

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

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Science de la
Nature et de la Vie
Département : Science de la matière
Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة
والحياة
قسم: علوم المادة
المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de
Doctorat en sciences en : Physique
Option : Sciences des matériaux
Présenté par:
Nadjette Belhamra
Thème

**Réalizations et caractérisations de revêtements durs à
base de nitrures et de carbures : Applications à
l'usinage des métaux**

Soutenue publiquement le : 29/10/2014
Devant le jury composé de:

Président :	Mr.Abdellah	ATTAF	Professeur	Université de Biskra
Rapporteur :	Mr.Abdelouahed	CHALA	Professeur	Université de Biskra
Examineur :	Mr.Mohamed Saleh	AIDA	Professeur	Université de Constantine 1
	Mr.Marzoug	BOUCHEAR	Professeur	Université de Constantine 1
	Mr.Boubeker	BEN HAOUA	Professeur	Université d' El Oued
	Mr.Hachemi	BENTEMAM	M. C. A	Université de Biskra

Remerciements

Je remercie Dieu, le tout Puissant, pour tout.

Le présent mémoire a été réalisé au niveau du laboratoire physique des couches minces et applications LPCMA, de l'Université Med Khider-Biskra.

Ces études ont été effectuées sous la direction de Monsieur **CHALA Abdelouahed** à qui j'adresse mes sincères remerciements, Professeur au département des sciences de la matière de la faculté des sciences exactes et sciences de la nature et de la vie de l'université de Biskra, qui m'a soutenu dans cette épreuve, il m'a surtout encouragé à travers ses orientations, ses conseils et son assistance et l'appréciation des résultats.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur **ATTAF Abdalah**, professeur à l'université de Biskra, en s'intéressant à ce travail et en acceptant de présider le jury.

Mes vifs remerciements sont destinés aussi vers Monsieur **AIDA Mohamed Saleh**, professeur de l'Université de Constantine1, qui a bien voulu accepter de faire partie du jury et d'examiner mon travail.

Que Monsieur le professeur **BOUCHEAR Merzoug**, de l'Université Constantine1, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et l'expression de mes sentiments respectueux et reconnaissance d'avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse mes plus sincères remerciements à monsieur **BENHAOUA Boubeker**, professeur de l'Université d'El Oued d'avoir accepté aussi d'examiner mon travail.

Sincèrement, je tiens à remercier Monsieur **BEN TEMAM Hachemi**, maitres de conférences classe A au département de chimie industrielle de l'Université de Biskra.

J'adresse mes profonds remerciements à Monsieur le professeur **M. OUMMARI**, chef de département des sciences de la matière de l'Université de Biskra, qui m'a permis de faire les tests électrochimiques dans leur laboratoire.

Je suis également très reconnaissant aux : Monsieur **S. BENRAMECHE** qui m'a aidé pour publier l'article concernant ma thèse ; Messieurs **H. BENTRAH**, **O. BELAHSEN** et **A. THABET** qui m'ont aidé pour rédiger la thèse; Monsieur **I. GUASMI** ingénieur responsable du laboratoire des DRX. Et un grand remerciement à Monsieur **CH. FEMMAM** qui m'a aidé pour corriger ma thèse.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur **SALAH**, chef de l'entreprise **MECAPRO** à Ouled Djellel à Biskra qui m'a aidé sans cesse pour tester les revêtements.

Mes remerciements vont également à tous ceux qui m'ont aidé soit de près soit de loin.

Dédicace

Pour m'avoir donné le courage, la volonté, la patience et la sagesse pour accomplir ce travail, et surtout pour ça bien vaillance, car sans lui je n'aurai rien pu faire et grâce à lui je suis devenu celle qui je suis aujourd'hui et j'ai eu tous ce que j'ai, alors je dois avant tout dire « اللهم لك الحمد والشكر », merci ALLAH.

Et parce que c'est lui qui nous a dit : « أن اشكر لي ولوالدي », je tiens à dire merci à maman qui a été toujours présente quand j'avais besoin et à mon cher papa, que Dieu ait son âme, qui a longtemps attendu pour ce travail.

