Durcit la phase α -Améliore le fluage et le compromis résistance mécanique-ductilité aux températures cryogéniques

Le titane possède une grande affinité avec des éléments interstitiels tels que l'oxygène, l'hydrogène, l'azote ou le carbone qui vont profondément changer les propriétés mécaniques du matériau. La dureté et la résistance mécanique vont être augmentées tandis que la ductilité et la ténacité vont chuter.

L'influence des éléments interstitiels peut être mise en évidence par la notion d'oxygène équivalent :

$$\%O_{2eq} = \%O_2 + 2(\%N_2) + 0.67 (\%C)$$

Une augmentation de 0,1%O_{2eq} implique une élévation de 123 MPa en résistance mécanique[22].

C'est pourquoi les traitements thermiques doivent être faits sous vide, et l'ouverture des fours utilisés, sous argon. Cela évite un durcissement trop important et fragilisant du matériau. L'influence des éléments d'alliages est souvent décrite par deux paramètres :

-le pourcentage en masse d'aluminium équivalent (%Al_{eq}) tenant compte de la teneur en Eléments α-gènes :

$$Al_{eq} (\% \text{mass}) = Al + \frac{Sn}{3} + \frac{Zr}{6} + 10.O_2$$

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

-le pourcentage en masse de molybdène équivalent (% $M_{o_{eq}}$) tenant compte de la teneur en Eléments β -gènes :

$$M_{o_{eq}} (\% \text{mass}) = Mo + \frac{V}{1,5} + \frac{Cr}{0,6} + \frac{Fe}{0,35} + \frac{Cu}{1,3} + \frac{Ni}{3,6}$$

Les pouvoirs stabilisants des éléments d'addition sur les phases α ou β sont ainsi donnés par les coefficients correspondants.

Une représentation graphique $Al_{eq} (\% \text{mass}) = f(M_{o_{eq}} (\% \text{mass}))$ permet de donner une classification des alliages de titane selon leur composition (Figure I.5 et Tableau I.6).

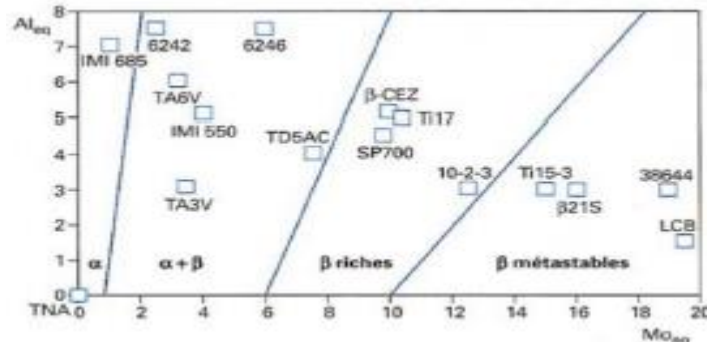


Figure I. 5: Diagramme $Al_{eq} (\% \text{mass}) = f(M_{o_{eq}} (\% \text{mass}))$ (TNA : Titane non allié)[23].

Tableau I.6: Classification des alliages de titane selon Al_{eq} et $M_{o_{eq}}$ [23].

Alliages	Equation
α et quasi α	$M_{o_{eq}} < 1 + 0,125Al_{eq}$
$\alpha + \beta$	$M_{o_{eq}} > 1 + 0,125Al_{eq}$
β riches	$M_{o_{eq}} > 6 + 0,5Al_{eq}$
β métastables	$M_{o_{eq}} > 10 + Al_{eq}$
β	$M_{o_{eq}} > 27 + Al_{eq}$

On distingue trois grandes familles d'alliages de titane que sont les alliages de type α , de type $\alpha + \beta$ et les alliages de type β selon leurs proportions de phase retenues à la température ambiante [17].

I.2.1 Les alliages α [16]

Les alliages α sont des alliages 100% α à température ambiante. Ils contiennent principalement des éléments d'addition de type α -gène ou neutre avec une teneur inférieure à 9% pour éviter la formation de la phase fragilisante telle que Ti_3Al [21].

Grâce à leur structure quasiment monophasée à température ambiante, ces alliages ont une bonne soudabilité. Ils ont une résistance mécanique moyenne et sont tenaces mais ont une formabilité à froid non évidente. Leurs propriétés mécaniques sont plus faibles que celles des autres catégories d'alliages [16].

Le titane pur (Ti CP) fait partie de cette catégorie.

Exemples: TIMETAL 35A et TIMETAL XT de compositions respectives 0,18O-0,03N-0,08C-0,2Fe et 0,5Fe-0,6Si-0,15O-0,1C-0,03N.

I.2.2 Les alliages $\alpha+\beta$ [16]

Les alliages $\alpha+\beta$ sont des alliages qui contiennent à la fois de la phase α et de la phase β . On distingue trois catégories parmi ces alliages :

- les alliages **quasi- α** qui ont peu de phase β stable et qui sont proches des alliages α .

De faibles quantités d'éléments β -gènes (environ 2%) sont ajoutées aux alliages monophasés α . D'où la stabilité possible de la phase β . Ceci améliore la forgeabilité à froid de l'alliage [21].

Exemple : TIMETAL 6242 de composition chimique 6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,08Si.

- les alliages $\alpha+\beta$ (alliages biphasés) qui contiennent entre 5 et 20% de phase β . Une grande variété de microstructures peut être obtenue pour ces alliages, leur conférant ainsi des propriétés mécaniques variées. Cela dépend des éléments d'addition et de leur quantité, des traitements thermiques ainsi que des vitesses de refroidissement définis.

Un des plus connus est l'alliage Ti-6Al-4V, très utilisé dans l'aéronautique, puisqu'il possède un bon rapport résistance mécanique/ductilité. Une microstructure de trempe constituée de la phase martensitique α' (phase hexagonale similaire à la phase α) peut également être observée selon les compositions.

I.2.3 Les alliages β [16]

Les alliages β métastables ont une capacité à retenir 100% de la phase β métastable à température ambiante à l'issue d'un traitement thermique de mise en solution, effectué à une température supérieure à la température du transus β , suivi d'une trempe. La phase β métastable se transforme alors en phases α et β stables avec 25 à 35% de phase β . Ces alliages peuvent posséder une résistance mécanique très élevée (au-delà de 1 300MPa), selon la morphologie de la phase α formée lors d'un revenu. Cependant, au-delà de 1300MPa, on observe une ductilité réduite, ce qui limite les applications industrielles[24]. Quelques exemples de compositions chimiques sont présentés dans le tableau I.7.

Tableau I.6: Exemples d'alliage de titane β -métastables et leurs compositions chimiques.

<i>Nom</i>	<i>Composition</i>
<i>TIMETAL 17</i>	<i>Ti-5Al-2Sn-4Mo-2Zr-4Cr</i>
<i>TIMETAL 10-2-3</i>	<i>Ti-3Al-10V-2Fe</i>
<i>TIMETAL 21S</i>	<i>Ti-15Mo-3Nb-3Al-0,2Si</i>
<i>TIMETAL 555</i>	<i>Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr</i>
<i>TIMETAL LCB</i>	<i>Ti-1,5Al-6,8Mo-4,5Fe</i>

Les alliages β ne possèdent que de la phase β à température ambiante et sont complètement stabilisés par la présence d'une quantité importante en éléments β -gènes. Ces alliages ont une bonne formabilité à froid et ont une bonne soudabilité [25].

Cette classification des alliages se résume dans le diagramme pseudo-binaire présenté sur la figure I.6.

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

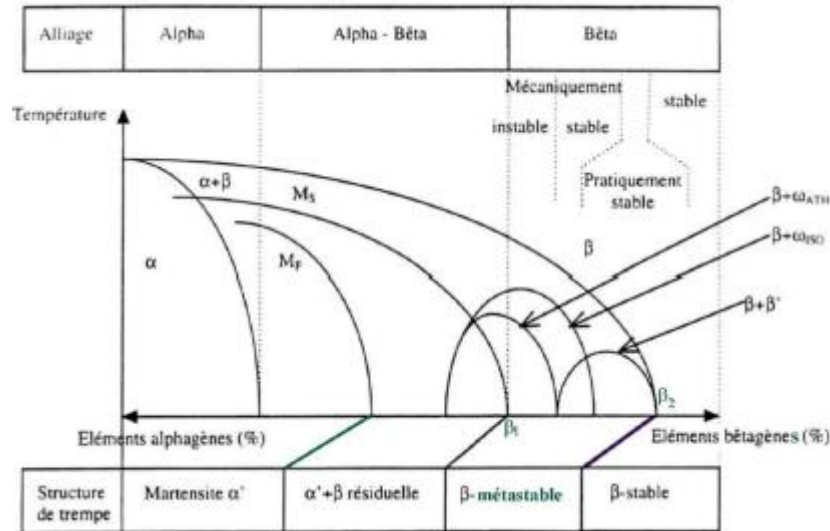


Figure I. 6:Diagramme pseudo-binaire d'équilibre représentant schématiquement la classification des alliages de titane avec les phases obtenues par trempe [16 , 21 , 26].

Nous le verrons par la suite, les éléments d'addition influencent à la fois les propriétés de résistance à la corrosion, par modification de la chimie de la surface, mais aussi les propriétés mécaniques soit par le biais de la solution solide, soit par l'influence sur la morphologie de microstructure. Le tableau I.8 classe quelques alliages de titane dans leur famille d'appartenance.

Tableau I.7: Quelques alliages de titane, leur composition pondérale et leur famille d'appartenance

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

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

Les propriétés mécaniques d'un alliage obtenues dépendent des traitements thermiques effectués, des vitesses de chauffage et de refroidissement, et, principalement, de la microstructure, en particulier, de la morphologie, de la fraction volumique, de la taille et de la répartition de la phase α dans la matrice β [25]. Une modification de la microstructure implique donc des propriétés mécaniques et de formabilité à froid différentes.

La microstructure constitue l'ensemble des phases présentes à température ambiante aux morphologies et propriétés différentes. Plusieurs phases (stables ou instables) peuvent coexister au sein des alliages de titane.

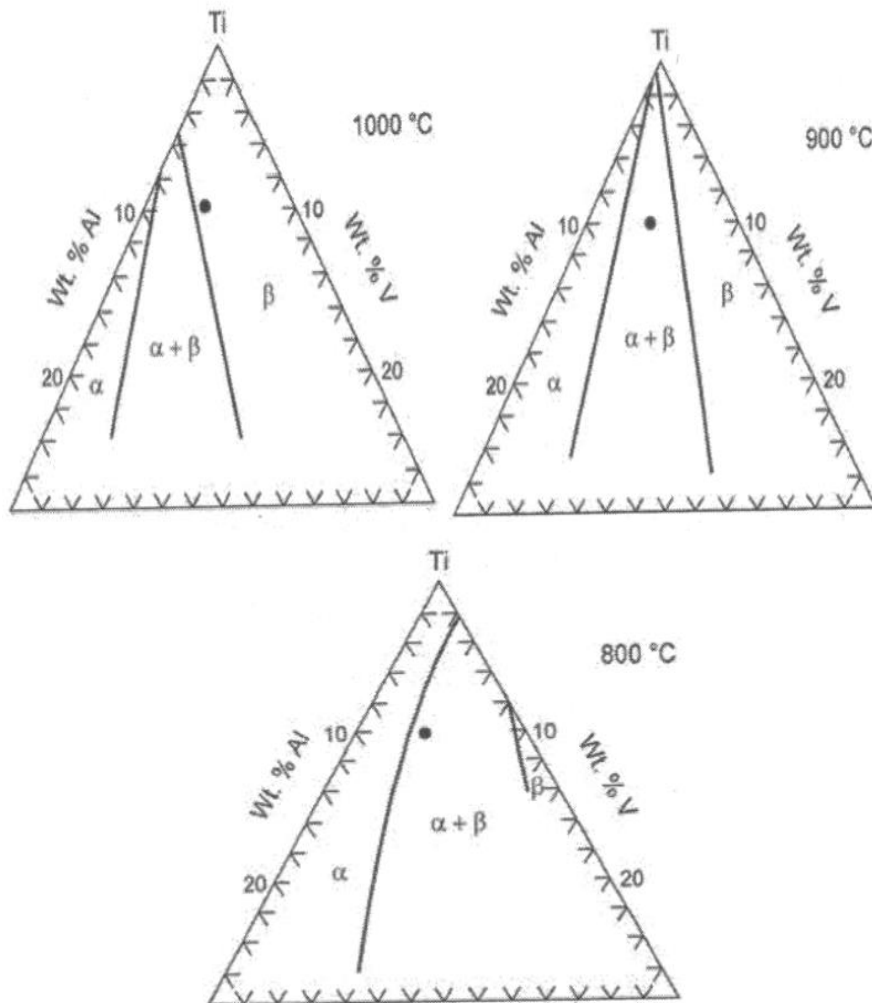


Figure I. 7: Isothermal sections through the Ti-rich corner of the Ti-Al-V system at 1000°C, 900°C and 800°C. The black dot marks the composition of Ti-6Al-4V [27].

Sections isothermes à travers le coin riche en Ti du Ti-Al-V. À température ambiante, le Ti6Al4V est biphasé α (HCP) + β (CC) avec un très faible pourcentage de phase β . Au cours du chauffage lent, il y a dissolution de la phase α , et la fraction de phase β augmente pour être égale à 1 aux températures supérieures à la température de transition θ_{β} . Elle est de structure cubique centrée. La température de fusion du Ti6Al4V se situe vers 1650°C et sa température d'ébullition est autour de 3285°C.

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

Le diagramme pseudo-binaire du Ti6Al4V est présenté en figure I.8. La transformation de type martensitique décrite précédemment débute à 780°C (Ms) et se termine à 650°C (Mf) [28].

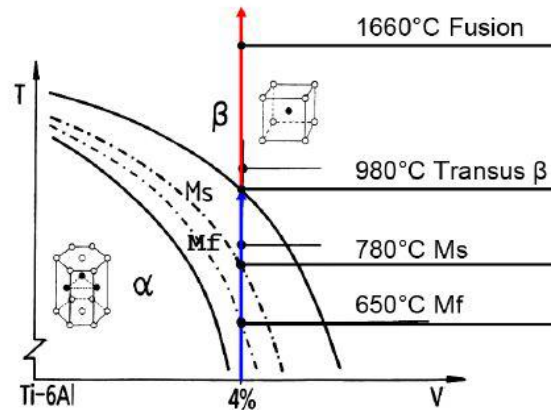


Figure I. 8: Diagramme pseudo-binaire du Ti6Al4V [18].

I.2.2.1 Microstructure du Ti6Al4V

La microstructure du Ti6Al4V laminé après un revenu dans le domaine α , utilisé dans ces travaux, est présentée en Figure I.9. Le choix d'un alliage laminé est conditionné par le fait que cette microstructure est particulièrement proche de celle des aubes de soufflante.

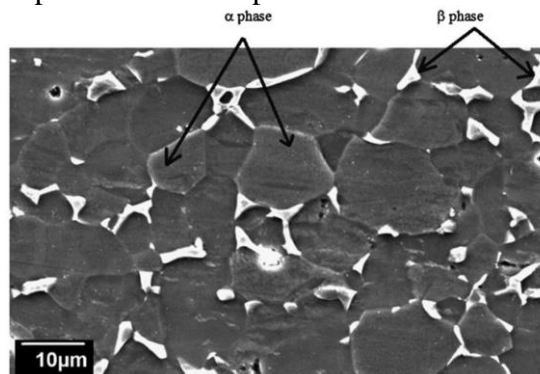


Figure I.9: Microstructure virginale du Ti6Al4V [29]

On retrouve une microstructure équiaxe en α . La formation de cette microstructure est détaillée dans les travaux de thèse de [30]. Des grains équiaxe sont obtenus par déformation d'une structure lamellaire ou martensitique dans le domaine α/β suivi d'une mise en solution [31].

Différents exemples de microstructures obtenues après traitement thermique sont illustrés en figure I.10. Pour le cas du Ti6Al4V. On retrouve une influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques du matériau. Par exemple en augmentant la taille des grains α dans une structure équiaxe [32], la contrainte critique diminue (relation de Hall-Petch), la ductilité décroît, la ténacité est réduite, la résistance au fluage augmente, et les vitesses de fluage, notamment dans le régime stationnaire, sont inversement proportionnelles à la taille des grains.

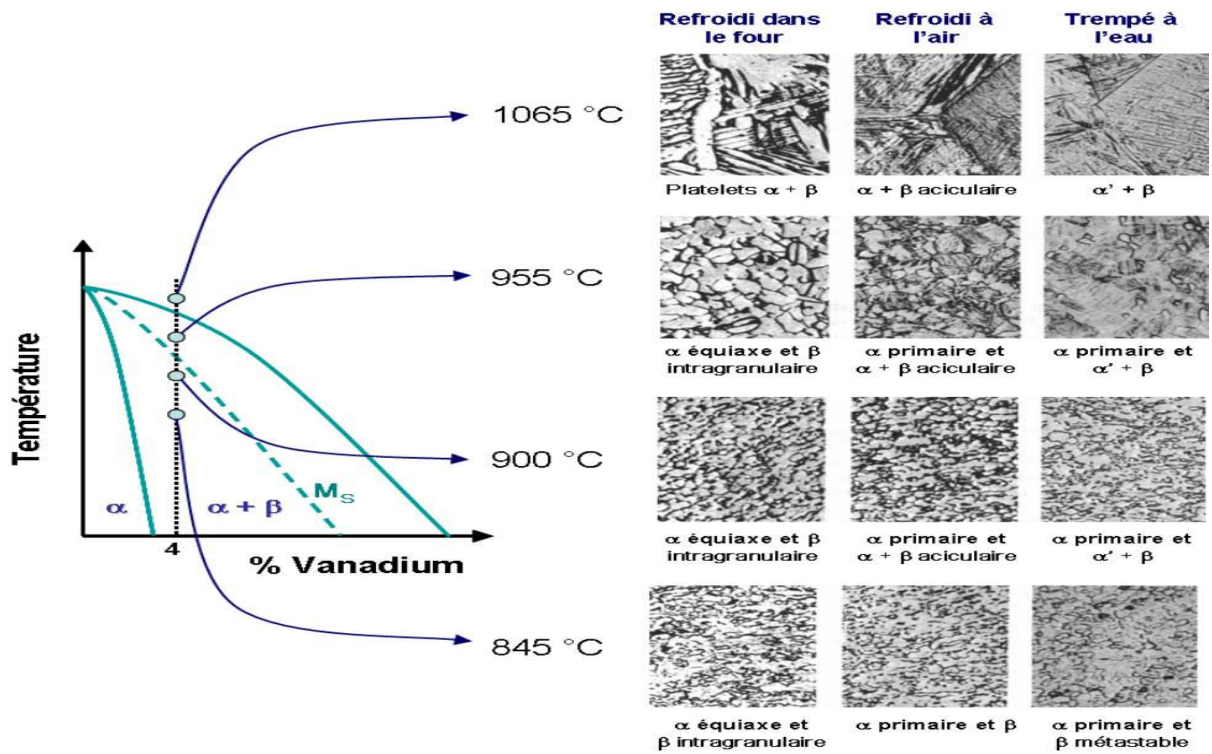


Figure I. 10: Microstructures du Ti6Al4V obtenues par différents types de refroidissement[33].

I.3 Diagrammes d'équilibre

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

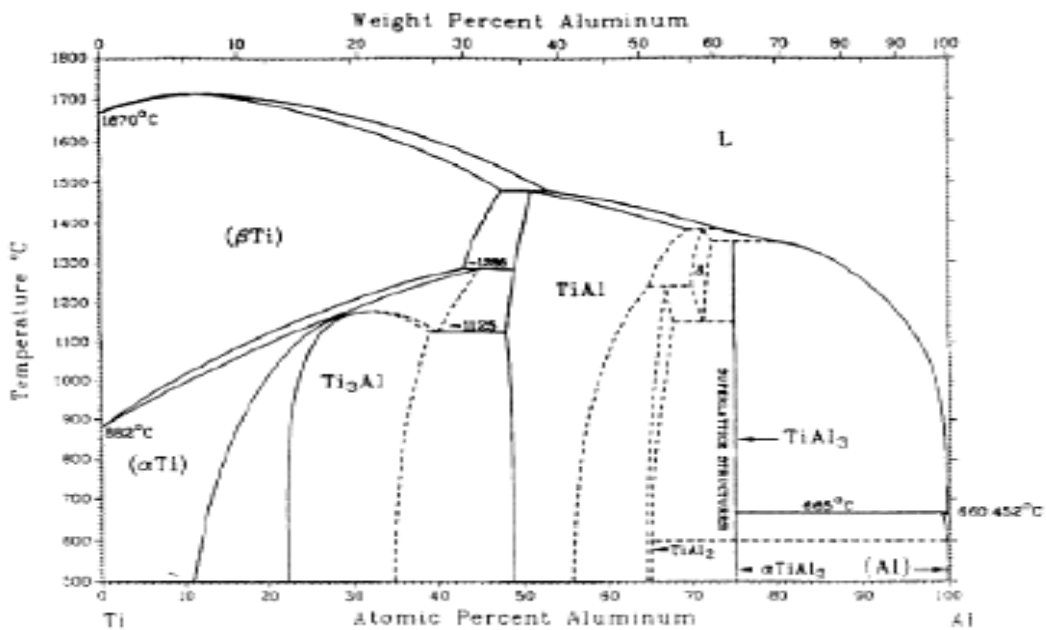


Figure I. 11: Diagramme d'équilibre Ti-Al [34,35]

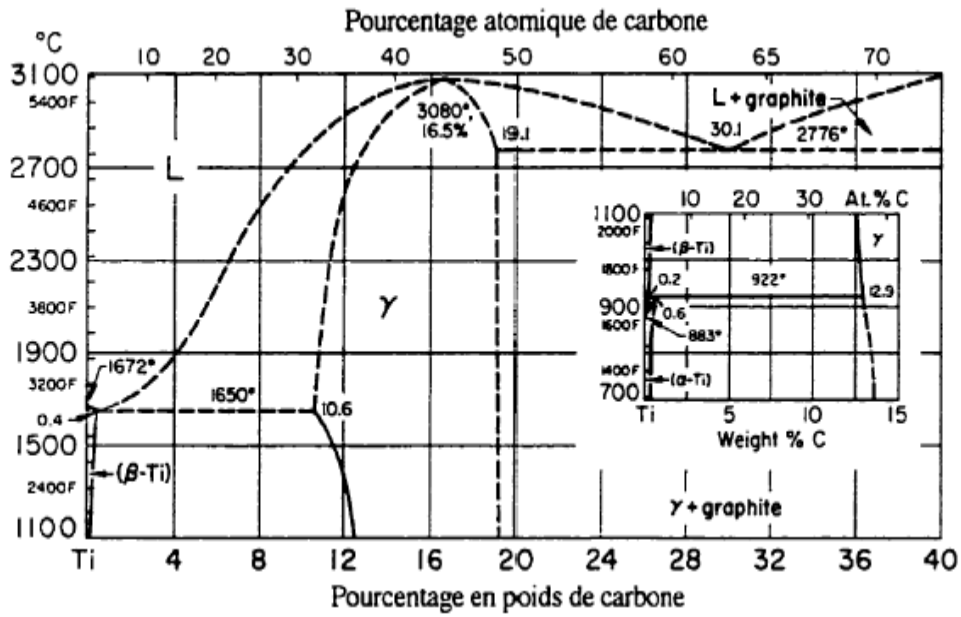


Figure I. 12: Diagramme de phases C-Ti où γ : TiC [36-37]

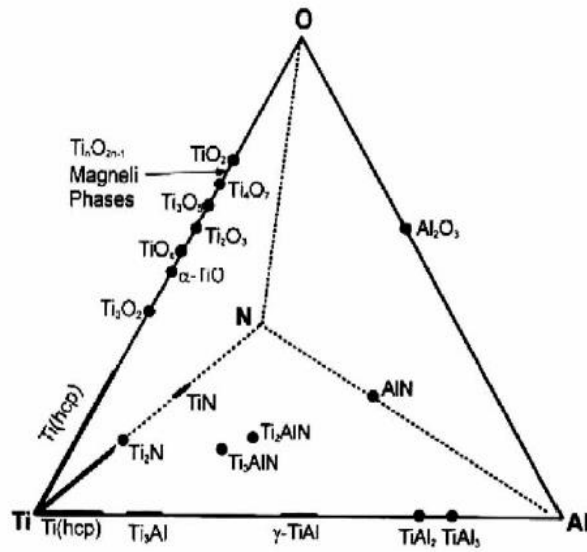


Figure I. 13: Diagramme de phases Ti-Al-O-N, à T=1300°C [38].

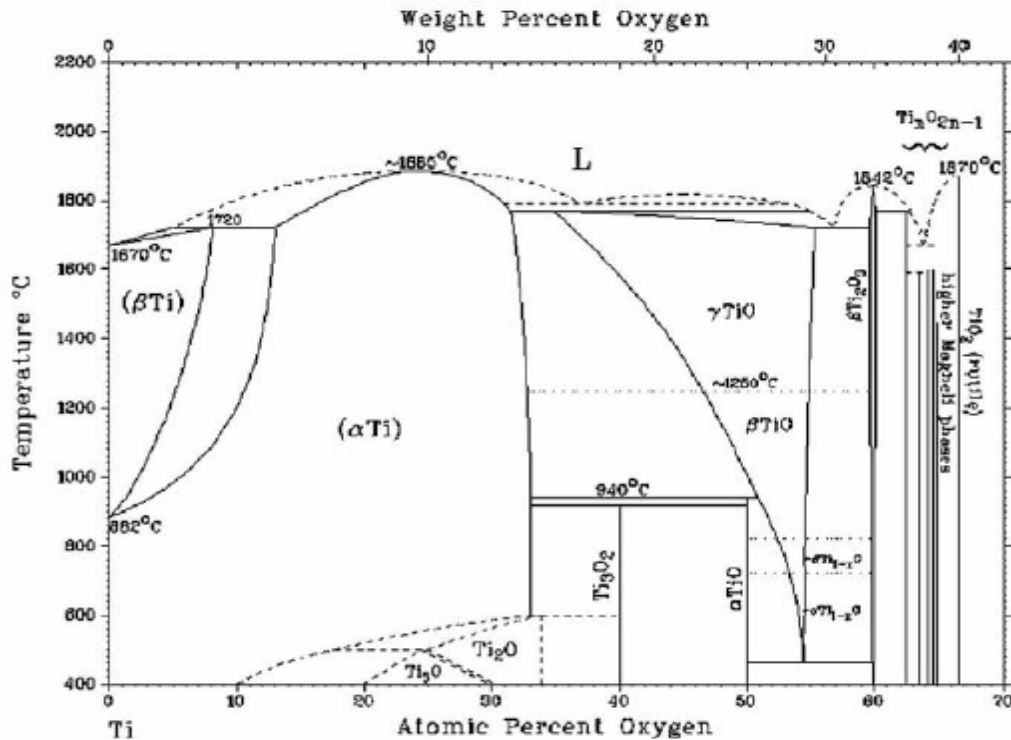


Figure I. 14 : Diagramme de phases Ti-O [34,36].

Les diagrammes binaires [39] ou ternaires [40, 41] trouvés dans la littérature permettent, en première approximation, une prévision de ces différentes actions [42]. Les diagrammes Ti-Al, Ti-Al-O-N, Ti-O et, Ti-C sont décrits dans Diagrammes d'équilibre, Alliages binaires de [43].

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

I.3.1 Diagramme d'équilibre Ti - C

Le titane est un des métaux de transition, présente une transformation allotropique à la température 882°C. Au dessous de cette température sa structure est hexagonale compacte, dite α-Ti et au-dessus il a une structure cubique centrée dite β-Ti. Sa température de fusion est 1668°C. Le titane ne forme qu'un seul carbure TiC_x de structure cfc (x représente le rapport des concentrations atomiques du carbone et du titane) qui s'étend sur un large domaine de composition avec des écarts à la stœchiométrie pouvant aller de 0.47 à 1).

Le diagramme de phase du système titane-carbone a été proposé par Cadoff [44] puis repris par Storms [45]. C'est le diagramme, le plus récent, proposé par ce dernier qu'il est illustré sur la figure I.12. Le diagramme est relativement simple présente cinq domaines principaux : la phase liquide, la phase α-Ti, la phase β-Ti, le graphite et une phase dont la structure est cubique à faces centrées, généralement notée TiC, de type NaCl.

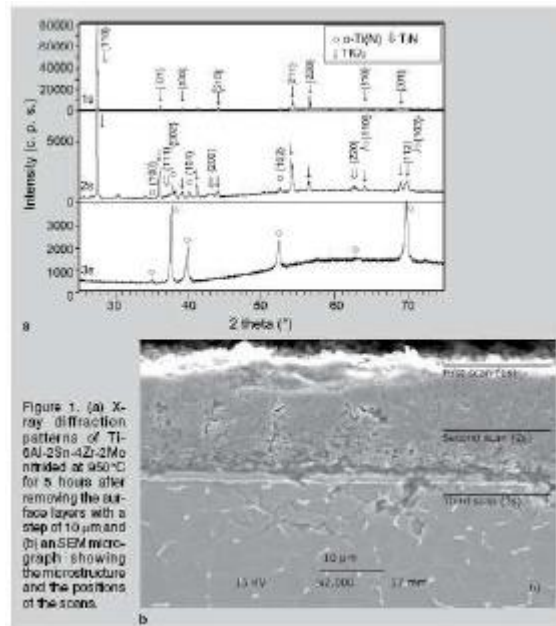
A cause de la grande affinité de ce système avec certains éléments métalloïdes (notamment l'oxygène et l'azote), une fluctuation notable des mesures est à noter, c'est pourquoi les diagrammes d'équilibre Ti-C ne sont pas absolument identiques.

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

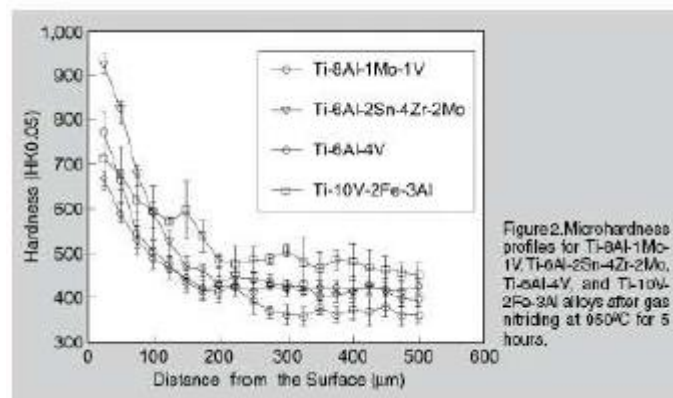
En tenant compte des travaux expérimentaux publiés, Seifert et al. [46] ont calculé récemment un autre diagramme de phase mais qui diffère très peu de celui présenté dans la figure I.12.

Il est bien établi que la solubilité du carbone est très faible dans les deux phases α -Ti et β -Ti de titane pur. Cependant les limites de solubilité sont difficiles à établir expérimentalement puisqu'elles sont très sensibles à la présence d'oxygène ou d'azote. Le maximum de solubilité en carbone dans la phase α -Ti est de 1.6%at. à 920°C et il n'est que de 0.6% at. dans la phase β -Ti pour des températures allant de 920°C à 1650°C.

Nous donnons quelques exemples de phases formées et les microstructures ainsi que les profils de micro dureté des alliages à base de titane obtenus après traitement de nitruration gazeuse à 950°C .



a /



b /

Figure I.15 : (a- b) Résultats de diffraction et microstructure obtenue par M.E.B ainsi que le profil de microdureté des alliages à base de titane Ti-8Al-1Mo- 1V, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, Ti-6Al-4V, et Ti-10V- 2Fe-3Al nitrurés à 950°C/5h [47]

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

Tableau I.8 : Composition chimique et caractéristiques des alliages de titane après nitruration

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

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

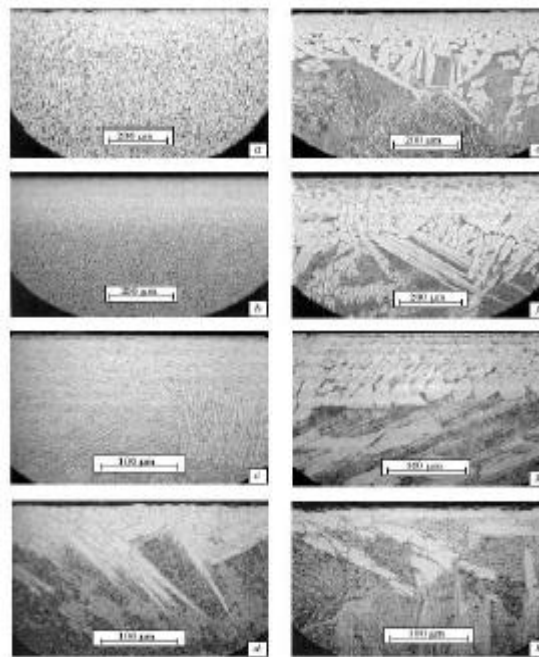


Figure I.16: Microstructures des alliages après nitruration gazeuse après 5-h / 950°C (a – d) et 1050°C (e – h) : a, e) Ti 8–1–1; b, f) Ti 6–2–4–2; c, g) Ti 6–4; d, h) Ti 10–2–3.

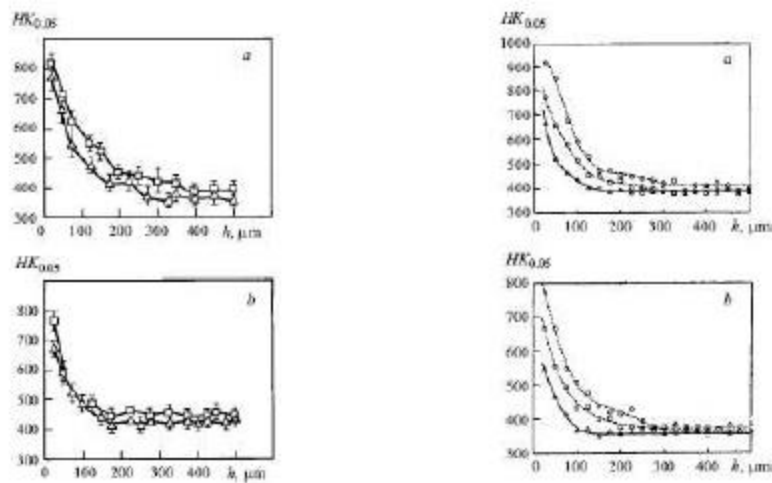


Figure I.17 : Profils de microdureté Ti 8–1–1 (a) et Ti 6–4 (b) Nitruration gazeuse à 950/5h et 1050°C.[47].

I.4 Traitements Thermochimiques de l'alliage de titane Ti6Al4V

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

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques des alliages a base de titane, différents types de traitements thermochimiques peuvent être appliqués. De nos jours, il y a un intérêt croissant pour les méthodes de traitements thermochimiques, liées à la saturation de diffusion de la surface des métaux ou alliages avec différents éléments (azote, carbone, oxygène...). de tels traitements peuvent augmenter la résistance d'usure et à la corrosion, diminue le coefficient de frottement et durcissent facilement la surface du matériel. Les processus de l'oxydation, carburant et la nitruration sont parmi les traitements thermochimiques les plus populaires utilisés pour l'amélioration des propriétés extérieures des alliages titaniques. Il existe de nombreux types de traitements thermochimiques qui sont différencier par :

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

Le traitement thermochimique consiste en une modification de la composition chimique de la couche superficielle par enrichissement d'un métal en éléments tels que carbone, azote. Le milieu extérieur sature les couches superficielles en cet élément et celui-ci sera transporté par diffusion vers l'intérieur de la pièce. Il est utilisé pour obtenir une dureté superficielle encore plus élevée, tout en gardant la ductilité au cœur. Nous nous intéresserons dans cette étude surtout à un type de traitement thermochimique qui est la cémentation. D'autres traitements tels que la nitruration sont également très utilisés dans d'autres domaines. Nous ne donnerons ici qu'une présentation succincte de traitements de cémentation.

Une description plus exhaustive de ces procédés est donnée au [48], [49]. Le tableau ci-dessous regroupe les principaux traitements thermochimiques avec leurs principales caractéristiques :

Tableau I.9: Différents traitements thermochimiques.

Traitement thermochimique	Principe de mise en œuvre	Structure superficielle	Dureté + profondeur (en moyenne)
Cémentation	Diffusion du carbone (900 – 950°C) + Trempe	Couche martensitique	800 à 900 HV 0.2 à 2.5 mm
Nitruration	Diffusion de l'azote (520 – 560°C)	Couche de combinaison (10 à 50µm) Couche de diffusion (0.1 à 0.6mm)	600 à 900 HV 0.03 à 0.6mm
Carbonitruration	Diffusion du carbone et de l'azote (800 – 850°C) + Trempe	Couche de Combinaison(10à70µm) Couche de diffusion (0.5 à 1.5mm)	800 à 900 HV 0.2 à 1.5mm

I.4.1 La Cémentation Gazeuse

C'est un traitement thermochimique de durcissement superficiel qui s'applique principalement à des aciers doux et aussi pour les alliages à base de titane, garantissant une bonne ductilité et ténacité à cœur. Elle consiste en un enrichissement en carbone de la couche superficielle, d'une teneur pouvant atteindre 0.8 à 1%, par maintien à température élevée dans un milieu susceptible de céder du carbone à l'alliage. Le carbone pénètre vers l'intérieur de la pièce par diffusion pendant le maintien en température. La faible solubilité du carbone dans la ferrite implique que la cémentation s'effectue dans le domaine austénitique. La solubilité maximale dans l'austénite varie en fonction de température de 0.77% à 2.11%. Dans la pratique, la cémentation se réalise à une température comprise entre 925 à 975°C permettant un bon compromis entre la grosseur de grain, le temps de l'opération et la mise en solution de carbone. Le but étant d'avoir une formation des carbures ou des carbonitrides.

La suite de l'opération consiste à tremper cet alliage enrichi en carbone de manière à former une structure martensitique de dureté élevée. La dureté étant liée directement à la teneur en carbone. Après trempe, le cœur des matériaux, non enrichi, présente une structure généralement martensitique à bas carbone, ou bainitique [50]. L'interaction qui existe entre la couche enrichie et le cœur permet de réaliser des pièces présentant une surface très dure tout en conservant une certaine ductilité et malléabilité à cœur, gage d'une assez bonne résilience. Les caractéristiques mécaniques des alliages cémentés dépendent principalement de la répartition du carbone de la surface vers le cœur.

I.4.1.1 La Diffusion

La mise en contact du matériau dans une atmosphère cémentante et carbonitrurante a pour effet d'augmenter les teneurs en carbone (et en azote) en extrême surface. Des valeurs qui peuvent être contrôlées selon les teneurs en surface souhaitées. Le carbone (et l'azote) pénètrent à l'intérieur de l'acier par diffusion de manière à réduire l'hétérogénéité de la composition du matériau. De la même façon que lorsque l'on chauffe une pièce, la surface est d'abord chauffée, et, par la suite, la chaleur diffuse progressivement à l'intérieur de la pièce jusqu'à une température d'équilibre. Ainsi, il existe une analogie entre les équations qui régissent le transfert de chaleur, qui obéit aux lois de Fourier, et la diffusion des atomes qui obéit aux lois de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D^{\gamma} \overrightarrow{\text{grad}} C) - 1$$

avec

C : concentration molaire en carbone (ou en azote)

D^{γ} : coefficient de diffusion en phase austénitique

où

$$D_c^{\gamma} = (0.07 + 0.06\%C) \exp\left(\frac{-1600}{T}\right) \text{ est le coefficient de diffusion de carbone [49]}$$

La diffusion se déroule à une température d'austénisation fixe. Le phénomène de la diffusion dépend de la composition chimique du matériaux : le nickel, le chrome et le molybdène l'augmentent tandis que le silicium l'abaisse [51]. Le temps de diffusion influe sur la répartition du carbone (et de l'azote) dans le matériaux ou les alliages, donc sur la profondeur affectée par les traitements.

Présentation des lois de Fick:

La première loi de Fick permet de suivre l'évolution du taux de carbone en fonction du flux de carbone par unité de surface. La seconde loi de Fick intègre le paramètre temps et permet de modéliser le profil carbone obtenu après cémentation. Ces lois sont citées dans le cas de la diffusion unidirectionnelle :

Première loi de Fick: $J = -D \frac{\delta c}{\delta x}$ 1.2

Seconde loi de Fick : $\frac{\delta c}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x} \left(D \frac{\delta c}{\delta x} \right)$ 1.3

J : flux par unité de surface et de temps
t : temps
c : pourcentage de carbone

x : profondeur
D : coefficient de diffusion

Si l'on considère que le transfert entre le gaz et le métal à la surface est très rapide, la teneur en carbone à la surface peut être assimilée au potentiel carbone de l'atmosphère. Dans ce cas la solution analytique suivante est adoptée pour la seconde loi de Fick :

$$\frac{c - C_0}{C_g - C_0} = \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad 1.4$$

$$\text{avec } \operatorname{erfc}(Z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z e^{-z^2} dz \quad 1.5$$

C_g : potentiel carbone de l'atmosphère

C_0 : concentration en carbone du métal de base

De cette expression se déduisent les règles suivantes, pour un potentiel carbone fixé :

- La distance à la surface, pour laquelle on obtient une concentration donnée, est proportionnelle à la racine carrée de la durée de traitement.
- La durée nécessaire pour obtenir une concentration fixée à une profondeur donnée est proportionnelle au carré de la distance et inversement proportionnelle au coefficient de diffusion.

1.3.2 Expression du coefficient de diffusion

Toutes ces modélisations nécessitent la connaissance du coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite. Ce coefficient dépend essentiellement de la température mais aussi de la concentration en carbone. La figure I.18 représente le rôle de la température sur le coefficient de diffusion selon Gaoping [52]. Le coefficient de diffusion est exprimé selon une loi d'Arrhenius.

$$D = D_0 \exp \left(\frac{-\Delta H_D}{R.T} \right) \quad 1.6$$

D_0 : constante
R : constante des gaz parfait
T : température en °C
 ΔH_D : enthalpie

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

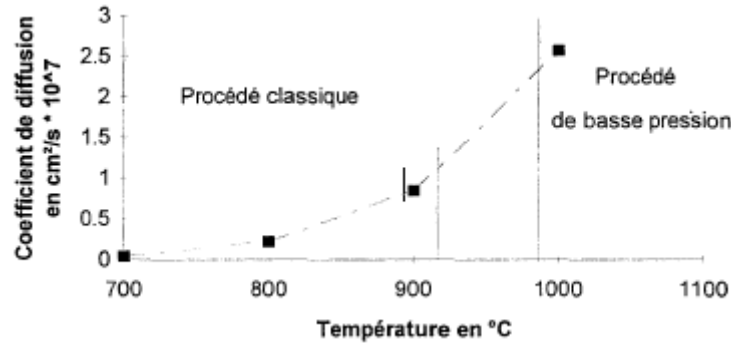


Figure I. 18: Influence de la température sur le coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite d'après [52]

En cémentation basse pression les températures de traitement sont supérieures à 980°C alors qu'en cémentation classique elles ne dépassent pas 930°C. Le coefficient de diffusion peut donc être multiplié par deux selon le procédé de traitement utilisé.

Plusieurs auteurs ont cherché à déterminer l'influence de la concentration en carbone sur le coefficient de diffusion. Le tableau I.11 rassemble quelques résultats bibliographiques :

Tableau I.10: Différentes expressions du coefficient de diffusion en cm²/s avec R en cal 1 Kmol et T, température en °K.

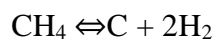
WELLS et MEHL [53]	$(0,07 + 0,06 \%C) \exp [-32000 /RT]$
COLLIN et col. [54]	$1,43 \exp (-19900/T) \exp [(0,00242) (\%C) \exp (6790/T)]$
GAOING. [52]	$0,116 \text{ EXP } (-32000 /R T)$

I.4.1.2 Les Principaux agents cémentant

Le carbone, l'un des éléments les plus importants dans les métaux et alliages, assure les propriétés souhaitées dans le cœur, l'enveloppe et sur la surface. Les propriétés optimales pour l'enveloppe et le cœur sont principalement obtenues par des traitements thermiques par voie thermochimiques tels que la cémentation et la carbonituration. Les propriétés de surface optimales dans de nombreuses applications sont obtenues par diverses techniques d'ingénierie à base de carbone,

➤ Le méthane

Constituant principal du gaz naturel, donne lieu à une réaction carburante avec l'acier :

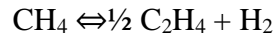


Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

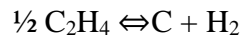
La réaction de cémentation par le méthane est presque totale, toutefois sa vitesse de réaction est très faible. De plus, lorsque sa concentration est trop importante, il peut se décomposer avant d'arriver au contact de la pièce, et ainsi libérer du carbone amorphe formant des suies.

➤ Le propane

Un rôle important est attribué à la molécule d'éthylène qui sert d'intermédiaire à la décomposition du méthane selon les réactions :



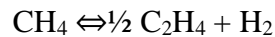
Et



Cette formation d'éthylène permet d'expliquer la plus grande efficacité du propane comme agent cémentant que celle du méthane (il est le plus couramment utilisé au sein de PSA Peugeot Citroën). On a en effet les réactions suivantes :

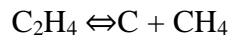


Et



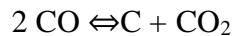
Conduisant à : $\text{C}_2\text{H}_4 \Leftrightarrow 2\text{C} + 2\text{H}_2$ (réaction favorisée par la basse pression)

Et



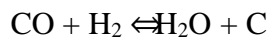
Autre agent cémentant : le CO

En présence d'acier, le monoxyde de carbone peut réagir à haute température et fournir des atomes de carbone :



En majorité, les atmosphères industrielles de cémentation, qu'elles soient obtenues par combustion endothermique d'hydrocarbures ou par décomposition de liquides organiques, sont riches à la fois en CO et H₂.