À mes très chers frères et chères sœurs, Toufik et son épouse Zina, Amer, Kamla et son mari Samir, Nadia, Sahima et son époux Saïd, Fafa et son mari Hamza, Mouchira et son époux Noureddine et la petite sœur Feriel, qui étaient toujours comme un soleil pour moi.

Et à toutes mes amies, Fatima, Zahia, Ouahiba, Firouz, Chahra, Samiha, Aicha, Amel, Samia, Naima, Malika, Keltoum, Saïd, Hamza, Okba, Abdelazziz, Mounir, Foued, et à tous qui m'ont aidé.

Nadjette

SOMMAIRE

<i>Remerciements</i>	<i>i</i>
<i>Dédicace</i>	<i>ii</i>
<i>Sommaire</i>	<i>iii</i>
<i>Introduction générale</i>	1

Chapitre I

Etat de l'art sur les revêtements durs

I.1. INTRODUCTION.....	4
I.2. REVETEMENTS DURS.....	4
I.2.1. Définition.....	4
I.2.2. Procédés d'élaboration des revêtements durs.....	5
I.2.3. Propriétés liées aux revêtements pour les outils de coupe.....	6
I.2.4. Classification des couches minces.....	7
I.3. APERÇUS SUR L'USINAGE DES METAUX.....	12
I.3.1. Définition.....	12
I.3.2. Les exigences liées à l'usinage.....	12
I.3.3. Procédés d'usinage.....	13
I.3.3.1. Opération de tournage.....	14
I.3.3.2. paramètres de coupe.....	15
I.3.4. Formation de copeau.....	16
I.3.5. Contact à l'interface outil-copeau.....	17
I.3.5.1. Température à l'interface outil-copeau.....	17
I.3.5.2. Distributions des contraintes à l'interface outil copeau.....	18
I.3.5.3. Coefficient de frottement.....	21
I.3.6. Matériaux et revêtements pour outils de coupe.....	22
I.3.6.1. Matériaux pour outils de coupe.....	22
I.3.6.2. Revêtements.....	22
	23

I.4. ENDOMMAGEMENT DES OUTILS DE COUPE.....	
I.4.1. Introduction.....	23
I.4.2. Influence des paramètres de coupe sur l'usure.....	24
I.4.3. Les différents mécanismes d'usure.....	25
I.4.3.1. Usure par adhésion.....	25
I.4.3.2. Usure par abrasion.....	25
I.4.3.3. Usure par diffusion.....	26
I.4.4. Les principales formes d'usure des outils de coupe.....	27
I.4.4.1. Usure en dépouille.....	27
I.4.4.2. Arête rapportée et entaille.....	28
I.4.4.3. Usure en cratère.....	29
I.4.4.4. Autres formes d'usure des outils.....	30
I.4.5. Critères d'usure et durée de vie des outils.....	30
I.4.5.1. Critères de surveillance de l'usure.....	30
I.4.5.2. Modèles de durée de vie et modèles d'usure.....	30
I.5. REVETEMENTS DE TiC ET TiN.....	31
I.5.1. Introduction.....	31
I.5.2. Caractéristiques et propriétés du carbure et de nitrure de titane.....	32
I.5.2.1. Structure cristalline.....	32
I.5.2.2. Les composés TiC_x et TiN_x dans les diagrammes de phases Ti-C et Ti-N.....	32
I.5.2.3. Propriétés et caractéristiques du carbure et du nitrure de titane.....	33
I.5.3. Domaines d'application.....	36
I.5.3.1. Carbure de titane.....	36
I.5.3.2. Nitrure de titane.....	36
I.5.4. Films de TiC et de TiN obtenus par CVD.....	37
I.5.4.1. Précurseurs.....	37
I.5.4.2. Influence des paramètres expérimentaux.....	37
I.5.4.3. Influence du rapport C/Ti.....	39
I.5.4.4. Influence de la température de dépôt.....	40
I.5.4.5. Cinétique de la réaction.....	41
I.5.4.6. Influence de la pression totale.....	41
I.5.4.7. Influence de la nature du substrat.....	41
I.5.4.8. Influence de la concentration.....	43

I.6.CORROSION.....	43
I.6.1. Introduction.....	43
I.6.2. Classification de la corrosion.....	44
I.6.2.1. La corrosion sèche.....	44
I.6.2.2. La corrosion humide.....	44
I.6.3. Les différentes formes de corrosion.....	44
I.6.3.1. Corrosion généralisée.....	45
I.6.3.2. Corrosion localisée.....	45
I.6.3.3. Corrosion liée à des effets mécaniques.....	45
I.6.4. Protection contre la corrosion.....	45
I.6.5. Résistance à la corrosion du carbure de tungstène liant au cobalt.....	46
I.6.6. Evaluation de la corrosion par des méthodes électrochimiques.....	47
I.6.6.1. Méthodes stationnaires (courbes de polarisation).....	47
I.6.6.1.1. Mesure du potentiel de corrosion.....	47
I.6.6.1.2. Tracés des courbes de polarisation.....	47
I.6.6.1.3. Mesure de la résistance de polarisation (méthode de Stern et Geary).....	51
I.6.6.2. Méthodes transitoires : la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	52
Références bibliographiques.....	57

Chapitre II

Matériaux et méthodes expérimentales

II.1. INTRODUCTION.....	66
II.2. DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVD).....	66
II.2.1. Description du réacteur.....	66
II.2.2. Système d'alimentation du précurseur de titane.....	68
II.2.3. Système de chauffage et substrats utilisés.....	69
II.2.4. Choix de l'hydrocarbure pour l'élaboration des films TiC.....	70
II.2.5. Choix de la source d'azote pour l'élaboration des films de TiN.....	71
II.2.6. Définition de la dilution du précurseur α	71
II.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS DES REVETEMENTS.....	72
II.3.1. Techniques de caractérisations physico-chimiques et structurales.....	72
II.3.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX).....	72
II.3.1.2 Microscopie optique.....	74
II.3.1.3. Microscopie électronique.....	74

II.3.2. Techniques de caractérisations mécaniques et tribologiques.....	76
II.3.2.1. Microdureté.....	76
II.3.2.2. Mesures tribologiques.....	77
II.3.3. Mesures électrochimiques.....	78
II.4. Méthodes de caractérisations et usinage de l'acier 42CD4.....	80
II.4.1. Matière à usiner.....	80
II.4.2. Procédé d'usinage.....	80
II.4.2.1. Géométrie de l'outil.....	80
II.4.2.2. Conditions de coupe.....	81
II.4.3. Quantification de l'usure.....	81
Références bibliographiques.....	83

Chapitre III

Réalisations et caractérisations de dépôts

TiN et TiC

III.1. INTRODUCTION.....	85
III.2. DEPOT DE NITRURE DETITANE TiN.....	85
III.2.1. Propriétés physico-chimiques.....	86
III.2.1.1. Analyse chimique par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).....	86
III.2.1.2. Analyse par DRX (diffraction des rayons X).....	86
III.2.1.3. Analyse morphologique par MEB (microscope électronique à balayage)...	87
III.2.2. Propriétés mécaniques et tribologiques.....	89
III.2.2.1. La dureté.....	89
III.2.2.2. Les essais de frottement.....	89
III.3. DEPOT DE NITRURE DETITANE TiC.....	90
III.3.1. Propriétés physico-chimiques.....	91
III.3.1.1. Analyse chimique par EDS.....	91
III.3.1.2. Analyse par DRX.....	91
III.3.1.3. Analyse morphologique par MEB.....	92
III.3.2. Propriétés mécaniques et tribologiques.....	93
III.3.2.1. La dureté.....	93
III.3.2.2. Les essais de frottement.....	93
III.4. TENU A LA CORROSION EN MILIEU NaCl.....	94

III.4.1. Tests potentiométriques.....	95
III.4.2. Tests spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	97
III.4.3. Observations microscopiques.....	100
III.5. CONCLUSION.....	102
Références bibliographiques.....	103

Chapitre IV

Applications de revêtements à l'usinage des métaux

IV.1. INTRODUCTION.....	105
IV.2. RESULTATS ET INTERPRETATIONS.....	106
IV.2.1. Evolution de l'usure en fonction du temps.....	107
IV.2.2. Morphologies de l'usure.....	109
IV.3. CONCLUSION.....	115
Références bibliographiques.....	116
<i>Conclusion générale</i>	119