En présence d'hydrogène, on obtient la réaction suivante :



I.4.1.3 Action du carbone sur les couches carburées

L'azote augmente les possibilités de dissolution du carbone dans l'acier : par sa dissolution dans la ferrite, il distend les mailles du réseau facilitant l'insertion de carbone dans les sites interstitiels. La présence d'azote abaisse la température d'austénisation (en dessous de 725°C), augmentant les possibilités de diffusion du carbone. Les couches austénitiques ainsi formées ont, par la présence simultanée de l'azote et du carbone, une trempabilité élevée : il y a abaissement de la température de début de transformation martensitique avec, en conséquence, la possibilité de transformation incomplète de l'austénite à température ambiante.

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

La martensite au carbone et à l'azote obtenue après trempe possède une dureté élevée (pouvant atteindre 900 HV).

I.4.1.4 Obtention et propriétés de l'atmosphère

Le générateur de gaz de protection **AICHELIN ,Endomat G(ETRAG Constantine)**, sert à produire du gaz endothermique (gaz d'endomat), qui est utilisé pour des applications les plus diverses comme gaz de protection ou comme gaz porteur pour la cémentation gazeuse .le propane ou le gaz naturel (dans des cas spéciaux le gaz de cokerie) sert de gaz de départ , il est mélangé à une quantité d'air mesurée exactement et est ensuite transformé catalytiquement . Le gaz qui en résulte contient comme composants principaux du CO, de l'H₂(avec du propane env. 23% COet envi .31%H₂ , avec du gaz naturel 20 %CO et 40%H₂)et du N₂ ainsi que des traces de CO₂ et d'H₂O, la proportion de ces composants est déterminer par l'équilibre du gaz à l'eau . La réaction est endothermique (consomme de la chaleur) et est réalisée dans une cornue chauffée sur un catalyseur au nickel .le chauffage de l'endomat se fait par 4 brûleurs à gaz Reku NOXMAT pour chauffage direct .

I.4.1.5 Mécanismes d'enrichissement en carbone et azote

L'apport d'azote est effectué par la dissociation, au contact du matériau chauffé, decomposés de l'azote contenus dans le gaz. En particulier, l'ammoniac se dissocie en azote et hydrogène atomique ; l'azote donnant une solution solide et l'hydrogène, se recombine en H₂, se diffuse à l'extérieur. L'azote et l'hydrogène en excès se recombinaient en N₂ et H₂ et se mélangent à l'atmosphère. L'azote peut également se combiner au carbone obtenu par la réaction: $2\text{CO} \Rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$, et le cyanogène (C₂N₂)ainsi formé peut agir sur le matériau en donnant C et N diffusant vers l'intérieur. La diffusion du carbone et de l'azote, éléments de rayons atomiques voisins, se fait par insertion dans le réseau à des vitesses peu différentes. Toutefois, lorsque le carbone et l'azote sont présents simultanément, leur coefficient de diffusion est plus important que celui du carbone seul.

I.5 Contraintes résiduelles

Nous avons vu que les traitements de cémentation ou de carbonituration permettent principalement d'augmenter la dureté superficielle, tout en gardant une certaine ductilité à cœur. Les propriétés mécaniques, notamment la résistance à l'usure, s'en trouvent optimisées. Cependant, du fait de la non-uniformité de la vitesse de refroidissement en tous points de la pièce et de la non-simultanéité de transformations de phases lors de la trempe, un champ de contraintes internes peut être induit. Ces deux facteurs sont en réalité liés. Toutefois, pour les besoins de l'explication, nous allons séparer arbitrairement l'influence du facteur thermique de celle de la métallurgie :

I.5.1 Contraintes d'origine thermique

En faisant l'hypothèse qu'aucune transformation de phases n'a eu lieu, les contraintes résiduelles viennent des incompatibilités de déformations lors de la trempe, dues aux différences de variations volumiques entre les divers points de la pièce, liées aux gradients thermiques instantanés. Il est effectivement facile d'imaginer que le refroidissement ne sera pas le même en surface et au cœur de la pièce. Il dépend directement de la géométrie, de la massivité

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

de la pièce ainsi que de la sévérité du milieu de trempe. Pour simplifier, une zone où la vitesse de refroidissement est la plus rapide a tendance à se contracter. La continuité de la matière limite cette contraction par le reste de la pièce.

Cette zone se trouve alors en traction et le reste en compression pour respecter l'équilibre. En réalité, le phénomène est complexe car au cours du cycle complet du refroidissement les contraintes peuvent changer de signe. Des zones qui étaient en traction peuvent se trouver, en fin de processus, en compression. Cela explique le fait que le cœur soit en traction et la surface en compression. Le cœur est en effet refroidi en dernier. Des déformations plastiques irréversibles peuvent apparaître lors des différentes transformations. Maeder et al [55] ont représenté ce processus sur la figure I.19.

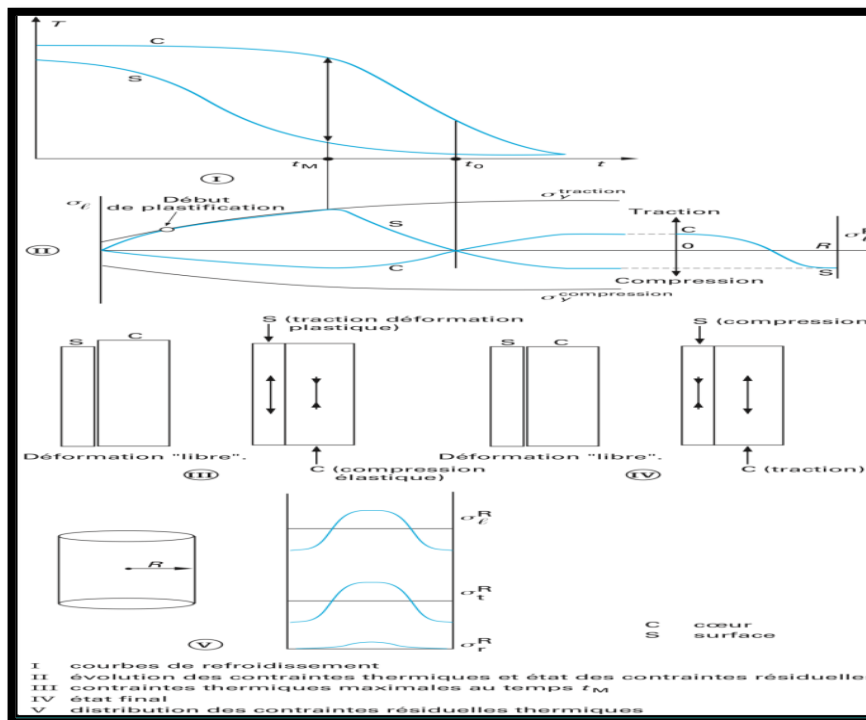


Figure I. 19: Vue simplifiée de la genèse des contraintes résiduelles d'origine thermique [55].

I.5.2 Contraintes d'origines métallurgiques

Les transformations de l'austénite (A) lors du refroidissement conduisent à des variations positives de volume. Ces dernières dépendent fortement de la teneur en carbone et du type de transformation. Elles sont beaucoup plus importantes lors de transformations martensitiques (M) que bainitiques (B), par exemple. Les exemples suivants illustrent ce fait [56].

$$\frac{\Delta V}{V} = 1.55 - 0.18 \times (\%C) \text{ pour A} \rightarrow \text{M} \quad 1.7$$

$$\frac{\Delta V}{V} = 1.55 - 0.48 \times (\%C) \text{ pour A} \rightarrow \text{B sup} \quad 1.8$$

$$\frac{\Delta V}{V} = 1.55 - 0.74 \times (\%C) \text{ pour A} \rightarrow \text{B inf} \quad 1.9$$

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

Les variations volumiques seront donc plus significatives en surface qu'au cœur du matériau pour les matériaux cimentés et carbonitrurés, dues aux gradients de carbone. En outre, un acier à gradient de carbone se comporte comme un véritable composite, où chaque point (profondeur) de la pièce correspond un diagramme TRC tel que présenté sur la Figure I.20.

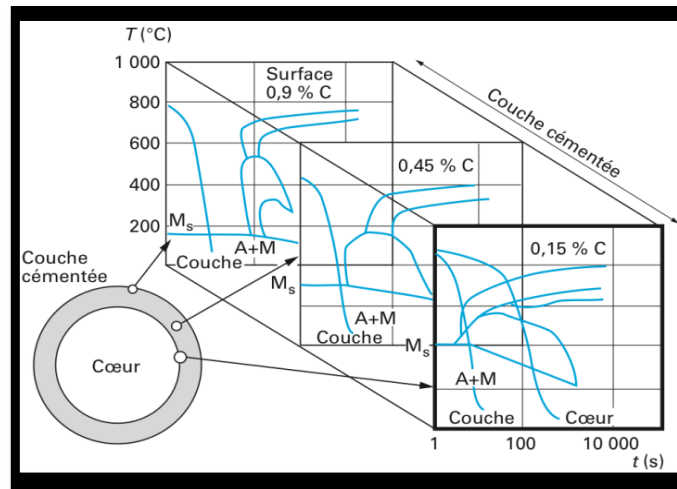


Figure I. 20: Diagramme TRC « composite » d'un matériau cimentée [55].

D'après les différentes lois vues précédemment, qui expriment la température du début de transformation de l'austénite en martensite M_s , celle-ci est d'abord atteinte au cœur de la pièce, où la teneur en carbone est la plus faible, et progresse vers l'extérieur.

Le cœur se transforme alors en premier en martensite. Cette transformation est accompagnée d'une augmentation de volume qui sera accommodée par une déformation plastique des couches supérieures, encore austénitiques. Lorsqu'à son tour, la couche superficielle subit une transformation, l'augmentation de volume résultante est empêchée par le cœur qui est déjà martensitique et peu déformable, et dont la température est déjà bien basse. Par conséquent, les couches superficielles, qui se transforment en dernier, sont mises en compression. Ce phénomène est accentué par le fait que la teneur en carbone est plus élevée en surface. La figure I.21 explique ce processus.

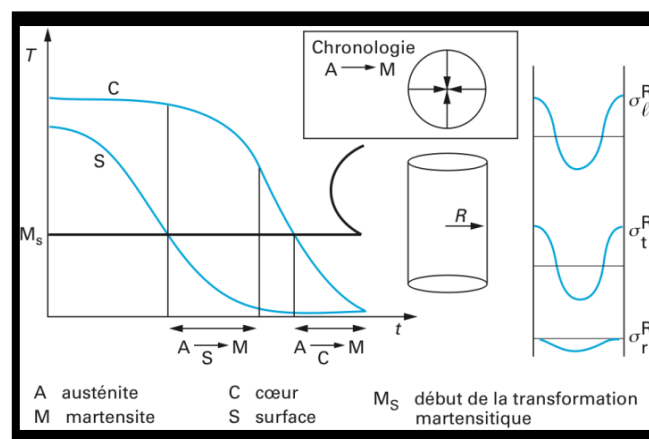


Figure I. 21: Genèse des contraintes résiduelles d'origine métallurgique lors de la trempe d'une pièce constituée d'un matériau avec transformation de phase [55].

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

En réalité, la genèse de contraintes résiduelles lors des procédés de cémentation et de carbonituration résulte d'influences simultanées des phénomènes thermiques et métallurgiques, voire mécaniques. En effet, les déformations plastiques sont créées lorsque les limites locales d'élasticité sont dépassées lors des différentes variations volumiques.

I.6 Etudes Tribologiques des propriétés mécaniques du Ti-6Al-4V

Comme cela a été évoqué précédemment, la diffusion du carbone dans le Ti-6Al-4V est utilisée dans le cas présent pour améliorer les propriétés de surface et donc augmenter la durée de vie du matériau. Les principales améliorations qui suivent la diffusion du carbone sont une augmentation de la dureté, une augmentation de la résistance au frottement et à l'usure, une résistance accrue à la corrosion et une amélioration de la structure par les phases appariées.

I.6.1 Augmentation de la dureté

C'est le phénomène le plus significatif qui apparaît suite à l'implantation de carbone dans le titane (ainsi que dans la plupart des métaux). La dureté n'est pas révélatrice du comportement que peut avoir un métal face à une sollicitation quelconque. En effet, celle-ci permet uniquement d'évaluer la résistance à la pénétration d'une pointe en diamant de géométrie donnée dans le matériau.

Cependant, de nombreuses propriétés des matériaux (résistance mécanique, résistance au frottement,) peuvent être corrélées plus ou moins directement à la dureté. De plus, les mesures de dureté séduisent par leur simplicité de réalisation et par leur caractère « local ». Elles sont donc l'outil le plus fréquemment utilisé comme indicateur de l'efficacité d'une implantation.

I.6.1.1 Causes du durcissement

Le durcissement est attribué à la modification de la structure engendrant des obstacles aux mouvements des dislocations. Cela peut être dû à la formation de boucles de dislocations ou par une fine précipitation liée à la diffusion (phase α' dans l'alliage de titane par exemple). A forte fluence, on peut avoir également précipitation de phases dures, jusqu'à formation éventuelle d'une couche continue de ces nouvelles phases. Dans ce cas le durcissement est causé par ces nouvelles phases.

L'augmentation de la dureté du titane après implantation de carbone est attribuée à la formation d'une couche continue de carbure de titane très dure [57-60]. Les auteurs remarquent généralement une augmentation de dureté supérieure à 200 % pouvant même atteindre la valeur de 720 % [57].

I.6.2 Étude du frottement

➤ lois fondamentales

L'étude du frottement, englobée sous le nom de la tribologie, a débuté au 15^{ème} siècle avec Léonard de Vinci. Il fut le premier à énoncer les lois fondamentales du frottement. Amontons (1699) a réalisé des études similaires deux siècles plus tard. Ces études ont permis de formuler que :

- la force de frottement T est proportionnelle à la charge normale appliquée N ,

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

- la force de frottement T est indépendante de la surface apparente de contact S_{app} .

Coulomb s'est intéressé au frottement à l'occasion d'un prix de l'Académie des sciences en 1779. Ce prix portait sur "le frottement et la raideur des cordes", les expériences devaient être applicables aux machines utilisées dans la marine. La problématique principale portait sur la mise à l'eau des navires. Le frottement des flancs du bateau en bois contre les supports, eux aussi en bois, crée un tel échauffement qu'un feu se déclare. Sa "théorie des machines simples" qui regroupe tous ses résultats expérimentaux lui permet de remporter le prix de l'Académie des sciences en 1781. Il fut le premier à donner à la constante $\mu = T/N$ le nom de coefficient de frottement de glissement et à distinguer le coefficient de frottement statique du coefficient de frottement cinématique [61].

Il repropose les lois énoncées deux siècles auparavant, et les complète en ajoutant que :
- le coefficient de frottement μ est indépendant de la vitesse de glissement V .
A la même époque, Morin (1831) effectua un grand nombre de mesures sur des corps très variés, lubrifiés ou non, et déclara que les lois de Coulomb doivent être regardées "comme exactement conformes aux effets naturels et non plus comme des règles approchées dont on pouvait faire usage dans les applications aux arts sans s'exposer à des erreurs dangereuses".

Bien que ces trois lois fondamentales aient été vérifiées dans de nombreux cas, elles doivent être utilisées avec prudence dans la mesure où elles ne sont pas valables pour tous les matériaux, quel que soit l'environnement et sous tout type de sollicitation [62]. La remarque de Molinari & Mercier [63] sur leurs travaux montrant l'influence de la vitesse, de la température, de la pression, de la dureté et du poli des surfaces frottantes sur le coefficient de frottement traduit l'imprécision des lois fondamentales : "Ces premières conclusions, bien incomplètes sans doute, ne manquent pas d'intérêt car elles montrent que les lois simples habituellement admises ne sont pas valables".

I.6.2.1 L'état de surface

Amontons (1699) attribue le frottement au fait que les surfaces des deux matériaux en contact soient inégales. Pour De Camus (1722), Euler (1748) puis Coulomb (1781) c'est l'ancrage mécanique des surfaces au niveau des aspérités qui est à l'origine du frottement.

Le Français Fichter écrivait en 1924 : "de même que l'on peut constater, sur deux corps rugueux frottant l'un sur l'autre, l'arrachement de petites particules, de même on trouve que deux surfaces polies, adhérant l'une à l'autre, par cohésion, ne peuvent être séparées par traction normale (à sec ...) sans l'arrachement de parties de ces surfaces.

Bowden et Tabor [64] attribuent le frottement à la formation et à la rupture de jonctions aux points de contact entre les surfaces antagonistes [62].

Ils estiment expérimentalement, que le nombre restreint de zones de contact dépend de l'état de surface, de la rigueur géométrique des pièces et de la charge. Outre les phénomènes d'enchevêtrement des rugosités, il se produirait une succession de soudures partielles suivies de l'arrachement des éléments amenés en contact.

La vitesse de glissement, la charge normale ou encore la température à l'interface sont autant de paramètres qui peuvent conduire à la création de nombreux points de contact.

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

Différents cas de figure peuvent se présenter en fonction de la résistance au cisaillement des soudures et de celle des corps. Si la résistance au cisaillement des soudures est supérieure à celle d'un des corps en contact, la rupture a lieu à l'intérieur du corps le plus tendre et le frottement du corps A sur le corps B se transforme en frottement du corps B sur lui-même. On parle dans ce cas de frottement par soudure. Si la résistance au cisaillement des soudures est inférieure aux deux corps en contact, il n'y a ni transfert de matière, ni lésion des deux surfaces. Le coefficient de frottement, dans le cas de frottement par cisaillement, sera inférieur au cas précédent. Molinari et al. [63] distinguent les aspérités adhésives, sujettes au cisaillement, des autres aspérités. La charge normale étant supportée par toutes les aspérités, une autre interprétation du coefficient de frottement serait :

$$\mu = \frac{\tau}{p} \frac{S_r}{S_{app}} \quad 1.10$$

Où τ est la contrainte de cisaillement au sein d'une aspérité adhésive et p est la pression normale apparente appliquée. Dans ce cas, le rapport entre surface réelle S_r et surface apparente S_{app} intervient au premier ordre dans le calcul du coefficient de frottement. La figure I.22 illustre les surfaces apparentes et réelles de contact entre deux corps glissants

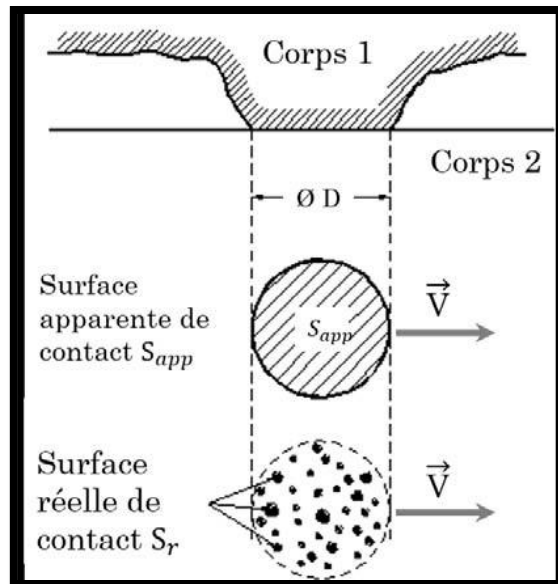


Figure I. 22: Surfaces apparente et réelle de contact entre deux corps glissants [65].

Certains auteurs supposent que c'est la taille moyenne des aspérités qui augmente avec la charge normale tandis que d'autres considèrent que la taille d'une aspérité reste constante et que c'est le nombre de ces dernières qui augmente avec la charge. Il est donc nécessaire d'établir une relation entre l'aire de contact réelle et la charge normale appliquée. Cette question a été traitée dans la littérature par Archard [65], ainsi que par Bowden et Tabor [64,66] qui ont établi que, dans le cas d'un contact plastique, la relation suivante est vérifiée :

$$\frac{S_r}{S_{app}} = \frac{N}{S_{app} H_0} = \bar{F} \quad 1.11$$

Où N est la charge normale, H_0 la dureté du matériau le plus mou, et \bar{F} la force normale normalisée. Lim et Ashby [67], Lim et al. [68] estiment que c'est le nombre d'aspérités

n_{asp} contact qui pilote l'évolution de la surface réelle de contact. Le rayon d'une aspérité r_a serait de l'ordre de 10^{-5} m. Ils proposent la relation suivante basée sur la probabilité de créer un nouveau contact :

$$n_{asp} = \left(\frac{r_0}{r_a}\right)^2 \bar{F}(1 - \bar{F}) + 1 \quad 1.12$$

Où r_0 est le rayon du pion (dans le cas d'une configuration de type pion sur disque). Bien que l'expression proposée, et la valeur du rayon d'une aspérité soient discutables, on observe la dépendance du nombre d'aspérités en contact n_{asp} à la charge normale appliquée.

Ces différentes études permettent d'établir que l'état de surface, et donc la rugosité ont une influence capitale sur la valeur du coefficient de frottement. Lim et al. [68] notent pourtant que pour des vitesses de glissement supérieures à 1 m/s, c'est la vitesse de glissement qui pilote l'évolution du coefficient de frottement et non la rugosité. A basse vitesse la puissance dissipée ne permet pas de modifier de façon drastique l'état de surface initial alors qu'à plus haute vitesse il dépend des conditions de sollicitation (et non plus de l'état de surface initial). La très faible influence de ce paramètre à haute vitesse s'explique par la génération de chaleur à l'interface, les niveaux de déformation plastique importants, et l'usure.

1.6.2.2 La pression normale

La première loi d'Amontons (1699), énoncée par Coulomb (1781), considère la force de frottement T comme proportionnelle à la charge normale appliquée N . Plusieurs expérimentateurs déduisent de leurs études que le coefficient de frottement μ diminue avec l'augmentation de la pression normale apparente p . Ce serait donc le rapport $p = N/S_{app}$ qui influence la valeur du coefficient de frottement. Bochet (1858), qui a réalisé des études jusqu'à 25 m/s, est sûrement le premier à proposer une relation entre le coefficient de frottement et la surface de contact pour une même force normale appliquée. Selon lui, il existe une pression critique pour laquelle le coefficient de frottement est minimal (Fig I.23).

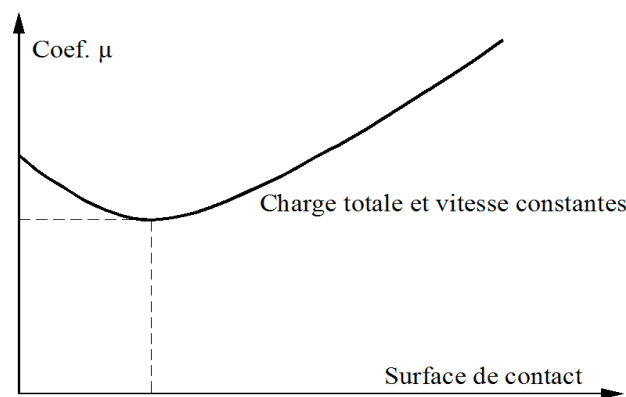


Figure I.23: Influence de l'étendue de la surface de contact apparente sur le coefficient de frottement d'après Bochet (1858).

De nombreuses études se basent sur l'évolution du rapport entre surface réelle et surface apparente de contact pour expliquer l'influence de la pression normale [69-72]. En effet, le fait d'augmenter la pression normale apparente conduit à une hausse du rapport S_r/S_{app} . On retrouve ici l'influence de l'aire réelle de contact abordée dans la section précédente. Cependant l'évolution de la surface réelle de contact S_r en fonction de la pression normale p appliquée n'a jamais été étudiée pour un contact entre deux pièces en Ti6Al4V.

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

Il est évident qu'à effort tangentiel constant, l'augmentation de l'effort normal conduit directement à l'abaissement du coefficient de frottement ($\mu = T/N$). Il semble admis dans la littérature, pour les hautes vitesses, que la pression normale apparente tend à abaisser le coefficient de frottement des couples métalliques mais aucune loi ou relation ne permet de lier directement la pression à la valeur du coefficient de frottement. A noter, que bien que ce dernier diminue avec l'augmentation de la pression normale apparente, l'effort de frottement augmente avec la hausse de la charge normale. Il y a donc une influence de la pression sur la puissance mécanique dissipée, et donc sur la quantité de chaleur évacuée dans le contact.

1.6.2.3 La vitesse de glissement

Plusieurs études expérimentales remettent en cause la loi énoncée par Coulomb (1781) qui énonce que le coefficient de frottement est indépendant de la vitesse de glissement. Bochet (1858) note que le coefficient de frottement diminue avec l'augmentation de la vitesse de glissement. Kimball (1877), dans le cadre d'un contact entre deux pièces en sapin, retrouve cette tendance : le coefficient de frottement augmente avec la vitesse puis diminue à partir d'une vitesse critique (voir figure I.24). Blau [73] considère que les lois fondamentales du frottement doivent être examinées avec beaucoup de prudence pour les hautes vitesses de glissement et les charges normales importantes.

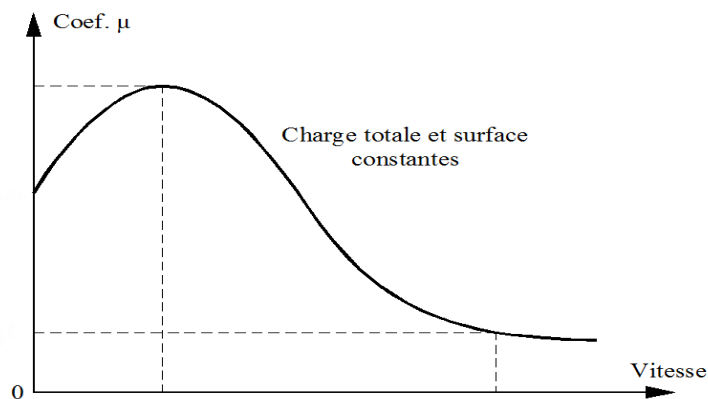


Figure I.24: Influence de la vitesse de glissement sur le coefficient de frottement pour un contact pion - disque

La dépendance du coefficient de frottement à la vitesse de glissement pour les très hautes vitesses de glissement [68,74-79] a été largement observée dans la littérature pour les couples métalliques. On retrouve en figure I.25 les valeurs collectées par Lim et al. [68]. Il s'agit de différentes études du contact acier-acier sur un tribomètre de type pion-disque. Bien que la dispersion des résultats soit assez impressionnante, on note l'allure caractéristique du coefficient de frottement avec l'évolution de la vitesse de glissement. Ce dernier augmente jusqu'à une valeur critique puis diminue avec l'augmentation de la vitesse de glissement. Selon Earles et Kadhim [80], le facteur $N^{1/2} \cdot V$, produit de la racine carrée de la force normale par la vitesse de glissement, pilote l'évolution du coefficient de frottement pour des vitesses supérieures à 10 m/s. Selon Montgomery [81], la création d'une couche de métal fondu au cours de l'essai explique, en partie, l'influence de la vitesse sur le coefficient de frottement.

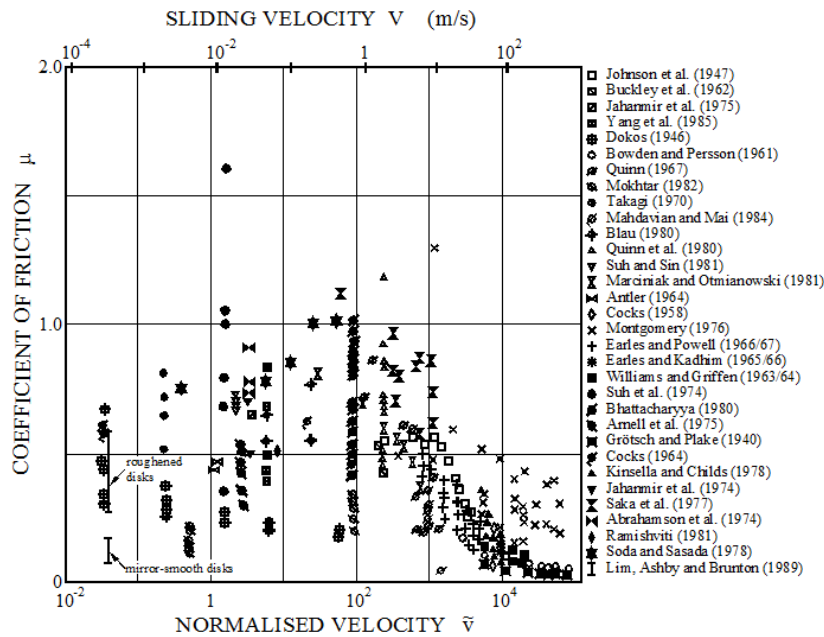


Figure I. 15: Evolution du coefficient de frottement pour un contact acier-acier par plusieurs auteurs utilisant un tribomètre de type pion-disque Lim et al. [69].

Les études recensées dans cette section semblent unanimes : pour les couples métalliques, passé une certaine vitesse critique, l'augmentation de la vitesse tend à abaisser la valeur du coefficient de frottement. Cet effet semble s'expliquer par la génération de chaleur et donc l'adoucissement du contact. Ce point n'a jamais été vérifié dans le cas d'un contact entre deux corps en alliages de titane.

H. Dong et al [82], ont étudié le comportement tribologique des billes d'alumine (99.5%) glisser contre un disque Ti6Al4V sur une gamme de charges de 5-80 N et des vitesses de 0,0625-1 m/s dans des conditions non lubrifiées. Les résultats ont indiqué que le taux d'usure de la bille d'alumine augmente initialement lorsque la charge ou la vitesse augmente puis diminue, montrant des caractéristiques de transition typiques. D'autre part, les coefficients de frottement pour le tribosystème Ti6Al4V/alumina augmente inversement avec les charges appliquées ou les vitesses de glissement. Il a été révélé aussi, qu'un mécanisme tribochimique explique le taux d'usure élevé observé lors du glissement de l'alumine contre l'alliage de titane.

a / Effet sur le coefficient de frottement

À température ambiante, le coefficient de frottement de l'alliage Ti 6Al 4V et du revêtement d'alliage variait avec le temps d'usure de différentes charges [83], comme indiqué dans la Figure I.26. Lorsque la charge était de 3 N, le coefficient de frottement de l'alliage Ti-6Al-4V augmentait avec le temps d'usure dans les 15 premières minutes, puis se stabilise après 15 min et le coefficient de frottement a été maintenu entre 0,47 et 0,53. Lorsque la charge était de 6 N, la période de pré-broyage était réduite à 10 min, puis se stabilise, et le coefficient de frottement a été maintenu dans la plage de 0,40 ~ 0,47. Lorsque la charge augmente à 9 N, il n'y avait pas de période de pré-broyage, c'était directement dans la période stable. Le coefficient de frottement a diminué et maintenu dans la plage de 0,39-0,44 finalement,

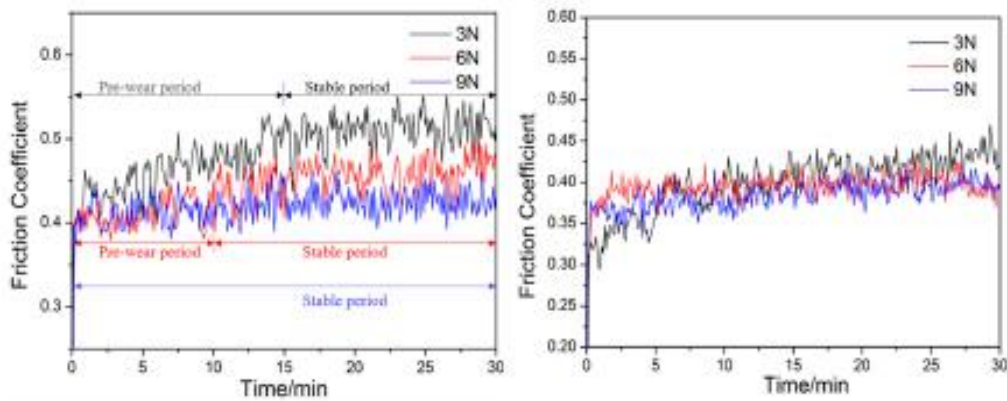


Figure I. 26 Variation curve of friction coefficient of Ti-6Al-4V alloy and alloying coating under different load: (a) Ti-6Al-4V alloy; (b) alloying coating.

1.6.2.4 Dégradation des surfaces

La dégradation des surfaces repose sur un ensemble complexe de phénomènes pouvant intervenir à différentes échelles. D'un point de vue microscopique, cela entraîne une modification de la microstructure du matériau (changements de phase, inclusions, dislocations, taille de grains). A l'échelle macroscopique, l'usure est associée à une perte de volume entraînant une émission de débris. Elle s'accompagne d'une transformation physico-chimique des surfaces en contact qui peut totalement modifier la rhéologie de l'interface de contact. Elle est souvent associée à des effets néfastes : la perte de cote, de forme ou de masse peuvent en effet être problématiques d'un point de vue fonctionnel. Pourtant, plusieurs applications utilisent l'usure : écriture à la craie sur le tableau ou l'affûtage d'un outil. Elle est même recherchée dans certains cas : le rodage d'une interface de contact permet de lutter contre d'autres formes d'endommagement qui seraient beaucoup plus dévastatrices [84]. L'usure provoquée durant cette période "d'apprentissage" se révélera en effet protectrice par la suite.

L'usure globale d'un système repose sur des combinaisons de plusieurs processus qui peuvent agir simultanément. Barrau [84] estime qu'une pièce subit tout au long de sa vie trois étapes d'usure :

- Rodage : usure rapide avec un taux d'usure régulièrement décroissant,
- Marche normale : durée de vie (usure faible et constante),
- Vieillesse et mort : taux d'usure croissant.

Cela rejoint les travaux de Chiou et al. [85] qui estiment que le volume usé pour un contact entre deux pièces métalliques dépend de la distance de frottement : le taux d'usure (en mm^3/m) est au départ très élevé puis décroît jusqu'à devenir constant.

L'usure dépend de la nature des matériaux en contact mais surtout des conditions de frottement. Bayer [86] conclut que "l'usure n'est pas une propriété intrinsèque du matériau considéré mais bien la réponse d'un système".

1.6.3 Les modes d'usure

Les mécanismes d'endommagement reposent principalement sur l'évolution de la surface réelle de contact, et sur la sévérité de la sollicitation (domaine élastique ou plastique, Température). Burwell [87] distingue quatre modes principaux d'usure :

-Usure par transfert ou adhésive : elle se caractérise par un transfert de débris de l'un des deux corps vers l'autre ou par la formation d'un débris constitué d'un mélange des deux corps [88]. Lim et Ashby [67] estiment que ce type d'endommagement est lié à l'accumulation de déformations plastiques à l'interface de contact. Bhushan [89] distingue deux origines à son activation : l'adhésion des aspérités formant la surface réelle de contact [90], et le délaminage [91].

Dans le premier cas, les énergies atteintes au sommet de chaque aspérité sont assez importantes pour former des microsoudures à l'interface de contact. C'est ensuite la dureté de chacun des corps qui définit la direction et la nature du transfert de particules d'usure entre les deux pièces. Cela rejoint la théorie des microsoudures proposée ensuite par Bowden et Tabor [66].

Dans le second cas, le cisaillement des surfaces en contact conduit à la nucléation d'inclusions de vide dans l'épaisseur du matériau. Ces dernières s'étendent dans la direction de glissement jusqu'à causer une fissure provoquant l'éjection de débris de type "plaque". Leur taille peut être importante, Straffelini et Molinari [92] observent des débris atteignant le dixième de millimètre.

- Usure abrasive : elle est caractérisée par la présence d'un corps rugueux ou de particules dures issues de débris d'usure ou de la pollution du milieu. Ces particules ou débris peuvent se trouver entre les surfaces ou faire partie de l'une d'elles. Blouet [93] estime que si leur dureté Vickers est une fois et demi supérieure à celle de la surface usée alors l'usure abrasive est activée. Ces particules d'usure, ou simplement le corps le plus dur pénètrent dans celui ayant la dureté la plus faible. Les endommagements associés sont du polissage, des griffures, des micro labourages, ou encore des arrachements de copeaux. Lors de micro usinages, il n'y a pas de transfert de matière seuls les bords du sillon sont affectés en étant déformés plastiquement. Le moyen le plus répandu pour lutter contre ce type d'usure est l'augmentation de la dureté des corps en contact [84].

- Usure par fatigue : elle se caractérise par un nombre minimal de cycles pour être activée. Elle dépend de la capacité des matériaux à absorber les énergies de déformation et les contraintes thermiques lors d'un nombre important de cycles. Ce type d'usure est associé à un phénomène de fatigue des couches superficielles pendant le glissement. Elle se manifeste par des fissures parallèles à la direction de glissement qui apparaissent en sous couches. Barrau [84] explique leur apparition par l'augmentation de la densité de dislocations en surface qui provoque un écrouissage superficiel. L'énergie de frottement a ensuite pour effet de redistribuer cette densité de dislocation en un réseau plus stable par glissement ou montée des dislocations. Il en

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

résulte un déséquilibre entre les contraintes internes : en surface des contraintes de compression sont générées alors qu'en sous couche des cavités se forment et favorisent la fissuration.

- **Usure corrosive** (ou par oxydation) : elle correspond à un processus dominé par une réaction chimique ou électrochimique avec le milieu environnant. Un film de matière oxydé est créé puis enlevé lors du mouvement relatif des pièces en contact. Si le film est fragile, il se forme des débris extrêmement durs qui peuvent conduire à de l'abrasion. Ce cas de figure est particulièrement néfaste, des taux d'usure importants sont observés. Par contre s'il est ductile, le cisaillement se produit dans l'épaisseur du film. Ce dernier peut adhérer à la surface d'un des deux corps et jouer un rôle protecteur.

Lim et Ashby [67] considèrent un mode d'endommagement supplémentaire :

- Usure par fusion : elle se caractérise par un détachement de particules fondues. Dans ce cas, les aspérités formant la surface réelle de contact atteignent localement la température de fusion du matériau. Cela a déjà été observé pour des vitesses de glissement de l'ordre d'1 m/s Bowden et Ridler [94]. Lorsque la couche de métal fondu est contenue dans le contact, on parle de lubrification hydrodynamique. Les taux d'usure restent élevés tant que le coefficient de frottement est faible. Dans le cas de frottement à très grande vitesse ($V = 100$ m/s) et très forte pression normale apparente ($p = 1 - 3$ GPa), Liou et al. [95] ont mis en évidence la création d'une couche de métal fondu pour un couple acier-aluminium.

1.6.3.1 Notions de tribologie des interfaces

La tribologie des interfaces propose de séparer le phénomène de détachement des particules de l'usure. Si les particules restent piégées dans le contact, on parle alors de troisième corps. Ce concept phénoménologique a été élaboré par [96-97] à partir d'observations expérimentales.

Cette approche est basée sur la "vie" du troisième corps depuis sa formation jusqu'à son élimination du contact. Les deux premiers corps correspondent au couple frottant (Fig. I.27) et le troisième corps sépare complètement ou partiellement les deux premiers. Le dernier élément du triplet tribologique est l'environnement qui peut jouer un rôle au travers de sa température, sa composition chimique ou encore sa pollution éventuelle.

Dans le cas du frottement sec, le troisième corps, principalement constitué de particules issues des premiers corps, donc de l'usure [98], a pour fonction :

- le support de la charge normale,
- l'accommodation des vitesses,
- la séparation des premiers corps en évitant tout contact direct entre eux.

Il a la particularité de pouvoir être soumis à des cisaillements très importants sans pour autant se dégrader. Cette couche peut dans certains cas protéger les surfaces et jouer le rôle de lubrifiant [62].

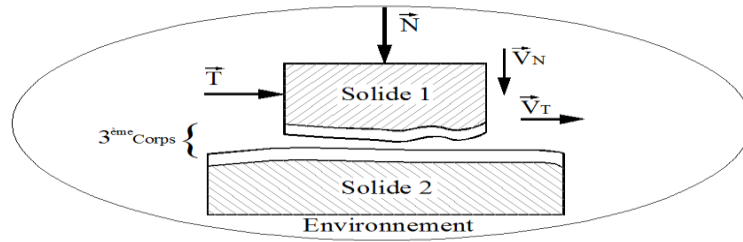


Figure I. 27: Représentation du contact tribologique.

a/ Le circuit tribologique

Dans le concept du troisième corps, les particules sont constamment en mouvement et sont donc soumises à un gradient de vitesse. Le circuit tribologique, présenté figure I.28, illustre le phénomène de flux de matière, ou de débit du troisième corps.

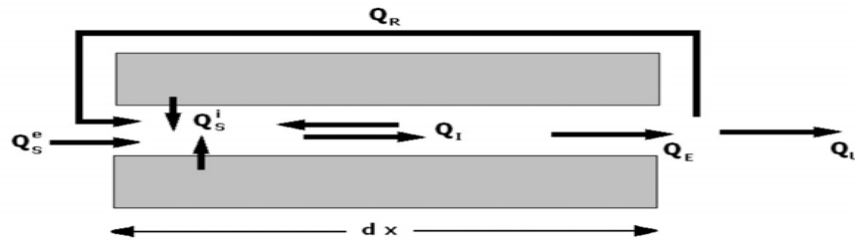


Figure I. 28: Circuit tribologique proposé par Berthier [97,99]

Ces débits de troisième corps sont [100].

- Le débit source interne noté Q^i_s : c'est le troisième corps "naturel" créé dans le contact à partir du détachement de particules issues des premiers corps suite à leurs dégradations,
- Le débit source externe noté Q^e_s : c'est du troisième corps "artificiel" constitué de particules venant de l'extérieur du contact. Dans certains cas ce troisième corps est volontairement introduit dans le contact par exemple lors du démarrage d'une locomotive, du sable est injecté dans le contact entre les roues et les rails,
- Le débit interne noté Q_I : le débit interne représente la manière dont circule le troisième corps dans le contact par exemple un changement de cohésion, de ductilité.
- Le débit d'éjection noté Q_E : c'est le débit représentant le troisième corps qui sort du contact, il est divisé en deux parties : le débit de recirculation et le débit d'usure,
- Le débit de recirculation noté Q_R : c'est le débit représentant la partie du troisième corps qui sort du contact et qui s'y réintroduit ultérieurement par exemple dans le cas d'un système Pion / Disque.
- Le débit d'usure noté Q_U : il représente la partie du troisième corps qui quitte le contact définitivement sous une action mécanique ou physico-chimique. C'est donc le débit représentant l'usure réelle.

Il s'agit ici de la tribologie des interfaces et non plus des surfaces et des volumes ou corps massiques des matériaux. Cette approche, relativement moderne, n'apporte aucun mode de calcul ou solution industrielle mais permet une meilleure compréhension des phénomènes

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

physiques mis en jeu. L'une des conséquences majeure du frottement est la création de particules d'usure qui peuvent conduire à la création d'un troisième corps. Ce dernier modifie le rapport $S_r = S_{app}$ et la nature de l'interface (notamment la rhéologie).

On retrouve un lien entre l'usure (conséquence de la dissipation d'énergie dans le contact) et les efforts de frottement à l'origine de ces phénomènes.

1.6.3.2 Cartes d'usure

Lim et Ashby [67] ont collecté les données expérimentales de plusieurs études tribologiques concernant un contact acier-acier généré avec un dispositif pion sur disque. Ces données sont utilisées pour construire de manière empirique des diagrammes qui indiquent le régime de prédominance de chacun des mécanismes d'usure sèche. Le fait de comparer des résultats d'études différentes où les corps en contact sont de forme et de taille différentes conduit les auteurs à utiliser un volume usé \bar{W} , une pression normale \bar{F} et une vitesse de glissement, \bar{v} adimensionnés.

$$\bar{W} = \frac{W}{S_{app}} \quad 1.13$$

$$\bar{F} = \frac{N}{S_{app} \cdot H_0} \quad 1.14$$

$$\bar{v} = \frac{V \cdot r_0}{a} \quad 1.15$$

Où S_{app} est l'aire de contact apparente (m^2), N est la force normale (N), H_0 est la dureté du métal à température ambiante (N/m^2), V est la vitesse de glissement (m/s), r_0 est le rayon du pion (m) et a est la diffusivité thermique (m^2/s). La carte empirique obtenue est présentée en figure I.29 pour des vitesses de glissement allant de 10^{-4} à plus de 100 m/s. L'usure par soudure englobe l'usure par fusion.

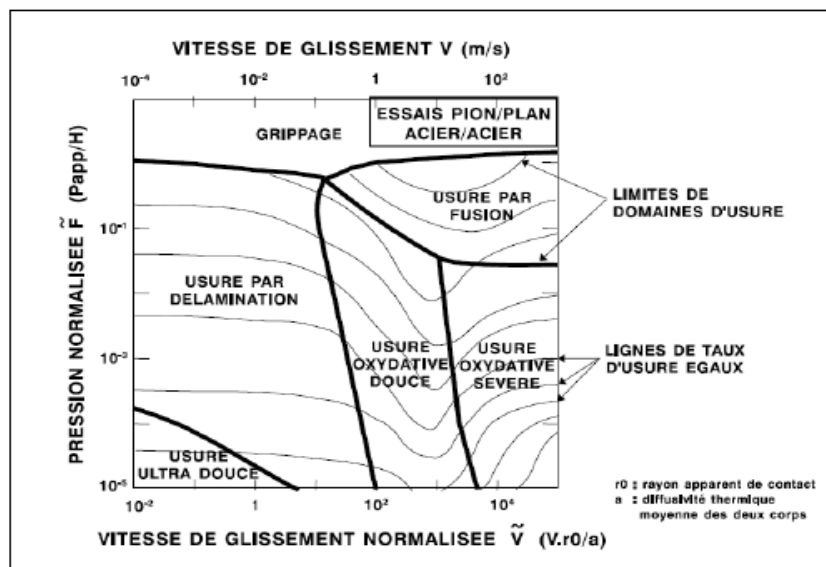


Figure I. 29: Carte d'endommagement d'un contact acier-acier (pion sur disque).