L'évolution des technologies de ces dernières années a conduit à un développement majeur des matériaux utilisés dans tous les domaines de l'ingénierie. Dans le domaine mécanique, la qualité d'une pièce usinée dépend fortement de l'état d'usure de l'outil de coupe. Cette usure constitue donc un problème majeur dans le domaine de la fabrication industrielle. Elle est fonction de plusieurs facteurs notamment du matériau usiné, des conditions de coupe, du procédé de coupe. Tous ces facteurs ont pour corollaire une production importante de chaleur qui induit une usure accélérée de l'outil de coupe. De plus, la température devient encore plus importante en usinage à grande vitesse. Pour diminuer le niveau de température de l'outil, La lubrification joue un rôle de refroidissement pour abaisser l'effet de température régnant à l'interface outil-copeau d'une part, et d'autre part un rôle de glissement du copeau aux interfaces des plaquettes. L'étude de ces mécanismes reste difficile car les interfaces de frottement outil/pièce et outil/copeau sont inaccessibles pendant l'opération d'usinage.

Cependant, l'utilisation des revêtements s'est généralisée, notamment pour améliorer la durée de vie des outils de coupe. Les premiers films de nitrure de titane TiN ou de carbure de titane TiC ont été élaborés par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) dans les années 60, pour revêtir les outils de coupe en carbure de tungstène. Le dépôt CVD est une méthode dans laquelle les composants d'une phase gazeuse réagissent pour former un film solide à la surface d'un substrat.

L'objectif de ce travail est réalisation et caractérisation de revêtements durs à base de TiN et de TiC et les applications à l'usinage des métaux. L'ensemble du travail est présenté au travers de quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la recherche bibliographique qui se subdivise en cinq parties. La première est consacrée au bilan des différents types de couches minces utilisées industriellement. La seconde partie fait aperçus sur l'usinage et des outils de coupe utilisés en usinage des métaux. La troisième partie présente un bilan des différents mécanismes d'endommagement des outils de coupe et des améliorations qui leur ont été apportées pour augmenter leur durée de service. Dans la quatrième partie nous avons réalisé un résumé des différentes études et recherches scientifiques sur les deux revêtements TiN et TiC que nous avons choisi pour améliorer la résistance à l'usure des outils. La dernière partie fait une étude sur la corrosion des nuances en carbure de tungstène.

Le deuxième chapitre expose les techniques expérimentales utilisées et comprend deux parties. On présente d'abord le système d'élaboration puis les techniques de caractérisations physico-chimiques, mécaniques, tribologiques et électrochimiques des dépôts et les paramètres d'usinage que nous avons fixés.

Le troisième chapitre est consacré à l'exploitation des résultats obtenus sur les dépôts TiN et TiC. Nous avons étudié la morphologie, les propriétés physico-chimiques, mécaniques et tribologiques des couches obtenues par CVD.

Le quatrième chapitre est consacrée à l'étude de l'usure des plaquettes en carbure de tungstène lors de l'usinage l'acier 42CD4 ainsi l'application des revêtements TiN et TiC en usinage pour améliorer de la résistance à l'usure des outils.

Enfin, ce mémoire s'achève par des conclusions générales.

I.1. INTRODUCTION

Les matériaux, comme les humains, doivent être bien protégés de toute attaque extérieure. Les principaux agents d'agression sont l'usure et la corrosion. On a donc pris l'habitude de les soustraire à ce risque par des dépôts de couches dures et /ou protectrices.

Les revêtements durs en couches minces (<10 μ m) sont depuis quelques années un nouvel axe de recherche dans le monde industriel afin d'améliorer les conditions de coupe et la productivité. Ils prennent une place très importante dans l'usinage des métaux, puisque l'utilisation d'outils-coupants non revêtus en usinage tend à disparaître au profit d'outils revêtus. Cette tendance, d'abord instaurée en tournage et peu à peu généralisée pour les outils coupants (fraisage, taillage et perçage) [1].

Nous avons divisé ce chapitre en cinq parties : la première partie concerne les différents types de revêtements utilisés dans les plus grands domaines industriels (usinage, automobile, transmission...) ; dans la deuxième nous nous sommes intéressés à l'usinage des métaux par enlèvement de matière. Dans cette partie, nous avons réalisé une présentation sur le tournage, le procédé le plus couramment utilisé dans l'industrie des métaux, ainsi que les phénomènes inclus dans ce procédé. La troisième partie présente un état de l'art des mécanismes d'endommagement des outils de coupe des métaux et des améliorations qui leur ont été apportées pour augmenter leur durée de service. Dans la quatrième partie nous résumons les études et recherches déjà effectuées sur les deux revêtements durs (TiN et TiC) que nous avons choisis pour améliorer la résistance à l'usure des outils de WC-Co utilisés en usinage des métaux. L'outil de coupe utilisé dans ces procédés non seulement soumis à une sollicitation d'ordre mécanique, mais aussi à des agressions chimiques lors l'emploi d'un lubrifiant. Un accroissement des propriétés de résistance à la corrosion électrochimique des dépôts commercialisés est alors nécessaire et indispensable et leurs études font l'objet de la dernière partie.

I.2. REVETEMENTS DURS

I.2.1. Définition

Un revêtement est un matériau ou une substance déposée uniformément sur une surface pour la couvrir ou entre deux surfaces pour les délimiter. L'utilisation des revêtements pour les pièces mécaniques est dans le but de les protéger de l'oxydation, de la corrosion, des

températures extrêmes et de l'usure. En fonction de leurs applications, il existe deux types de revêtements [2] :

- les revêtements de protection : ils ont un rôle de protection du substrat. Parmi eux, on rencontre les films résistant à l'usure ou à l'oxydation et les films décoratifs,
- les revêtements fonctionnels : ils ont un rôle thermique, optique, électrique, micro-électronique ou magnétique spécifique.

I.2.2. Procédés d'élaboration des revêtements durs

Les revêtements déposés industriellement peuvent se décomposer en 2 familles distinctes : les revêtements déposés par voie physique (Physical Vapor Deposition : PVD) et les revêtements déposés par voie chimique (Chemical Vapor Deposition : CVD). Chacune de ces familles possède une variété importante de sous-familles en constante évolution depuis quelques années. Ainsi, les procédés PVD sont basés sur trois types de technologie : l'évaporation, la pulvérisation et le dépôt ionique (ou 'ion-plating'). Chacune de ces sous-familles connaît également des variantes basées sur des moyens différents d'aboutir à l'évaporation ou à la pulvérisation des sources de matière : faisceau d'ions, effet joule, diode, etc.