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

Cette carte, largement répandue dans la littérature, De plus, la répartition de la chaleur entre les deux premiers corps peut fortement dépendre de la géométrie de la surface de contactet donc du tribomètre utilisé. Néanmoins, on constate la forte dépendance des mécanismes d'endommagements à la pression normale apparente et à la vitesse de glissement. Dans le cas de matériaux ferreux, jusqu'à 1 m/s les débris d'usure sont des fragments métalliques mais au delà les températures flash sont suffisantes pour conduire à de l'oxydation. Selon les auteurs, si la vitesse ne cessait d'augmenter on assisterait à la création de gouttelettes de métal fondu.

Ce type de carte n'est d'aucune utilité pour quantifier l'usure mais permet de distinguer les modes d'endommagements principaux en fonction des conditions de glissement. Des lois d'usure propres à chaque mode pourraient ensuite être utilisées. La limite principale de cette approche empirique est la quantité d'essais à réaliser : théoriquement il faudrait réaliser autant de cartes qu'il y a de couples de matériaux et qu'il y a de moyennes d'essais.

I.6.4 : Le grenailage de précontrainte

Le grenailage de précontrainte (également appelé Shot Peening) est un traitement mécanique de surface dans le but de générer des contraintes résiduelles de compression, permettant d'améliorer la durée de vie d'une pièce. Il consiste à marteler la surface d'une pièce de grenailles (petites billes sphériques, en acier, céramique ou en verre), projetées à grande vitesse sous des conditions contrôlées. Les impacts déforment plastiquement la couche superficielle. La déformation en sous couche reste élastique. L'équilibrage global de la structure introduit des contraintes résiduelles de compression sur quelques dixièmes de millimètre. Le recouvrement total de la surface par un réseau d'empreintes suffisamment denses marque la fin de l'opération. Un profil uniforme de contraintes résiduelles est alors obtenu. De par son intérêt économique manifeste, comparé aux autres types de traitements, le grenailage demeure aujourd'hui le procédé le plus utilisé dans les industries.

Selon Wohlfahrt [101], confirmé par Hakimi [102], deux mécanismes sont à l'origine de la génération de contraintes résiduelles de compression :

- L'effet de la pression de Hertz [103] : les impacts répétés produisent un chargement normal. La contrainte de cisaillement correspondante est maximale en sous-couche, à une profondeur donnée, fonction du rayon de l'aire de l'empreinte laissée par l'impact. La déformation plastique créée à cet endroit est maximale et à l'origine de contraintes de compression maximales. Ce mécanisme se manifeste surtout lorsqu'on grenaille un matériau dur ou lorsqu'on utilise des billes de faible dureté.

- L'effet de martelage qui correspond à un allongement plastique des couches superficielles (environ 10 à 30 μm [104], qui se produit sous l'action de forces tangentielles provoquées par le jet de grenailles. Le cisaillement est maximal en surface et génère, par conséquent, un niveau de contrainte maximal au même endroit. La continuité de la matière limite l'allongement de cette couche superficielle mince par le reste de la pièce. Elle est de ce fait mise en compression. Cet effet affecte principalement un matériau de dureté faible, grenillé à l'aide de billes de dureté élevée.

C'est la superposition de ces deux phénomènes qui crée les contraintes résiduelles de compression lors de l'opération du grenailage, tel qu'illustre la figure I.30. Il est à souligner que, fait primordial, ce sont les incompatibilités liées aux hétérogénéités de déformations plastiques qui sont à l'origine de contraintes résiduelles. Ces dernières n'auraient pas été générées en présence de déformations plastiques homogènes.

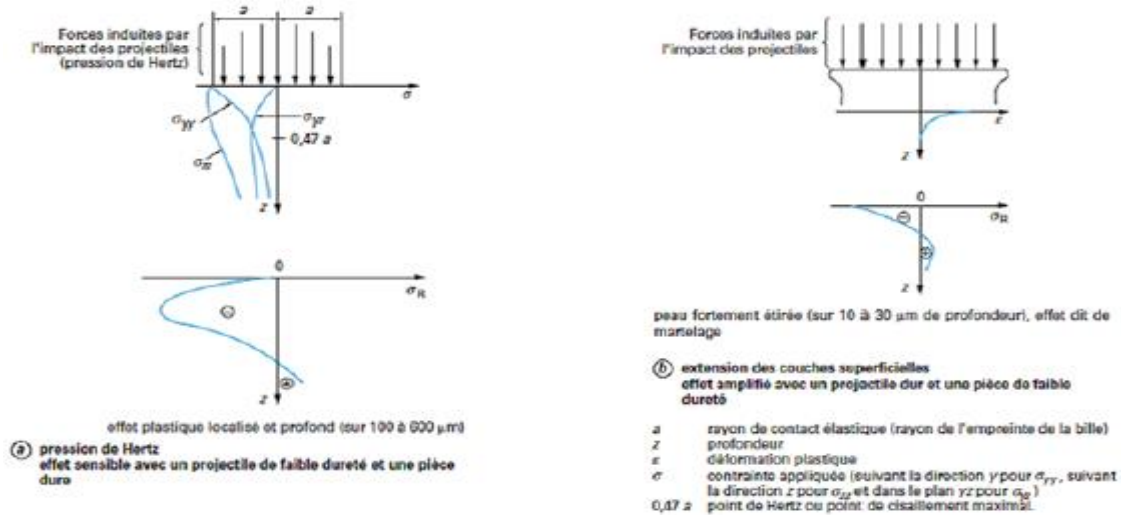


Figure I. 30: Origines de contraintes résiduelles lors du grenailage [104].

I.6.4.1 Grenailleuses

Deux types principaux de grenailleuses sont utilisés dans l'industrie : les machines à air comprimé et les machines à turbine.

a / Grenailleuses à air comprimé

Les billes sont propulsées par de l'air comprimé au travers d'une buse Figure I.31. Cette machine présente l'intérêt d'être maniable et automatisable. Les paramètres sont bien maîtrisés. Elle propose un jet de billes relativement directionnel. Ce procédé est ainsi utilisé pour des pièces à géométrie complexe ou pour des zones peu accessibles (surfaces intérieures). Les pièces sont traitées de manière unitaire. On peut également intégrer plusieurs buses d'orientations différentes pour traiter une pièce de forme complexe.

Toutefois, cette machine nécessite un investissement et une maintenance lourds. Elle présente par ailleurs une capacité de production faible.



Figure I. 31: Exemple d'une buse de grenailleuse à air comprimé.

b/ Grenailleuses à turbine

Dans ces machines, les billes sont introduites au centre de la turbine, qui tourne à une vitesse de rotation bien définie. Sous l'effet de la force centrifuge, les billes sont entraînées et accélérées vers l'extérieur de la turbine pour enfin être projetées en gerbe sur la pièce. Comme on peut le voir sur la figure I.32, la zone grenillée est beaucoup plus importante qu'avec le procédé précédent. Les paramètres sont moins maîtrisables, et plus particulièrement l'angle d'incidence (qui sera, du coup, compris dans une fourchette de valeurs). Ce procédé est plutôt destiné à des pièces de géométrie plus simple, ou à des pièces plus massives. Il est adéquat pour les chaînes de production où l'on traitera des quantités importantes de pièces similaires. Il en est de même pour des structures longues défilant en continu dans des machines en tunnel prévues à cet effet.

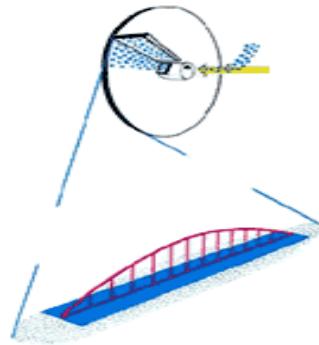


Figure I. 32: Illustration d'une turbine de grenailage.

I.6.4.2 Paramètres du grenailage

Tous paramètres pouvant augmenter l'intensité de l'impact sont des facteurs importants et influent sur le résultat du grenailage [105]. Ces paramètres sont liés soit aux matériaux (billes et pièce), soit au procédé lui-même. Ces derniers sont multiples et à maîtriser impérativement. Non seulement pour atteindre l'objectif prévu pour la pièce, mais aussi pour éviter de la détériorer [106]. En effet, les impacts provoquent obligatoirement de l'endommagement. Il s'agit constamment de trouver un meilleur compromis entre les avantages et les inconvénients. Le but étant naturellement d'éviter que les inconvénients ne surpassent les effets bénéfiques.

I.6.4.3 Paramètres intrinsèques au procédé

La figure I.33 illustre les différents paramètres liés au procédé du grenailage.

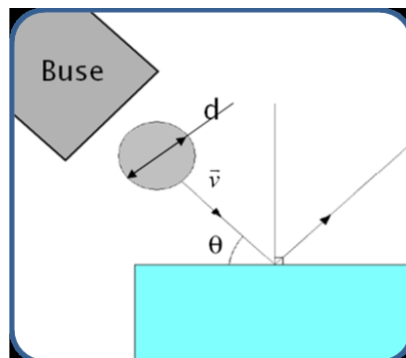


Figure I. 33: Schéma représentatif des paramètres du procédé

I.6.4.4 Vitesse de projection

Elle intervient directement dans l'expression de l'énergie cinétique de la bille, ce qui en fait un paramètre primordial. Elle est généralement comprise entre 20 et 100 m/s pour les grenailluses traditionnelles. Elle augmente la zone affectée par le traitement et le niveau maximal de contrainte figure I.34. Peu de méthodes permettent de mesurer cette vitesse expérimentale. La société WHEELBRATOR ALLEVARD [107] a développé une méthode de mesure nommée TRAVEL. Les variables qui influent sur la vitesse sont la vitesse de rotation de la turbine ou de l'air, le diamètre de la buse de tir, le diamètre et la position de l'injecteur sur le jet d'air et la distance entre la pièce à grenailler et la buse. Une distance trop éloignée peut en effet causer une perte de vitesse du média, donc de l'énergie cinétique.

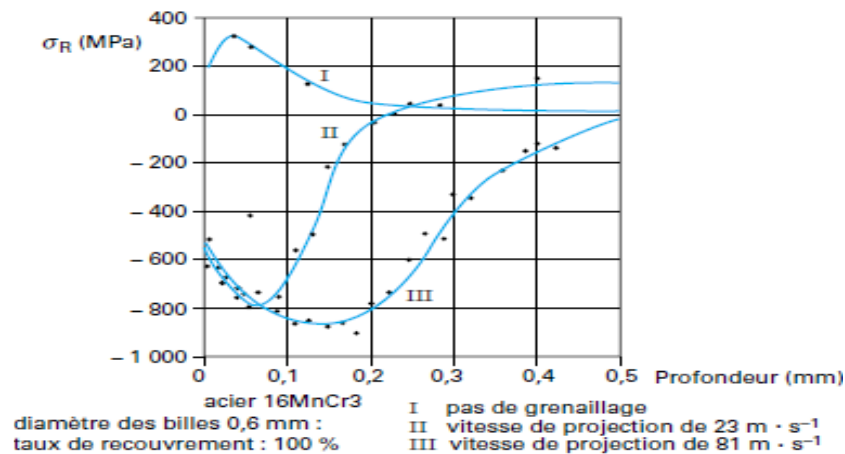


Figure I. 34: Influence de la vitesse sur les contraintes résiduelles [104]

I.6.4.5. Diamètre de la bille

Il détermine le poids de la bille pour un matériau donné. Il aura une influence sur les déformations engendrées, et donc sur la rugosité. Il affecte la durée de traitement dans la mesure où toute géométrie angulaire est à proscrire afin d'éviter de créer des amorces de rupture en surface de la pièce lors des impacts. On attache donc une grande importance au tri des billes usagées afin de contrôler leur usure. La zone en compression augmente avec la dureté. La profondeur où le niveau de contrainte est maximal s'éloigne de la surface quand la taille de la bille augmente, comme l'illustre la figure I.35. Mais, celle-ci ne semble pas affecter de façon notable la valeur de ce niveau maximal de contrainte.

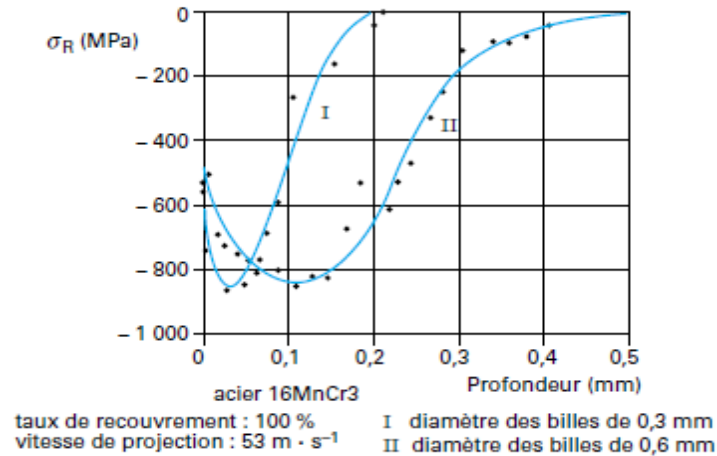


Figure I. 35:Influence du diamètre des billes de grenailage sur les contraintes résiduelles [104]

I.6.4.6 Angle d'incidence θ

En général l'angle d'incidence est d'environ 85° [108] pour éviter des interférences entre les billes projetées et celles ayant rebondi sur la pièce. Cependant cet angle d'incidence peut varier entre 30° et 90° en fonction de la géométrie à traiter. L'angle d'incidence influe sur l'énergie emmagasinée par la pièce [109].

I.6.4.7 Débit

Le débit correspond au nombre de billes projetées par unité de temps. Il dépend des réglages de la grenailleuse : diamètre de la buse ou de l'injecteur, pression d'utilisation, de la granulométrie du produit rejeté et du nombre de turbines. Il influence considérablement l'intensité du grenailage. En effet, l'énergie cinétique diminue avec la quantité de grenailles projetées, du fait de l'interaction entre elles.

I.6.4.8 Durée d'exposition

C'est le temps pendant lequel la surface à traiter est soumise au bombardement des grains. De sa durée découlera un état de surface plus ou moins propre ou mécaniquement traité. La durée conditionne le nombre d'impacts sur la pièce. Elle conditionne les déformations plastiques cumulées dans la couche affectée par le traitement. Le temps ayant une incidence directe sur le coût, on s'efforcera de le réduire. Par l'augmentation du débit, par la mise en œuvre de mouvements des pièces ou mouvements du jet les plus efficaces possibles pour obtenir la meilleure couverture.

I.6.4.9 Taux de recouvrement

Le taux de recouvrement est le rapport entre la surface des impacts et la surface à grenailier. Un taux de 100% indique que la surface de la pièce est entièrement grenillée. Le temps nécessaire pour obtenir ce recouvrement est appelé temps de base. On parle du taux de recouvrement de 200 ou 300% quand ce temps est multiplié par 2 ou 3 [110].

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

Il est à noter qu'un temps de recouvrement de 100% ne signifie pas forcément que le matériau ait atteint son état de saturation. Certains matériaux (alliage d'aluminium) peuvent atteindre un taux de recouvrement de 800%. Dans la pratique, la sécurité impose de limiter le temps de grenailage correspondant à un taux de recouvrement environ 150% [111]. L'examen visuel à la loupe reste la méthode la plus utilisée pour déterminer ce paramètre.

I.7 Paramètres intrinsèques aux matériaux

Ces paramètres correspondent aux caractéristiques mécaniques et physiques des matériaux utilisés, tant pour la bille que pour la pièce. Le choix de billes à employer doit être fait selon les caractéristiques du matériau à traiter.

➤ Masse volumique (billes)

Elle détermine le poids de la bille pour une dimension donnée, et, donc, entrera en compte dans l'énergie cinétique de la bille.

➤ Duretés (billes et pièce)

Le procédé étant basé sur la déformation plastique, il est souvent nécessaire que les billes soient au moins aussi dures que la pièce afin que ce soit cette dernière qui subisse les déformations principales. La rugosité superficielle finale est influencée par la dureté de la bille et de la pièce. Une bille de faible dureté est, dans certains cas, utilisée en augmentant l'intensité afin de répondre aux exigences particulières de l'état de surface.

➤ Loi de comportement

On notera aussi l'importance du comportement élasto-visco-plastique du matériau de la pièce. Chaque point de la surface peut être impacté plusieurs fois pour assurer un bon recouvrement. Sous l'effet de l'écrouissage, certains matériaux vont se durcir, d'autres vont avoir tendance à s'adoucir, et les autres ne vont pas évoluer. Le caractère dynamique de l'impact complexifie d'avantage le phénomène. Hakimi [102] explique que pour les matériaux dont la dureté est inférieure à celle de la bille, cet effet dynamique n'affecte qu'une petite couche proche de la surface. Il augmente la valeur de contrainte résiduelle en extrême surface.

I.7.1 Contrôle du Procédé du Grenailage

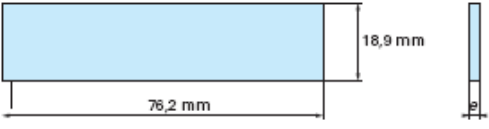
Les facteurs qui agissent sur le résultat du grenailage sont variés. Et les innombrables combinaisons possibles de traitement rendent le procédé difficilement paramétrable. Des méthodes ont donc été élaborées afin d'assurer la robustesse et la répétitivité de l'opération. De plus, une exposition trop longue ou trop intense au jet de grenaille peut entraîner un phénomène de « sur-grenailage » à l'origine de l'apparition de défauts superficiels tels que replis et fissures [106].

I.7.1.1 Intensité d'Almen, courbe de saturation

Il s'agit d'un repère technologique mis au point par Almen (Général Motors, USA) et universellement adopté (Norme AFNOR NFL 06-832, présentée par la figure I.36 [112]). On utilise une éprouvette en acier au carbone de type XC65 trempée et revenue, bridée sur un support et exposée à un jet de grenaille, au voisinage immédiat des pièces à grenailer. Lorsque l'éprouvette est libérée de ses brides, elle se déforme car la face grenailée est allongée. On

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

observe alors une flèche caractéristique appelée flèche d'Almen (FigI.37). Les normes définissent trois types d'éprouvettes N, A, C. A titred'exemple, un grenailage d'intensité Almen F15A se traduit F: Norme Française, 15:flèche de 0.15mm, A: éprouve de type A .



	Type A	Type N	Type C
Épaisseur e	1,29 mm	0,78 mm	2,38 mm
Longueur × largeur	76,2 mm × 18,9 mm		
Limite d'utilisation	De F 10 A à F 60 A	Jusqu'à F45 N	Au-dessus de F5 C
Tolérance de planéité	Hauteurs d'arc résiduelles = ± 0,025 mm		
Matière	<ul style="list-style-type: none"> - Acier type SAE 1070 (équivalent XC 65) - Tôle laminée à froid - État : trempe uniforme - Finition : revenu au bleu ou revenu brillant avec maintien sous pression entre plaques (à 427 °C pendant 2 heures) - HRC : 44 à 50 ou équivalent 		

Figure I. 36:Norme de l'éprouvette d'Almen[110] .

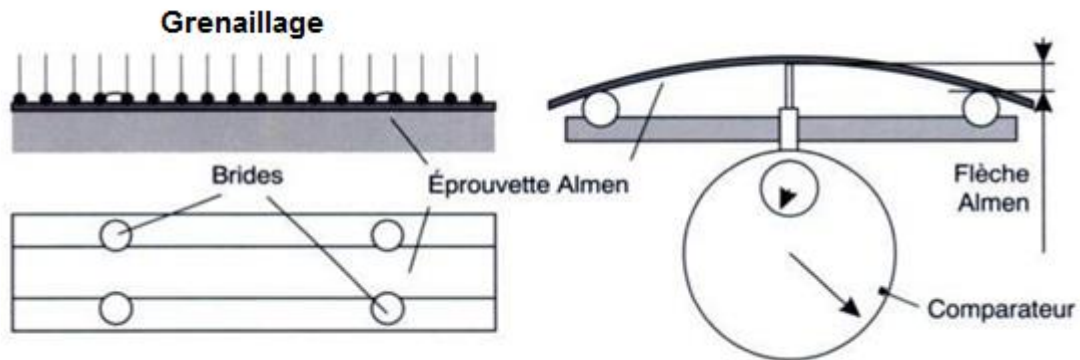


Figure I. 37:Mesure de la flèche d'Almen [113] .

La Figure I.37 illustre l'utilisation de la flèche d'Almen. Elle est obtenue en traçant la courbe de saturation en fonction du temps d'exposition. Au bout d'un certain temps de grenailage, la flèche n'évolue quasiment plus. Selon la norme, le temps de saturation est défini comme étant le temps d'exposition « t_s » nécessaire pour obtenir la flèche Almen souhaitée dans des conditions telles que la flèche n'augmente pas plus de 10% lorsqu'on expose la pièce pendant $2t_s$ [114] comme c'est illustré à la figure I.38.

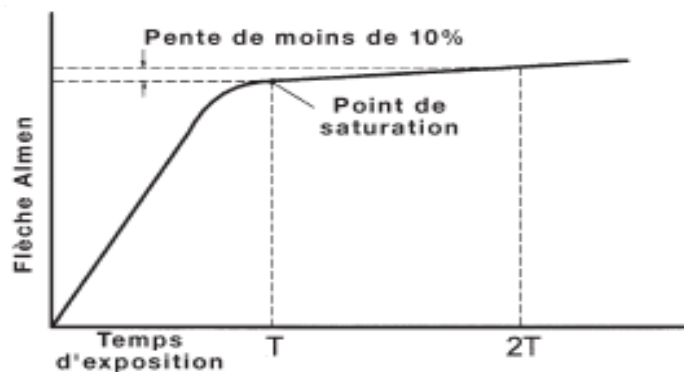


Figure I. 38:Courbe de saturation. [114].

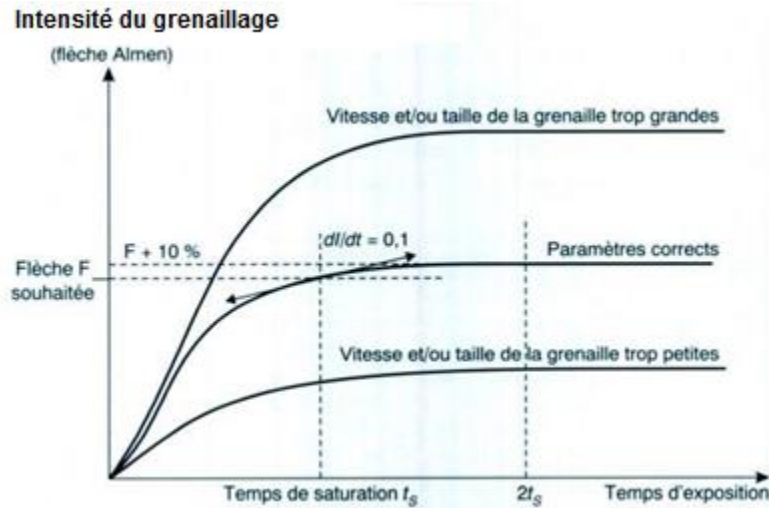


Figure I. 39: Courbe et temps de saturation [113].

L'essai Almen permet de contrôler la reproductibilité d'une opération de grenailage dans des conditions données. Ce test n'est valable que dans des conditions précises appliquées à un matériau donné. En d'autres termes, deux flèches d'Almen obtenues dans des conditions d'essais différentes ne caractérisent pas le même effet. La flèche Almen ne définit ni le taux de recouvrement ni les contraintes résiduelles de la pièce. Elle ne prédit pas non plus l'évolution du matériau à traiter. Chaque matériau possède en effet sa propre loi de comportement.

I.7.2 Les principales conséquences du grenailage

I.7.2.1 Répartition de contraintes résiduelles

Les contraintes de traction (avant grenailage) étirent la surface et peuvent entraîner des initiatrices de fissures. Ces contraintes peuvent résulter de l'effet de sollicitation extérieure ou être résiduelles. Elles sont produites par des procédés de fabrication comme le soudage, la rectification, l'emboutissage et l'usinage. L'opération de grenailage redistribue les contraintes résiduelles dans la pièce : effacement des contraintes résiduelles en surface et remplacement par des contraintes résiduelles de compression. Les contraintes résiduelles de traction sont déplacées au cœur de la pièce, et sont par conséquent, moins dangereuses. L'efficacité de contraintes résiduelles produites par le grenailage dépend de sa bonne répartition dans le matériau, du niveau maximal de contraintes de compression atteint et de sa position, de la zone déformée plastiquement, et surtout de sa stabilité lors des chargements en service.

I.7.2.2 Etat de surface

Le grenailage peut permettre d'atténuer ou d'éliminer des effets de défauts (entailles) dus aux procédés de fabrication, et de générer un état de surface isotrope dans toutes les directions du plan de la pièce figure I.40. L'état de surface dépend de l'intensité du grenailage, donc de la vitesse de projection, de la nature de matériau de la bille et de la pièce. Selon certains auteurs [115], l'influence de la taille des grenailles sur l'état de surface n'est pas bien claire. Ils affirment que pour un matériau de dureté donnée, il existe une taille optimale de bille qui produit un meilleur état de surface.

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

Afin d'améliorer l'état de surface, il est parfois nécessaire de recourir à un doublegrenaillage. En utilisant dans un premier temps des grenailles de taille relativement grande, et de billes de petite dimension par la suite. Sing et al. [116] ont constaté que le double grenaillage n'affecte pas énormément l'état de contraintes résiduelles obtenues avec un simple grenaillage. Néanmoins, les essais de fatigue qu'ils ont menés après un simple et un double grenaillage ont prouvé que ce dernier est le plus efficace. Ils en ont conclu que l'augmentation de durée de vie en fatigue est liée essentiellement à la bonne qualité de surface due au double grenaillage. Park et al. [117], quant à eux, font les observations suivantes sur d'autres nuances d'aciers [118], DIN50CrV4 : (a) le double grenaillage augmente le niveau de contrainte de 300 à 600 MPa, et cela sur une zone 25 à 50 μm plus profonde que sur un simple grenaillage, (b) la rugosité superficielle diminue de 28%, (c) la dureté est la même pour un simple et double grenaillage quel que soit la nuance d'acier, (d) ils ont confirmé le fait que le double grenaillage augmente remarquablement la durée de vie en fatigue.

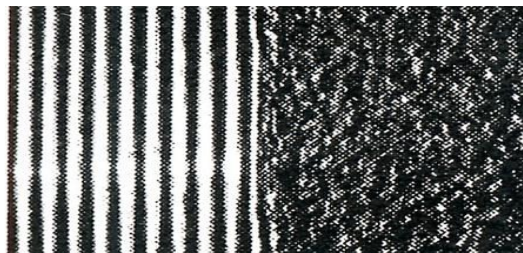


Figure I. 40: Structure d'un Acier avant / après grenaillage [119].

Si la rugosité n'est pas trop importante, les cratères de grenaillage sont bénéfiques car ils améliorent la lubrification en retenant l'huile de lubrification. Par ailleurs, les particules arrachées lors d'un contact peuvent venir se loger dans ces cratères, et ne plus rester dans les zones de contact. Ces particules, qui sont généralement très dures, n'ont plus alors un rôle néfaste ; car, en restant dans la zone de contact elles aggraveraient le phénomène d'abrasion (Figure I.41).

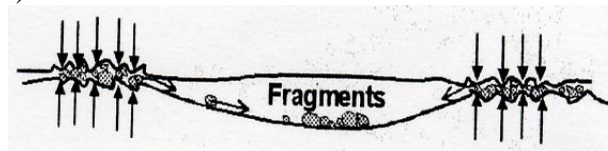


Figure I. 41: Les cratères de grenaillage stockent les débris de fretting [119].

I.7.2.3 Influence du grenaillage sur des pièces initialement cémentées ou carbonitrurées

Les traitements thermo-chimiques peuvent générer des défauts superficiels dus aux phénomènes d'oxydation, décarburations, aux transformations incomplètes de phases ou encore aux transformations des phases non souhaitées. Le grenaillage de précontrainte est une mesure complémentaire aux traitements thermo-chimiques en corrigeant les imperfections :

- Le grenaillage améliore la topographie de surface. Il peut refermer une fissure initiée par l'oxydation superficielle par exemple (due à la Cémentation).
- L'austénite résiduelle laissée par les traitements thermo-chimiques peut être transformée en martensite. Pour un acier 20CrMnTi, la réduction de l'austénite résiduelle peut atteindre 62.24% en surface [120] (Fig I.42). Cette transformation est provoquée par la déformation plastique [121], [122].

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

Plusieurs modèles numériques sont proposés pour tenir compte de la transformation de l'austénite en martensite par déformation plastique, et sont bien répertoriés par Kubler[123]. Toutefois, leur utilisation dans la pratique est moins évidente. Car, elle nécessite des essais expérimentaux conséquents pour l'identification des paramètres matériaux correspondants.

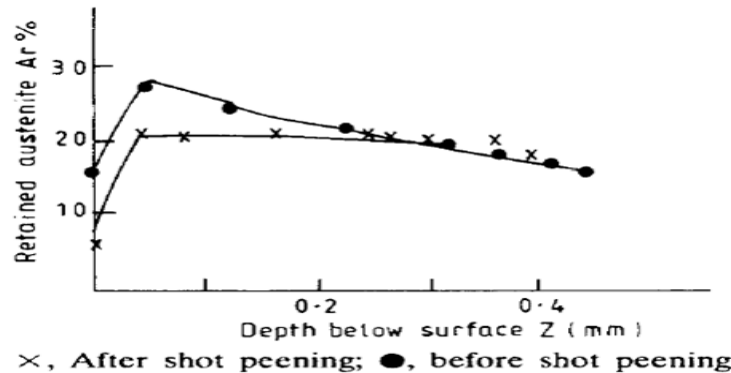


Figure I. 42: Austénite résiduelle d'un acier cémenté avant et après grenaillage [120].

- L'austénite résiduelle diminue la dureté superficielle. L'opération de grenaillage, par écrouissage et par transformation métallurgique, permet d'augmenter la dureté sur une profondeur pouvant atteindre 0.4 mm [122] (Fig. I.43). Cette augmentation varie en fonction de la durée du grenaillage [121].

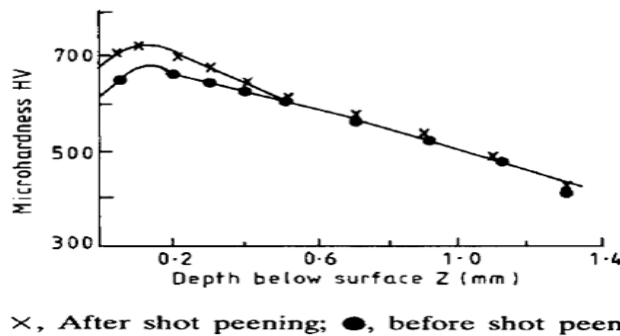


Figure I. 43 : Dureté d'un acier cémenté avant et après grenaillage [120].

- Les contraintes résiduelles de compression issues des traitements thermochimiques (cémentation ou carbonituration) ont tendance à décliner en surface, voire en traction, dus aux défauts superficiels. Le grenaillage de précontrainte augmente considérablement les contraintes résiduelles de compression dans la couche superficielle (figure I.44).

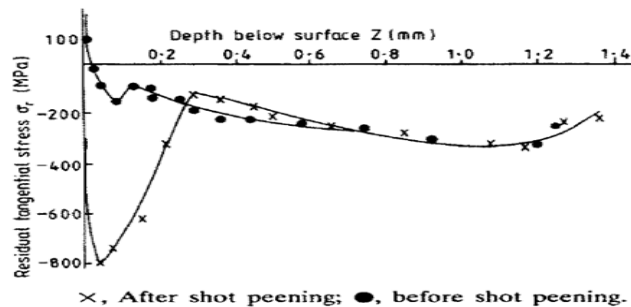


Figure I. 44 : Dureté d'un acier cémenté avant et après grenaillage [120].

- L'initiation et la propagation de fissures sont largement retardées par le grenaillage de précontrainte. Le gain de durée de vie atteint 30% pour un acier 20MnCrTi [121].

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

D'après Batista et al. [124], les défauts apparaissent au même moment pour un matériau uniquement carbonitruré et pour un matériau ayant été grenailé en plus. C'est leurs évolutions qui diffèrent. Elle est beaucoup plus lente pour un matériau grenailé en plus, due aux valeurs élevées de contraintes de compression (causées par le grenailage) proche de la surface.

La surface observée pour l'échantillon de référence avec une rugosité de surface R_a de $0,22\mu\text{m}$ près de la surface polie miroir [125], tandis que les échantillons grenailés avec S10, S60 (pendant 5 min et 15 min) avaient une R_a beaucoup plus élevée jusqu'à $2,55\mu\text{m}$ Figure I.30. Le grenailage avec S60 a donné une surface plus rugueuse qu'avec S10, car la surface grenailée avec S60 comprend des vallées nettes et plus profondes (contraste bleu) et des pics nets et plus élevés (contraste rouge) Figure I.46 (c,d). L'élévation relative de la surface variait entre $9,01$ et $+9,19\mu\text{m}$ à 5 min pour S60 et entre $4,38$ et $+3,36\mu\text{m}$ à 5 min pour S10, résultant en une surface plus lisse avec des vallées et des pics plus petits Figure I.46b. La taille de la grenaille était le paramètre principal modifiant la rugosité de surface ($0,74\mu\text{m}$ pour S10 à 5 min vs $2,27\mu\text{m}$ pour S60 à 5 min) ayant une majorité sur la taille du cratère formé en surface lors du grenailage [126]. Il a été indiqué que [127] des particules plus grosses étaient responsables d'une dureté et d'une rugosité de surface plus élevées, et les deux propriétés reposent fondamentalement sur le degré de déformation plastique qui se produit sur la surface grenailée [127,128].

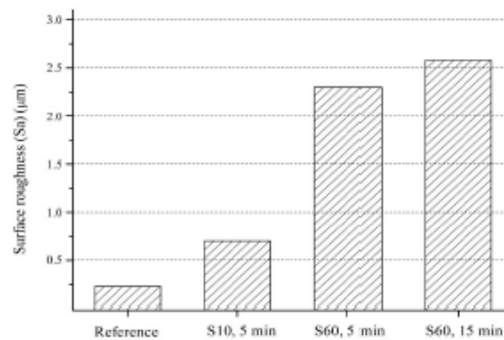


Figure I. 45 : Areal surface roughness after shot peening with S10 and S60.

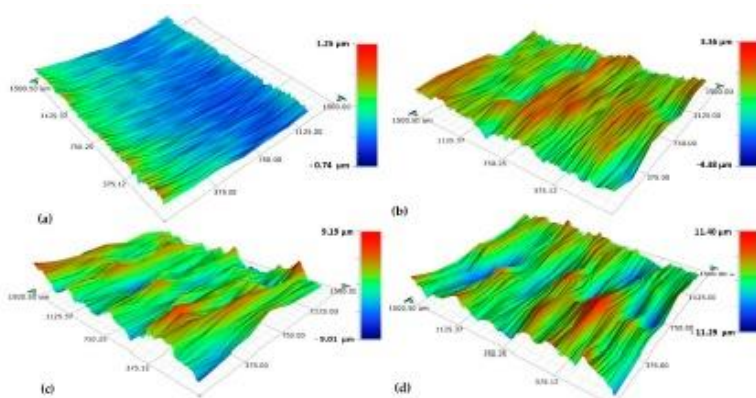


Figure I. 46: Surface topographies of Ti6Al4V; (a) reference sample, (b) shot peened (S10, 5 min), (c) shot peened (S60, 5 min), (d) shot peened (S60, 15 min).

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

La Figure 1.47 présente les profils de contraintes obtenus par la méthode des avant et après la déformation surfacique. La détermination des contraintes s'appuie sur les hypothèses de contraintes planes ($\sigma_{zz}=0$), d'une égalité des composantes xx et yy et en considérant que z est la direction normale à l'échantillon alors que x et y sont les directions incluses dans le plan matérialisant la surface de l'échantillon.

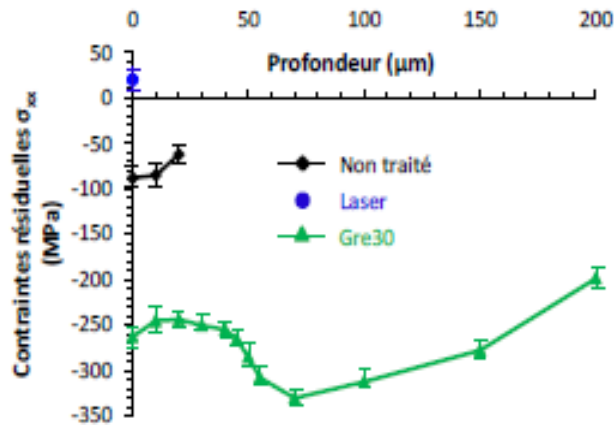


Figure I. 47: Mesure du profil de contraintes en profondeur avant et après les différents traitements.[129].

I.8 Examen des résultats lors de la diffraction par rayons X

Il est important de connaître la structure cristallographique de l'échantillon afin de pouvoir connaître à priori les plans qui donne lieu à un pic de diffraction ainsi que l'intensité et la localisation approximative des pics .par exemple, un plan $\{111\}$ observable dans un matériau de structure cubique à faces centrées ne sera pas observés dans un matériau de structure cubique centrée . ces renseignements peuvent être trouvés dans la bibliographie ou bien dans les fiches ASTM .ils permettront d'appliquer les critères de choix d'une raie de diffraction (2θ grand, forte intensité, raie suffisamment isolée ...).

I.8.1 Examen visuel des pics

Dans la pratique, les pics sont souvent qualifiés par les expérimentateurs par des adjectifs tels que "beau" ou "moche". Pour peu scientifiques qu'elles soient, ces expressions recouvrent une vérification visuelle de la forme des pics permettant une intervention rapide sur la mesure pour optimiser les conditions d'acquisition avant même qu'elle soit terminée (choix du collimateur, du temps de comptage ou des oscillations). Différents problèmes pouvant n effet intervenir:

- Pic de forme irrégulière (taille de grain) : augmenter les oscillations et/ou la surface irradiée.
- Pic trop large (écrouissage) : choisir un autre pic, utiliser une méthode de localisation adaptée moins sensible à la détermination du bruit de fond (barycentre centré, par exemple).
- Pic trop fin (rare) : augmenter la résolution en reculant le détecteur.
- Pic dissymétrique : peu gênant dans la mesure où la dissymétrie ne varie pas avec l'angle Y.
- Pic trop peu intense (texture) : augmenter le temps de comptage et/ou la puissance du générateur.
- Pic inexistant (texture très forte) : utiliser plusieurs raies de diffraction.

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

- Pic trop intense (matériau recristallisé, monocristal) (rare) : atténuer le faisceau soit par des filtres, soit en réduisant la puissance du générateur pour éviter d'éventuelle saturation ou détérioration du détecteur.
- Pic superposé à un autre pic (ferrite eutectoïde et ferrite proeutectoïde par exemple) : l'information obtenue est une moyenne sur les deux phases.
- Pic partiellement superposé à un autre pic (multi phasage) : utiliser une méthode de traitement adaptée (déconvolution des pics).
- Bruit de fond trop important : améliorer la sélection en énergie.
- Bruit de fond mal défini (pic large) : travailler sur des raies plus basses en 2θ , rapprocher le détecteur.

I.8.2 Visualisation des résultats de traitement des pics

Dans certains cas de mesures difficiles, il peut être intéressant de visualiser le résultat du traitement de localisation des pics (soustraction du bruit de fond, position) afin de vérifier si le traitement par le logiciel s'est bien déroulé. Ceci permet d'éviter que le traitement converge sur une oscillation statistique ou sur un défaut de linéarité du détecteur.

I.8.3 Examen des incertitudes

Le premier test de la validité d'une mesure est donné par l'incertitude sur la composante de contrainte déterminée. Une forte incertitude peut provenir:

- d'un temps d'acquisition insuffisant.
- d'une dispersion statistique insensible au temps d'acquisition des valeurs autour de la courbe moyenne lié à un problème de taille de grain.
- d'une non linéarité (ou forme non elliptique) de la courbe.

I.8.4 Examen de la courbe $2\theta = f(\sin^2\psi)$

Il arrive que la courbe 2θ en fonction du $\sin^2\psi$ ne se conforme pas au modèle linéaire ou elliptique. Ceci peut être une indication de la présence de texture cristallographique (courbe "en serpent") ou de gradient de contrainte et/ou de composition (courbe parabolique). Si de fortes dispersions statistiques ne disparaissent pas lorsqu'on refait la mesure, cela peut être le fait de problèmes de taille de grain (pics intenses et déformés). Un effet de taille de grain peut bien sûr être superposé à un effet de texture et/ou de gradient.

I.8.5 Examen des intensités de pics

L'intensité des pics diminue en général régulièrement avec l'angle ψ . Toutefois, une évolution de l'intensité peut traduire la présence d'une texture cristallographique. on admet toutefois, qu'un rapport de 2 entre l'intensité maximale et l'intensité minimale n'est pas significatif d'une texture car il est très difficile d'obtenir une intensité constante, même sur un échantillon isotrope (imperfection des corrections d'absorption, défocalisation...).

I.8.6 Examen des largeurs de pics

Du fait des effets de défocalisation, la largeur des pics de diffraction a tendance à augmenter avec l'angle Y (ceci peut être vérifié facilement sur une poudre recuite). Cependant, des variations importantes et chaotiques des largeurs de pic peuvent être le symptôme d'effets de taille de grain. Ceci peut être confirmé par une évolution chaotique des intensités et par un examen visuel des formes de pics. Une évolution régulière de la largeur peut être le fait d'une texture cristallographique, l'évolution des intensités étant généralement opposée.

Ces différents effets sont cependant peu dangereux car ils sont visibles sur les courbes de $2Q$, de l'intensité et de la largeur de corde. Toutefois, il est nécessaire de prendre garde aux effets qui ne se traduisent pas dans la valeur de l'incertitude obtenue par le résidu de la régression des moindres carrés mais par une erreur systématique: décalage de l'origine du mouvement Y ou F , certains cas de texture, courbure de la surface de l'échantillon, biphasage... Ces effets doivent être pris en compte par un réglage rigoureux de l'appareillage et une analyse soignée de la mesure.

1.9 Corrosion

Selon le point de vue de l'ingénieur constructeur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Un autre phénomène dégrade le matériau : l'usure, perte progressive de matière de la surface d'un solide, due au frottement ou à l'impact, un phénomène principalement mécanique où, cependant, les interactions chimiques entre le matériau et l'environnement jouent parfois un rôle important en accélérant ou en ralentissant la dégradation. L'étude de la corrosion et protection des métaux englobe donc aussi les phénomènes de dégradation dus aux sollicitations mécaniques et chimiques combinées [130].

La corrosion est une réaction inter-faciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement. Cette définition inclue les effets positifs de la corrosion ainsi que l'absorption d'une composante de l'environnement sans consommation du matériau. L'absorption de l'hydrogène par l'acier est, par exemple, considérée comme une réaction de corrosion.

I.9.1 Corrosion des alliages à base de titane

Le titane est un métal extrêmement oxydable ; le Tableau I.12 montre que dans la série des potentiels électrochimiques standards, il se place au voisinage de l'aluminium, entre le magnésium et le zinc. L'une des causes de la résistance à la corrosion du titane et de ses alliages est le développement d'une couche protectrice de quelques fractions de micromètre, constituée d'oxyde majoritairement TiO_2 , mais il est reconnu qu'elle peut contenir d'autres variétés. Cette couche est intègre et très adhérente. En cas de rayure de la surface, l'oxyde se reformera spontanément en présence d'air ou d'eau. De plus, cette couche est très stable sur une large gamme de pH, de potentiel et de température. Elle se forme sur tous les alliages,

Chapitre I : Recherche et Synthèse bibliographique

indépendamment de la composition chimique ou de la morphologie de la microstructure sous-jacente.

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

Tableau I 11: Potentiels électrochimiques standard de quelques métaux.

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

Des conditions très réductrices, ou des environnements très oxydants, ou encore la présence d'ions fluor, diminuent le caractère protecteur de cette couche d'oxyde (les réactifs d'attaque pour révéler les micrographies sont le plus souvent des mélanges fluoronitriques).

La réactivité des solutions acides peut être néanmoins réduite par l'adjonction d'agents oxydants et/ou d'ions lourds métalliques. L'acide chromique ou nitrique et les sels de fer, nickel, cuivre ou chrome sont alors d'excellents agents inhibiteurs. Cela explique pourquoi le titane et ses alliages peuvent être utilisés dans des procédés industriels et des environnements où les matériaux conventionnels se corroderaient.

Le titane fait partie des métaux nobles au sens du potentiel galvanique. Dans cet environnement, le titane possède un potentiel de $- 0,1$ V par rapport à une électrode au calomel saturée (V/ECS), ce qui le place du côté des métaux passifs (nobles).

En conséquence, le couplage avec la majeure partie des autres métaux crée un courant galvanique; le titane devient alors la cathode et l'autre métal se corrode. Dans ces conditions, le matériau peut absorber de l'hydrogène ; il faut alors craindre la précipitation d'hydrures fragilisante. La figure 1.48 montre une courbe de polarisation de l'alliage Ti6Al4V dans une solution d'attaque (NaCl à 0.9%).

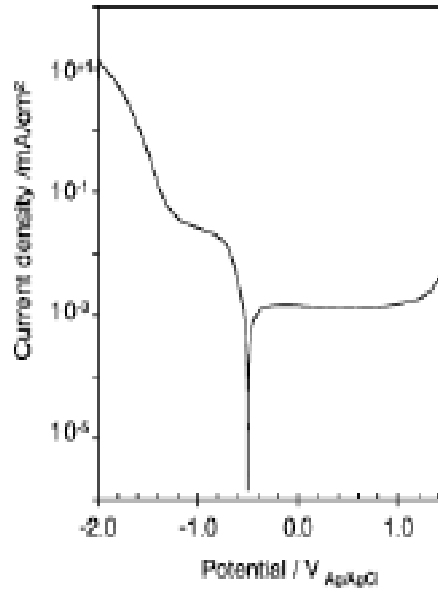


Figure 1.48 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'alliage Ti6Al4V dans 0.9% NaCl à température ambiante [131].

I.9.2 Le rôle de la couche TiO₂

Le dioxyde de titane joue le rôle d'une interface active entre le matériau inerte (le titane) et le matériau biologique (les biomolécules, le tissu). Le titane interagit avec les fluides physiologiques à travers la couche TiO₂ présente sur sa surface, qui joue le rôle de protection du métal contre la corrosion et responsable de la biocompatibilité. La composition chimique de l'oxyde de titane varie en fonction de l'environnement. Les propriétés chimiques et structurales de cette couche jouent un rôle important dans l'absorption des protéines présentes dans des fluides biologiques, processus suivi par l'attachement des cellules sur la surface du biomatériau. Des expériences *in vitro* ont indiqué l'incorporation d'ions calcium et phosphate dans l'oxyde, provoquant la formation naturelle d'une couche de phosphate de calcium semblable à l'apatite [132]. L'analyse *in vivo* d'implants de titane a montré une vitesse de libération non négligeable des ions titane [133].

La technique d'impédance électrochimique apporte une analyse plus complète du pouvoir protecteur des surfaces, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les mécanismes de cinétiques différentes. Les caractéristiques physiques du film protecteur peuvent en particulier être distinguées du mécanisme de transfert de charges intervenant à l'interface substrat/électrolyte, et quantifiées en fonction de différents paramètres imposés au système. Figure 1.49.

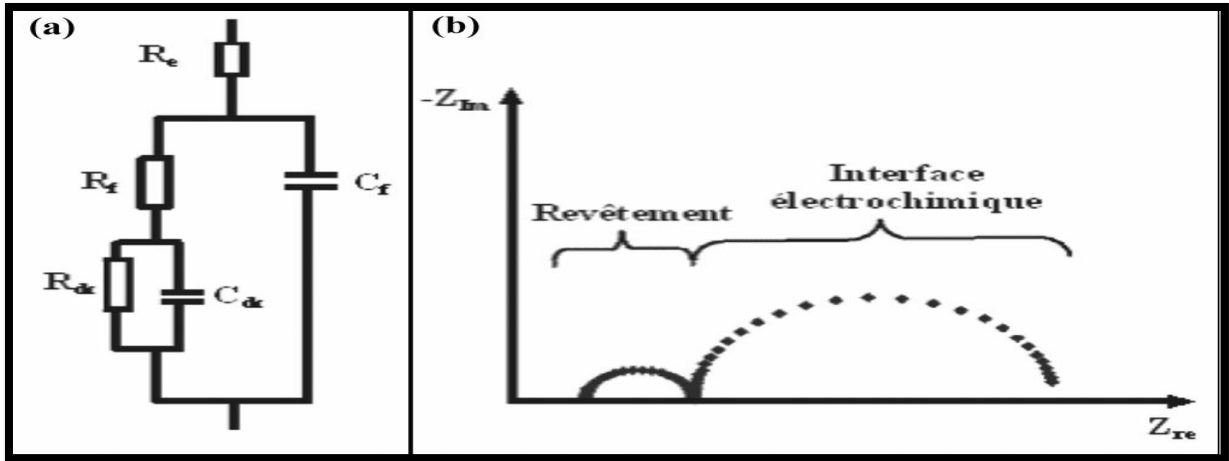
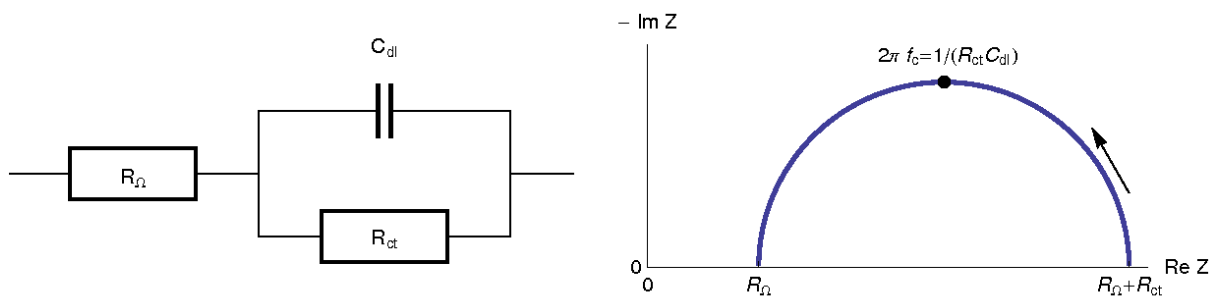


Figure I. 44: Circuit électrique équivalent d'une électrode recouverte par un revêtement (a) et sa représentation dans le plan de Nyquist(b).

L'impédance faradique en parallèle avec l'impédance de capacité double couche .l'ajout en série de la résistance ohmique d'électrolyte donne l'impédance totale mesurée .

$$Z_{tot} = R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{1 + R_{CT}j 2\pi f} \quad 1.16$$

cette expression peut être illustrée par le circuit suivant .



Le tracé de Nyquist de l'impédance totale en un demi-cercle de diamètre R_{ct} et centré autour de l'axe $Re(Z)$.

Dans ce cas, la résistance de polarisation $R_p = R_{ct} = (R_{\Omega} + R_{ct}) - R_{\Omega}$
 La capacité électrochimique double couche peut être déterminé à la fréquence pour laquelle $-Im(Z_f)$ est maximum. A cette fréquence caractéristique f_c : $2\pi f_c = 1 / (R_{ct} C_{dl})$

Chapitre II

Matériaux D'Etudes et Techniques Expérimentales

II.1 MATÉRIAUX D'ÉTUDES ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II.1.1 Présentation du matériau

Les alliages à base de titane sont des matériaux de choix en aéronautique en raison de leurs faibles masses volumiques (4,5 g/cm³ pour le titane et 4,4 g/cm³ pour le Ti-6Al-4V), ainsi ils sont limités en raison de leurs mauvais comportements en frottement.

L'alliage retenu dans cette étude est un alliage de Titane-Aluminium-Vanadium (Ti-6Al-4V). Il nous a été livré sous forme de plaques de dimensions (100x60x5). Cet alliage a subi un laminage à chaud dont la structure est complètement recristallisée.

C'est un alliage biphasé de type alpha + beta ($\alpha+\beta$), comparé aux alliages de titane, cet alliage présente les résistances mécaniques les plus élevées après amélioration [134].

Le tableau II.1 montre la composition chimique en pourcent poids de l'alliage Ti6Al4V:

Tableau II 1. Compositions chimiques de l'alliage Ti-6Al-4V [135].

Eléments	O	C	Fe	Al	V	H	N	Ti
Pourcentage massique (%)	0,13	0,08	0,25	6	4	0,02	0,05	Balance

Chaque élément d'alliage a son rôle spécifique. L'aluminium et le vanadium sont les éléments de substitution les plus importants, jouant le rôle de stabilisants de la phase α et de la phase β respectivement. Le carbone, l'oxygène et l'azote ont le même effet, qui rend le métal moins ductile à basse température. Le fer et l'hydrogène sont des stabilisants de la phase β . Le premier améliore le compromis résistance-ductilité-fluage à moyenne température et abaisse considérablement la température de transition T_{β} , ce qui permet de travailler à température plus basse. Quant à l'hydrogène, sa teneur est maintenue toutefois faible afin d'éviter la fragilisation de l'alliage.

Le principe de cette étude se repose sur la réalisation d'un traitement combiné (cémentation gazeuse suivie d'un grenailage de précontraintes) en vue de l'amélioration du comportement tribologique et de la résistance à la fatigue.

La cémentation est l'une des traitements de surface les plus utilisés et également les plus répandus. Elle améliore certaines propriétés des matériaux notamment leur dureté, leur résistance à l'usure, et à la corrosion.

- La cémentation gazeuse a été réalisée au niveau de l'entreprise ETRAG D'El Khroub. L'opération a été réalisée dans un four de type **Eichelin**, il est équipé d'une chambre où s'effectue la diffusion et une chambre pour le refroidissement énergétique des matériaux cémentés. Ce four utilise des gaz CH₄- NH₃ dont le rapport Air :gaz est de 2.8, le débit varie entre 0,2 - 0,3 m³Nh⁻¹, le point de rosée est $\pm 2^{\circ}$, le potentiel de carbone est de 0,8% et finalement la température de craquage est de 1040 °C.

Chapitre II : Matériaux D'Etudes et Techniques Expérimentales

Le traitement à été effectué selon les conditions opératoires fixées pour les propres besoins de l'atelier des traitements thermochimiques de l'entreprise : une température de traitement 930°C, à des temps de diffusion variables de 2h, 4h et 6h), le semi refroidissement à 830 °C et le refroidissement énergétique dans l'huile.

huile .

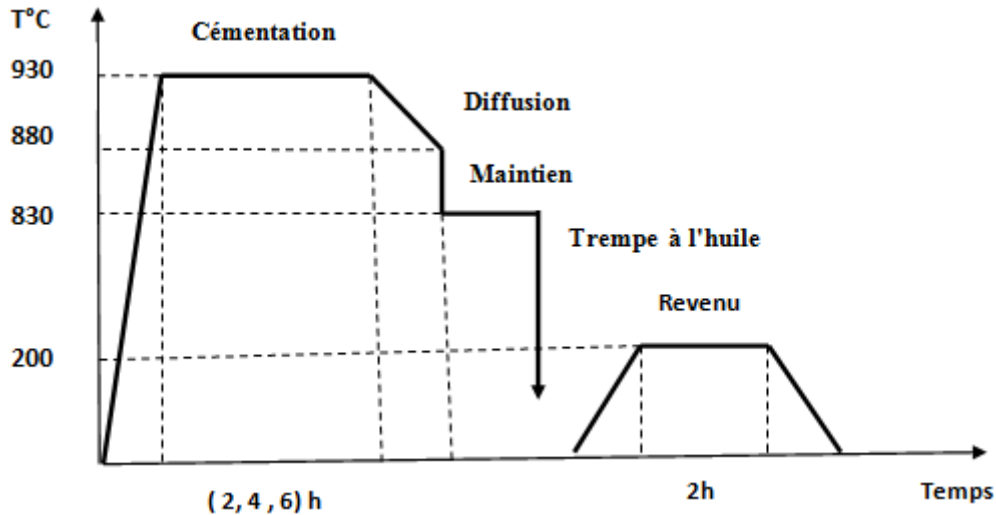


Figure II.

Figure II. 1 : Cycle de traitement de cémentation gazeuse

II.2. Préparation mécanique et étude par microscopie optique

Les échantillons ont été découpé à partir d'une plaque en se servant d'une tronçonneuse métallographique (Figure II.2) équipée d'un système de refroidissement afin d'éviter tout échauffement qui induit éventuellement à un changement de phase. L'observation microscopique nécessite un polissage fin de la surface ou de la coupe transversale à observer.



Figure II. 2. Tronçonneuse de précision STRUERS.

L'opération de dégrossissage a été effectuée sous des charges constantes utilisant du papier émeri en carbure de silicium (SiC) de grade progressif, montés sur des tourets de polissage dont la vitesse est de 300 tr/min (polisseuse à disque rotatif LABOPOL-5 (Struers). La diminution de la taille des grains d'abrasif d'un papier à l'autre permet d'affiner

Chapitre II : Matériaux D'Etudes et Techniques Expérimentales

progressivement l'état de polissage et de diminuer la rugosité moyenne. Chaque séquence dure environ 5 minutes. Les échantillons ainsi polis peuvent alors être observés au microscope. Tous les échantillons ont été enrobés utilisant de la résine et durcisseur. Un nettoyage à l'acétone et un séchage par flux d'air chaud termine le polissage mécanique. Notons aussi que cette même procédure a été suivie pour préparer les échantillons sur lesquels les mesures de dureté ont été effectuées.



Figure II. 3. Polisseuse LABOPOL-5 Struers .

Les surfaces préparées mécaniquement ont été attaquées chimiquement pendant 30 secondes au moyen du réactif de Kroll (5% HNO_3 , 5% HF , 90% H_2O). Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée puis séchés à l'air comprimé. Ce réactif attaque essentiellement la phase α permettant d'obtenir un contraste topographique lors des observations en microscopie optique et électronique à balayage.

Dans le but d'explorer la microstructure de cet alliage, nous avons utilisé un microscope optique de type LEICA DMLM branché à un micro-ordinateur permettant l'observation et l'enregistrement des micrographies par le logiciel NIS-ELEMENTS du Département Métallurgie (Fig.II.4). Les grossissements utilisés allant de 50x à 1200x,



Figure II. 4. Microscope optique de type LEICA.

II.3. Micro dureté Vickers

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

Avec P : la charge appliquée (en kgf), et S la surface latérale (en mm^2) de l'empreinte pyramidale et elle est définie par:

$$S = \frac{d^2}{2 \sin \frac{136}{2}} \quad 2.1$$

$$HV = 1.854 \frac{P}{d^2} \quad 2.2 \quad \text{Avec } P \text{-en kgf , } d \text{- en } \mu\text{m.}$$

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

II.3.1. Profil de microdureté

A l'issue des différents temps du traitement de Cémentation nous avons effectués les essais de la microdureté HV sur les échantillons cémentés par un microduromètre de type Zwick Rockwell (ZHW10) au niveau du laboratoire de fonderie (département de métallurgie, université d'Annaba) sous deux différentes charges 50 et 100 gf. Les profils de microdureté ont été tracés depuis l'extrême surface jusqu'au cœur.



Figure II. 5: Microduromètre Vickers de type Zwick- ROELL .

II.4 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Nous avons observé la microstructure de nos échantillons au microscope électronique à balayage en plus de l'observation au microscope optique.

Le microscope électronique à balayage utilisé est de type Philips de l'unité de recherche appliquée en sidérurgie et métallurgie (URASM - ANNABA). Le microscope sert à nous fournir des informations sur la morphologie et la composition chimique du matériau. Son principe est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé « poire d'interaction ». Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires.

Le MEB possède trois détecteurs : un d'électron secondaire, un d'électrons rétrodiffusés et un autre de photons X. Les émissions non détectées se dissipent en chaleur dans les parois de la chambre de l'échantillon ou elles sont mises à la terre.

Le microscope électronique à balayage nous a permis d'étudier le mécanisme d'usure par abrasion, l'aspect de la surface des couches endommagées par le test de corrosion et il nous a permis aussi d'obtenir un contraste cristallin des échantillons et montre une image plus précise de la microstructure, avec notamment une différence plus marquée entre les couches cimentées.



Figure II. 6. Microscope électronique à balayage (MEB) .

Ce dernier est équipé d'un spectromètre ou nous avons étudié la morphologie des couches formées en extrême surface et les sous couches ainsi le substrat et nous a permis d'analyser par EDAX les différents éléments de l'alliage et les atomes diffusés.

II.5. Diffraction des rayons X

La technique d'analyse par diffraction des rayons X repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La diffraction résultante aboutit à l'obtention d'un diffractogramme et permet la détermination des distances réticulaires des plans de diffraction (Fig. 8). La loi de Bragg définit la relation entre la longueur d'onde du faisceau incident (λ), le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller (d_{hkl}) et l'angle de diffraction (θ), l'entier naturel « n » représentant l'ordre de diffraction.

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin(\theta) \quad 2.3$$

Chapitre II : Matériaux D'Etudes et Techniques Expérimentales

Dans cette étude, on s'est contenté d'utiliser deux techniques de diffraction à savoir la diffraction en conditions normales et en incidence rasante. Le montage utilisé permet d'obtenir des spectres par réflexion. Les fentes avant et arrière ont été fixées à 2 mm. Le balayage est de $10-100^\circ$ (2θ), le pas de balayage est de 0,016. La caractérisation par DRX a été réalisée sur un diffractomètre de l'Université de Bejaia.

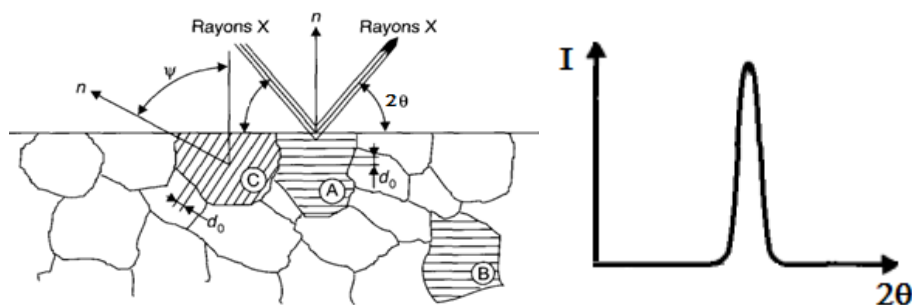


Figure II. 7: Principe de la diffraction des rayons X et de la loi de Bragg, d'après [136].

• Reconnaissance de phases

L'anticathode (source de rayons X) utilisée est en cuivre $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$). L'angle de faible incidence permet d'effectuer la diffraction sur des plans cristallographiques non parallèles à la surface et de sonder une faible profondeur. Pour les couches nitrurées (couche de combinaison et de diffusion) nous avons utilisé un angle d'incidence ($\omega=1^\circ$) et les 2θ varient de 1.5 à 100° . Les autres conditions de diffraction sont données par le tableau II.1 L'identification des différentes phases a été faite en se servant des fiches ASTM (PDF,ICCD).

Tableau II 2 : Conditions de diffraction des rayons X.

K-Alpha1 wavelength,	1.5405980
K-Alpha2 wavelength,	1.5444260
Ratio K-Alpha2/K-Alpha1	0.500
Monochromator used	NO
Generator voltage	45
Tube current	30
h k l	0 0 0
Scan range	1.50 à 99.99
Scan step size	0.0167113

II.6. Mesure de la rugosité

La rugosité d'une surface explique sa sensibilité à la corrosion, à l'usure, ainsi que ses propriétés d'adhérence, de glissement ou encore de roulement.

Les paramètres d'état de surface sont obtenus au moyen d'un rugosimètre à palpeur, ou profilomètre de type MITUTOYO SurfTest SJ-301 (figure II.8 et II.9), du département de métallurgie (université d'Annaba), doté d'un enregistreur permettant de donner un profil de rugosité de la surface étudiée.

La distance parcourue est de l'ordre de 1 cm et la valeur moyenne représente la valeur de parcours effectué sur différents endroits de l'échantillon.



Figure II. 8. Rugosimètre de type MITUTOYO SurfTest SJ-301.

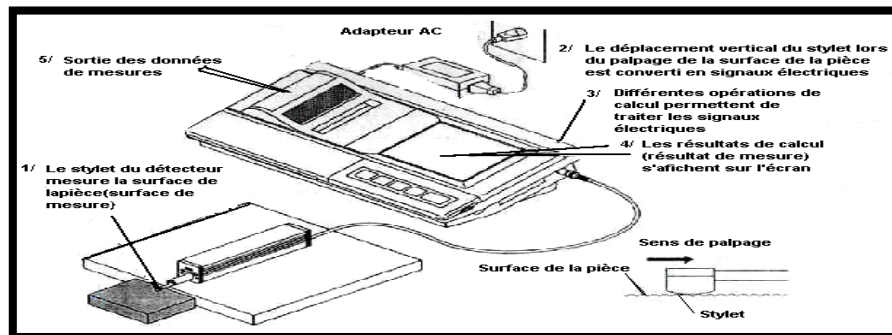


Figure II. 9 : Schéma du Rugosimètre de type Mitutoyo SurfTest SJ-301.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de la variation de l'état de surface, à savoir, les paramètres R_a et R_p (Figure II.10).

R_a : représente la valeur de la rugosité moyenne en μm qui est une valeur moyenne arithmétique des valeurs absolues des distances et du profil de rugosité de la ligne moyenne dans la partie à mesurer. La valeur de rugosité moyenne est égale à la hauteur d'un rectangle dont la longueur est égale au segment total L_m et qui a la même surface que la surface située entre le profil de rugosité et la ligne moyenne. Les valeurs prises dans notre cas R_a et R_p sont données par les relations suivantes :

$$R_a = \sum_{i=1}^n |Y_i| \quad 2.4$$

Nous donnons un exemple de profil de rugosité R_a , R_p et R_{max} .

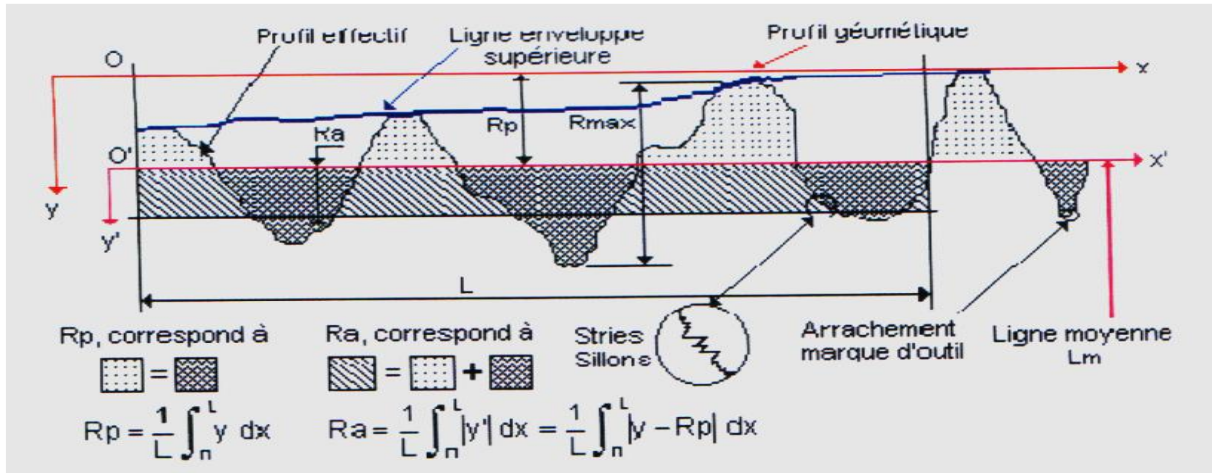


Figure II. 10. Profil de rugosité de surface .

II.7 Test d'usure par abrasion

La perte de masse liée à l'usure résulte de la moyenne de 3 à 5 mesures pour chaque condition. En se référant à la littérature, il existe, plusieurs modes d'usure des surfaces à savoir : l'usure abrasive, usure par érosion, adhésion et par corrosion. La notion de fréquence de chaque type est spécifique pour chaque domaine. Par conséquent, l'abrasion dans les industries confondues se classe en première position dont le taux par rapport aux autres modes d'usure est de 58%.

Dans cette partie de travail, nous nous intéressons et nous accordons une grande importance à la résistance à l'usure définie par la perte de masse des surfaces cémentées. Dans le cas des alliages et en particulier pour l'alliage en question est d'augmenter sa dureté superficielle sur une profondeur importante. Dans le cas des alliages, l'usure dépend également de la microstructure qui doit contenir des précipités durs contenus dans une matrice suffisamment résistante, pour qu'ils ne soient pas arrachés. L'usure abrasive dépend de l'état de surface initial, plus ce dernier est faible plus la résistance à l'usure est moins importante.

Nous avons réalisé les tests d'usure pour les échantillons à l'état brut et pour les échantillons cémentés. Nous avons veillé sur le fait que nos échantillons ont les mêmes dimensions et le même poids. Pour que notre étude comparative après le test soit crédible.

Ce test d'usure a été fait au niveau du laboratoire de métallographie (département de métallurgie, université d'Annaba) avec un dispositif composé d'un système porte échantillon fixé sur une polisseuse à vitesse variable.

Les paramètres pris en considération sont :

- le poids appliqué aux échantillons de forme parallélépipédique (10x07x05) mm est de (5N),
- la vitesse angulaire (65 tours/minutes) mesurée par tachymètre à laser,
- le grade du papier en carbure de silicium (800),

La perte de poids est mesurée après chaque minute (01min) en utilisant une microbalance électronique dont la précision de mesure est de l'ordre de 10^{-3} gr.

- les échantillons sont nettoyés avec de l'acétone avant chaque prise de poids.

La perte en masse absolue a été déterminée selon la relation suivante:

$$\Delta P = P_0 - P_i \quad 2.5$$

Où P_i le poids mesuré après chaque temps d'usure et P_0 la teneur initiale.

Le parcours X est déterminé comme suit :

$$X = v / \tau \quad 2.6$$

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

$$V = W \cdot r = \frac{2 \cdot \pi \cdot n}{60} \cdot r \quad 2.7$$

$$X = \frac{W \cdot r}{\tau} = \frac{2 \cdot \pi \cdot n \cdot r}{60 \tau} \quad 2.8$$

A la fin on a tracé les courbes récapitulant les résultats, de la perte de masse en fonction du parcours.

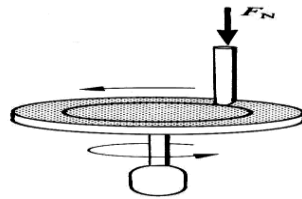


Figure II. 11: Schéma de l'installation d'usure par abrasion.

L'usure peut résulter des protubérances d'une des pièces ou des particules qui circulent dans l'interface. On peut distinguer deux modes d'usure par abrasion :

- l'**abrasion à deux corps**, dans laquelle la pièce la plus dure « lime », « râpe » la plus tendre,
- l'**abrasion à trois corps**, dans laquelle des éléments plus durs que les pièces en présence s'incrusteront dans la pièce la moins dure.

La perte de matière dépend à la fois du matériau usé et de l'abrasif et l'aspect des sillons fournit de précieuses indications :

- s'ils sont brillants et très peu profonds, les aspérités de la pièce antagoniste ont raclé les couches d'oxydes,
- s'ils sont isolés, et brusquement interrompus, des particules dures introduites entre les surfaces se sont plus ou moins incrustées,
- s'ils sont ininterrompus et rayent la pièce dure, des particules abrasives sont enchâssées dans la pièce tendre.
- s'ils sont ininterrompus et marquent la pièce tendre, la pièce antagoniste plus dure est trop rugueuse.

II.8 Tribologie (coefficient de frottement)

Pour le test de tribologie, nous avons utilisé un appareil de modèle TR 220 / logiciel : Time surf Tr 220 V 1.1 (EN). Les paramètres à déterminer pour une mesure du coefficient de friction sont donc la charge normale appliquée, le temps de mesure, la nature de la bille et son diamètre, la vitesse, et le diamètre de rotation.

Chapitre II : Matériaux D'Etudes et Techniques Expérimentales

D'après les travaux antérieurs [137-140] qui ont traité le même matériau, les paramètres suivants ont été choisis :

- Parcours 40 m.
- La charge appliquée : 10 N.
- Diamètre de rotation de 6 mm
- Le matériau de la bille : Alumine (Al_2O_3).
- La vitesse de rotation : vitesse constante de 3 cm/ sec (moyenne de l'appareil) .
- L'environnement : les tests sont effectués sans lubrification et à l'air.

Le coefficient de frottement du titane sur lui-même ou sur d'autres métaux, bien que relativement élevé (voisin de 1), ne peut être fixé, car le coefficient de frottement n'est en aucun cas une valeur intrinsèque à un matériau. Il correspond toujours à une valeur établie à partir d'un couple de frottement, et pour des conditions d'essai précises. Ces propriétés tribologiques sont fonction des conditions de frottement. Ils dépendent donc de nombreux paramètres comme la géométrie et la surface de contact, la vitesse relative de déplacement, la rugosité et la dureté de surface, l'atmosphère, etc.

Pour remédier à ces mauvais comportements en frottement, dans le cas de pièces mécaniques en alliages de titane soumises à des déplacements chargés ou non, il devient donc impératif d'avoir recours à différents traitements de surface sur le titane afin de modifier sa chimie ou sa physico-chimie de surface, en fonction du besoin et de l'application envisagée. Les traitements de surface destinés aux alliages de titane sont nombreux et se différencient principalement par leur technique et température de mise en œuvre, la profondeur traitée et la nature de l'apport réalisé. Ces différents traitements de surface permettent tous d'augmenter plus ou moins efficacement les caractéristiques de résistance de l'extrême surface et/ou de la sous-couche, de réduire le coefficient de frottement, de diminuer la tendance au transfert de matière et à l'usure abrasive. Ces techniques présentent tous leurs propres avantages mais aucune ne peut répondre à tous les besoins industriels.

Les différents traitements peuvent se classer en quatre grandes catégories:

- Les revêtements, réalisés en voie humide (nickel chimique) ou en voie sèche (PVD, projection thermique),
- Les traitements thermo-chimiques (nitruration, cémentation, oxydation, etc.),
- Les traitements de conversion chimique ou électrochimique (anodisation, oxydation anodique),
- Les traitements particuliers (implantation ionique, traitements laser).

II.9 Essai de corrosion (mesures Electrochimiques)

La définition de la corrosion issue de la norme DIN EN ISO 8044 :

« Interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal Lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs.

NOTE : Cette interaction est généralement de nature électrochimique ».

Chapitre II : Matériaux D'Etudes et Techniques Expérimentales

La corrosion des matériaux se fait souvent par le biais de réactions électrochimiques à l'interface entre le matériau et l'électrolyte, c'est-à-dire l'environnement dans lequel le métal est placé.

Une vitesse de corrosion stable s'explique par un équilibre entre des réactions électrochimiques opposées appelées réaction anodique et réaction cathodique. Une réaction anodique se déroule lorsque le métal s'oxyde en libérant des ions dans l'électrolyte. La réaction cathodique a lieu lorsque des espèces environnantes telles que O_2 ou H^+ se réduisent en enlevant des électrons du métal. Lorsque ces deux réactions s'équilibrent, le flux d'électrons de chaque réaction d'équilibre et il n'y a pas de courant électrique qui se produit.

II.9.1 Dispositif trois électrodes

L'essai électrochimique a été réalisé à l'aide d'une chaîne électrochimique (Fig.II.12) qui comprend :

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

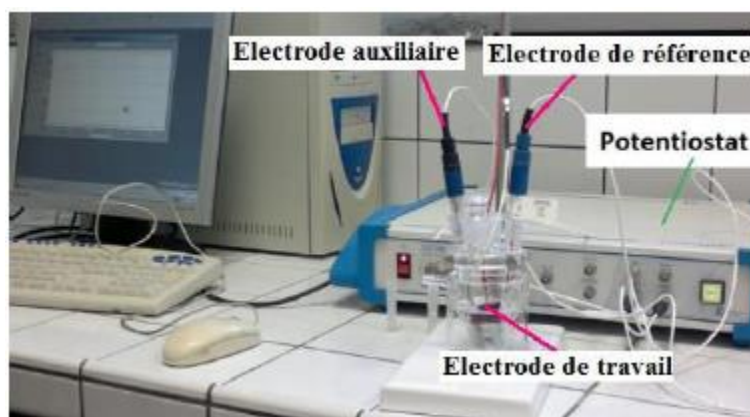


Figure II. 12 Cellule contenant trois électrodes.

➤ L'**électrode de travail** correspond au matériau à caractériser électrochimiquement, plus précisément, il s'agit d'une interface électrochimique. L'échantillon a été enrobé de façon à le polir jusqu'au poli-miroir, ceci permet de s'affranchir d'un maximum de défauts de surfaces. Pour les mesures électrochimiques, l'échantillon est ensuite désenrobé. La surface de l'échantillon exposée dans l'électrolyte est de $0,45 \text{ cm}^2$.

➤ L'**électrode de référence** est au calomel saturée, appelé ECS. Le potentiel de cette électrode dépend uniquement de l'activité des ions chlorures dans l'électrolyte. Elle est constituée de mercure métallique Hg en contact avec du calomel $Hg_2Cl_2(s)$, ce dernier étant en équilibre avec du chlorure de potassium saturé KCl. Son potentiel peut être déterminé par le biais d'un fil de platine plongé dans le mercure. Cette électrode fait intervenir la réaction d'oxydo-réduction suivante : $Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$

➤ L'**électrode auxiliaire**, appelée également contre-électrode, est une électrode de

platine. Elle assure le passage du courant dans la cellule et permet ainsi de moduler le flux d'électrons et par conséquent l'intensité des réactions électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode de travail. Cette électrode doit avoir une surface plus grande que celle du matériau à analyser.

Les électrolytes dans lesquels nous avons choisis de travailler sont une solution de chlorure de sodium NaCl 3% (0,5M) au pH égal à 7,68 et de l'eau de mer naturelle

Le choix particulier de la solution de chlorure de sodium réside dans le fait que les ions Na^+ et Cl^- sont majoritairement présents dans l'eau de mer, et, permet de dissocier les interactions possibles dues aux autres éléments présents dans l'eau de mer [141-142].

Les essais de corrosion ont été menés à température ambiante (20°C) dans des conditions statiques c'est-à-dire avec des électrodes fixes sur un support et sans mélange de la solution.

La solution est systématiquement changée avant de lancer un essai afin d'éviter la présence éventuelle de particules ioniques résiduelles issues de la mesure précédente.

II.10. Grenailage de précontraintes

Les échantillons ont subi une cémentation gazeuse à haute température sur toutes les faces. Seule une des faces a été grenillée. Il est ainsi possible d'analyser les échantillons Ti6Al4V cémentés et après grenailage par (métallographie, rugosité et détermination des contraintes par diffraction des rayons X. La grenailleuse utilisée est TURBOTECNICA au niveau de l'entreprise ETRAG Constantine présenté par la figure II.13 avec ses caractéristiques.

II.10.1. Type de grenaille

Lors de ce traitement, un seul type de grenaille a été utilisé :

- diamètre 0,6mm – 700HV (bille en acier BA600)

II.10.2 Paramètre Machine

Les paramètres de la grenailleuse sont les suivants :

- Grenailage à la turbine
 - Débit de la turbine: 40kg/min
 - Rotation turbine : 2890 tr/min
 - Sens de rotation turbine : Gauche
 - Tamis utilisés dans le séparateur vibrant
- Nous avons pris les quatre échantillons cémentés et non traité (Brut, 2h, 4h, 6h) pendant trois temps de grenailage (30', 1h et 2h).

L'objectif est de faire ressortir l'alliage de titane Ti6Al4V le plus performant mécaniquement à partir du traitement de grenailage.



Figure II. 13: installation de grenailage précontrainte au niveau de l'ETRAG "Constantine "

Chapitre III

Résultats Expérimentaux et Discussions

III. Résultats Expérimentaux et Discussions

III .1. Position du problème

Les alliages à base de titane sont caractérisés par une excellente résistance à la corrosion mais leur usage en construction mécanique est très limité à cause de leurs propriétés mécaniques (faible dureté, haut coefficient de frottement, et une susceptibilité à la fatigue et à la rupture). Il est bien connu, que ces alliages ont une forte affinité pour l'oxygène, l'azote et le carbone en formant respectivement des oxydes de titane (rutile et anatase), des nitrures de titane (TiN, Ti₂N) et des carbures de titane (TiC). Pour l'obtention de ces dites phases assurant une extrême, et en se référant à la littérature, nous préconisons à modifier la composition chimique de l'alliage Ti6Al4V, nous intéressons à modifier la composition chimique en extrême surface et en sous couches en lui appliquant un traitement de cémentation à haute température.

Ce traitement est préconisé d'améliorer les propriétés de surface en diffusant simultanément le carbone, l'azote et éventuellement de l'oxygène pour former les phases en carbures et carbonitrures et les oxydes qui assurent une meilleure résistance à l'usure et à la corrosion. Des travaux récents [143-150] ont évoqué la modification de la surface des alliages à base de titane en leur appliquant une nitruration ionique, gazeuse, de cémentation et bien évidemment des revêtements par laser, CVD et PVD.

Tous ces traitements améliorent les propriétés tribologiques telles que l'anti usure, le coefficient de frottement et la résistance à la corrosion des alliages à base de titane. Des recherches antérieures ont trouvé qu'une couche mince de carbures de titane (TiC), AlC et TiN sont efficaces pour augmenter les propriétés de résistance [147,151]. L'objectif visé dans cette étude est d'améliorer par cémentation gazeuse à haute température (930°C) dans un milieu CH₄ (méthane), les propriétés de surface en faisant varier le temps de maintien de 2h à 6h. De plus, un deuxième traitement mécanique (grenailage de précontraintes) est appliqué sur les surfaces cémentées pour augmenter la résistance à la fatigue des composants qui sont soumis à des contraintes alternées importantes. Les procédés de traitement de surfaces ou les traitements thermiques provoquent des contraintes résiduelles de traction.

Ces contraintes résiduelles de traction donnent lieu à une réduction des cycles de vie utile des pièces. Le grenailage de précontrainte transforme les contraintes résiduelles de traction en contraintes résiduelles de compression, ce qui augmente de façon significative le cycle de vie utile des pièces ainsi que leurs capacités maximums de charge. Les propriétés recherchées, une extrême dureté en surface, une bonne résistance à l'usure et à la corrosion, un bas coefficient de frottement.

III.1.1. Caractérisation du matériau à l'état brut

III.1.1.1. Structure métallographique

Le matériau utilisé dans cette étude est un alliage à base de titane de nuance Ti6Al4V contenant 6% Al et 4% V. Cet alliage qui est obtenu par laminage à chaud présente une microstructure hétérogène et recristallisée caractérisée par une différence de taille des grains (Fig. III.1 (a, b)). Les microstructures ont été observées au microscope optique et électronique à balayage présentant deux types de phases alpha (α) et bêta (β).

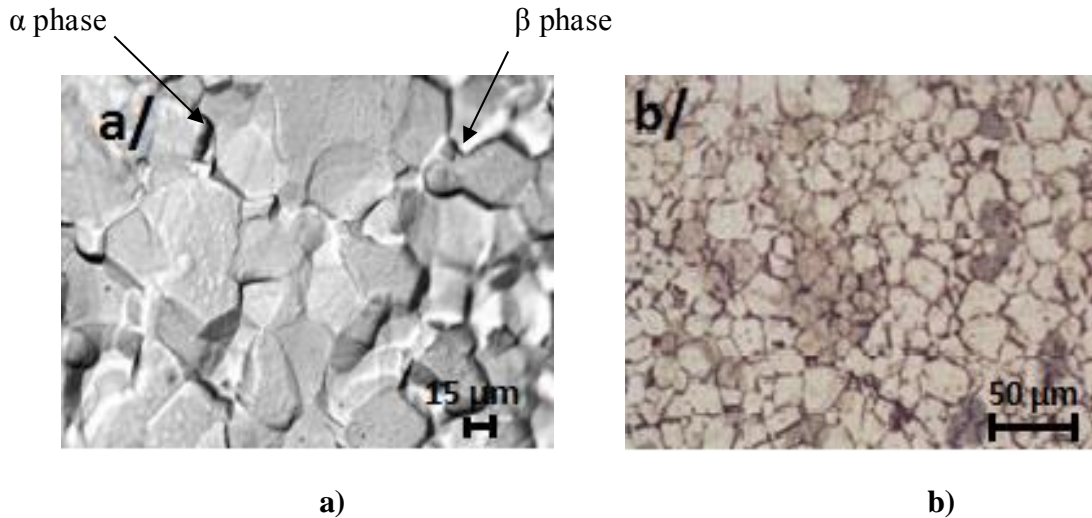


Figure III 1(a,b): Micrographies électronique (a) et optique (b) de l'alliage brut de laminage à chaud de l'alliage Ti6Al4V.

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

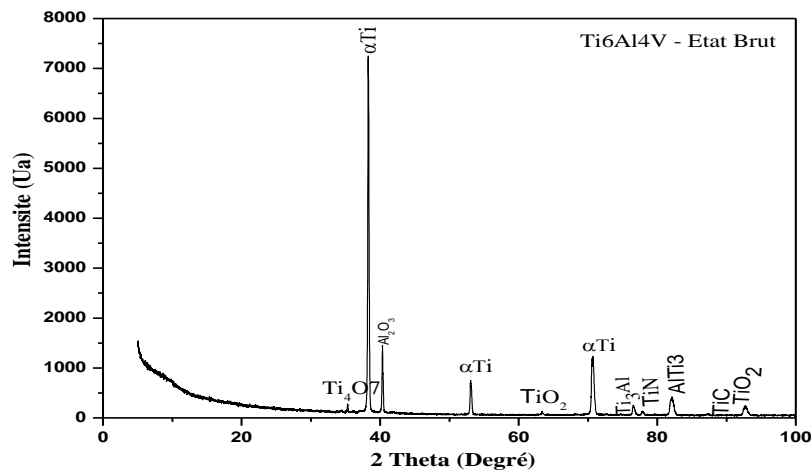


Figure III 2: Spectre de diffraction des rayons X de l'alliage Ti6Al4V. Etat brut de laminage à chaud

Conformément au diagramme d'équilibre Ti-Al (Fig.I.11), et à 6% d'aluminium, l'alliage présente une structure monophasée alpha titane. Etant donné que ce matériau est laminé à chaud et comme le montre le spectre de diffraction des rayons X, la présence de Ti_3Al est précipitée au cours du refroidissement. On observe aussi la présence des couches passives [152] d'oxydes de type Ti_xO_y (TiO_2). Plusieurs études ont montré que cette couche passive se forme systématiquement dans les alliages à base de titane compte tenu de la grande affinité du

titane pour l'oxygène. Cette couche est d'une épaisseur très fine d'ailleurs non lisible au microscope optique.

III.1.1.2. Microdureté Vickers

Plusieurs tests de Microdureté ont été effectués sur les échantillons bruts de laminage à chaud et les résultats ont montré que la dureté moyenne est de l'ordre de 336 HV. Nous montrons dans la microstructure les empreintes Vickers localisées dans différentes plages (Fig.III.3).

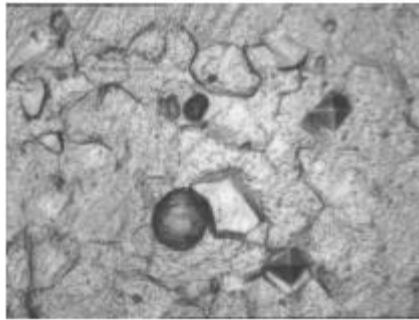


Figure III 3: Micrographie optique montrant les empreintes Vickers sur l'alliage Ti6Al4V brut de laminage à chaud.

III.2. Cémentation gazeuse à haute température de l'alliage Ti6Al4V

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

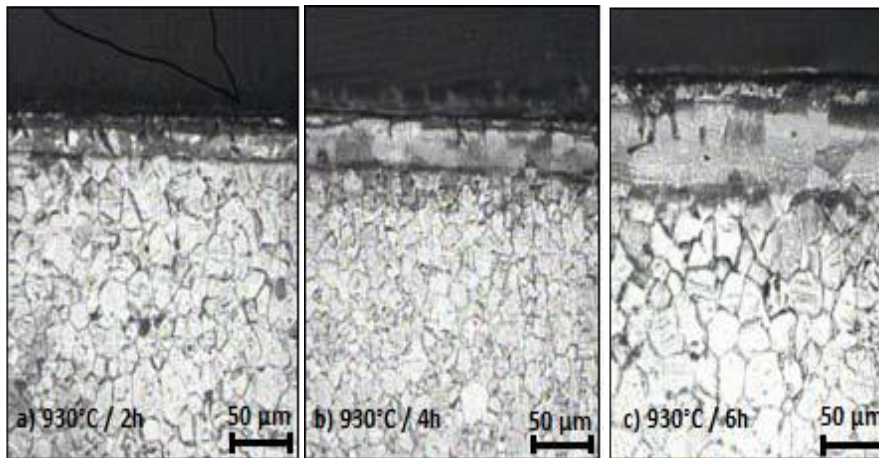
La cémentation gazeuse a été réalisée sur les échantillons Ti6Al4V brut de laminage à chaud de dimensions 10 mm de côté et 5 mm d'épaisseur. La température du processus de cémentation est de 930°C et le temps de diffusion allant de 2h jusqu'à 6h avec un pas de 2 heures l'atmosphère est composé de gaz : CH₄- NH₃).

La décomposition de ces gaz donne les atomes de carbone, d'azote et éventuellement de l'oxygène selon la réaction mentionnée par l'équation (I.1. chapitre I). Ces atomes libérés diffusent en surface et forment avec le titane et l'aluminium des couches carburées formées de plusieurs phases.

D'après les résultats de la microscopie optique, nous pouvons remarquer d'après les micrographies obtenues sans attaque chimique de la surface des échantillons en coupe transversale (Fig.III.4 (a-c)) que le temps de diffusion a un effet sur la croissance de la couche de diffusion. A titre d'exemple pour un temps de diffusion de 2h l'épaisseur est de 72µm ; et quant on passe de 2 jusqu'à 6h, l'épaisseur est de 160.00µm. La variation de l'épaisseur de la couche de diffusion en fonction du temps est linéaire.