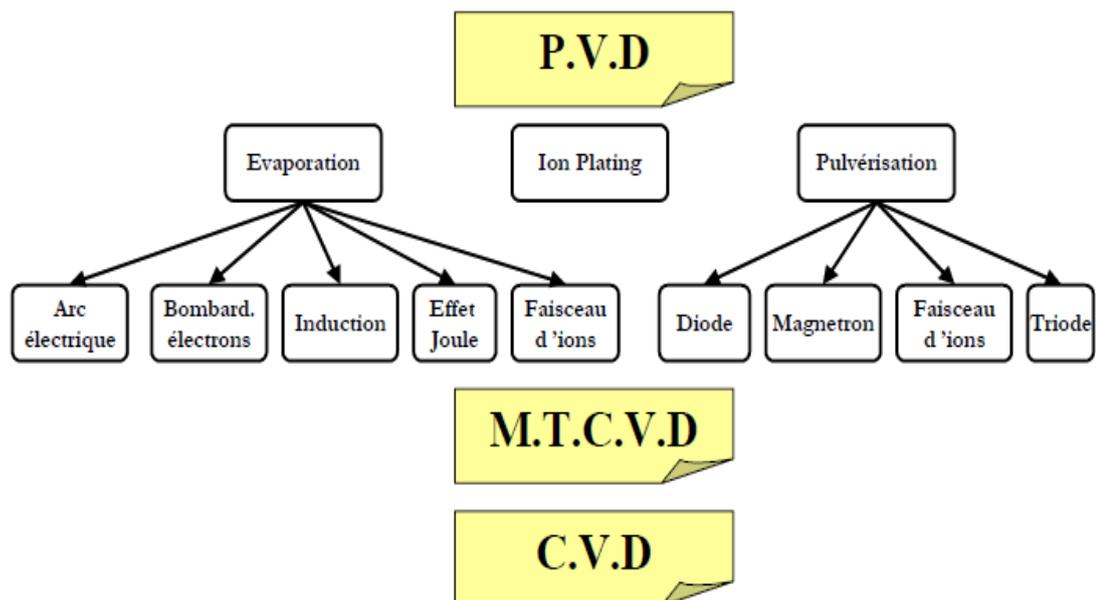


Figure I.1 : Principaux modes de dépôt de revêtements pour outils-coupants.

A la fin des années 60, les premiers revêtements CVD étaient appliqués aux outils de coupe de l'industrie du métal. Ces revêtements étaient tous à base de titane [3], mais étant donné que l'élaboration de ces revêtements nécessitait l'utilisation de hautes températures

(900- 1000°C) [3,4], il s'est avéré que les techniques de dépôts PVD travaillant à des températures < 400°C ont été préférées, en particulier pour l'application de revêtements réfractaires sur aciers. Employant de plus faibles températures lors du dépôt, les PVD permettent d'éviter la dégradation des propriétés mécaniques de surface ou du substrat lui-même et minimisent les problèmes dus à des contraintes thermiques entre le substrat et le dépôt.

Les premiers revêtements PVD ont été introduits au milieu des années quatre-vingt. Depuis, des progrès ont été amenés à ces méthodes et ont permis l'obtention de nouveaux revêtements avec des propriétés spécifiques jusque-là jamais atteintes par les méthodes CVD conventionnelles [3].

Les avantages des couches minces élaborées par ces méthodes sont une haute résistance à l'usure, une bonne ténacité, une bonne stabilité chimique et thermique ainsi qu'un faible coefficient de frottement [5].

Pour toutes les raisons évoquées ci-dessus et dans un souci de préserver les propriétés superficielles des outils, nous avons utilisé dans nos travaux des films minces élaborés par méthodes CVD afin d'éviter toute altération potentielle des échantillons revêtus.

I.2.3. Propriétés liées aux revêtements pour les outils de coupe

Les conditions thermiques, tribologiques ainsi que les efforts développés pendant le processus d'usinage entraînent l'usure des outils de coupe. La durée de vie des outils de coupe peut être améliorée par le dépôt d'un film mince à la surface de ceux-ci. Ce film doit répondre à plusieurs critères parmi lesquels : une bonne résistance à l'usure, une très bonne stabilité thermique, une bonne adhésion au substrat et une dureté élevée (Figure I.2).

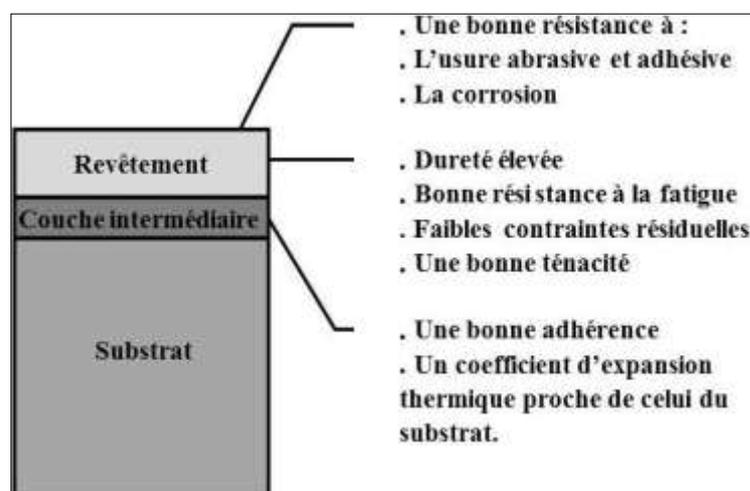


Figure I.2 : Propriétés fondamentales requises pour un système couche/substrat [6].