En se basant sur les travaux récents réalisés par W. Shaa., et al [153] qui montrent la nitruration gazeuse des alliages à base de titane ($\beta 21s$, Tim et al 205 et l'alliage Ti-Al) réalisée à 850°C - 950°C ($\beta 21s$), 730°C - 830°C (Tim et al 205), et 950°C - 1050°C (Ti- Al) durant 1 h et 3 h, ils ont trouvé que ces alliages sont dotés de plusieurs phases formant des couches nitrurées

et les oxydes de titane de types TiN , $TiN_{0.3}$ et TiO_2 . Le développement de ces couches carburées en surface de ces alliages est le résultat d'un processus de diffusion (Fig.III.5).



a) b) c)
Figure III.4: Microstructures Optiques de l'alliage $Ti6Al4V$ cémentées à $930^{\circ}C$.
 $a=2h$, $b=4h$, $c=6h$.
 $2h = 71.98 \mu m$, $4h = 123.66 \mu m$ et pour $6h = 160.04 \mu m$

D'après les figures III.4 (a,b,c), nous constatons que le temps de diffusion a un effet considérable sur la cinétique de croissance des couches cémentées. L'insertion des atomes de soluté tels que le carbone, l'azote et d'autres éléments donne naissance à des phases dures et complexes comme le carbure de titane (TiC) et le carbure de vanadium (VC), ces dites phases sont confirmées par Hailiang Du et Al [154].

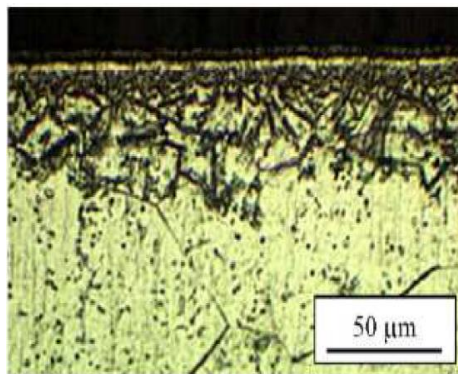


Figure III.5: Micrographie optique montrant une couche sombre formée en extrême surface de l'alliage Timetal 205 après nitruration gazeuse effectuée à $830^{\circ}C/5h$ [153].

Ya-Zhe Xing et al [155] ont trouvé que dans les conditions de carburation réalisées à $900^{\circ}C$ dans une atmosphère carburigène, l'épaisseur est de $150 \mu m$ sur l'alliage $Ti-6Al-4V$. Plusieurs travaux ont traité l'alliage $Ti-6Al-4V$ superficiellement utilisant la cémentation basse pression (plasma) sans hydrogène. Suite à ce traitement, ils ont pu constituer une mince couche de composé de type (TiC) en extrême surface et une couche mixte $TiC / \alpha-Ti$ comme sous couche (Fig.III.6).

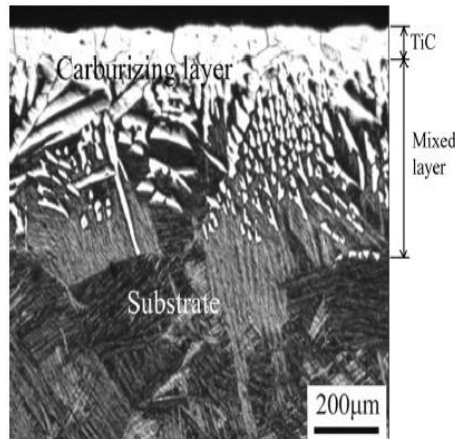


Figure III 6: Coupe transversale montrant une structure transversale de l'alliage Ti-6Al-4V cémenté à 950 °C / 2h[155].

La figure III.6, présente une structure presque similaire à celle obtenue pour l'alliage Tim 205 après nitruration gazeuse effectuée à 830°C/5h (Fig.III.5). En effet, la cémentation induit la formation d'une couche de diffusion, l'épaisseur moyenne pour 6heures de diffusion atteint 160 µm. Nous observons aussi que la couche de diffusion est formée principalement de $\alpha(\text{TiC})$ et des nitrures ou carbonitrures de titane sous forme de bâtonnets.

Il a été observé que dans le cas des échantillons carburés à différents temps et à la température 930°C, une couche claire carburée située en extrême surface et qui est formée de plusieurs phases. Parmi ces phases, on constate des lamelles qui nous semblent des particules de TiC et $\text{TiN}_{0.3}$ et qui sont identiques à celle formées dans l'alliage Timetal 205 [153].

La nitruration gazeuse réalisée dans l'intervalle de température 730-830°C sur l'alliage 205 a provoqué une augmentation de la dureté en surface allant de 310 à 420 HK0.2 par contre pour l'alliage Ti-Al nitruré à 1050°C/5h, la dureté en surface est de 610 HK0.2. Le gain est de 140HV0.2 (Matrice 450-500 en surface).

Nous remarquons d'après les deux micrographies figure III.4 et III.6 qu'il y a une importante densification de phases en extrême surface (TiCN ou TiAlC , AlC , VC ..) et d'autres carbures déjà citées). Dès qu'on s'éloigne du bord vers le cœur la densité ou la précipitation des carbures devient de moins en moins importante, comme nous le montre la micrographie ci-dessus qui montre clairement l'absence des précipités (Fig. III.7).

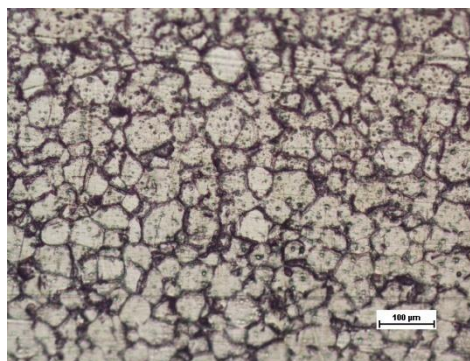


Figure III.7 : Micrographie optique montrant l'absence de précipités de carbures dans le substrat.

2.2. Microanalyse de l'énergie dispersive (EDAX) des éléments de l'alliage Ti6Al4V carbonitruré

Des analyses de composition de l'alliage Ti-6Al-4V (TA6V) sont réalisées à l'aide de la microanalyse EDAX du microscope électronique à balayage MEB sur notre alliage traité de façon à valider leur composition chimique. Des modifications de la composition chimique peuvent apparaître lors du procédé de cémentation gazeuse de l'alliage ou lors du traitement thermo-chimique employé. Pour chacun des spectres EDAX obtenus, l'axe des abscisses correspond aux énergies des photons reçus par le détecteur, et l'axe des ordonnées correspond au nombre de photons reçus (exprimé en nombre de coups).

Lors de l'observation de nos échantillons par MEB, nous avons pu analyser quelques régions de la microstructure par la microanalyse EDAX pour mieux connaître et comprendre le mécanisme de diffusion lors de la carbonituration gazeuse de nos échantillons.

Les résultats de la microanalyse par EDAX prélevés en plusieurs points sur des échantillons cimentés (**bord de la couche, au milieu et au cœur du substrat**) ont montré l'existence seulement du titane correspondant à des pics intenses (Fig. III. (8, 9 et 10)) ainsi que les autres éléments tels que (Al, V, C, O) et la présence du carbone et l'oxygène qui apparaît lors du traitement thermo-chimique. Ce rapport concorde bien avec les résultats obtenus par la diffraction des rayons X des échantillons bruts et traités, où on a trouvé des pics correspondant au titane et des combinaisons tels que (TiC, Al₂O₃, VC, TiO₂).

III 2.2.1. EDAX / Image électronique et spectre d'échantillon cimenté à 930°C/6h

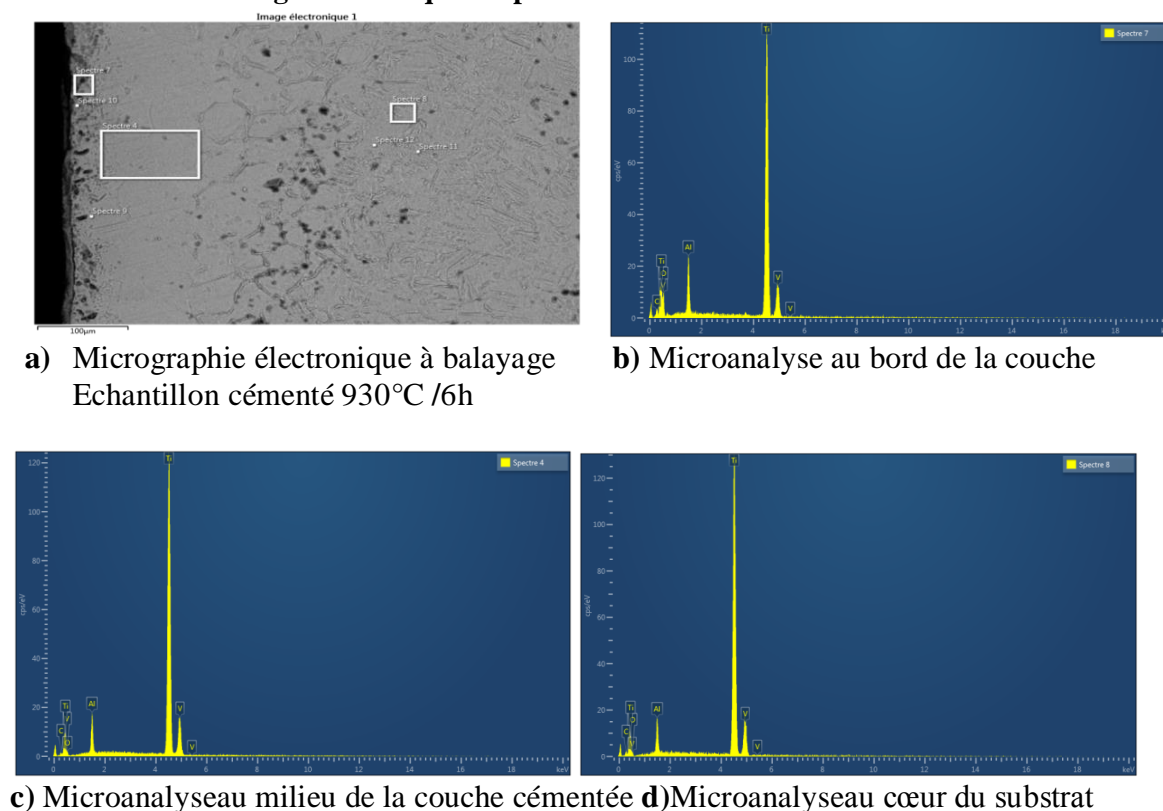


Figure III 8: Micrographie électronique à balayage et microanalyse (EDAX)- Echantillon cimenté 930°C / 6h.

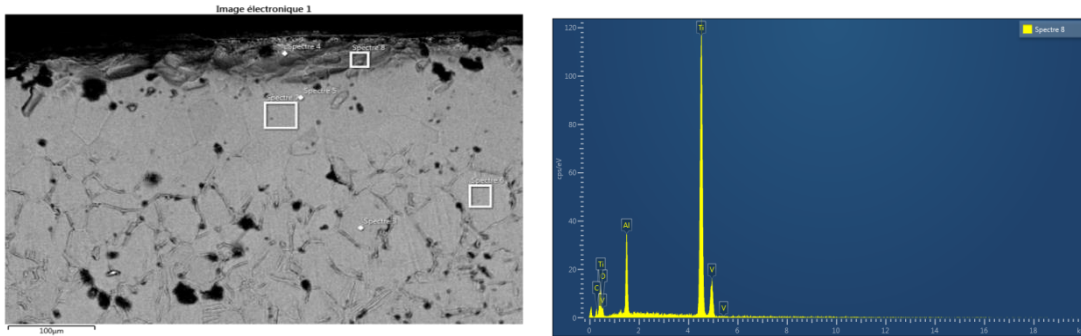
A / Rapport de la microanalyse (EDAX), Echantillon cimenté à 930°C/6h

Tableau III 1 : Pourcentage atomique et statistiques des éléments de Ti6Al4V cimenté à 930°C/6h.

Type de résultat Descriptif de spectre	% atomique		
	Spectre prélevé du bord de la couche	Spectre prélevé au milieu de la couche	Spectre prélevé au cœur du substrat
C	9.40	10.08	7.16
O	42.42	13.42	4.44
Al	6.95	7.09	9.02
Ti	41.01	68.73	79.37
V	0.22	0.68	0.00
Total	100.00	100.00	100.00

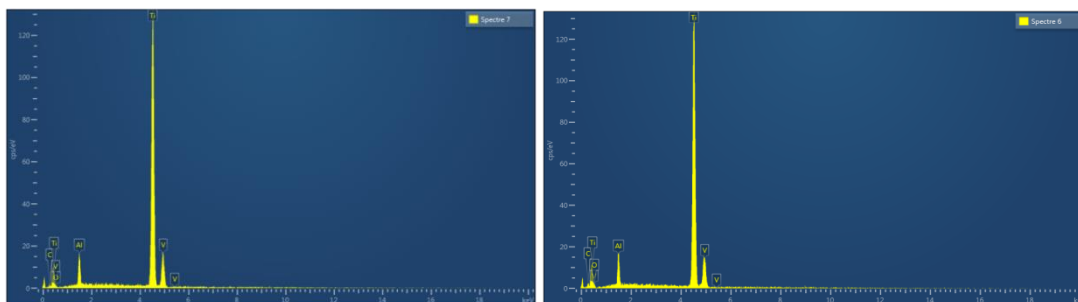
Statistiques	C	O	Al	Ti	V
Maxi	11.47	42.42	9.29	79.37	0.79
Mini	6.21	0.00	4.75	41.01	0.00
Moyenne	8.75	17.42	7.21	66.24	0.37
Écart type	1.90	14.49	1.56	13.83	0.31

III 2.2.2 EDAX / Image électronique et spectre de l'échantillon cimenté 930°C/4h



a) Micrographie électronique à balayage Echantillon cimenté 930°C/4h.

b) Spectre au bord de la couche cimentée



c) Spectre au milieu de la couche cimentée

d) Spectre au cœur du substrat

Figure III 9: Micrographie électronique à balayage et microanalyse (EDAX)- Echantillon cimenté à 930°C pendant 4h.

Chapitre III : Résultats Expérimentaux et Discussions

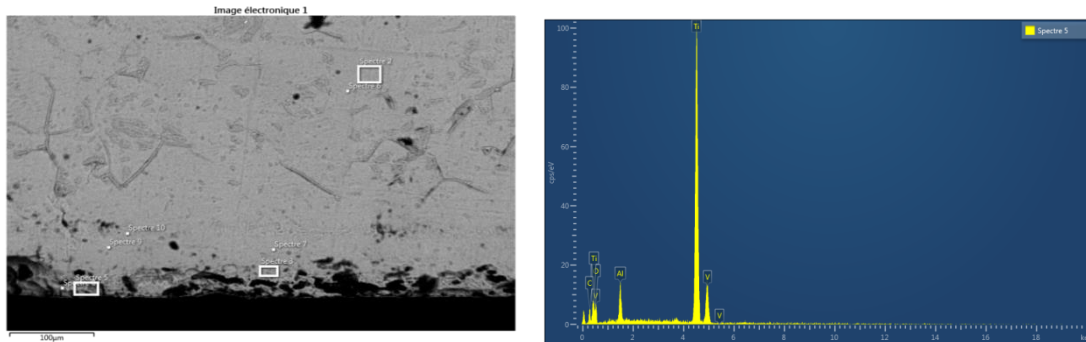
B / Rapport de la microanalyse (EDAX), Echantillon cimenté à 930°C/4h.

Tableau III 2: Pourcentage atomique et statistiques des éléments de Ti6Al4V 930°C/4h .

Type de résultat Descriptif de spectre	% atomique		
	Spectre pris au bord de la couche	Spectre au milieu de la couche	Spectre au cœur du substrat
C	14.69	9.67	9.60
O	24.32	9.35	1.41
Al	11.91	8.24	8.57
Ti	48.74	72.74	80.11
V	0.34	0.00	0.29
Total	100.00	100.00	100.00

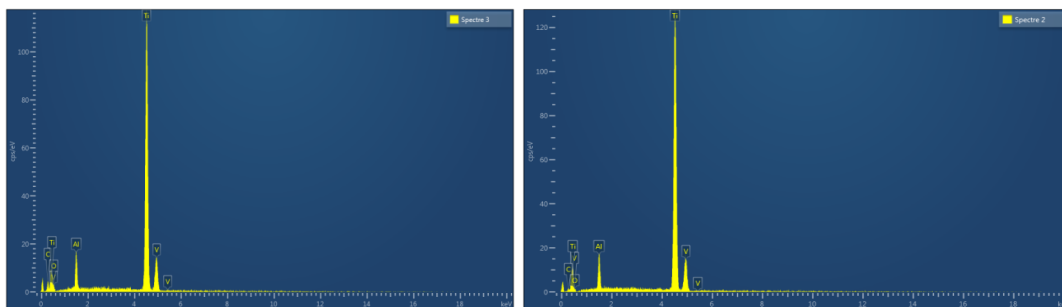
Statistiques	C	O	Al	Ti	V
Maxi	14.69	39.03	12.76	84.74	1.22
Mini	4.54	0.00	5.93	48.74	0.00
Moyenne	8.19	13.67	9.62	68.21	0.31
Écart type	3.91	15.14	2.54	15.48	0.47

III 2.2.3.EDAX / Image électronique et spectre de l'échantillon cimenté 930°C/2h



a) Micrographie électronique- 930°C/2h

b) Spectre au bord de la couche cimentée



c) Spectre au milieu de la couche cimentée

d) Spectre au cœur du substrat

Figure III 10: Micrographie électronique à balayage et microanalyse (EDAX)- Echantillon cimenté 930°C/2h.

C/Rapport de la microanalyse (EDAX), Echantillon cimenté 930°C/2h

Tableau III 3: Pourcentage atomique et statistiques des éléments de Ti6Al4V 930°C/2h .

Type de résultat Descriptif de spectre	% atomique		
	Spectre du bord de la couche	Spectre au milieu de la couche	Spectre au cœur du substrat
C	17.55	18.79	7.53
O	36.58	15.77	5.37
Al	4.30	6.90	9.16
Ti	41.17	58.29	77.94
V	0.40	0.26	0.00
Total	100.00	100.00	100.00

Statistiques	C	O	Al	Ti	V
Maxi	18.79	36.58	9.18	79.40	0.95
Mini	7.39	0.00	4.30	41.17	0.00
Moyenne	12.41	13.01	7.69	66.55	0.33
Écart type	4.32	12.16	1.66	13.89	0.35

Les constatations qu'on peut tirer, nous pouvons conclure que pour la même température, le temps de diffusion a un effet considérable sur la cinétique de transformation des couches cimentées. Pour chaque échantillon, et au niveau de la matrice, nous pouvons distinguer deux différentes phases dont l'une claire et l'autre une plus sombre. Ces phases correspondent à la phase bêta (claire) et alpha (plus sombre car elle est moins riche en éléments lourds). Le cœur des substrats présente des joints de grains bien visibles et des particules sombres.

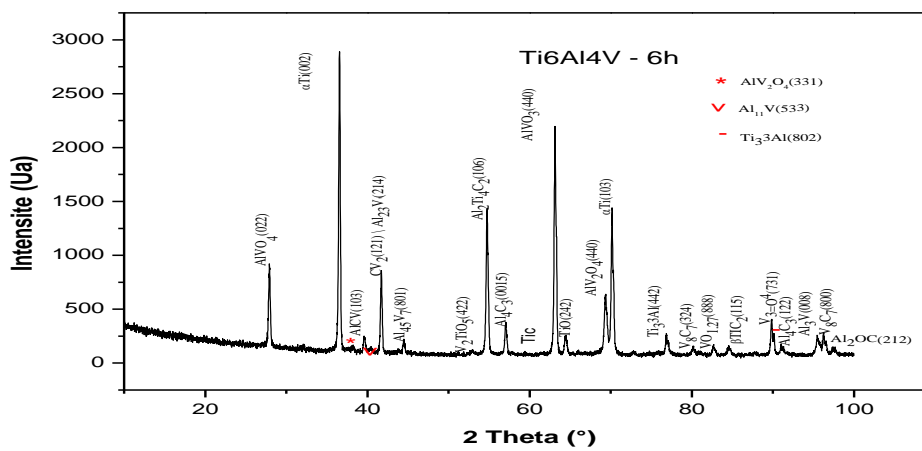
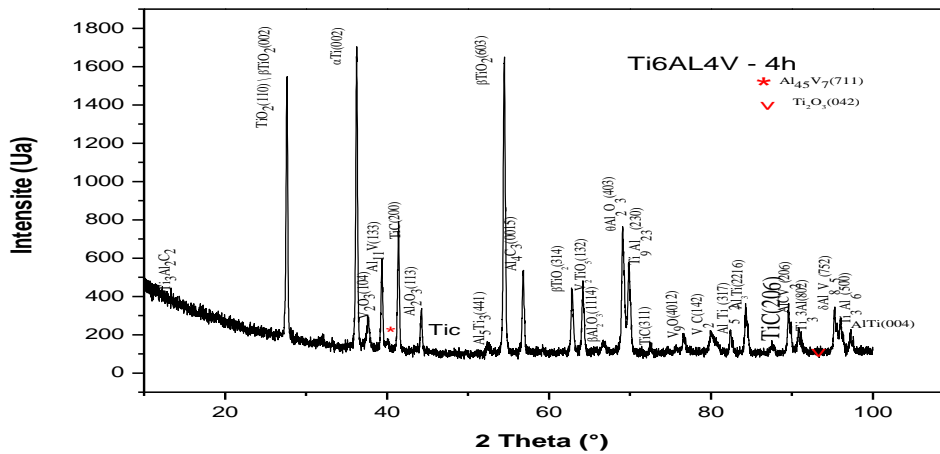
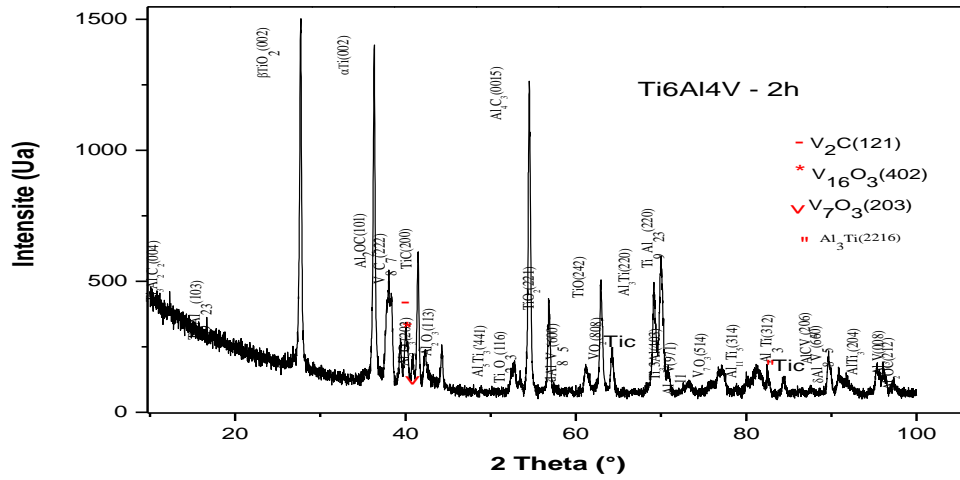
En plus d'après le rapport de la microanalyse EDAX, nous constatons que la participation de l'élément Ti est importante par rapport aux autres éléments vu sa capacité de sa mise en solution pour la formation des phases dures comme le TiC.

Le fer, présent en faible quantité, n'est pas détecté ici. Les pics de détection du fer et d'oxyde de fer entre 0 et 1 keV sont proches, la faible présence du fer ainsi que le quasi-recouvrement des raies K du titane et du fer justifient l'absence de détection de cet élément. Afin de détecter le fer, il aurait fallu aller entre 6 et 7 keV. Les autres éléments chimiques sont présents et dans des quantités proches de la composition chimique « commerciale ». La composition détectée pour le Ti6Al4V est donc considérée comme correcte.

III.2.3. Identification par diffraction des rayons X des phases constituantes les couches cimentées

La diffraction des rayons X en condition normale nous a permis de déceler les différentes phases possibles constituant les couches cimentées. Pour cela, nous avons analysé les échantillons cimentés à 930°C durant 2h et 6h. La figure III.11 (a,b,c) montre les spectres de diffraction des RX. Pour un temps de 2h, nous constatons principalement la phase mère α (Ti) à différents plans et angles de diffraction et les oxydes de titane à différents indices stœchiométriques (TiO_2 , Ti_9O_{17} , Ti_4O_{17}), Ti_9Al_{23} , $Al_2Ti_4C_2$, $Ti_3Al_2N_2$, et TiC. Il en est de même pour le spectre de diffraction réalisé sur l'échantillon cimenté à 930°C/6h.

Chapitre III : Résultats Expérimentaux et Discussions



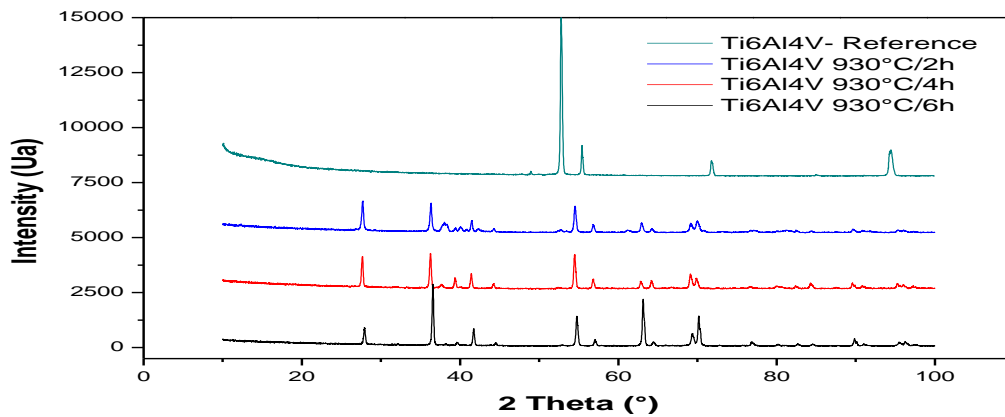
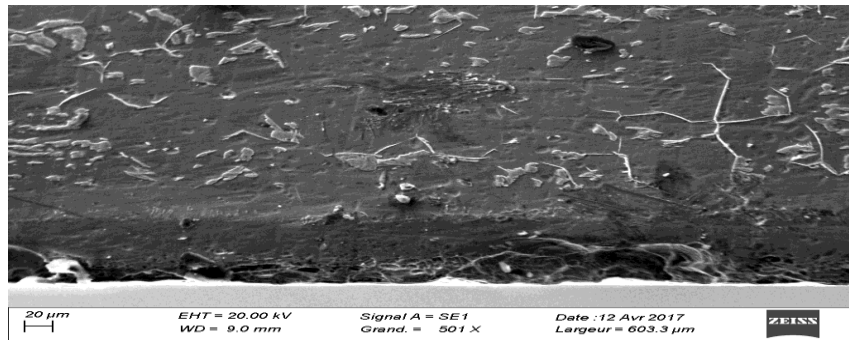


Figure III 11: Spectres de diffraction des rayons X des échantillons cimentés (Etat brut et Etat Cimentés (2h, 4h, 6h).

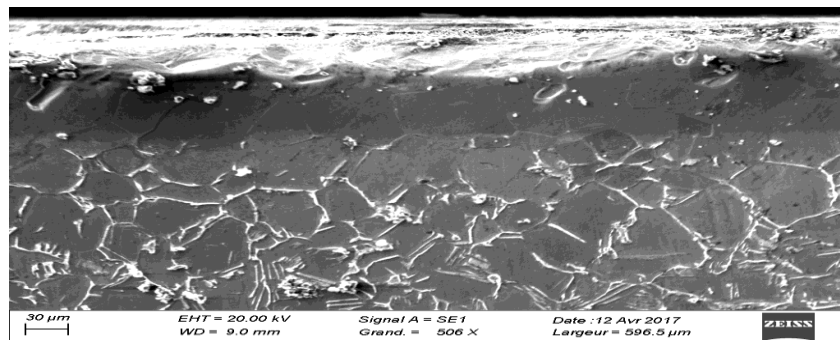
Il est important de signaler que dans la figure III.11., nous montrons la superposition des spectres de diffraction correspondant à tous les états, et que le spectre de diffraction des rayons X correspondant à l'échantillon de référence a été réalisé selon des conditions spécifiques qui sont différentes par rapport aux conditions des échantillons cimentés.

Pour plus de détails et afin de montrer clairement les phases situées en extrême surface et dans les couches sous jacentes, nous avons examiné par la microscopie électronique à balayage les échantillons cimentés à 930°C/ 2h-4h-6h (Figs.III.12(a-b-c)). Il est important de souligner, que l'alliage Ti6%Al présente pour chaque temps de diffusion la même architecture de microstructure. Nous observons trois différentes régions correspondantes à la formation d'une couche d'oxyde de titane; suivie de la formation d'une couche de combinaison et de diffusion. La couche mince de TiO₂ est d'une épaisseur de quelques micromètres. Les oxydes de titane existent dans une grande variété de compositions correspondant aux différents états possibles d'oxydation de titane. Ces oxydes offrent un éventail de propriétés électriques, optiques, chimiques et mécaniques [156-157].

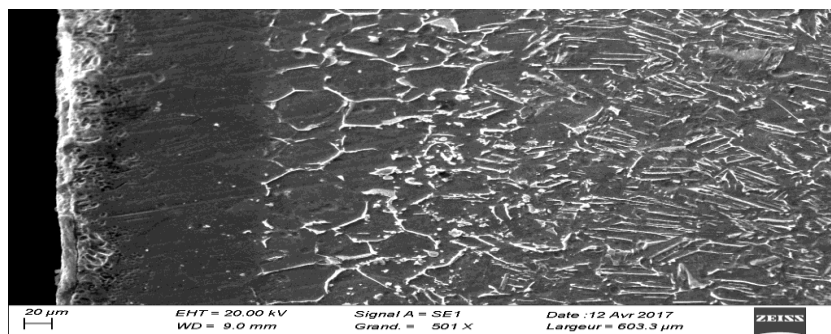
L'oxygène, au même titre que l'azote, est alpha gène et le domaine de solubilité est important (jusqu'à 34% atomique) comme l'indique la figure I-6 du diagramme Ti - O. La présence d'oxygène, entraînera un renforcement significatif du matériau. Rappelons que le titane laissé à l'air se recouvre spontanément d'un film constitué d'une couche externe de TiO₂ (10-20 μm) et d'une couche intermédiaire TiO, en contact avec la matrice métallique [158], ce qui lui confère une excellente résistance à la corrosion. L'analyse par EDS en surface de l'échantillon a confirmé l'existence de l'oxygène et du carbone. De ce fait la présence de l'oxygène et du carbone forment respectivement les couches d'oxydes de titane et les carbures de titane (Fig. III.13).



a) Echantillon cimenté à 930°C/2h



b) Echantillon cimenté à 930°C/4h



c) Echantillon cimenté à 930°C/6h

Figure III 12: Micrographie électronique à balayage des échantillons en Ti6Al4V cimentés à 930°C. (a = 2h b = 4h - c = 6h).

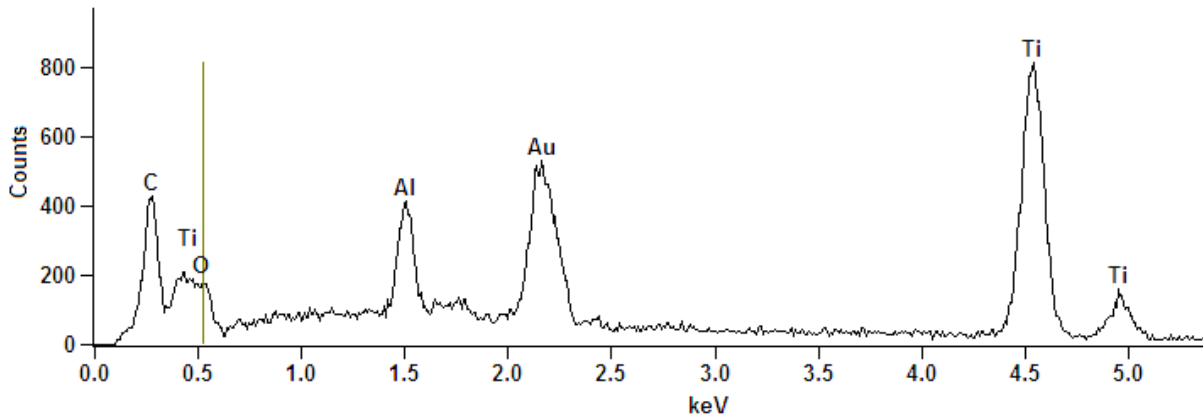


Figure III 13: Spectre de l'énergie dispersive de l'alliage Ti6Al4V cimenté 930°C/6h.

III.2.4. Dureté des couches cimentées

Pour étudier l'effet de la cémentation sur les propriétés mécaniques des échantillons, nous avons utilisé la micro dureté Vickers avec une charge de 50 gr, c'est une technique simple et pouvant apporter des informations sur le comportement mécanique des échantillons et leurs profondeurs.

Les couches cimentées ont une dureté de surface élevée, proche de 1500 HV pour l'échantillon cimenté à 6 h, alors que la dureté de l'échantillon sans traitement est de 335 HV (Fig. III.14). Une augmentation de la dureté de surface implique une haute résistance à l'usure, au frottement, à l'abrasion et au grippage. La présence des phases complexes dans les couches cimentées permet d'améliorer la résistance en fatigue de l'alliage de titane traité. Donc il est souvent nécessaire de réaliser un traitement de surface sur les alliages de titane de façon à améliorer leur comportement en frottement [159].

Il a été déduit que le rôle joué par la dureté peut être important dans des cas spécifiques mais, d'autres facteurs tels que les caractéristiques mécaniques, microstructurales et de la surface du contact (matériau / bille) ont un rôle influent. Par conséquent la loi ne peut donner qu'une estimation première concernant la cause du phénomène abrasif [160]. Hadke et al [161], Feng et Khan [162] ont signalé un comportement similaire dans des conditions distinctes dans le contexte des surfaces Ti64.

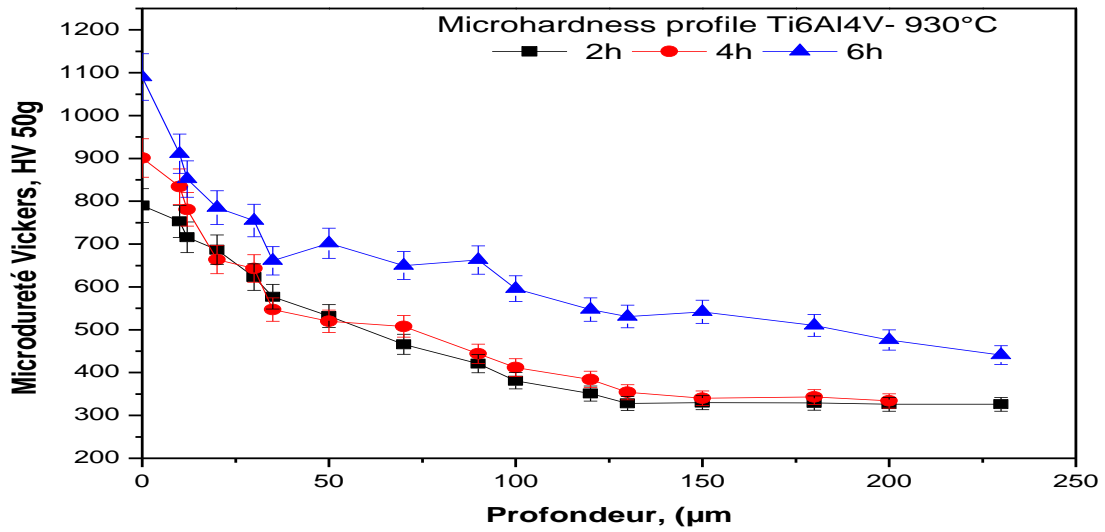


Figure III 14. Profil de Micro dureté en fonction de la profondeur de l'Alliage Ti6Al4V cémenté à 930°C à des temps de 2h,4h et 6h.

La figure III.15 montre quel'effet du temps de cémentation à un effet considérable sur l'épaisseur de la couche cémentée ce qui conduit à une augmentation systématique du niveau de la dureté superficielle en extrême surface.

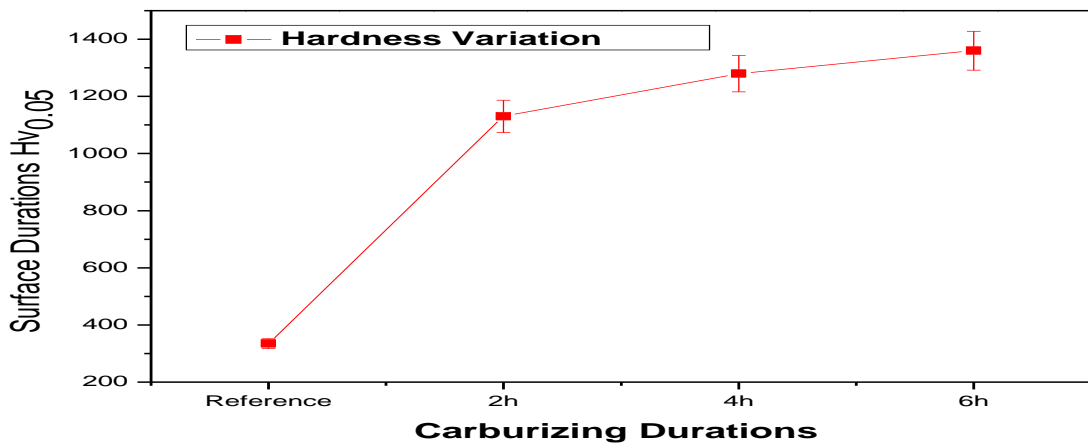


Figure III 15 :Evolution de la dureté superficielle des différents états (Brut ,2h,4h, 6h).

III.2.5. Comportement tribologique du substrat et des couches cémentées de l'alliage Ti6Al4V

III.2.5.1 Rugosité des surfaces

Le tableau III.4 montre l'effet du temps de diffusion sur la rugosité. En effet, l'augmentation du temps de cémentation de 2 à 6h a provoqué une diminution de la rugosité de 0.751µm jusqu'à 0.32µm. Nous pouvons expliquer que ce changement est du probablement à l'effet de recouvrement des surfaces.

Tableau III 4: Variation de la rugosité Ra,Rp,Rz et Rv (Ti6Al4V).

Echantillons	Ra(µm)	Rp(µm)	Rz(µm)	Rv(µm)
Brut	0,874	2,16	0,769	1,386
2h	0,751	2,078	1,601	2,277
4h	0,622	1,875	1,82	1,16
6h	0,32	1,097	2,403	1,305

R_a: hauteur moyenne arithmétique , R_p: hauteur maximale des pics
 R_z: hauteur maximale du profil, R_v: profondeur maximale des vallées

La figure III.16 montre la variation de la rugosité en fonction du temps de traitement pour l'alliage Ti6Al4V cémenté à 930°C durant 2h jusqu'à 6h. D'une manière générale, l'augmentation du temps de diffusion fait diminuer systématiquement la rugosité Ra et Rp. La rugosité Ra varie de 0.874µm jusqu'à 0,32 µm, tandis que Rp varie de 2.16 µm jusqu'à 1.097µm. Cette variation est linéaire et cette allure concorde avec celle de A. LISIECKI et Al [163] ainsi l'étude microstructurale et topographique de l'acier AISI 4140 faiblement allié nitruré sous plasma.

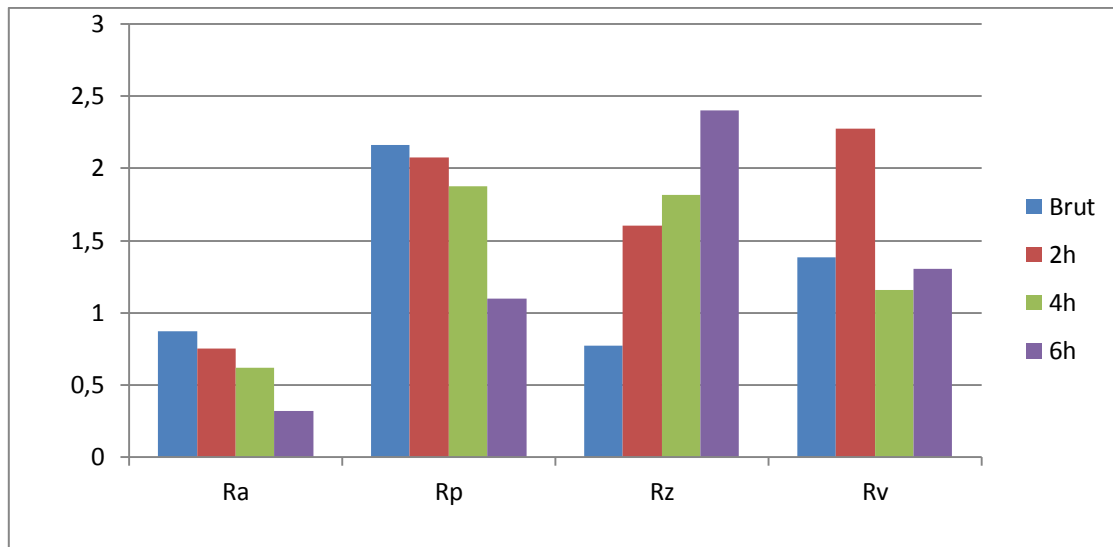


Figure III 16: Histogramme de fréquence montrant la variation de la Rugosité de l'alliage Ti6Al4V cémenté 930°C.

III.2.5.2. Mécanismes d'usure par Abrasion du substrat et des couches cémentées de l'alliage Ti6Al4V

Zbigniew Gawroński a montré que la résistance à l'usure dépend principalement, de la dureté de la couche de diffusion [164]. D'après L. Barralier [165], l'augmentation de la dureté conduit parfois à des fragilités de couches qui altèrent la tenue à l'usure. Comme il est indiqué, le traitement de cémentation gazeuse à haute température appliqué à l'alliage Ti6Al4V a provoqué la formation en surface des couches d'oxydes TiO_2 très dures et des couches de carbures et nitrures (TiC et Ti_2N) en présence de précipités très fins.

Pour mieux élucider le comportement de la résistance à l'usure de ce matériau cémenté, nous avons choisi le test d'usure par abrasion. La figure III.17 montre les courbes d'usure par abrasion (perte de masse en fonction de la distance des échantillons cémentés à $930^\circ C$ pendant 2h, 4h, 6 h et de l'état brut).

Pour chaque échantillon, nous mesurons sa masse avant et après le test tribologique à l'aide d'une balance de précision dont la mesure allant jusqu'à $10^{-3} gr$. Nous remarquons que la perte de masse par dégradation des surfaces par frottement de l'échantillon traité de 6h est constante sur une distance de 300 m. Par contre, pour 4h, l'augmentation entre 0 et 300m, la perte de masse est sensible, de même pour l'échantillon cémenté à 2h, nous observons une augmentation de perte de masse à partir de 120m.

Nous pouvons remarquer que l'allure générale des courbes de forme linéaire est presque identique d'un échantillon à un autre. Nous constatons que l'échantillon cémenté à $930^\circ C/6h$ présente par rapport aux autres échantillons moins de perte en masse, cela veut dire, qu'il offre une meilleure résistance à l'usure. Cette amélioration est due à notre avis au temps de maintien qui favorise la formation des couches cémentées, plus de précipités en surface et dans les couches sous-jacentes.

D'après J. Ramkumar et al [166], la précipitation en petite quantité de la phase de type Ti_2AlC (dans notre cas $Ti_4Al_2C_2$) dans les alliages Ti6Al4V pourra améliorer les propriétés mécaniques telles que la résistance à l'usure [167] et la résistance à l'oxydation à haute température [168].

En plus G. Jaeger et al [169] ont montré aussi l'incorporation des phases de type TiC_xN_{1-y} et $Ti_{1-x}Al_xN$ de dureté variable (2500-4190) HV 0.02 (Tab.III.5), améliore considérablement la résistance à l'usure.

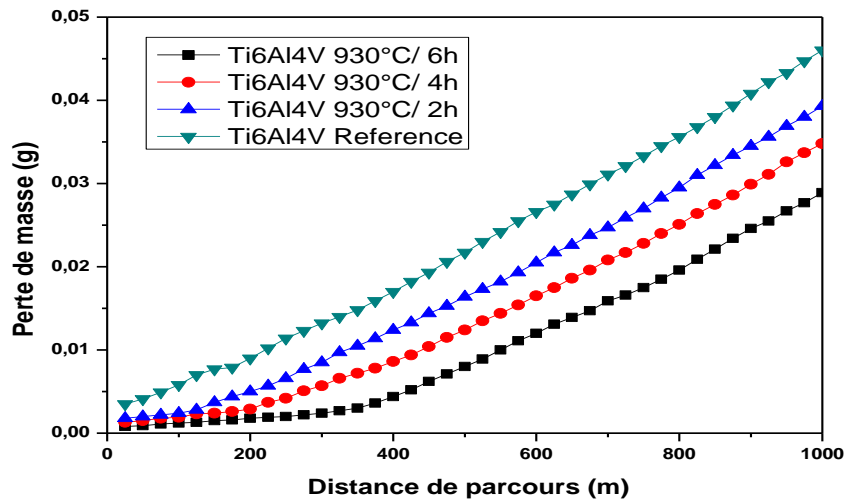


Figure III 17: Variation de la perte de masse de l'alliage Ti6Al4V (Brut, 2h, 4h, 6h).

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

Tableau III 5: Dureté des composés complexes (alliage de titane). D'après G. Jaeger et al[169].

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

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

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

Le premier domaine correspond probablement à l'existence en surface des couches d'oxydes adhérentes de type TiO₂ qui sont très minces identifiés par diffraction RX. L'existence de l'oxygène dans l'atmosphère du four génère en surface la diffusion de l'oxygène et par conséquent, on a la formation en extrême surface des oxydes de titane.

Chapitre III : Résultats Expérimentaux et Discussions

Nous remarquons que la perte de masse par dégradation des surfaces par frottement de l'échantillon traité de 6h à une constante de perte de masse sur une distance de 300 m ,pour 4h une augmentation de perte après les 200m de distance .de même pour les 2h nous observons une augmentation de perte de masse à partir de 120m , de même pour l'état brut à une dégradation linéaire et remarquable .par rapport aux autres échantillons ,un gain de masse a été observé pour les échantillons cimentés contrairement à l'état brut .

La perte de masse est importante, ceci est due probablement à la couche située en extrême surface qui est formée d'oxyde de titane qui est dure, mais caractérisées par une grande fragilité qui lors de l'abrasion cette couche s'effrite ou « s'écaille rapidement ».

La micrographie de la figure III.18 (a) montre les traces d'usure de la surface de l'échantillon parcourant une distance de glissement de 120 et 300 mètres, ce qui correspondent d'après la courbe d'usure à la zone d'existence de la couche d'oxyde de titane et probablement les sous couches « couches de diffusion ».

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

Le deuxième domaine est attribué à la présence de la couche cimentée qui est formée de α (TiC) et β (Ti₃Al), cette couche est extrêmement dure et très fragile. L'enlèvement des phases α et β s'effectue dans un parcours de glissement qui varie entre 150 et 300 mètres et plus. Par conséquent, ces couches accusent moins de perte en masse relativement aux couches d'oxydes.

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

La Figure III.18 (b) montre la micrographie de la surface usée des échantillons parcourus une distance de 300 mètres. Nous pouvons remarquer que le mécanisme d'usure de la surface est presque similaire au premier domaine.

La troisième zone correspond à l'existence de la couche de diffusion qui est très épaisse (300 à 700 m) comparativement aux autres domaines, elle résiste mieux à l'usure.

Cette amélioration dans la résistance à l'usure (moins de perte de masse) est due à une fine précipitation de carbures et nitrures dispersés dans la matrice.

D'après la littérature et les résultats de plusieurs auteurs [169] la présence de la couche de diffusion dans un matériau traité thermo chimiquement et qui est formée de fins précipités (carbures et les oxydes) favorise la résistance à l'usure par abrasion (Fig.III.18(c,d)).

La solution solide α -Ti(C) est très susceptible à l'écrouissage durant le test d'abrasion. La création et l'interaction des dislocations gênent la déformation plastique et il en résulte des contraintes internes. Il est probable aussi que les débris détachés s'incrustent dans la matrice et provoque ainsi un durcissement structural (Fig. III.18 (e, f)). Enfin le dernier domaine est attribué à l'usure abrasive de la matrice.

La meilleure résistance à l'usure par abrasion est obtenue dans le cas de l'échantillon cimenté à 930°C/6h. Ce gain en masse est expliqué par la présence d'une couche de diffusion

biphasée en céramique avec une dureté de l'ordre 1400 HV et une profondeur de diffusion plus épaisse qui résiste mieux à l'abrasion.

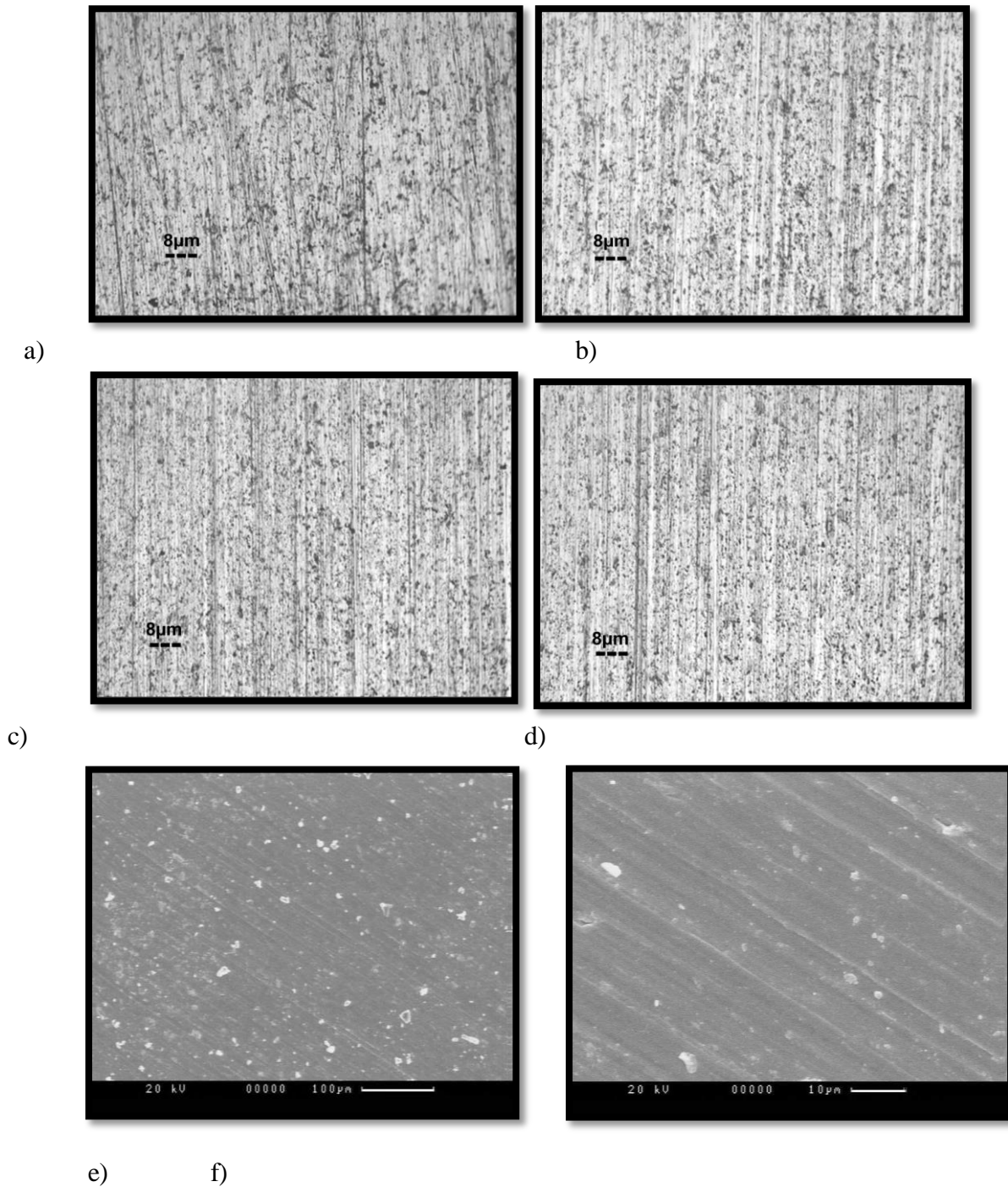


Figure III 18: Microscopie Optique et électronique montrant les traces d'usure de la face de l'alliage Ti6Al4V cémenté à 930°C /6h.

Distances de glissement : **a)** 150m, **b)** 300m **c)** 600m, **d)** 800m **e et f)** 1000m

III.2.5.3. Evaluation du coefficient de frottement

Afin d’avoir une idée du comportement tribologique à savoir l’évolution du coefficient de frottement de l’état brut et des couches cémentées, nous avons effectué des tests de frottement avec les mêmes conditions telles que l’effort normal, la vitesse de rotation, la même distance de parcours.

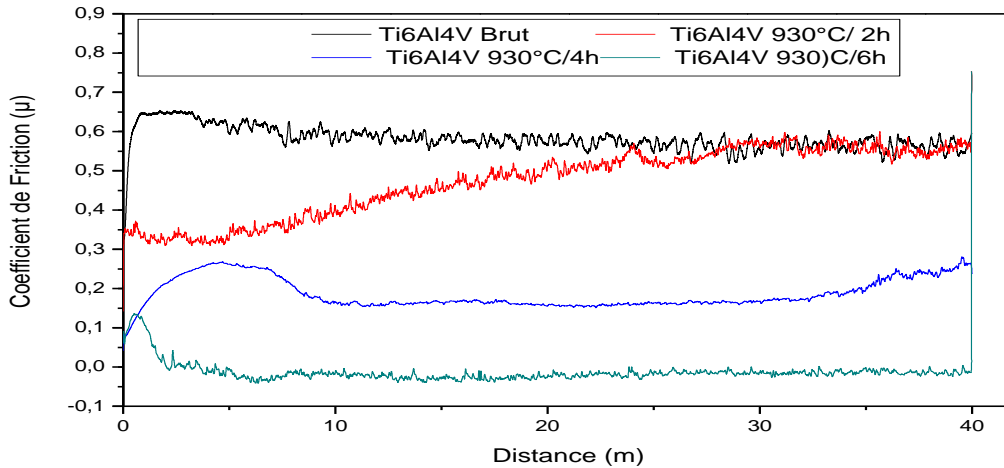


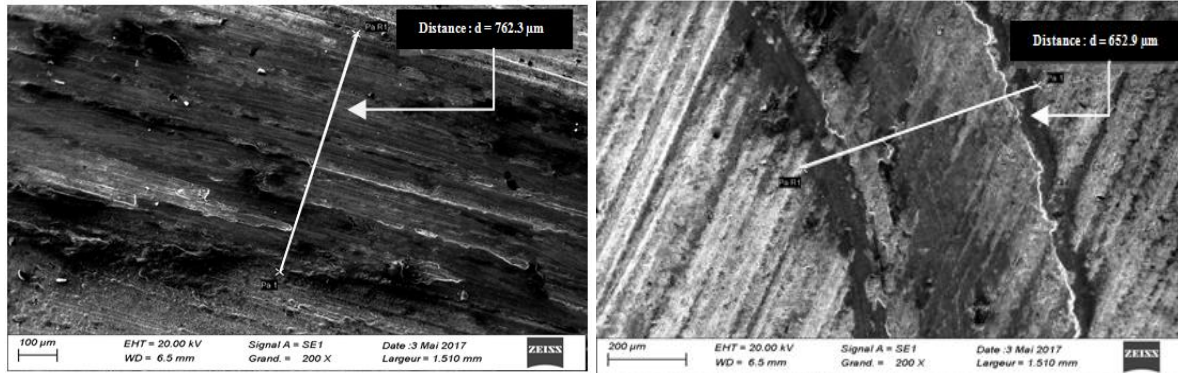
Figure III 19: Evolution du coefficient de friction de Ti6Al4V brut et Cémenté (930°C - 2h-4h-6h).

La figure III.19 montre l’évolution du coefficient de frottement en fonction de la distance de parcours. En effet, il augmente dès les premiers cycles de frottement ; il s’agit de la période de transition ou de rodage observée lors de l’essai.

Le comportement du coefficient du frottement peut être classé en trois stades caractéristiques de l’évolution du frottement en fonction du temps. Pour ce qui est de la première, elle représente le temps d’incubation, qui correspond à l’adaptation des deux surfaces par élimination des oxydes de surface pour donner lieu à l’interaction céramique - métal d’où une augmentation rapide du coefficient de frottement , la deuxième est une période de modification des propriétés de frottement des surfaces , qui correspond à une transition caractéristiques du passage au frottement de l’état stabilisé avec formation du 3^{ème} corps , la dernière correspond à la condition stabilisée du frottement .

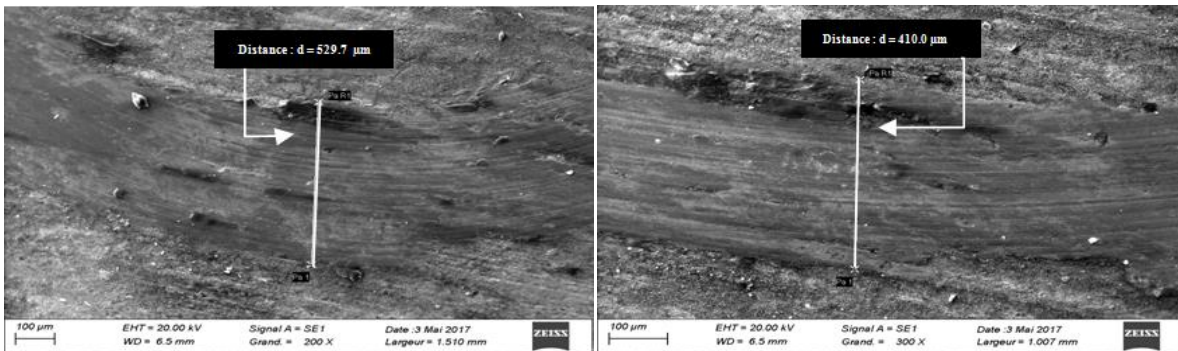
Tous ces résultats nous ont permis de conclure que l’amélioration du coefficient de friction est corrélée avec l’état de surface et aux débris détachés lors du parcours qui constituent le troisième corps. Nous constatons que les performances tribologiques pour (6h) sont supérieures à celles des autres échantillons (Fig. III.20). Nous pouvons donc supposer que l’oxygène nuit au bon comportement tribologique en provoquant plus rapidement un régime d’usure à trois corps (Figure III.21). La diffusion du carbone dans l’alliage de titane par cémentation gazeuse permet d’améliorer significativement à la fois la dureté et les performances tribologiques du Ti-6Al-4V. Des conclusions identiques ont été trouvées par J.C. Sánchez-López & Al [170]. L’observation par microscope électronique à balayage (Fig. III.20 - 21) montre la présence de sillons de labourage correspondant à un même mécanisme d’usure abrasive. La largeur du passage de la bille pour l’état brut est plus importante par rapport aux

autres échantillons cémentés , (les valeurs sont respectivement : L'état brut = 762.3 μm , 2h= 652.9 μm , 4h = 529.7 μm , 6h=410 μm) .



a)Etat Brut

b)Cémentation 930°C - 2h



c) Cémentation 930°C / 4h

d) Cémentation 930°C/6h

Figure III 20:Etat morphologique des échantillons après essai tribologique vue par microscopie électronique à balayage de l'alliage Ti6Al4V a) Brut et Cémenté 930°C , b) 2h , c) 4h ,d)6h.

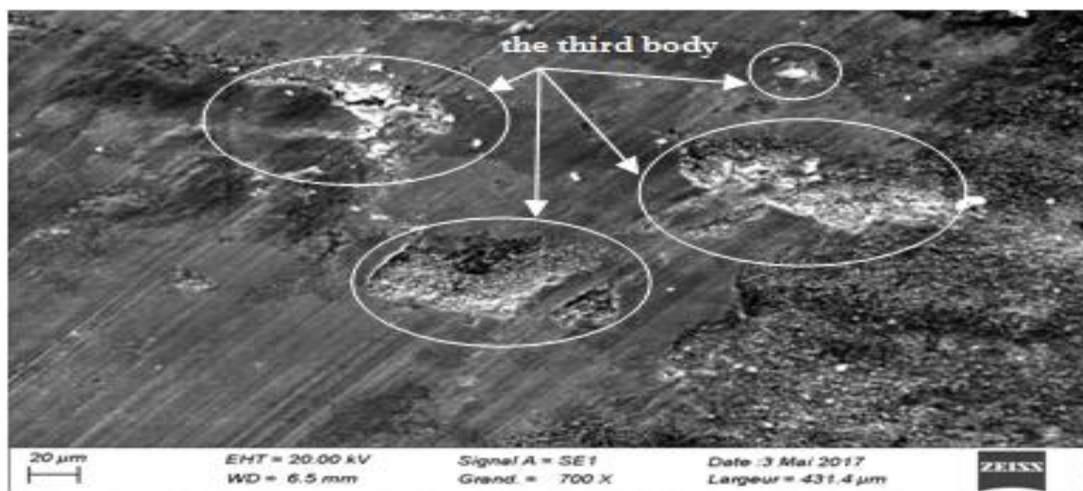


Figure III 21: Apparition des aspérités du troisième corps (en blanc).

En fonction du nombre de cycle, les particules détachées de la surface participent au mécanisme d'usure.

En effet le type de contact passe à chaque fois d'un contact à deux corps ; Al_2O_3 -Ti 6Al 4V à celui à trois corps ; Débris - Al_2O_3 - Ti 6Al 4V ; (Fig.III.21), ce qui nous emmène d'avoir le même phénomène qui sont en accord avec celles de [171- 173].

III.2.6. Comportements à la corrosion des couches Cémentées de Ti6AlV

III.2.6.1. Etude de la résistance à la corrosion

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

$$m = \frac{M \cdot i \cdot t}{nF} \text{ ou } V = \frac{M \cdot i_{\text{corr}}}{nF}$$

M : Masse molaire [g/mole]

i: Courant [A]

t: Temps (1 an) [s]

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

n : Nombre d'électrons échangés

F : Nombre de Faraday

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

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

Sergio Luiz de Assis et al[174] ont effectué des essais potentiodynamiques avec un taux de balayage de 1mV/s dans la gamme de -800mV à 3000 mV au système (SCE) employant un potentiostat d'EGG27Á, qui sont les mêmes paramètres utilisés pour notre travail, couplé à un potentiostat/galvanostat et commandé par un logiciel électrochimique 352 softcorr III. Ce dernier a précédemment proposé que la résistance de corrosion de l'alliage du Ti – 6Al – 7Nb est attribuée à la couche barrière, les capacités devraient être attribuées à la présence de la couche poreuse [175].

Chapitre III : Résultats Expérimentaux et Discussions

Dans un premier temps, l'alliage subit une dissolution rapide qui se traduit par une pente accrue à partir du potentiel de corrosion qui est égale à -290.02 mV jusqu'au palier de passivation dont le potentiel est de -140 mV et une densité de courant inférieure à $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cette zone représente la partie active. Ensuite, nous observons que la densité de courant est presque constante et varie peu. Ce phénomène s'apparente au processus de passivation observé pour certains alliages et métaux. Au potentiel de 1300 mV, on remarque une augmentation de la densité de courant. Ceci est dû à un phénomène de piqûre liée à la forte polarisation.

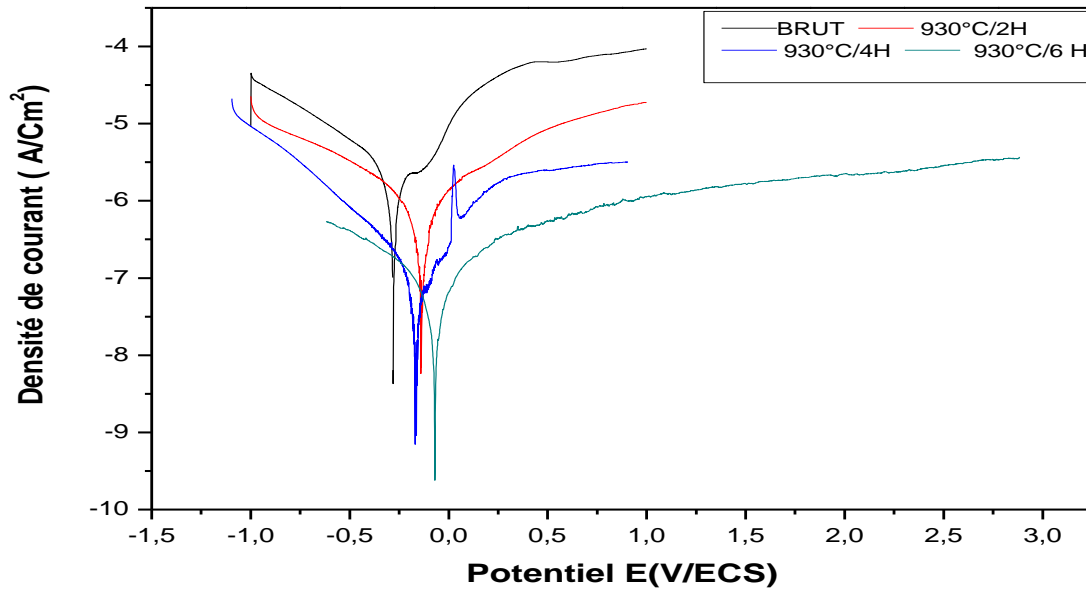


Figure III 22: Courbe de Polarisation Potentiodynamique de l'alliage Ti6Al4V brut et cémenté 930°C -2h -4h -6h dans la solution NaCl 3%.

Tableau III 6: Résultats de l'Essai Potentiodynamique.

Ti6Al4V / brut et cémenté	E C(mv)	I C (A/cm ²)	V (μm/year)	Rp (Ohm)
brut	- 290,02	$7,1987 \cdot 10^{-7}$	0,74232	$8,5759 \cdot 10^5$
2H	- 159,7	$6,3883 \cdot 10^{-7}$	0,35558	$8,0769 \cdot 10^5$
4H	- 157,41	$3,317 \cdot 10^{-7}$	0,83648	$3,9429 \cdot 10^5$
6H	- 142,69	$3,0601 \cdot 10^{-7}$	0,38543	$1,3702 \cdot 10^5$

Afin de mieux comprendre le comportement de l'alliage Ti6Al4V cémenté, nous avons tracé la courbe de polarisation potentiodynamique dans les mêmes conditions, sur un large domaine de potentiels, et après une demi-heure d'immersion dans la solution chlorurée à 3% NaCl, avec une vitesse de balayage de 1 mV/s (Fig.III 22). On note l'anoblissement du potentiel de corrosion dans le sens anodique, de l'ordre de -142.69 mV, avec une densité de courant de corrosion, de l'ordre de $3,0601 \cdot 10^{-7} \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Dans la zone de passivation, la densité de courant est de l'ordre de $0,5$ mA/cm². Cette augmentation est vraisemblablement liée à la dégradation

des couches cimentées lors de la polarisation et la pénétration du fluide agressif dans les pores provoquant ainsi une corrosion localisée.

La différence du comportement en corrosion est probablement due à la constitution du film d'oxyde protecteur formé sur la surface des alliages. L'alliage Ti6Al4V présente un processus cathodique inférieur à celui des alliages de titane dans différents milieux, ce qui facilite sa passivation. L'alliage Ti6Al4V est moins sensible à la corrosion par rapport aux alliages de titane, suggérant que les éléments d'alliages Al et V sont bénéfique pour améliorer les propriétés de passivation (résistance à la dissolution active) de l'alliage. La contribution combinée d'Al et V, se traduit par la formation de fortes liaisons covalentes entre le Ti, Al et V.

D'après les valeurs des paramètres de corrosion données dans le Tableau III.6, l'alliage Ti6Al4V présente la valeur la plus élevée de la résistance de polarisation (R_p) et la plus faible vitesse de corrosion dans le milieu NaCl3% et donc moins d'ions métalliques libérés [176]. D'après ces valeurs, on montre un comportement meilleur vis-à-vis du domaine anodique, avec un potentiel de corrosion positif et une faible densité du courant de corrosion, ceci est probablement dû à la stabilité du film d'oxyde qui est formé principalement d'oxyde de titane [177-178].

Le Tableau III.6 résume les différents paramètres de corrosion obtenus à savoir, le potentiel de corrosion E_{corr} (mV), la densité du courant de corrosion I_{corr} (A/cm²), la vitesse de corrosion V_{corr} (µm/an) et la résistance de polarisation (R_p).

III.2.6.2. Diagrammes D'Impédance

L'établissement des diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist, à différents temps imposés de l'alliage Ti-6Al-4V immergé dans la solution NaCl 3%, présente une allure capacitive qui est classiquement observée sur les alliages passivables, caractéristique de la présence d'une mince couche d'oxyde de titane à la surface de l'alliage (Fig.III.23). Nous révélons la présence d'une seule constante de temps. Rappelons que la différence entre ces quatre boucles est liée uniquement aux temps imposés.

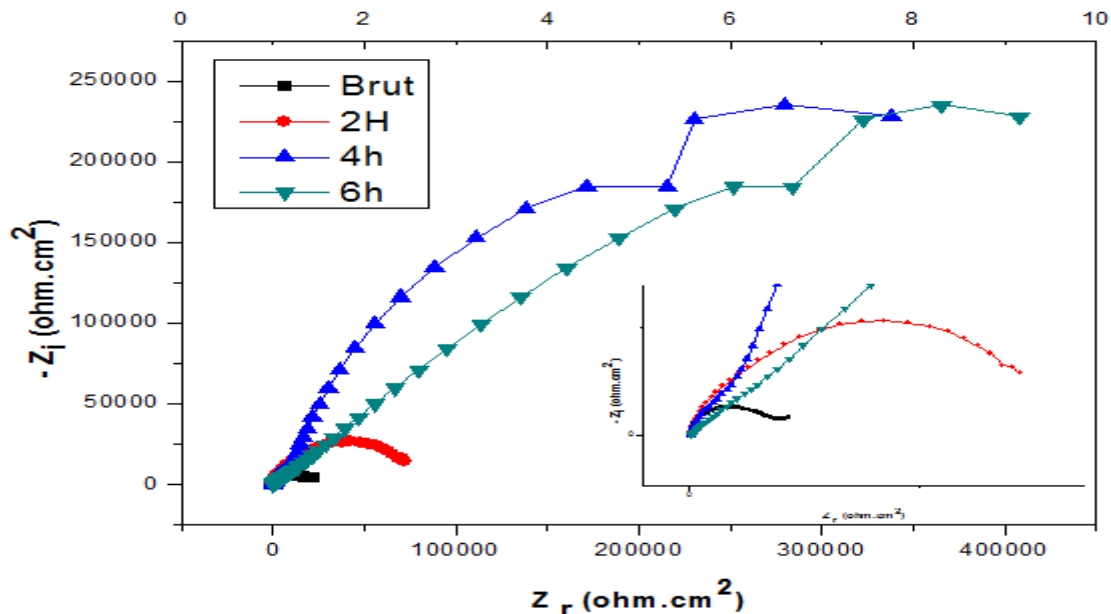


Figure III 23: Diagrammes de Nyquist du système Ti6Al4V/ NaCl 3%. Brut et Cémenté 930°C /2h-4h-6h.

Chapitre III : Résultats Expérimentaux et Discussions

- Il est clair qu'à l'état brut sans traitement, il y a une diminution de la boucle capacitive ce qui suggère que l'alliage subit toujours une dégradation (corrosion) en fond des pores.

- Après 2 heures de traitement, le système a subi une attaque corrosive. Il présente un comportement capacitif qui se traduit par un seul demi-cercle. La résistance de transfert de charge (R_{ct}) est de l'ordre de $0.24 \cdot 10^9 \text{ ohm.cm}^2$.

- Après 6 heures de traitement, un 2^{ème} demi-cercle apparaît témoignant d'un phénomène d'absorption. Il peut s'agir d'absorption de réactifs, de produits de corrosion ou de complexes chimiques qui se forment sur la surface de l'alliage, ce qui explique l'augmentation de la résistance de transfert de charge (diamètre du demi-cercle).

- L'existence de la boucle inductive aux basses fréquences (après le 2^{ème} demi-cercle) signifie que le processus d'absorption est limité par la diffusion.

La Figure III.24 (a,b,c,d) montre l'état de surface de l'alliage Ti6Al4V brut et les échantillons cémentés à 930°C après le test électrochimique dans une solution d'attaque à 3% NaCl. Nous remarquons à fort grossissement des piqûres de corrosion de forme circulaire et de taille très fine. Cela explique que cet alliage malgré la sévérité du milieu et après un long temps d'exposition le matériau résiste mieux et montre une certaine noblesse vis-à-vis de la résistance à la corrosion. Cette résistance est montrée par la courbe de polarisation sur la branche cathodique où on observe une stabilité structurale assurée à notre avis à la composition chimique de la solution solide Ti et Al et aux précipités de type Ti_3Al .

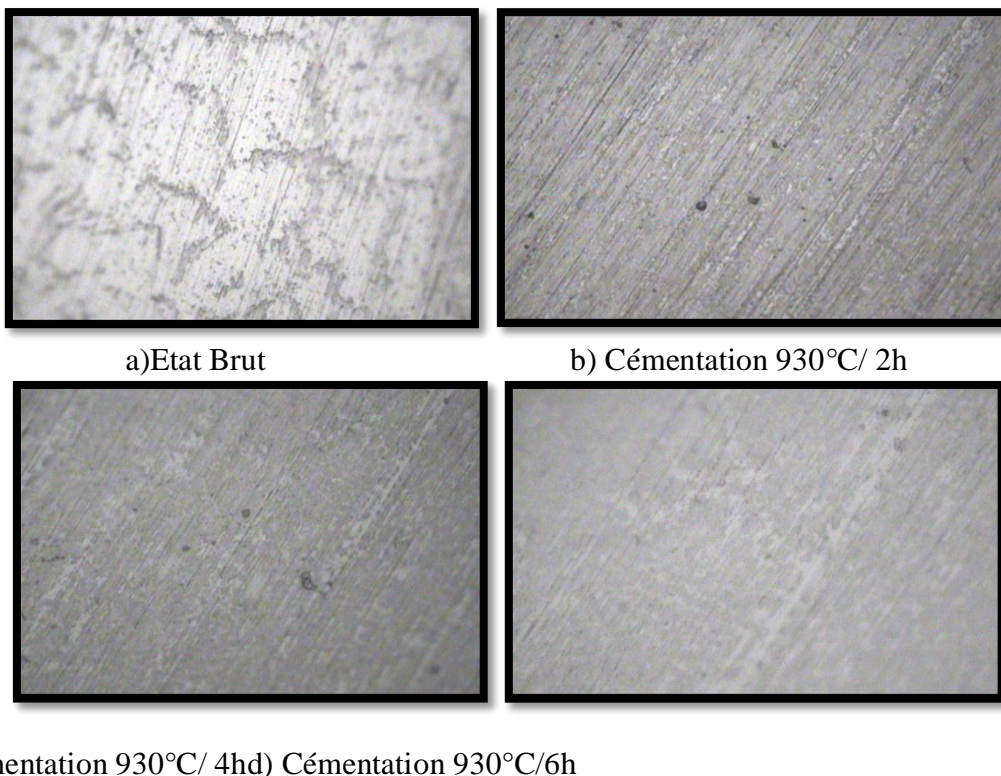


Figure III 24.Microstructure après essais d'électrochimie: Etat Brut et Cémenté (a-b-c-d) 930°C /2h-4h-6h.

La couche protectrice principale se compose de carbure avec une quantité significative d'oxygène qui indique que les échantillons ont subi une oxydation en surface. Il ressort clairement de la littérature que lorsque le titane et ses alliages sont exposés à l'oxygène, il se traduit par la formation d'une couche d'oxyde sur sa surface avec une zone de diffusion d'oxygène en dessous validé par Guleryuz et Cimenglu, [179].

Cette formation est plus prononcée lorsque l'alliage est traité thermiquement au-dessus de la température de transformation. Cette formation joue en outre un rôle important dans le développement d'une couche protectrice qui favorise un avantage remarquable de l'alliage qui travaille dans un environnement corrosif.

De ce fait, nous avons observé au microscope optique, les surfaces des échantillons bruts et cémentés après l'essai de corrosion. L'apparition de quelques piqûres dues à la concentration de la solution ou les ions de chlore qui attaquent la surface dans les endroits ayant des irrégularités. Dès qu'on augmente le temps, on observe l'évolution des piqûres mais pas d'une manière prononcée comme avec l'état brut. Ce résultat peut être expliqué par l'apparition en surface des couches passives (Oxydes de titane) et les couches cutanées (carbures de titane) qui ont une résistance élevée.

Nous pouvons dire que le traitement thermo-chimique (Cémentation) a contribué dans l'amélioration de la résistance à la corrosion de notre alliage.

III.2.7 Grenailage de précontraintes des couches cémentées

Nous avons exposé les surfaces correspondant aux échantillons bruts et cémentés (930°C/2h-4h et 6h) à des temps de grenailage 30', 1h et 2h. Nous avons constaté, que le grenailage effectué aux temps plus élevés fait augmenter la rugosité ainsi que la dureté d'environ 35% par rapport à l'état non grenailé. L'observation visuelle macroscopique des surfaces donne une morphologie endommagée par les billes lors du grenailage. En conséquence, la surface prend une couleur sombre par rapport à l'état de surface avant l'opération comme il est indiqué par les figures III.25 (a-b-c-d). La déformation plastique de la couche nous donne une forme de pic lors du contact entre surface dure et les grains durs entraînant un choc provoquant des contraintes de compression qui mènent à des arrachements de certains endroits (Fig III.26 3D). Pour un temps de 2h d'exposition, la surface a révélé une brillance dorée claire correspondante aux couches céramiques très dures de types carbures de titane et vanadium qui résistent au bombardement des billes à la haute puissance de jet de grain; cela nous conduit que la profondeur de cémentation a joué un rôle de protection de la surface, ce qui nous ramène à une amélioration de la durée de vie du matériau et ainsi que l'amélioration de la résistance à la fatigue.

De plus, même une légère dégradation de la surface de l'alliage par contact peut déclencher des mécanismes de défaillance. Le grenailage a été largement utilisé pour améliorer le comportement à la fatigue des matériaux en retardant la formation et la croissance de fissures [180,181] modifiant la structure cristalline [182-183], diminuant la granulométrie [184-187], augmentation de la densité des dislocations [182-183], amélioration de la dureté [188-190], et induire une contrainte résiduelle de compression bénéfique [188,189]. Plus précisément, le

grenailage est un traitement de surface mécanique principalement effectué par l'impact répété de tirs de billes à forte vitesse d'impact sur les surfaces des matériaux [190,191]. Il a été couramment utilisé dans diverses applications industrielles (Industries biomédicale [192], aérospatiale [193] et automobile [194]) en raison de sa facilité d'application et faible coût de traitement [190,195]. C'est un traitement de surface efficace qui améliore la durée de vie des composants soumis à la fatigue générale ainsi qu'à la fatigue par fretting en évitant l'amorçage et la propagation de fissures par l'amélioration des propriétés mécaniques et physiques [186,190].

Aussi, les effets du grenailage sur le comportement de fatigue simple ont été précédemment étudiés en détail [196,197]. En revanche, la modification des propriétés de surface et les sous couches telles que la rugosité, la morphologie, la topographie, la dureté et le comportement tribologique des matériaux grenailés n'a pas encore été complètement clarifiée [198,199].

L'impact est bien illustré sur les figures des surfaces grenillées avec l'effet de la dureté et les profondeurs de cémentation des différents échantillons, et nous remarquons que l'échantillon cimenté 2h n'a pas bien résisté au jet des grains. Pour les temps de 1h et 2h, nous enregistrons des enlèvements sur une grande partie de la surface montrée en topographie 3D, montrant une grande déformation plastique superficielle (Figure III.27-28-29 (b-c)). En revanche, l'échantillon cimenté pendant 6h ou le temps de grenailage est identique, il présente une grande dureté superficielle environ 1500 HV et une profondeur de 160,40 μm . Ce traitement appliqué a entraîné une grande densification de contrainte résiduelle remarquable sur la figure III.29 (a,b,c).

III.2.7.1. Etats des surfaces grenillées vues par microscopie optique:

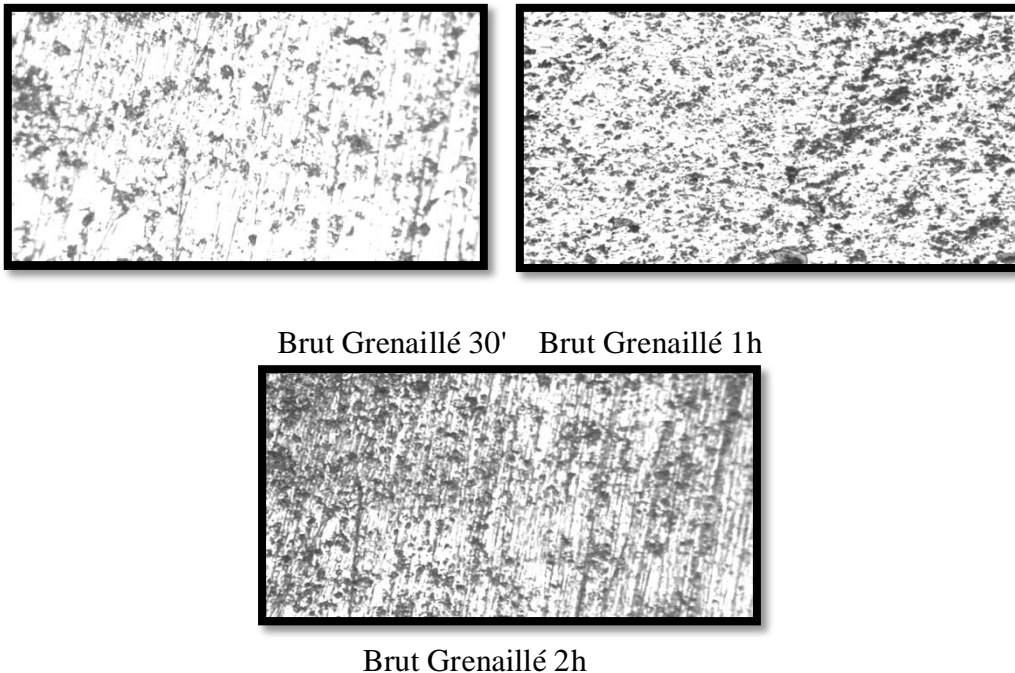
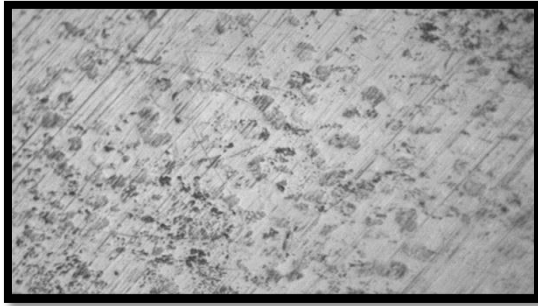
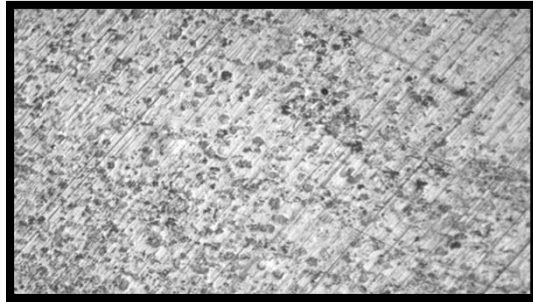


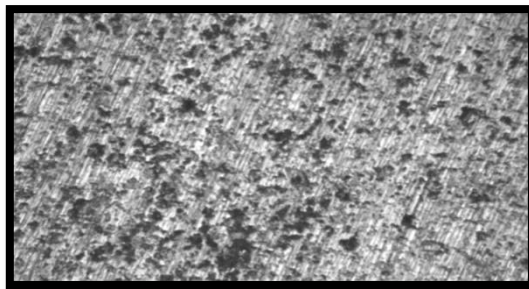
Figure III 25/ a: Microstructures de l'état Brut Grenailé (30'. 1h .2h).



Cémenté 2h Gr/30'

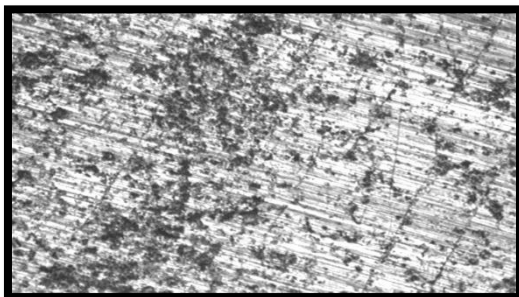


Cémenté 2h Gr/1h

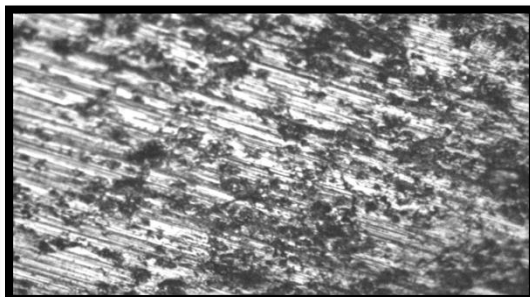


Cémenté 2h Gr/2h

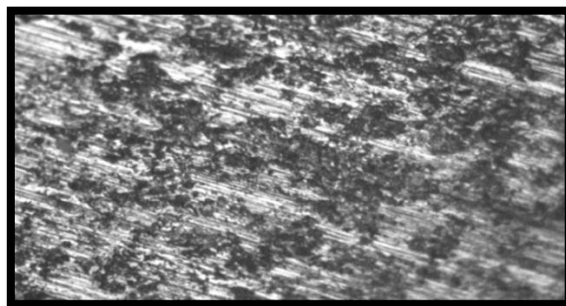
Figure III 25 b: Microstructures de l'état Cémenté 2h Grenailé (30'. 1h.2h).



Cémenté 4h Gr/30'

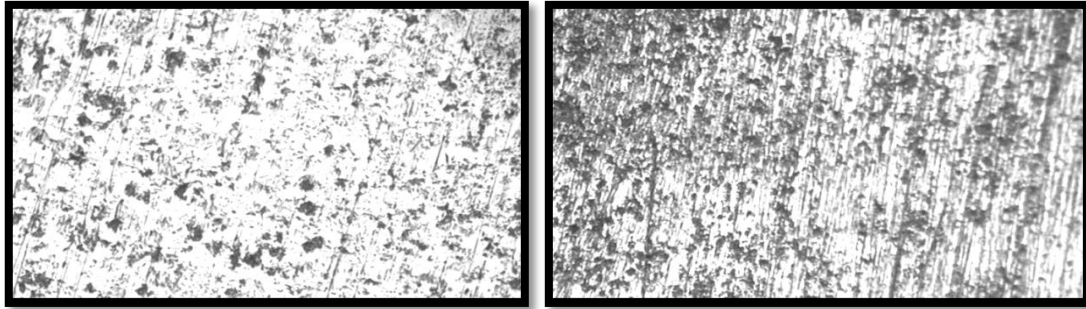


Cémenté 4h Gr/1h



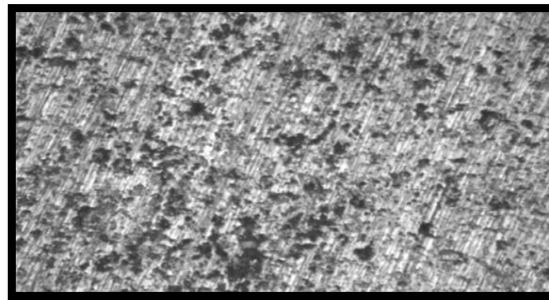
Cémenté 4h Gr/2h

Figure III 25/ c : Microstructures de l'état Cémenté 4h Grenailé (30'. 1h .2h).



Cémenté 6h Gr/30'

Cémenté 6h Gr/1h



Cémenté 6h Gr/2h

Figure III 25/ d : Microstructure de l'état Cémenté 6h Grenailé (30'. 1h .2h).

III.2.7.2 Surfaces Grenailées 3D et Profils de Rugosité :

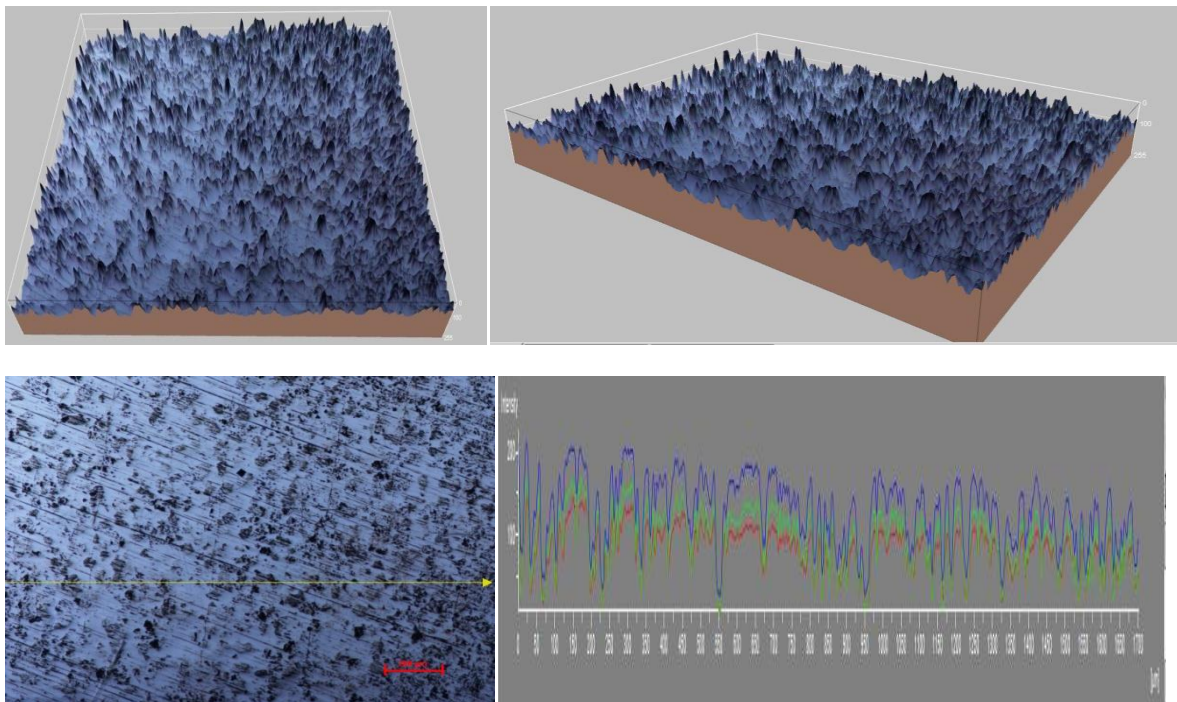


Figure III 26/ a : Topographies de l'état Brut Grenailé 30' .

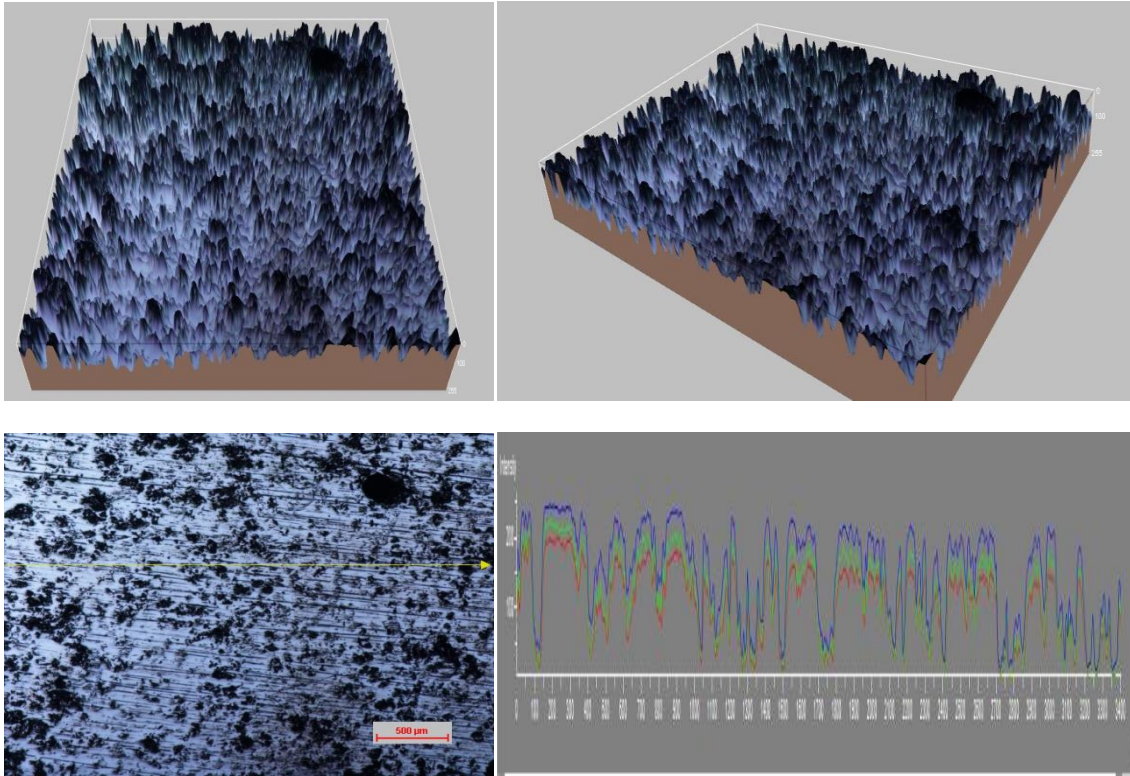


Figure III 26/ b : Topographies de l'état Brut Grenaillé 1h

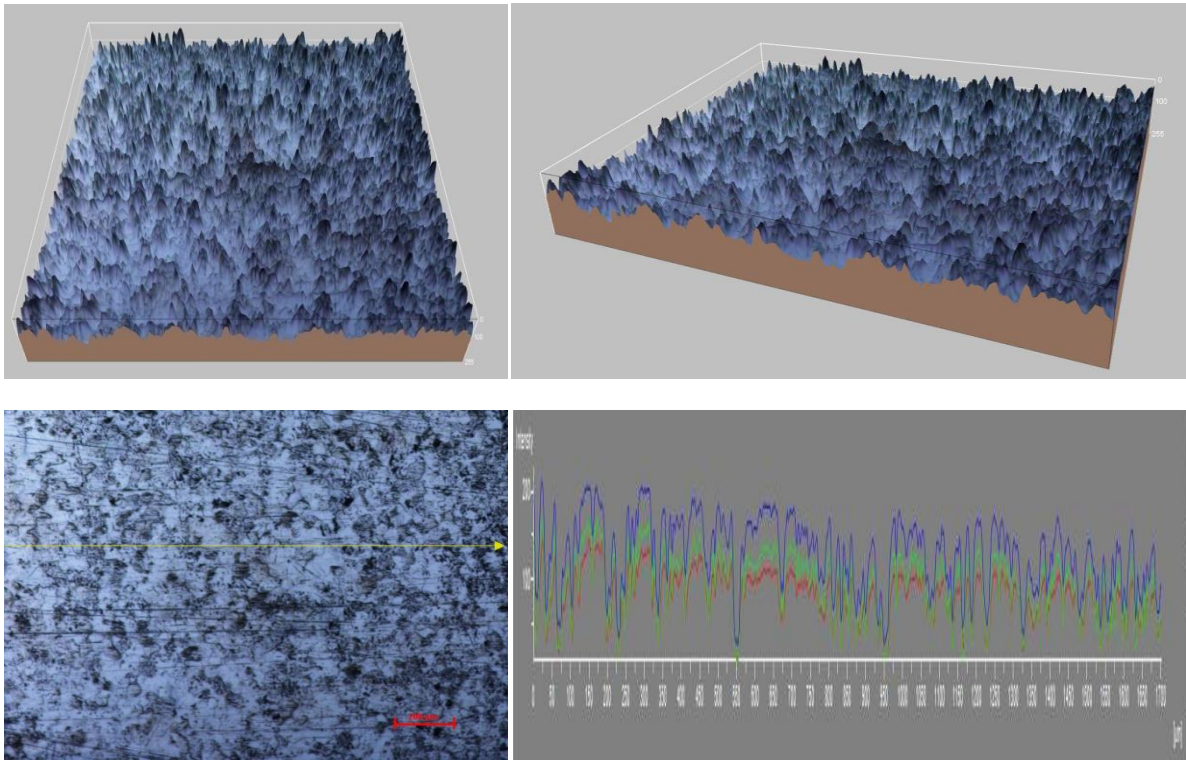


Figure III 26/ c : Topographies de l'état Brut Grenaillé 2h.

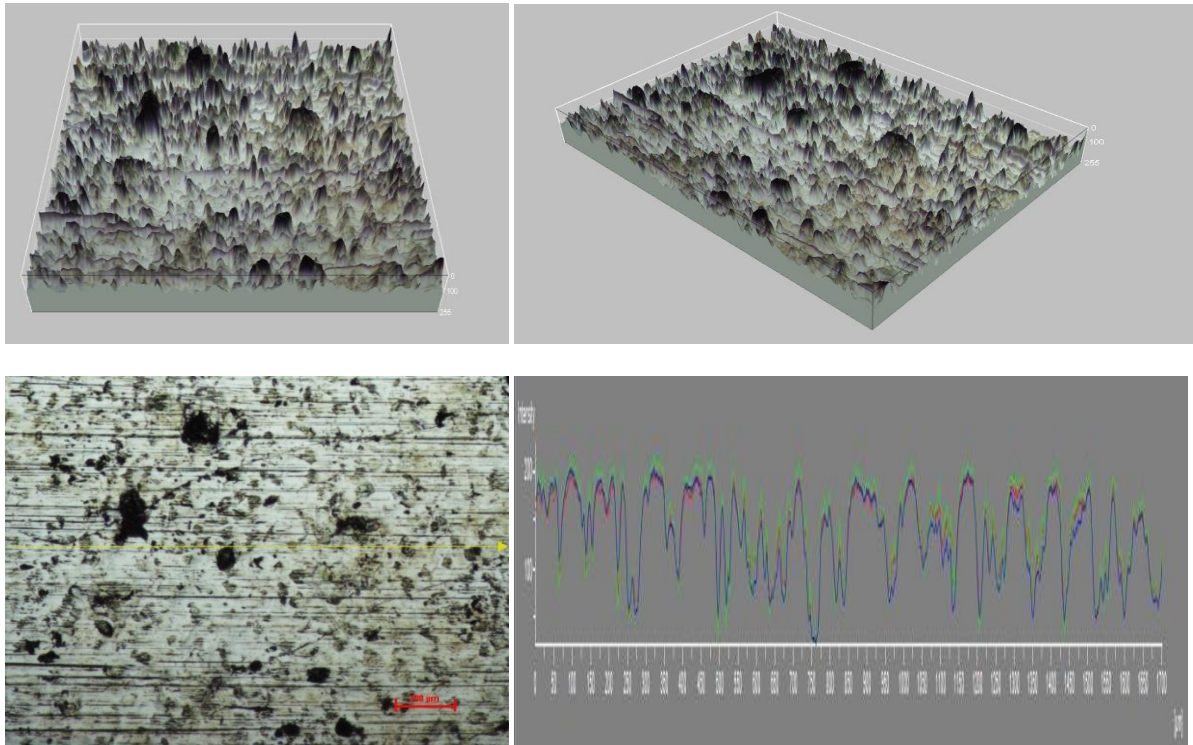


Figure III 27/ a : Topographies de l'état Cimenté 2h Grenailé 30'.

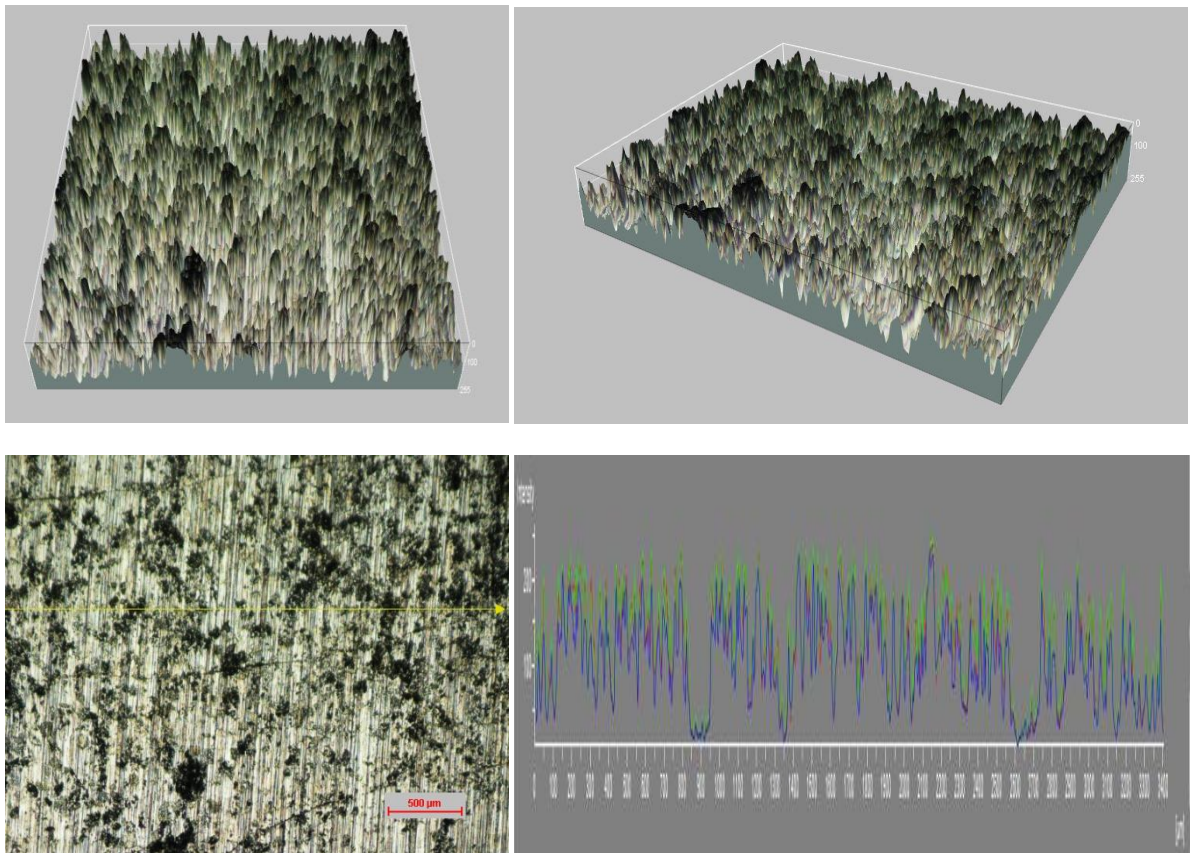


Figure III 27/ b : Topographies de l'état Cimenté 2h Grenailé 1h .

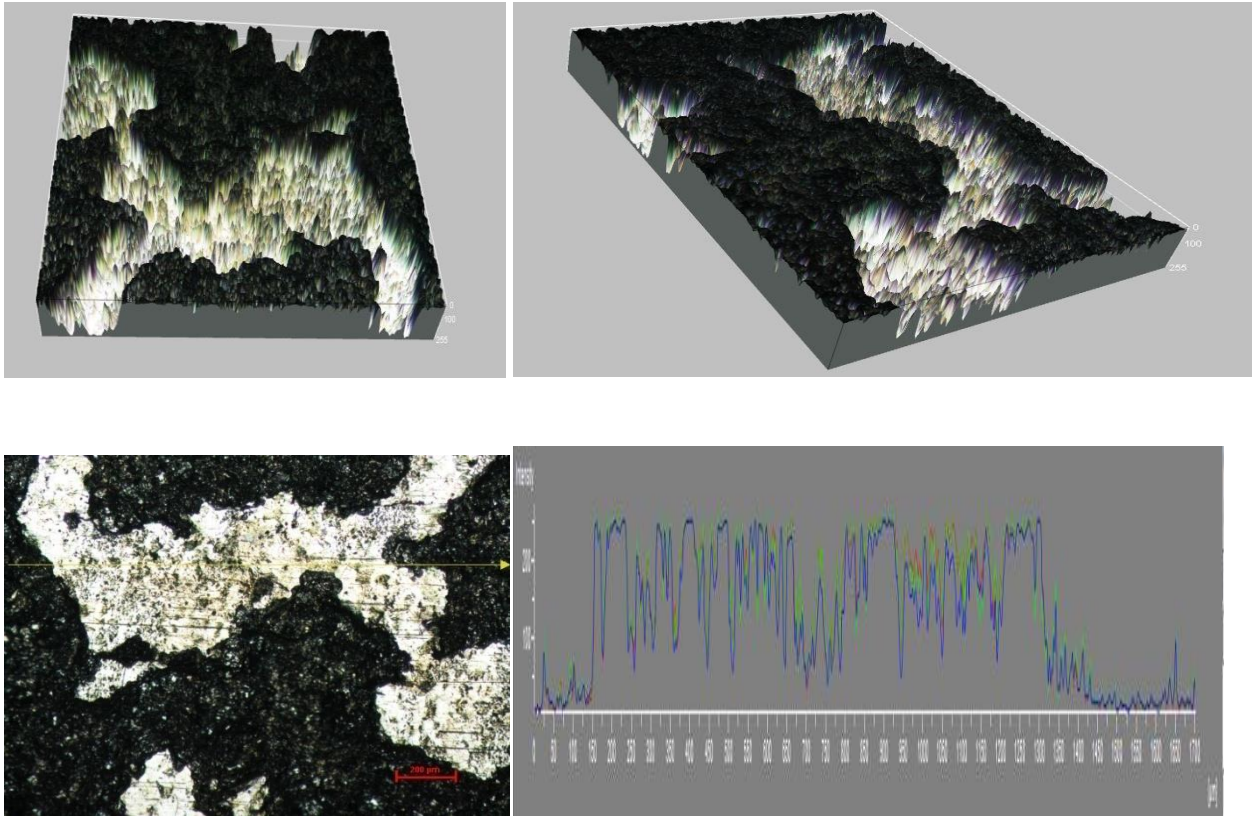


Figure III 27/ c : Topographies de l'état Cémenté 2h Grenailé 2h.

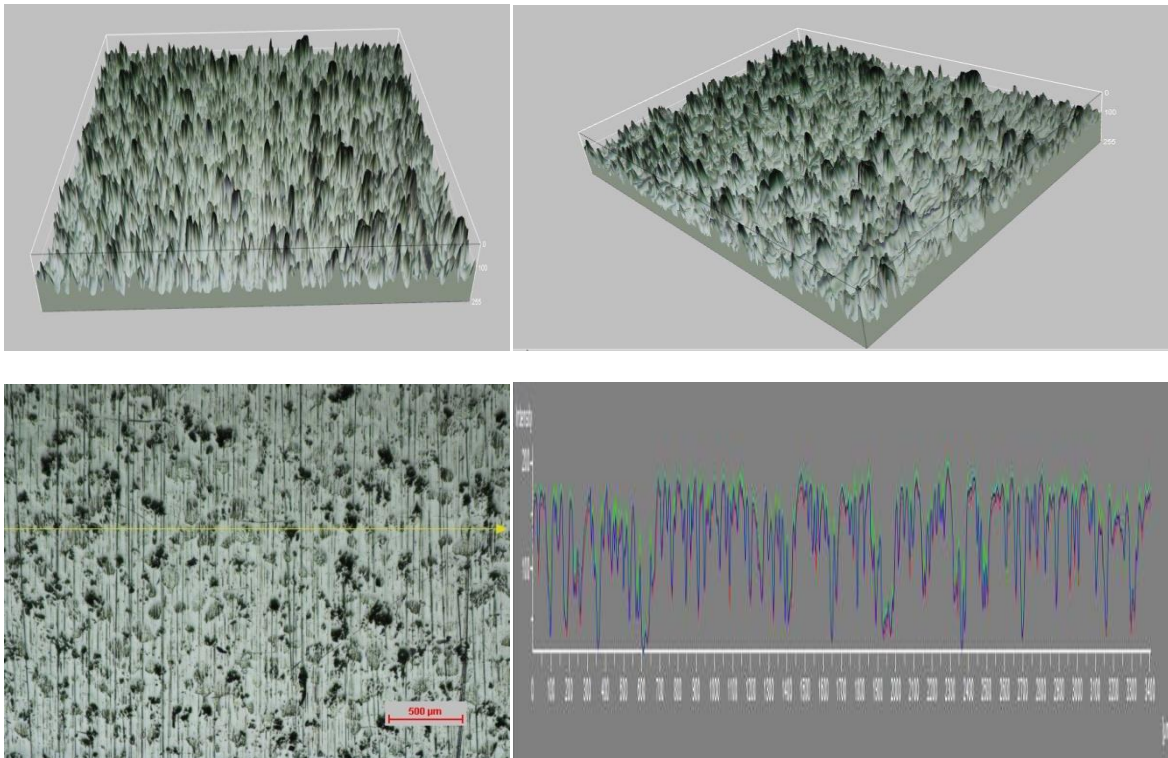


Figure III 28/ a : Topographies de l'état Cémenté 4h Grenailé 30'.

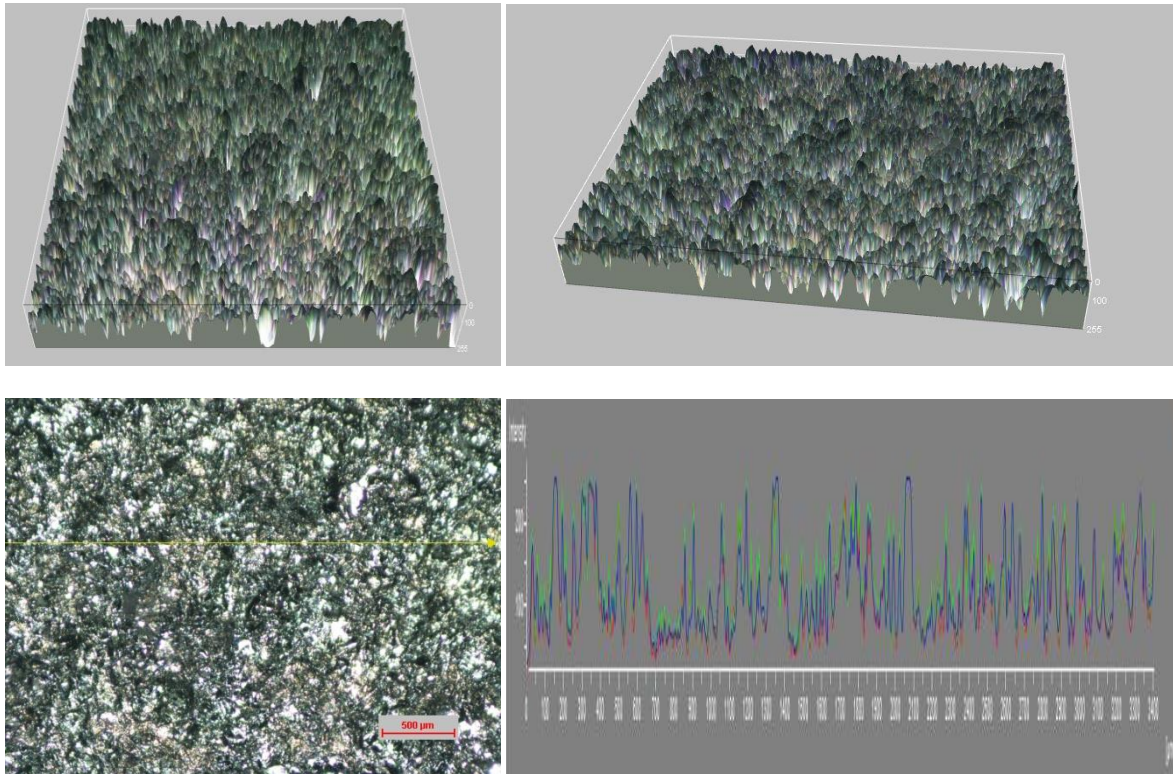


Figure III 28/ b : Topographies de l'état Cémenté 4h Grenailé 1h.

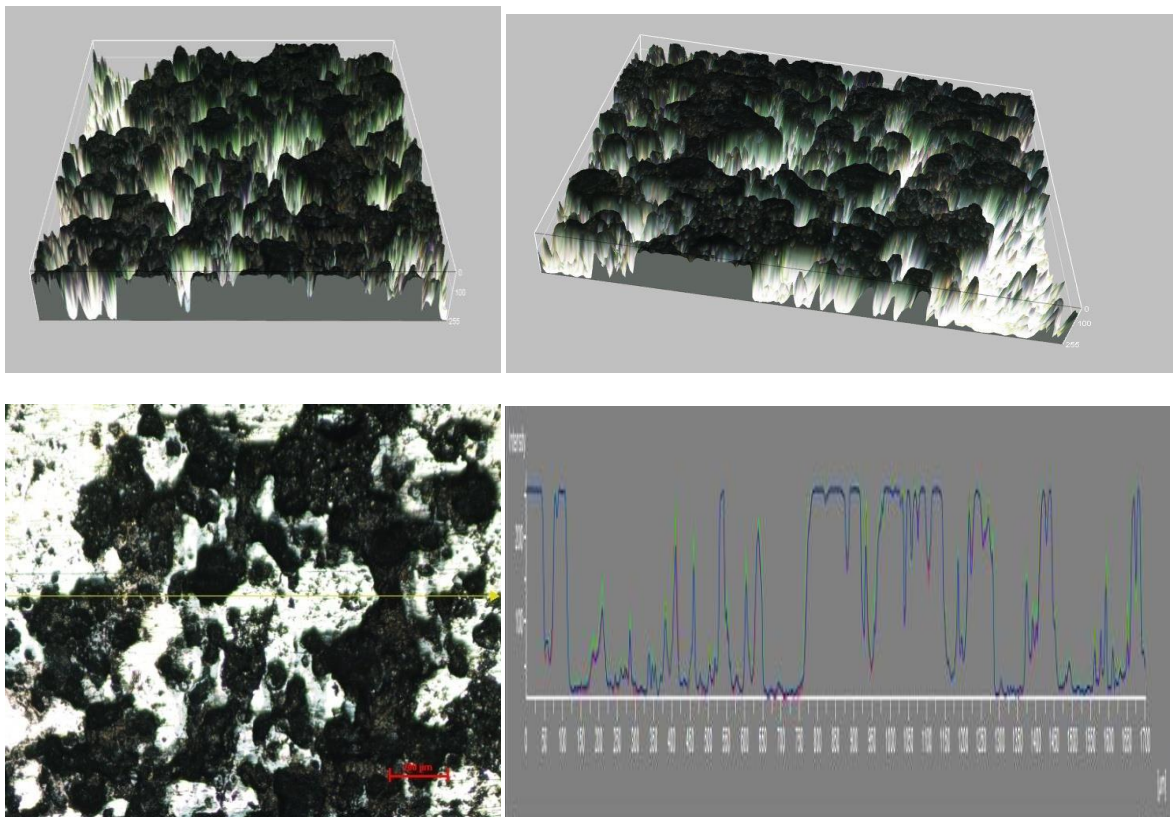


Figure III 28/ c : Topographies de l'état Cémenté 4h Grenailé 2h.

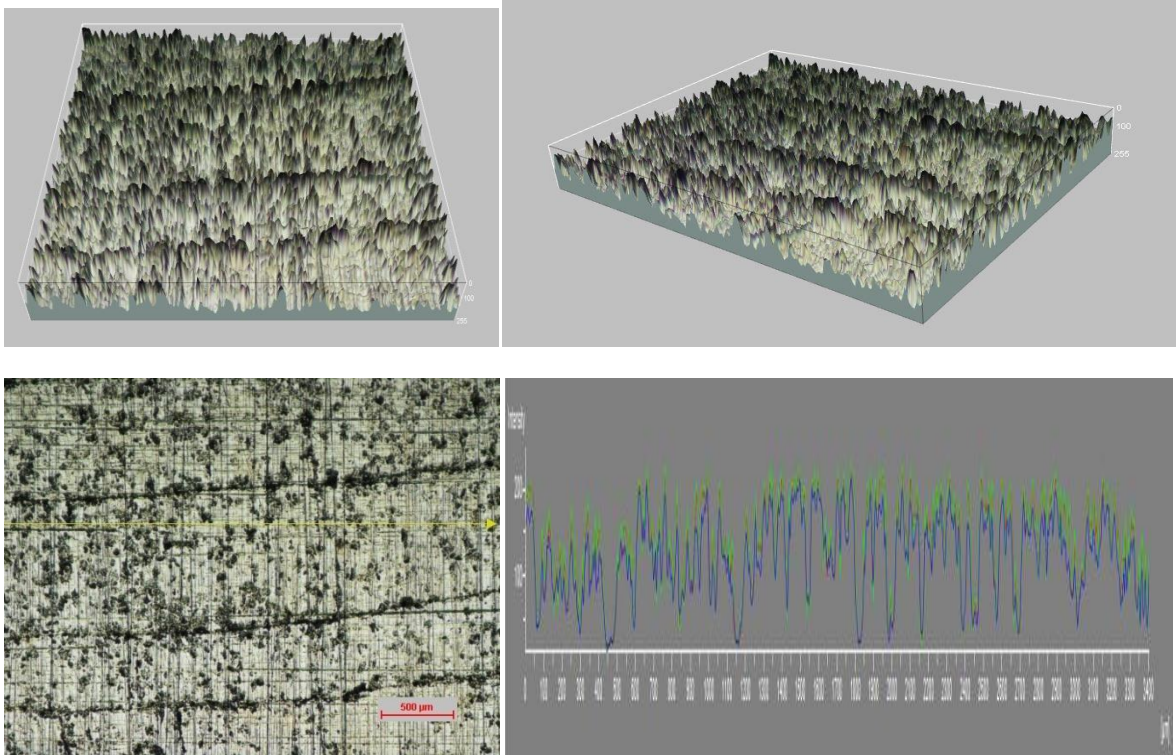


Figure III 29/ a : Topographies de l'état Cémenté 6h Grenailé 30'.

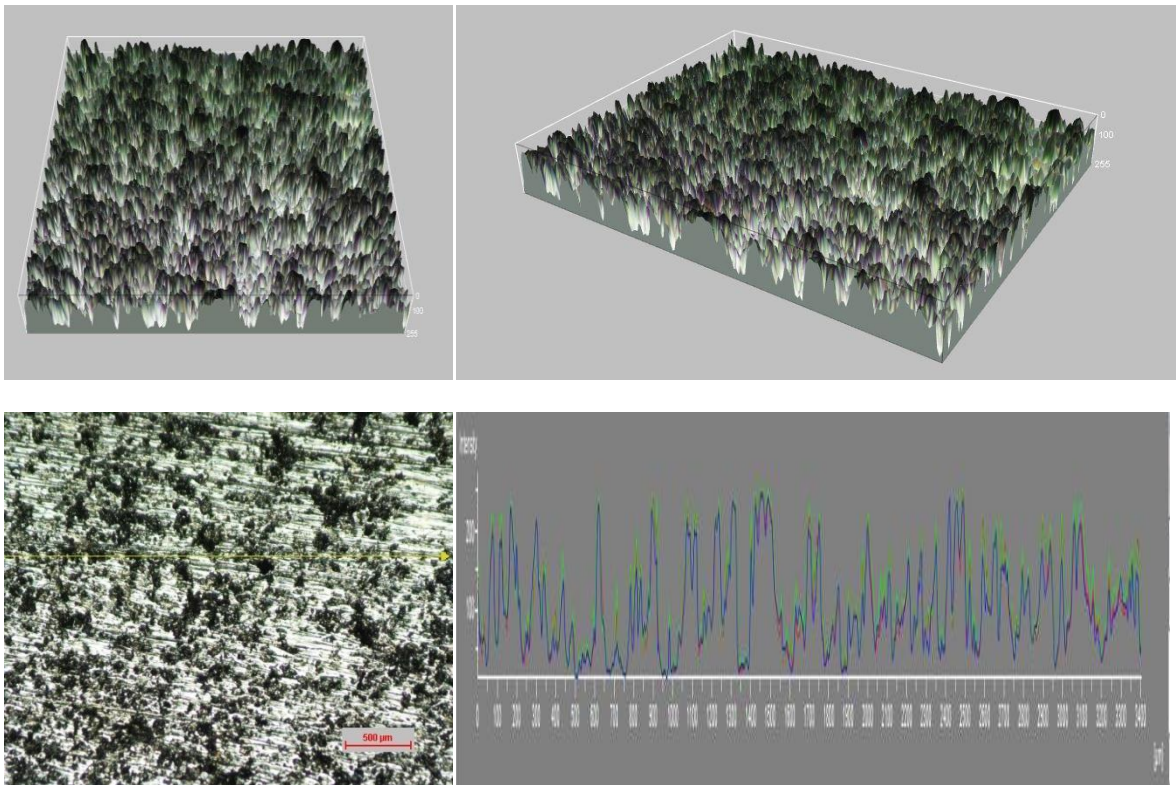


Figure III 29/ b : Topographies de l'état Cémenté 6h Grenailé 1h.

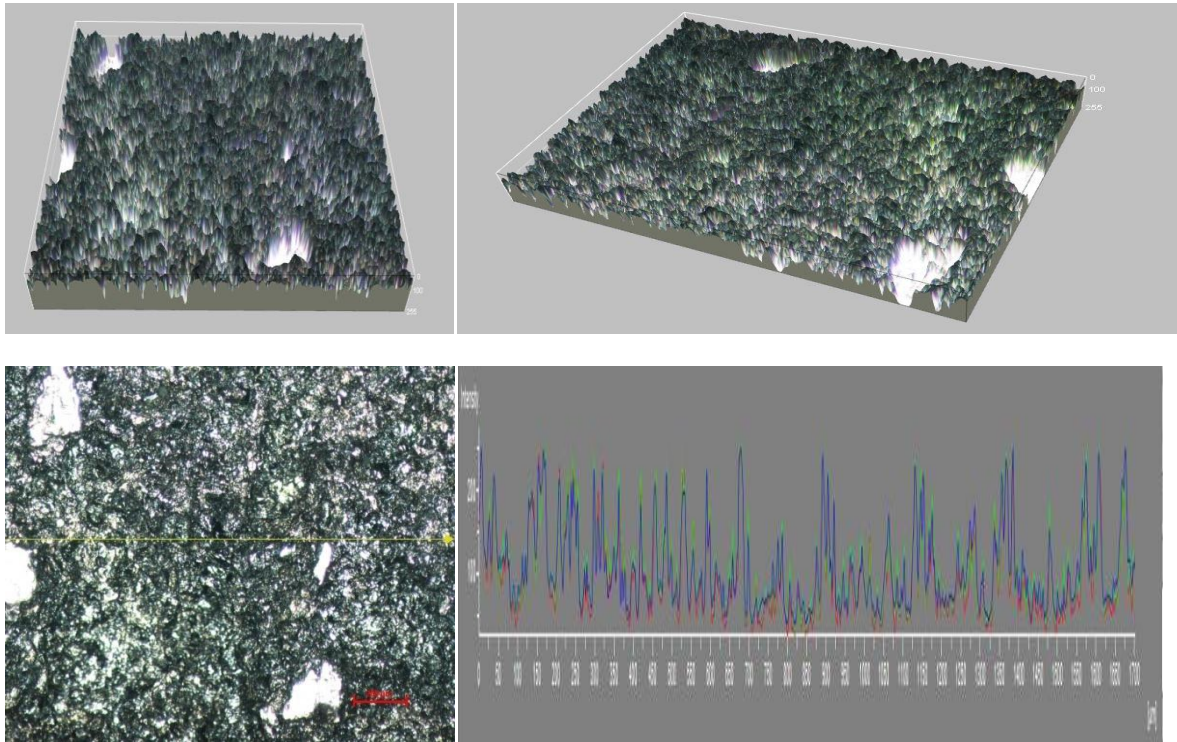


Figure III 29/ C : Topographies de l'état Cémenté 6h Grenaillé 2h.

Il a été montré que le temps de grenailage augmente le taux de recouvrement [202]. Ainsi, la déformation plastique maximale se produit sur la surface, ce qui affecte la rugosité de la surface. Zhang et al [203] et Bagherifard et al [204] ont rapporté que la rugosité augmente rapidement à la première étape du processus, puis elle se stabilise. Ils ont expliqué ce phénomène en deux étapes. La première, c'est que la rugosité augmente avec le temps de grenailage avec formation des creux et des pics sur la surface relativement plate dus à l'impact initial du short; et en deuxième étape le rapport de l'augmentation de la rugosité devient presque nulle puisque les coups suivants par la suite d'impact sur les pics et les vallées précédemment créés, ce qui ne conduit qu'à la remodification de la surface [204].

III.2.7.3 Rugosité après grenailage de précontraintes

La microstructure proche de la surface à une profondeur allant jusqu'à 25-50 μm a été modifiée par tir de grenailage dû à une déformation plastique sévère (severe plastic déformation "SPD") (Tableau III.7 et Figure III.30).

La topographie et la morphologie de surface sont des caractéristiques importantes qui ont un effet sur le comportement tribologique des matériaux [205-207]. Il est indiqué que la rugosité de surface des matériaux grenailés dépend de nombreux facteurs, par exemple, la pression d'impact et l'angle d'impact [203,208,209], la taille de la grenaille et la durée du grenailage [204,208]. La présente étude a porté sur les effets de la durée du grenailage (30', 1h et 2h) et du tir du bille tout en maintenant l'angle d'impact et la pression stables.

La figure III.30 montre que l'effet du grenailage sur les échantillons a entraîné une augmentation de rugosité de surface remarquable de l'échantillon cimenté 2h et grenailé 2h

Chapitre III : Résultats Expérimentaux et Discussions

pour $Ra=1.69 \mu\text{m}$, ayant un effet majeur sur la taille du cratère enlevé ou formé a la surface lors du grenailage , mais par contre l'échantillon cimenté à 6h et grenailé pendant 2h a une rugosité moins de l'ordre de $Ra = 1.33/ 0.96 \mu\text{m}$ avec des vallées et des pics plus petits à la surface .

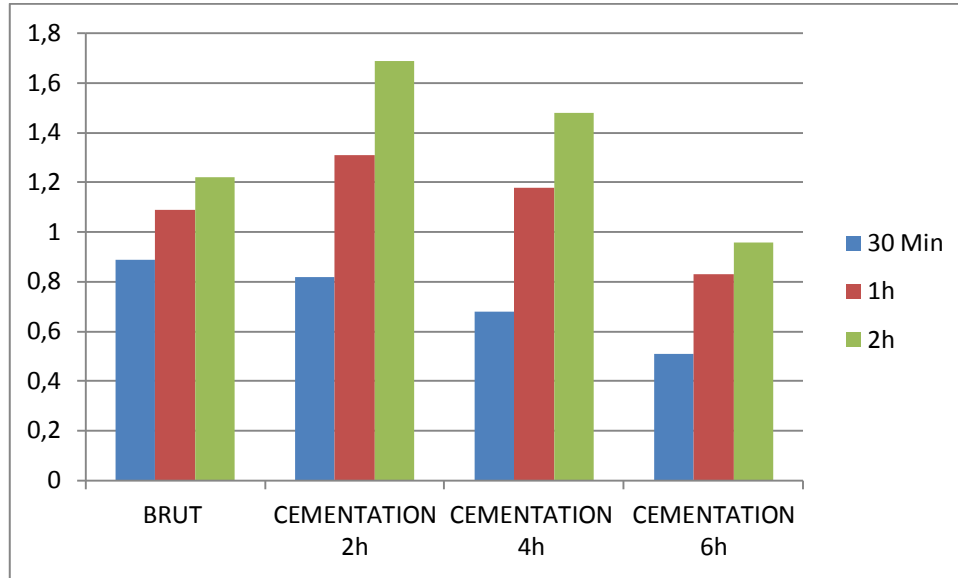


Figure III 30: Rugosité arithmétique (Ra) après Grenailage de l'état brut et cimenté 930°C (2h,4h,6h) .

Tableau III 7: Résultats de la Rugosité Ra (μm) :

Grenailage	30 Min	1h	2h
BRUT	0,89	1,09	1,22
CEMENTATION 2h	0,82	1,31	1,69
CEMENTATION 4h	0,68	1,18	1,48
CEMENTATION 6h	0,51	0,83	0,96

III.2.7.4. Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour analyser les contraintes dans les matériaux cristallins, elle présente l'avantage d'être non destructive et de permettre la mesure de toutes les composantes du tenseur des déformations élastique et plastique.

La détermination des contraintes résiduelles et de l'état de déformation plastique défini par la taille du grain D et la distorsion $\langle \epsilon^2 \rangle$ de domaine cohérent dans l'épaisseur d'une couche grenillée

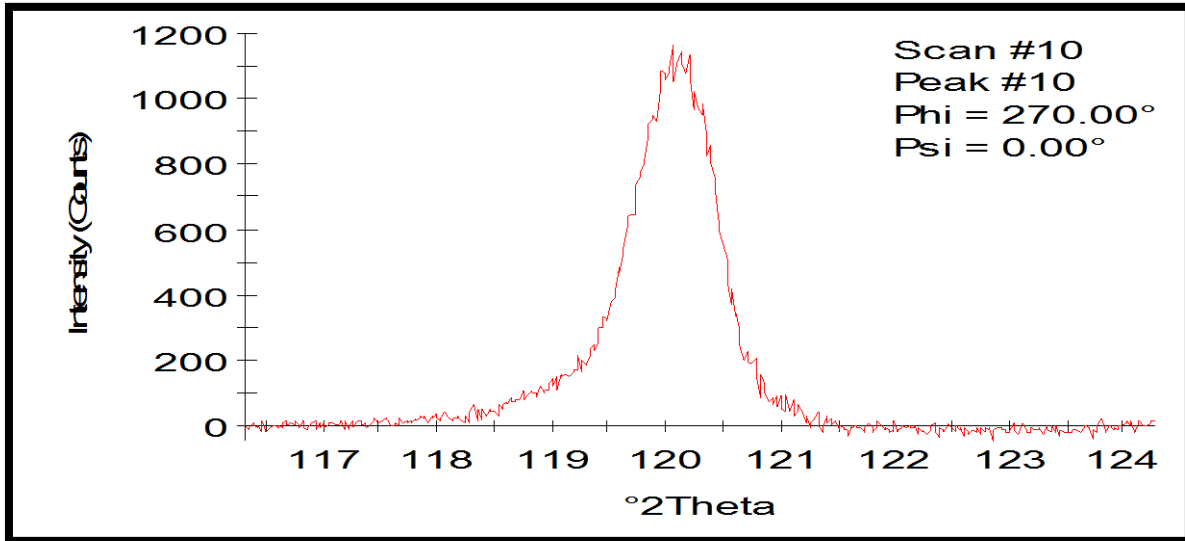


Figure III 31: Spectre de diffraction des rayons X de l'alliage Ti6Al4V Cémenté 6h grenailé pendant 2h .

Des points vont être éliminés car il y a interférence du pic principal avec pics satellites d'une autre phase.

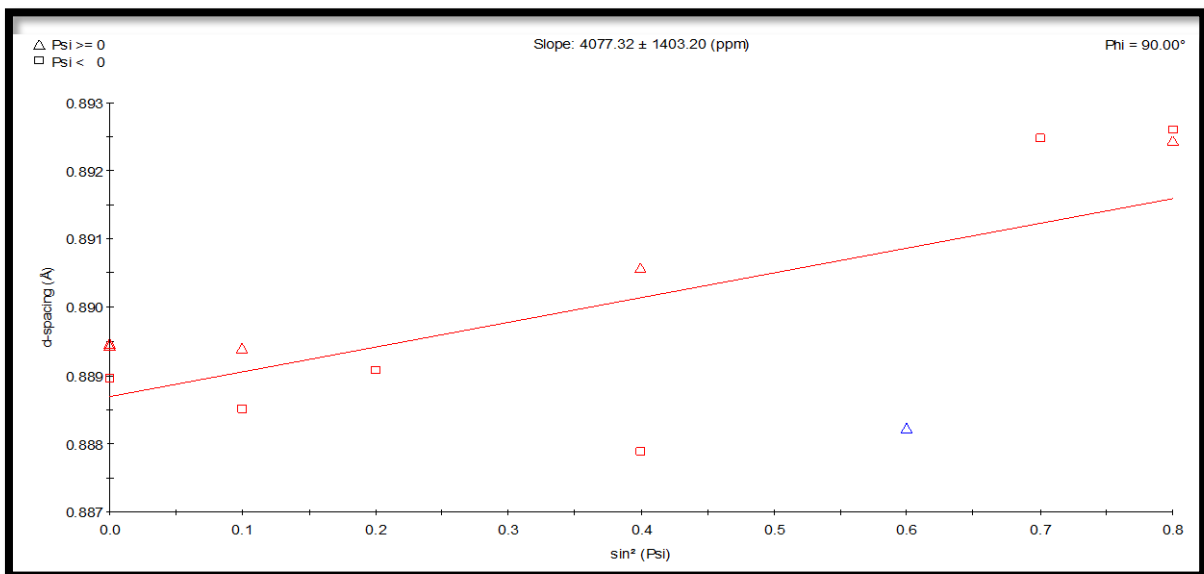


Figure III 32:Régression linéaire 2θ versus $\sin^2(\psi)$ effectué pour l'échantillon Ti6Al4V Cémenté 6h grenailé pendant 2h .(Δ psi > 0 , \square psi < 0 , / courbe de lissage).

Il est important de noter que les incertitudes incluses dans cette figure représentent l'erreur commise lors de la régression linéaire effectuée pour identifier les contraintes (2θ versus $\sin^2\psi$, Figure III.32 , mais ne donnent pas d'indications sur les incertitudes de mesures. Toutes les contraintes mesurées sont négatives, indiquant que le matériau est en compression, ce qui était attendu.

La valeur des contraintes résiduelles en surface pour l'échantillon de référence est non nulle, cela traduit l'effet du polissage qui tend à écrouir le matériau en surface (échantillon poli miroir).

L'extrême surface présentant des conditions de déformation particulièrement sévères (vitesse et taux de déformation les plus élevés). Considérons quela déformation sévère dégrade énormément la qualité des surfaces, la composition des phases en surface a été caractérisée par diffraction des rayons X. Les mesures ont toutes été réalisées dans les mêmes conditions, directement sur les surfaces traitées et les différents diffractogrammes sont présentés en Figure III.33. Les lignes pointillées verticales représentent la position des pics théoriques pour un rayonnement de chrome $K\alpha$.

Les pics de la phase ϵ ont volontairement été tracés afin de matérialiser l'absence de cette phase. Les valeurs annotées à gauche des diffractogrammes représentent les intensités du bruit de fond mesurées pour les différentes conditions de grenailage.

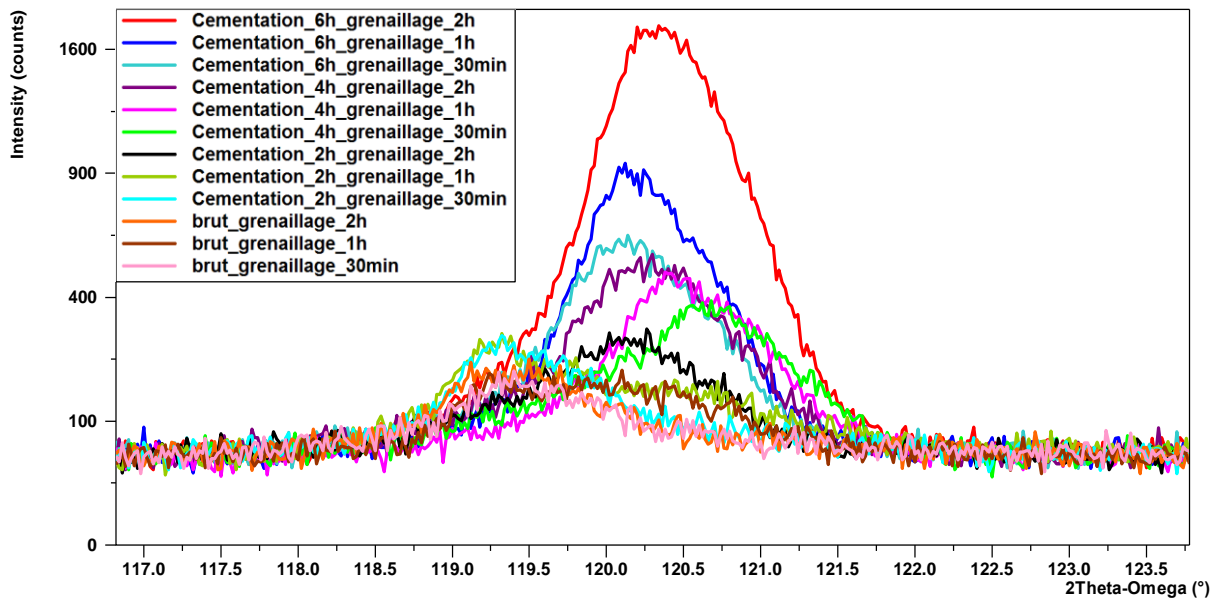


Figure III 33: Spectres de diffraction des rayons X de l'alliage Ti6Al4V Brut et Cémenté 930°C 6h-4h-2h, grenailés durant 30'-60'-120'.

Le spectre de l'analyse 2θ est à 120° pour voir la déformation qui se passe au niveau du spectre pour les quatre échantillons brut et cémentés (6h-4h-2h) durant les temps d'exposition de 30' -60'-120' ; afin de permettre de voir l'effet du temps sur les couches cémentées. La comparaison entre analyses DRX et MEB pourrait laisser supposer que le fort élargissement des différents pics DRX correspond soit à une perte et/ou à un raffinement de la cristallinité en surface des échantillons traités, soit à l'augmentation du taux de défauts résultant du traitement.

Le traitement de grenailage de précontraintes est un procédé englobant un nombre important de paramètres de traitement (nature, géométrie et nombre de billes, géométrie et nature de la chambre et de l'échantillon, paramètres acoustiques de vibration, ...). D'un point de vue purement physique, l'énergie de déformation transmise au matériau durant le traitement dépend de l'interaction des billes et de la surface du matériau. Afin de permettre une déformation la plus efficace possible, il est nécessaire de pouvoir maximiser la vitesse des billes au sein de la chambre de traitement.

Conclusions

Les conclusions qu'on peut tirer à partir de ce travail sont les suivantes :

La cémentation gazeuse appliquée sur l'alliage Ti6Al4V à la température 930°C à des temps de diffusion allant de 2h jusqu'à 6h a permis la formation en surface des composés céramique de types carbures de titane TiC ou (Ti(C,N), (Ti₂(C,N), d'aluminium Al (C, O), de vanadium V (C) et des couches d'oxydes de types TiO₂, Ti₉O₁₇, Ti₄O₁₇. En sous couches, nous avons la formation d'une couche de diffusion formée de carbures ou des carbonitrides sous forme de bâtonnets.

Ainsi, les résultats de diffraction des rayons X ont révélé notamment la présence en sous couche des carbures durcissant de types T_xC_y (TiC, Ti₂C, TiC 0.3), Ti₉Al₂₃C, Al₂Ti₄C₂, Ti₃Al₂N₂. Ces composés ainsi que leurs compositions exactes sont directement liés à la teneur en carbone, oxygène et azote issus de la réaction de décomposition des gaz (CH₄- NH₃) soit le gaz porteur ou le gaz de protection et de la diffusion de ces éléments

Toutes ces couches se caractérisent par un bon comportement vis-à-vis de l'usure abrasive. La dureté mesurée en surface sous faibles charges a confirmé que ces phases sont ont des duretés allant de 1000 à 1500HV. La microstructure demeure globalement semblable pour tous les échantillons carburés, tandis que l'épaisseur des couches varie avec le temps de diffusion.

Le temps de diffusion de 2 à 6h a provoqué une diminution de la rugosité. Cette propriété essentielle est en corrélation directe avec le coefficient de frottement. L'échantillon cimenté à 930°C/6h présente par rapport aux autres échantillons moins de perte de masse et par conséquent un bas coefficient de frottement.

L'alliage Ti6Al4V à un comportement électrochimique passivables dans la solution NaCl 3% due à la formation d'une couche d'oxyde généralement TiO₂, TiO qui freine la dissolution du film et leur donne une bonne résistance à la corrosion.

Les tests électrochimiques ont montré que les couches cimentées offrent une meilleure résistance à la corrosion par rapport à celle de l'alliage non traité.

Il a été confirmé que le grenailage de précontraintes appliquée sur les couches cimentées de l'alliage a modifié considérablement la morphologie des couches superficielles et les sous couches ainsi que leurs comportements mécaniques de tous les échantillons traités..

Il a été observé que le grenailage de l'échantillon cimenté à 930°C/6h a provoqué de grandes déformation et en conséquence une élévation systématique de la dureté et des contraintes de compression.

Les résultats de la diffraction des rayons X ont montré que le grenailage de précontraintes appliqué sur l'alliage Ti6Al4V cimenté a provoqué un grand déplacement de pics 2θ , preuve que ces couches ont été déformées plastiquement provoquant ainsi l'apparition des contraintes résiduelles de compression et l'amélioration de la résistance à la fatigue.

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] Cours matière Titane 99.60% - Investir Les Echos Bourse <https://investir.lesechos.fr/cours/matiere-premiere-titane-9960pc,wmpcb,titsp,titsp,opid.html#>, **2018**.
- [2] G. Lecompte-Boinet, Des alliages plus performants pour les trains d'atterrissage, L'Usine Nouvelle, **2008**.
- [3] R.R. Boyer, Materials Science and Engineering: A 213 (**1996**) 103–114.
- [4] P. Laheurte, W. Elmay, F. Prima, T. Gloriant, Editions Techniques de l'Ingénieur, M4781 **2014**.
- [5] B. SELÇUK, R. IPEK, M.B. KARAMIŞ, "a study on friction and wearbehavior of carburized, carbonitrided and borided AISI 1020 and 5115 steels". Journal of Materials technology 141 187-197. - **2003**.
- [6] K. PARK, C. JUNG, "The effect of compressive residual Stress of two-StageShot Peening for Fatigue Strenght of Spring Steel". Proceeding or twelfth Internationaloffshore and Polar Engineering Conference, Japan. - **2002**.
- [7] M.B. KARAMIS, R. IPEK, "An evaluation of using possibilities ofcarbonitrided simple steels instead of carburizing low alloy steel (wear properties)".Applies Surface Science 119 25-33. - **1997** .
- [8] J.L. ARQUES, J.M. PRADO, "The dry wear resistance of carbonitridedsteel". Wear 103 321-331. - **1985**.
- [9] Y. Combres et B. Champin : Traitements thermiques des alliages de titane, **1995**.
- [10] Besse M., Elaboration et caractérisation d'alliages à base de titane de type Gum Metals en vue d'adapter leurs propriétés superélastiques aux applications biomédicales, PhD Thesis, INSA Rennes, France, **2010**.
- [11] Burgers W.G., The process of transition of the cubic body-centered modification into the hexagonal close-packed modification of zirconium, Metallwirtschaf (D), 13, 1934, p.785 et Physica (NL), 1, p.561, **1934**.
- [12] Settefrati A., Etude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de α dans les alliages de titane β -métastable, PhD thesis, Université de Lorraine, **2012**.
- [13] Newkirk J. B., Geisler A. H., Crystallographic Aspects of the Beta to Alpha Transformation in Titanium, Acta Metallurgica, Volume 1, p. 370-371, 373-374, **1953**.
- [14A] Lütjering G, Influence of processing on microstructure and mechanical properties of (α + β) Titanium Alloys, Materials Sciences and Engineering: A, Volume 243, p. 32-45, **1998 A**.
- [14B] Lutjering G., Williams J. C., Gysler A, Microstructure and mechanical properties of titanium alloys, J.C.M. Li (Ed.), Microstructure and properties of materials, World Scientific, Singapore, pp. 1–77, **1998 B**.
- [15] Leyens C., Peters M., Titanium and Titanium Alloys-Fundamentals and Applications, **2008**.
- [16] Combres Y., Traitements thermiques des alliages de titane, Techniques de l'Ingénieur, m1335, **2013**.
- [17] Combres Y., Propriétés du titane et de ses alliages, Techniques de l'Ingénieur, m557, **1999**.
- [18] Robert Y., Simulation numérique du soudage du TA6V par laser YAG impulsif : caractérisation expérimentale et modélisation des aspects thermomécaniques associées à ce procédé, PhD thesis, Ecole des Mines de Paris, **2007**.
- [19] Oliveira N. T.C., Aleixo G., Caram R., Guastaldi A. C., Development of Ti–Mo alloys forbiomedical applications: Microstructure and electrochemical characterization, MaterialsScience and Engineering A 452–453, p. 727–731, **2007**.

- [20]Oliveira N. T. C., Guastaldi A. C., Electrochemical behavior of Ti-Mo alloys applied asbiomaterial, Corrosion science 50, p. 938-945, **2008**.
- [21]Pionnier D., Etude de la transformation de phases $\beta \rightarrow \alpha'$ induite sous contrainte dans l'alliage de titane β -CEZ, PhD Thesis, Université de Metz, **1997**.
- [22]Tricot R., Thermo-mecanical Treatments of Titanium Alloys, 6th World Conference on Titanium: Proceedings, Cannes, France, **Juin 1988**.
- [23]Combres Y., Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages, Techniques de l'ingénieur, m2355, **1997**.
- [24]Ivasishin O. M., Markovsky P. E., Semiatin S. L., Ward C. H., Aging response of coarseand fine-grained β titanium alloys, Material Sciences and Engineering: A, Volume 405, p. 196-305, **2005**.
- [25]Dehghan-Manshadi A., Dippenaar R. J., Development of α -phase morphologies during low temperature isothermal heat treatment of a Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr alloy, Materials Science andEngineering: A, Volume 528, p. 1833-1839, **2011**.
- [26]Abdel-Hady Gepreel M., Texturing Tendency in β -Type Ti-Alloys, Recent Developments in the Study of Recrystallization, Prof. Peter Wilson (Ed.), **2013**.
- [27]Collings, E. W. (1994).Materials Properties Handbook: Titanium Alloys. Materials Park, USA: ASM.
- [28] B. Hocheid, R. Klima, C. Beauvais, M. Rapin et C. Roux : Contribution à l'étude des transformations de l'alliage de titane TA6V en conditions isothermes. Memoires Scientifiques Rev. Metallurg. LXVII, **1970**.
- [29]L. Faure, B. Bolle, S. Philippon, C. Schuman, P. Chevrier et A. Tidu : Friction experiments for titanium alloy tribopairs sliding in dry conditions : Sub-surface and surface analysis. Tribology International, 54:17_25, oct **2012**. ISSN 0301679X. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301679X12001247>.
- [30] L. Germain : Contribution à l'étude des hétérogénéités de texture des billettes d'IMI 834. Thèse de doctorat, **2005**.
- [31] L. Weiss et S.L. Semiatin : Materials Science and Engineering, volume 263. **1999**.
- [32]Y. Combres : Propriétés du titane et de ses alliages, **2012**.
- [33] M.J. Donachie : Titanium - A technical guide. **1988**.
- [34] ASM. International, "Binary phase alloys," **1996**.
- [35] Murray J. L., Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, ASM Int. Metal Park, Ohio USA**1987**
- [36]Thèse du grade de maître ès sciences (M-Sc.) Amélioration de la résistance à l'usure abrasive: Du titane grâce a la réalisation de traitements De surface par laser (**Juillet 2000**).
- [37] Walker A., Follces J., Steen W.M. and West D.RF., Laser Surface Alloying of Titanium Substrates with Carbon and Nitrogen, Surface Engineering, vol. 1. **1985**. p. 23-29
- [38]H. J. Seifert, A. Kussmaul, and F. Adlinger, "Phase equilibria and diffusion paths in the Ti-Al-O-N system," J. All. Comp., vol. 317-318, pp. 19-25, **2001**.
- [39] C. Eriksson, K. Ohlson, K. Richter,N. Billerdahl, M. Johansson, H. Nygren, J. Biomed.Mater. Res. 83A (**2007**) 1062
- [40] Eberhardt AW, Pandey R, Williams JM, Weimer JJ, Ila D, Zimmerman RL. The role ofresidual stress and surface topography on hardness of ion implanted Ti6Al4V. Mater Sci EngA229 (**1997**); 147-155.
- [41] Shetty RH. Mechanical and corrosion properties of nitrogen diffusion hardened Ti6Al4V alloy. In: Brown SA, Lemons JE, editors. Medical applications of titanium and its alloys: thematerial and biological issues. ASTM STP 1272. American Society for Testing and Materials:(**1996**):240-251.
- [42]Semlitsch MF, Weber H, Streicher RM, Schon R. Joint replacement components made ofhot-forged and surface-treated Ti-6Al-7Nb alloy. Biomaterials 13(11) (**1992**); 781-788.

- [43]Thull R. Semiconductive properties of passivated titanium and titanium based hard coatings on metals for implants*an experimental approach. Med Progr through Technol 16(1990),225-234
- [44] I. Cadoff, J. P. Nielsem, Trans. Metall. Soc., AIME., 197 248 (1953).
- [45] E. K. Storms, The Refractory carbides., ed. Academic Press, New York (1967).
- [46] H. J. Seifert, H. L. Lukas, G. Petzow, J. Phase. Equilibra., 17 24(1996).
- [47]A. Zhecheva, S. Malinov, and W. Sha Studying and Modelling Surface Gas Nitriding for Titanium Alloys. JOM • June 2007, pp.38-40.
- [48] C. LEROUX, D. GHIGLIONE, C. TOURNIER, "Cémentation. Carbonituration". Techniques de l'ingénieur [M1226]. - 1994 .
- [49]J. DUCLY, M. GANTOIS, "Théorie des traitements thermochimiques". Techniques de l'ingénieur [M 1 222].2007.
- [50] G. MURRY, "Transformation des aciers". Technique de l'ingénieur [M 1115]. - 1998
- [51]KASCALA, Rev. Met 67-p. 931-943 - 1970.
- [52]L. GAOGING, Z. ZHONGLIN, W. DA YONG . "Features and numerical calculation of vacuum carburizing"- Heat treatment Shanghai 83 p 1.64 à 1. 71 - 1983.
- [53]C. WELLS et al. trans. A.I.M.E., vol.188 p 553 -1950.
- [54]R. COLLIN, S. GUNNARSON, D. THULIN - "A mathematical model for predicting carbon concentration profile of gas carburized steel"-J.I.S.I vol 210 p 785 à 789- 1972.
- [55] G.MAEDER, L.CASTEX, J. BARRALIS, "Précontraintes et traitements superficiels". Techniques de l'ingénieur [M1180]. - 1999.
- [56]J. BARRALIS, G.MAEDER, "Précis Métallurgique". Edition Nathan. - 2005.
- [57] M. Guemmaz, A. Mosser, L. Boudoukha, J.J. Grob, D. Raiser, J.C. Sens, Ion Beam synthesis of non-stoichiometric titanium carbide : composition structure and nanoindentation studies, Nuclear Instruments and methods in Physics Research B111(1996) 263-270
- [58]A. Garcia, J.L. Viviente, F. Alonso, A. Loinaz, J.I. Onate, Growth of carbon layers on Ti-6Al-4V alloy by very high dose carbon implantation, Surface and CoatingsTechnology 97 (1997) 499-503
- [59]P.W. Shum, Z.F. Zhou, K.Y. Li, Enhancement of adhesion strength and tribological performance of pure carbon coatings on Ti-6Al-4V biomaterials with ion implantation pre-treatments, Tribology International 40 (2007) 313-318 .
- [60]D. Krupa, E. Jezierska, J. Baszkiewicz, T. Wierzchon, A. Barcz, G. Gawlik, J. Jagielski, J.W. Sobczak, A. Bilinski, B. Larisch, Effect of carbon ion implantation on the structure and corrosion resistance of OT-4-0 titanium alloy, Surface and CoatingsTechnology 114 (1999) 250-259
- [61]S. Philippon : Etude expérimentale du frottement sec à grandes vitesses de glissement Thèse de doctorat, Université de Metz, 2004.
- [62]J. Takadoum : Matériaux et surfaces en tribologie. Lavoisier édition, 2007.
- [63] .Molinari, Y. Estrin et S. Mercier :Dependence of the coefficient of friction on the sliding conditions in the high velocity range. ASME Journal of tribology, 121:35_41, 1999.
- [64] F.P. Bowden et D. Tabor : The friction and lubrication of solids - Part 1. Clarendon press, Oxford, 1950 .
- [65] J.F. Archard : The temperature of rubbing surfaces. Wear, 2:438_455, 1959b.
- [66]F.P. Bowden et D. Tabor : The friction and lubrication of solids - Part 2. Clarendonpress, Oxford, 1964.
- [67] S.C. Lim et M.F. Ashby : Overview no 55 Wear mechanism maps. Acta Metallurgica, 35(1):1_24, 1987.
- [68] S.C. Lim, M.F. Ashby et J.H. Brunton : The effects of sliding conditions on the dryfriction of metals. Acta Metallurgica, 37(3):767_772, 1989.

- [69]N. Bay et T. Wanheim : Real area of contact and friction stress at high pressure sliding contact. *Wear*, 38:201_209, **1976b**.
- [70]N. Bay et T. Wanheim : Real area of contact between a rough tool and a smooth workpiece at high normal pressures. *Wear*, 38:225_234, **1976c**.
- [71]T. Wanheim : Friction at high normal pressures. *Wear*, 25:225_244, **1973**.
- [72]A. Pougis, S. Philippon, R. Massion, L. Faure, J-J. Fundenberger et L.S.Toth : Tribology International Dry friction of steel under high pressure in quasistatic conditions. *Tribology International*, 67:27_35, **2013**. ISSN0301 -679X. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2013.06.018>.
- [73] P.J. Blau : Friction science and technology. New York, **1995**.
- [74]D.R. Miller : Friction and abrasion of hard solids at high sliding speeds. *Proceeding of the Royal Society of London, series A : Mathematical and Physical sciences* , 269(A):368_ 384, **1962**.
- [75]F.P. Bowden et E.H. Freitag : The friction of solids at very high speeds I. Metal metal ; II. Metal on diamond. *Proceedings of the Royal Society of London, series A : Mathematical and physical sciences*, 248:350_367, **1958**.
- [76]R.S. Montgomery : Friction and wear at high sliding speeds. *Wear*, pages 275_298, **1976**.
- [77]V. Prakash : A pressure-shear plate impact experiment for investigating transient friction. *Experimental Mechanics*, 35(4):329_336, **dec 1995**. ISSN 0014-4851. URL <http://www.springerlink.com/index/10.1007/BF02317542>.
- [78]S. Philippon, G. Sutter et A. Molinari : An experimental study of friction at high sliding velocities. *Wear*, 257(7-8):777_784, **oct 2004**. ISSN 00431648. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043164804000742>.
- [79]J.J. Arnoux, G. Sutter, G. List et A. Molinari : Friction Experiments for Dynamical Coefficient Measurement. *Advances in Tribology*, 2011:1_6, **2011**. ISSN 1687-5915. URL <http://www.hindawi.com/journals/at/2011/613581/>.
- [80]W.E. Earles et M.J. Kadhim : Friction and wear of unlubricated steel surfaces at speeds up to 665 ft/s. *Proceedings of Instn Mech Engrs*, 180(22), **1965**.
- [81]R.S. Montgomery : Friction and wear at high sliding speeds. *Wear*, pages 275_298, **1976**.
- [82] H. Dong and T. Bell, "Tribological behaviour of alumina sliding against Ti6Al4V in unlubricated contact," *Wear*, vol. 225, pp. 874-884, **1999**.
- [83]Quan Chen , Jiajia Zhang , Anguo Huang , and Pengyu Wei Study on Wear Resistance of Ti-6Al-4V Alloy Composite Coating Prepared by Laser Alloying *Appl. Sci.* **2021**, 11, 446. <https://doi.org/10.3390/app11010446> .
- [84] O. Barrau : Etude du frottement et de l'usure d'acier a outils de travail à chaud. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, **2004**.
- [85] Y.C. Chiou, K. Kato et T. Kayaba : Effect of normal stiffness in loading system on wear of carbon steel - part I severe mild wear transition. *ASME, J.Tribology*, 107:491_ 495, **1985**.
- [86] R.G. Bayer : Mechanical wear prediction and prevention. In Marcel Dekker, page 280, New-York, **1994**.
- [87] J.T. Burwell : Survey of possible wear mechanisms. *Wear*, 1:119_141, **1957**.
- [88] T. Sasada : The role of adhesion in wear of materials. *Journal of japan society oflubrication engineering*, 24(11):700_705, **1979**.
- [89] B. Bhushan, éditeur. *Modern tribology handbook - Volume 1*. **2000**.
- [90] J.F. Archard : Contact and rubbing of flat surfaces. *J. Appl. Phys*, 24:981_988, **1953a**.
- [91] N. P. Suh : Fundamentals of friction and wear of materials. ASM, Materials park, OH, page 43, **1980b**.
- [92] G. Straffelini et A. Molinari : Dry sliding wear of Ti-6Al-4V alloy as influenced by the counterface and sliding conditions. *Wear*, **1999**.
- [93] J. Blouet : Usure. *Technique de l'ingenieur*, **1978**.

- [94] F.P. Bowden et K.E.W. Ridler : The surface temperature of sliding metals. Proc of the Roy Soc (Lon), 151:640_656, **1936b**.
- [95] N-S. Liou, M. Okada et V. Prakash : Formation of molten metal films during metal-metal slip under extreme interfacial conditions. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 52:2025_2056, **2004**.
- [96] M. Godet : The third body approach : a mechanical view of wear. Wear, 100:437_452, **1984**.
- [97] Y. Berthier : Experimental evidence for friction and wear modelling. Wear, 139:77_92, **1990**.
- [98] N. Fillot, I. Iordanoff et Y. Berthier : Wear modeling and the third body concept. Wear, 262(7-8):949_957, **mar 2007**. ISSN 00431648.
- [99] Y. Berthier : Background on friction and wear. In J. Handbook of Materials Behaviour models., pages 677_697, San Diego, USA : Academic Press, **2001**.
- [100] M. Gouider : Tribologie des composites Carbone / Carbone : Echelles et contributions relatives de la mécanique et de la physico-chimie. Thèse de doctorat, **2004**.
- [101] H.WOHLFAHRT "The influence of peening conditions on the resulting distribution of residual stress". Proceeding of second International Conference on Shotpeening. Chicago. **1984**.
- [102] D. HAKIMI, "Caractérisation mécanique et métallurgique de la structure d'une couche grenillée". Thèse de doctorat de 3ème cycle, Université de Paris Sud- Orsay. - **1984**.
- [103] L. DIWISCH et al., "Le mémoire de HERTZ sur les contacts ponctuels". Publication Scientifique Technique N°30 ENSAM. - **1985**.
- [104] G.MAEDER, L.CASTEX, J. BARRALIS, "Précontraintes et traitements superficiels". Techniques de l'ingénieur [M1180]. - **1999**.
- [105] S. KYRIACOU, "Shot-peening mechanics, a theoretical study". Proceedings of the 6th international conference on shot peening. - **1996**.
- [106] M. DESVIGNES, "Influence du Grenailage de Précontrainte sur la Tenue en. Fatigue de l'acier 35CD4". Thèse ENSAM. - **1987**.
- [107] Y. LECOFFRE et al., "a real time velocity measuring system for use in shot peening". Shotpeening Conference. Wheelabrator Allevarid Grenoble. - **1993**.
- [108] S.A. MEGUID, G. SHAGAL, J.C. STRANART, J. DALY, "Three dimensional dynamique Finite element analysis of shot peening induced residual stresses". - **2001**.
- [109] R. FATHALLAH, "Modélisation des procédés de grenailage incidence des billes et taux de recouvrement". Thèse ENSAM. - **1994**.
- [110] J. LU, "Traitements de surface mécaniques-Principes". Techniques de l'ingénieur [M1190]. - **2006**.
- [111] M. DESVIGNES, "Influence du Grenailage de Précontrainte sur la Tenue en. Fatigue de l'acier 35CD4". Thèse ENSAM. - **1987**.
- [112] J. ALMEN, P.H. BLACK, "Residual stresses and fatigue in metals". Toronto. - **1963**
- [113] A. CORNE, "Physique et ingénierie des surfaces". EDP Science. - **1998**.
- [114] MIC, "Guide d'Applications du Grenailage de Précontrainte". Disponible sur www.metalimprovement.com. - **2008**.
- [115] SAE, "Manuel on Shot peening". J 908. - **1967**.
- [116] L. SINGH, R.A. KHAN, M.L. AGGARWAL, "Effect of shot peening on hardening and surface roughness of nitrogen austenitic stainless steel". International Journal of Engineering Science and Technology. Vol. 2(5), 818-826. - **2010**.
- [117] K. PARK, C. JUNG, "The effect of compressive residual Stress of two-Stage Shot Peening for Fatigue Strenght of Spring Steel". Proceeding of twelfth International offshore and Polar Engineering Conference, Japan. - **2002**.

- [118]G. SAADA, "L'état métallique - Déformation plastique". Technique de l'ingénieur (M45). - **1995**.
- [119] A. NIKU-LARI, "Traitements et revêtements des métaux". Hermes. - **1987**.
- [120] X. HONGHIN et al., "The effect of shot peening on rolling contact fatigue behaviour and its crack initiation and propagation in carburized steel". Wear, 15177-86. - **1991**.
- [121] S. PAKRASKI, J. BETZOLD, "Effect of shot peening on properties of carbonitrided case with retained austenite". Conf Proc: ICSP-1, p.193-200. - **1981**.
- [122] U. KRUPP et al"Deformation-induced martensite formation during cyclic deformation of metastable austenitic steel: Influence of temperature and carbon content". Materials Science and Engineering . - **2008**.
- [123] R. KUBLER, "Comportement thermomécanique des aciers a effet trip: approche micromécanique et phénoménologiques. Application à la mise en forme". Thèse ENSAM. - **2004**.
- [124] A. C. BATISTA et al., "Contact fatigue of automotive gears: evolution and effects of residual stresses introduced by surface treatments ".-**1991**.
- [125] Zhou, J.; Sun, Y.; Huang, S.; Sheng, J.; Li, J.; Agyenim-Boateng, E. Effect of Laser Peening On Friction And Wear Behavior Of Medical Ti6Al4V Alloy. Opt. Laser Technol. **2019**, 109, 263–269.
- [126]Bagherifard, S.; Ghelichi, R.; Guagliano, M. Numerical and Experimental Analysis of Surface Roughness Generated by Shot Peening. Appl. Surf. Sci. **2012**, 258, 6831–6840
- [127]Avcu, E. Bilyalı Dövme Parametrelerinin AA7075 Alüminyum Ala, sımının Yüzey Altı Özelliklerine Etkileri.Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Derg. Part. C Tasarım Ve Teknol. **2018**.
- [128]Ahmed, A.A.; Mhaede, M.; Wollmann, M.; Wagner, L. Effect of Micro Shot Peening on The Mechanical Properties and Corrosion Behavior of Two Microstructure Ti–6Al–4V Alloy. Appl. Surf. Sci. **2016**, 363, 50–58.
- [129] Armand KANJER:De l'efficacité des procédés SMAT et de choc laser dans l'amélioration de la tenue à l'oxydation haute température d'alliages de titane. Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne Franche-Comté.**2017**.
- [130]D. Landolt, Traité des matériaux, Corrosion et chimie de surface (**1997**).
- [131]S. Barril, S. Mischler, D. Landolt. Electrochemical effects on the fretting corrosion behaviour of Ti6Al4V in 0.9% sodium chloride solution. Wear 259 (**2005**) 282–291
- [132]T. Hanawa and M. Ota, "Characterization of surface film formed on titanium in electrolyte using XPS," Applied Surface Science, vol. 55, no. 4, pp. 269-276, **1992**.
- [133]D. C. Smith, S. Lugowski, A. McHugh, D. Deporter, P. A. Watson and M. Chipman, "Systemic metal ion levels in dental implant patients," International Journal of Oral & Maxillofacial Implants, vol. 12, no. 6, **1997**.
- [134]V.Zwilling et al : Electrochemical Acta,50(**2005**) 3273-3279.
- [135]Fellah .M., Aissani .L , Iost , A., Zairi. A , Montagne .A, Mejias . A. (**2018**).Comportement à l'usure et au frottement de deux biomatériaux AISI 316L et Ti-6Al-7Nb pour prothèse totale de hanche. Matériaux & Techniques 106, 402. DOI:10.1051/mattech/2018051.
- [136] Cornet A. et Deville J.-P. (**1998**)Physique et Ingénierie des surfaces EDP Sciences.
- [137]Łępicka M, Grądzka-Dahlke M. Surface modification of ti6al4v titanium alloy for biomedical applications and its effect on tribological performance-a review. Rev Adv MaterSci 46: 86–103 (**2016**).
- [138] Hutchings I, Shipway P. Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials.2nd ed. Oxford (UK): Butterworth-Heinemann, **2017**.
- [139] Xu Z C, Kriegel H P. The martensitic transformation in Ti-6Al-4V. Mater Sci Forum 914: 140–148 (**2018**)
- [140]Jibin T PHILIP , Jose MATHEW , Basel KURIACHEN : Tribology of Ti6Al4V: Friction 7(6) : 497-536 (**2019**) <https://doi.org/10.1007/s40544-0338-7>.

- [141] Millero F. J., Feistel R., Wright D. G., McDougall T. J., The composition of standard seawater and the definition of the reference-composition salinity scale, *Deep-sea research I*, 55, p. 50-72, **2008**.
- [142] Gros N., Camões M. F., Oliveira C., Silva M. C. R., Ionic composition of seawaters and derived saline solutions determined by ion chromatography and its relation to other water quality parameters, *Journal of chromatography A*, 1210, p. 92-98, **2008**.
- [143] H. Dong, T. Bell, *Wear* 238 (**2000**) 131–137.
- [144] Ani Zhecheva, Wei Sha,*, Savko Malinov, Adrian Long. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods, *Surface & Coatings Technology* 200 (**2005**) 2192– 2207
- [145] A.D. Wilson, A. Leyland, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.* 114 (**1999**) 70–80.
- [146] Eberhardt AW, Pandey R, Williams JM, Weimer JJ, Ila D, Zimmerman RL. The role of residual stress and surface topography on hardness of ion implanted Ti6Al4V. *Mater Sci Eng A* 229 (**1997**); 147-155.
- [147] Shetty RH. Mechanical and corrosion properties of nitrogen diffusion hardened Ti6Al4V alloy. In: Brown SA, Lemons JE, editors. *Medical applications of titanium and its alloys: the material and biological issues*. ASTM STP 1272. American Society for Testing and Materials: (**1996**): 240-251.
- [148] Semlitsch MF, Weber H, Streicher RM, Schon R. Joint replacement components made of hot-forged and surface-treated Ti-6Al-7Nb alloy. *Biomaterials* 13(11) (**1992**); 781-788.
- [149] Thull R. Semiconductive properties of passivated titanium and titanium based hard coatings on metals for implants*an experimental approach. *Med Progr through Technol* 16(**1990**); 225-234.
- [150] Wisbey A, Gregson PJ, Tuke M. Application of PVD TiN coating to Co-Cr-Mo-based surgical implants. *Biomaterials* 8(**1987**); 477-480.
- [151] P. Wahlbeck, P. Gilles. *J. Am. Cer. Soc.* 49 (**1966**) 180.
- [152] B. Gelas, M. Armand, L. Séraphin, R. Tricot, *Titane et alliages de titane*, *Techniques de l'ingénieur*, M 557, (**1976**).
- [153] W. Shaa, M.A. Haji Mat Dona, A. Mohameda, X. Wua, B. Silianga, A. Zhecheva, X-ray diffraction, optical microscopy, and micro hardness studies of gas nitrided titanium alloys and titanium aluminide. *Materials characterization* 59 (**2008**) 229 – 240.
- [154] Hailing Du, Ning Tan, Li Fan, Jiajie Zhuang, Zhichao Qiu and Yanhua Lei, Formation Mechanism of Aluminide Diffusion Coatings on Ti and Ti-6Al-4V Alloy at the Early Stages of Deposition by Pack Cementation: *Materials* (**2019**), 12, 3097; doi:10.3390/ma12193097, www.mdpi.com/journal/materials.
- [155] Ya-Zhe Xing & Gui Wang & Yong Zhang & Yong-Nan Chen & Matthew Dargusch Development in plasma surface diffusion techniques of Ti-6Al-4V alloy: *Int J Adv Manuf Technol* (**2017**) 92:1901–1912 DOI 10.1007/s00170-017-0302-5.
- [156] M. Mayo, R. Siegel, A. Narayanasamy, W. Nix, *J. Mater. Res.* 5(5) (**1990**) 1073.
- [157] L. Kavan, M. Gratzel, J. Rathousky, A. Zukal, *J. Electrochem. Soc.* 143 (6) (**1996**) 394.
- [158] Pouilleau J., Devilliers D., Garrido F., Durand-Vidal S. and Mahé E., Structure and Composition of Passive Titanium Oxide Films, *Materials Science and Engineering B*, vol. 47, **1997**, p. 235-243.
- [159] Mohan L., Anandan C., William Grips V. K., Investigation of electrochemical behavior of nitrogen implanted Ti-15Mo-3Nb- γ Al alloy in Hank's solution, *Journal of materials science, Mat. Med.*, volume 24, p.623-633, (**2013**).
- [160] Hutchings I, Shipway P, *Tribology: Friction and Wear of engineering Materials*. 2nd ed. Oxford (UK): Butterworth-Heinemann, (**2017**).

- [161] Hadke S, Khatirkar R K, Shekhawat S K, Jain S, Sapate S G. Microstructure evolution and abrasive wear behavior of Ti-6Al-4V alloy. *J Mater Eng Perform* 24 (10) : 3969- 3981 (**2015**).
- [162] Feng C, Khan T I. The effect of quenching medium on the wear behavior of a Ti-6Al-4V alloy. *J Mater Sci* 43 (2) : 788-792 (**2008**).
- [163] A. Lisiecki, J. Piwnik: Tribological Characteristics of Titanium Alloy Surface Layers Produced by Diode Laser Gas Nitriding: *Arch. Metall. Mater.*, Vol. 61 (**2016**), No 2, p. 543–552
- [164] Zbigniew Gawroński, Residual stresses in the surface layer of M2 steel after conventional and low pressure (NITROVAC 79) nitriding processes, *Surface and Coatings Technology* 124 (**2000**) 19-24.
- [165] L. Barralliers, J. Banallis et L. Castex : « Caractéristiques mécaniques des couches nitrurées. Cas des pièces en aciers ». p 49, 50. *Revue traitement thermique* N°276. **1994**.
- [166] Ramkumar J, Malhotra SK, Krishnamurthy R, Mabuchi H, Demizu K, Kakitsuji A, et al
- [167][87] Appel F, Oehring M, Wagner R, *Intermetallics* 8(**2000**):1283. *Trans Mater* 44(**2003**); 1861.
- [168] J. C. Williams, B. S. Hickman, D. H. Leslie, *Metall. Trans.* 2, (**1971**) p 477.
- [169] G. Jaeger, I. Endler, K. Bartsch, M. Heilmaier, A. Leonhardt. Fatigue behavior of duplex treated TiC_xN_{1-y} and Ti_{1-y}Al_xN-hard coating steel compounds *Surface and Coatings Technology* 150 (**2002**) 282–289.
- [170] J.C. Sánchez-López, D. Martínez-Martínez, C. López-Cartes, A. Fernández, Tribological behaviour of titanium carbide / amorphous carbon nanocomposite coatings: From macro to the micro-scale, *Surface & Coatings Technology* 202 (**2008**) 4011–4018.
- [171] S.M. Yu, D.X. Liu, X.H. Zhang, C.S. Liu, A comparison study of wear and fretting fatigue behavior between Cr alloyed layer and Cr-Ti solid-solution layer, *Acta Metall. Sin. (English letters)* 29(8), 782 (**2016**).
- [172] Z. Baccouch, R. Mnif, R. Elleuch, C. Richard, The effect of tribolayers on the behavior friction of X40CrMoV5/Fe360B steel couple in an open sliding contact, *J. Mater. Res.* 32(13), 2594 (**2017**).
- [173] Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, Y. Li, New developments of Ti-based alloys for biomedical applications *Corrosion Science, Mater.* 7, 1709 (**2014**).
- [174] Sérgio Luiz de Assis a, Stephan Wolyneć b, Isolda Costa a, Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques *Electrochimica Acta* 51 (**2006**) 1815–1819.
- [175] I.C. Lavos-Valereto, S. Wolyneć, I. Ramires, A.C. Guastaldi, I. Costa, *J. Mater. Sci : Mater. Med.* (**2004**) 55.
- [176] X. T. Sun, Z. X. Kang, X. L. Zhang, H. J. Jiang, R. F. Guan and X. P. Zhang, "A comparative study on the corrosion behavior of porous and dense NiTi shape memory alloys in NaCl solution," *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 18, pp. 6389-6396, **2011**.
- [177] T. M. Manhabosco, S. M. Tamborim, C. B. Dos Santos and I. L. Müller, "Tribological, electrochemical and tribo-electrochemical characterization of bare and nitrided Ti6Al4V in simulated body fluid solution," vol. 53, no. 5, pp. 1786-1793, **2011**.
- [178] M. Aziz-Kerrzo, K. G. Conroy, A. M. Fenelon, S. T. Farrell and C. B. Breslin, "Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials," *Biomaterials*, vol. 22, no. 12, pp. 1531-1539, **2001**.
- [179] Guleryuz H, Cimenglu H (**2008**). Article in Press, DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.04.024.
- [180] Mall, S.; Jain, V.K.; Fadag, H.A. Effects of Shot-Peening on Fretting Fatigue Crack Growth Behavior in Ti-6Al-4V. *Strain* **2011**, 47, e305–e318.
- [181] Yang, Q.; Zhou, W.; Zhong, Y.; Zhang, X.; Fu, X.; Chen, G.; Li, Z. Effect of Shot-Peening on The Fretting Wear and Crack Initiation Behavior of Ti-6Al-4V Dovetail Joint Specimens. *Int. J. Fatigue* **2018**, 107, 83–95.

- [182]Liu, Y.G.; Li, M.Q. Structure response characteristics and surface nanocrystallization mechanism of alpha phase in Ti-6Al-4V subjected to high energy shot peening. *J. Alloy. Compd.* **2019**, *773*, 860–871.
- [183]Liu, Y.; Li, M. Nanocrystallization Mechanism of Beta Phase in Ti-6Al-4V Subjected to Severe Plastic Deformation. *Mater. Sci. Eng. A* **2016**, *669*, 7–13.
- [184]Alikhani Chamgordani, S.; Miresmaeili, R.; Aliofkhazraei, M. Improvement in Tribological Behavior of Commercial Pure Titanium (CP-Ti) by Surface Mechanical Attrition Treatment (SMAT). *Tribol. Int.* **2018**, *119*, 744–752.
- [185]Unal, O.; Karaoglanli, A.C.; Ozgurluk, Y.; Doleker, K.M.; Maleki, E.; Varol, R. Wear Behavior of Severe Shot Peened and Thermally Oxidized Commercially Pure Titanium. *Adv. Struct. Mater.* **2019**, *92*, 461–470.
- [186] Qandil, A.; Zaid, A.I.O. Effect of shot peening and grain refinement on the fatigue life and strength of commercially pure Al and two of its alloys: Al-2024-T3 and Al-7075-T6. *Iop Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2016**, *146*, 012028.
- [187]González, J.; Bagherifard, S.; Guagliano, M.; Fernández Pariente, I. Influence of Different Shot Peening Treatments on Surface State and Fatigue Behaviour of Al 6063 Alloy. *Eng. Fract. Mech.* **2017**, *185*, 72–81.
- [188] Ahmed A.A.; Mhaede, M.; Wollmann, M.; Wagner, L. Effect of Micro Shot Peening on The Mechanical Properties and Corrosion Behavior of Two Microstructure Ti-6Al-4V Alloy. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *363*, 50–58.
- [189] Ahmed A.A.; Mhaede, M.; Basha, M.; Wollmann, M.; Wagner, L. The Effect of Shot Peening Parameters and Hydroxyapatite Coating on Surface Properties and Corrosion Behavior of Medical Grade AISI 316L Stainless Steel. *Surf. Coat. Technol.* **2015**, *280*, 347–358.
- [190]Ganesh, B.K.C.; Sha, W.; Ramanaiah, N.; Krishnaiah, A. Effect of Shot peening on Sliding Wear and Tensile Behavior of Titanium Implant Alloys. *Mater. Des.* **2014**, *56*, 480–486.
- [191]Kovacı, H.; Hacısalihođlu, İ.; Yetim, A.F.; Çelik, A. Effects of Shot Peening Pre-Treatment and Plasma Nitriding Parameters on The Structural, Mechanical and Tribological Properties of AISI 4140 Low-Alloy Steel. *Surf. Coat. Technol.* **2019**, *358*, 256–265.
- [192]Ganesh, B.K.C.; Ramanaiah, N.; Chandrasekhar Rao, P.V. Effect of Surface Treatment on Tribological Behavior of Ti-6Al-4V Implant Alloy. *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* **2012**, *11*, 735–743.
- [193]Avcu, E. Surface Properties of AA7075 Aluminium Alloy Shot Peened. *Acta Mater. Turc.* **2017**, *1*, 3–10.
- [194]Yıldıran, Y.; Avcu, E.; Sınmazçelik, T. Optimization of Surface Properties of Shot Peened Ti6Al4V Alloy. *Acta Phys. Pol. A* **2015**, *127*, 984–986.
- [195]Avcu, E. Bilyalı Dövme Parametrelerinin AA7075 Alüminyum Alaşımının Yüzey Altı Özelliklerine Etkileri. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Derg. Part. C Tasarım Ve Teknol.* **2018**.
- [196]Yang, Q.; Zhou, W.; Niu, Z.; Zheng, X.; Wang, Q.; Fu, X.; Chen, G.; Li, Z. Effect of Different Surface Asperities and Surface Hardness Induced by Shot-Peening on The Fretting Wear Behavior of Ti-6Al-4V. *Surf. Coat. Technol.* **2018**, *349*, 1098–1106.
- [197] Ferreira, N.; Antunes, P.V.; Ferreira, J.A.; Costa, J.; Capela, C. Effects of Shot-Peening and Stress Ratio on The Fatigue Crack Propagation of Al 7475-T7351 Specimens. *Appl. Sci.* **2018**, *8*, 375.
- [198]Bonora, R.G.; Voorwald, H.J.C.; Cioł, M.O.H. Influence of Shot Peening on the Fatigue Strength of Custom 465 Stainless Steel for Aeronautic Application. *Adv. Mater. Res.* **2014**, *891–892*, 668–673.
- [199]Benedetti, M.; Fontanari, V.; Bandini, M.; Taylor, D. Multiaxial fatigue resistance of shot peened high-strength aluminum alloys. *Int. J. Fatigue* **2014**, *61*, 271–282.

- [200]Maleki, E.; Unal, O.; Kashyzadeh, K.R. Effects of Conventional, Severe, Over, and Re-Shot Peening Processes on The Fatigue Behavior of Mild Carbon Steel. *Surf. Coat. Technol.* **2018**, 344, 62–74.
- [201]Yasemin Yıldıran Avcu , Okan Yetik , Mert Guney , Eleftherios Iakovakis ,Tamer Sınmazçelik 1and Egemen Avcu.Surface, Subsurface and Tribological Properties ofTi6Al4V Alloy Shot Peened underDifferent Parameters .*Materials* **2020**, 13, 4363; doi:10.3390/ma13194363
- [202]Maleki, E.; Unal, O.; Amanov, A. Novel Experimental Methods for The Determination of The BoundariesBetween Conventional, Severe and Over Shot Peening Processes. *Surf. Interfaces* **2018**, 13, 233–254.
- [203]Zhang, J.; Lu, S.;Wu, T.; Zhou, Z.; Zhang,W. An evaluation on SP surface property by means of combinedFEM-DEM shot dynamics simulation. *Adv. Eng. Softw.* **2018**, 115, 283–296.
- [204]Bagherifard, S.; Ghelichi, R.; Guagliano, M. Numerical and Experimental Analysis of Surface RoughnessGenerated by Shot Peening. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 258, 6831–6840.
- [205]Zhou, J.; Sun, Y.; Huang, S.; Sheng, J.; Li, J.; Agyenim-Boateng, E. Effect of Laser Peening On Friction And Wear Behavior Of Medical Ti6Al4V Alloy. *Opt. Laser Technol.* **2019**, 109, 263–269.
- [206]Stav, O.; Kasem, H.; Akhvlediani, R.; Ho_man, A.; Kligerman, Y.; Etsion, I. Simultaneous Shot-Peening of hard and soft particles for friction reduction in reciprocal sliding. *Tribol. Int.* **2019**, 130, 19–26.
- [207]Lin, N.; Li, D.; Zou, J.; Xie, R.; Wang, Z.; Tang, B. Surface Texture-Based Surface Treatments on Ti6Al4V Titanium Alloys for Tribological and Biological Applications: A Mini Review. *Materials* **2018**, 11, 487.
- [208]Yıldıran, Y.; Avcu, E.; Sınmazçelik, T. Optimization of Surface Properties of Shot Peened TI6AL4V Alloy. *Acta Phys. Pol. A* **2015**, 127, 984–986.
- [209]Wu, D.; Yao, C.; Zhang, D. Surface characterization and fatigue evaluation in GH4169 superalloy: comparing results after finish turning; shot peening and surface polishing treatments. *Int. J. Fatigue* **2018**, 113, 222–235.