I.2.4. Classification des couches minces

La classification des revêtements est basée généralement sur leur structure, le type de matériau à déposer et la technique de dépôt utilisée. Globalement, les couches de protection peuvent être divisées en deux groupes [7]:

- **Les monocouches** constituées d'un seul élément (comme les métaux purs par exemple tels que Al, Cr, Mo, Cu, Au...) ou de deux éléments, on parle alors de composés tels que les nitrures (TiN, CrN, AlN...), les carbures (TiC, CrC...)...
- **Les revêtements complexes** constitués de plus d'un élément métallique, phase ou composé optimisés selon les performances attendues. Ces couches sont initialement développées par l'addition d'autres éléments (Al, C, O...) aux systèmes binaires tels que le TiN, le CrN ou le TiC dans le but d'améliorer leurs propriétés mécaniques et tribologiques.

Ces dernières années, l'utilisation de revêtements complexes (multicouches et multicomposés) a rapidement évolué grâce à leurs propriétés mécaniques, tribologiques et chimiques améliorées. Le développement des couches multi-composées permet une nouvelle classification des revêtements pour outils de coupe [6,8] :

- **Couches simples** : limitée seulement aux dépôts monocouche ou mono-phase comme le CrN, TiN (Figure I.3) et le TiC.

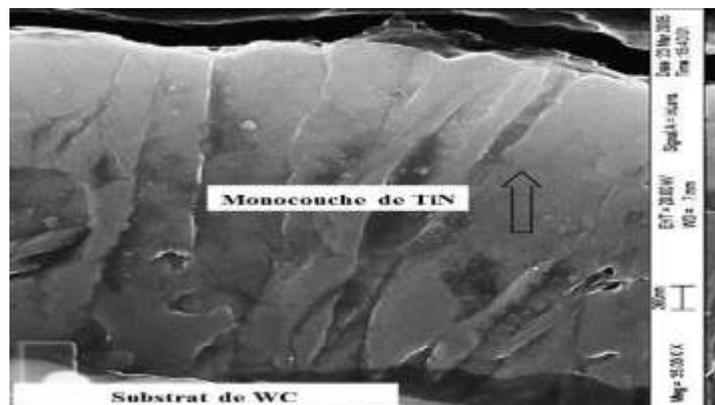


Figure I.3: Image de section transversale obtenue par microscope électronique à balayage d'une couche de TiN [9].

- **Couches ternaires:** englobent les systèmes ternaires tels que les aluminonitrures (Ti,Al)N, (Cr,Al)N, les carbonitrures (Ti,N)C, Ti(C,N) (Figure I.4) et les boronitrures Ti(B,N). Ce sont des revêtements monocouches mais également multi-composés.

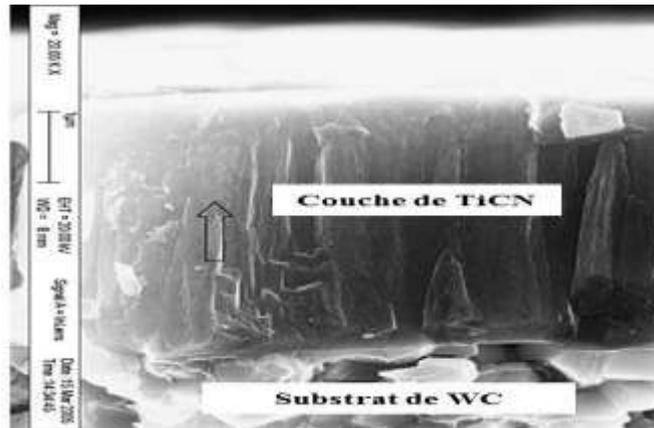


Figure I.4: Image de section transversale obtenue par microscope électronique à balayage d'une couche de TiCN [9].

- **Couches multi-composés (alliées)** (Figure I.5): elles sont obtenues suite à l'addition d'un troisième élément métallique ou non (Ti, Cr, Al, O, N, C...) dans un système binaire à base de carbure ou nitrure des métaux de transition (VC, ZrC, NbC, HfC, TaC, VN, ZrN, NbN, HfN...) afin de former des solutions solides continues telles que TiAlN, CrAlN, TiCN, TiWC, TiHfN.... ayant de bonnes propriétés mécaniques et tribologiques. Lugscheider *et al.* [10] ont développé des couches quaternaires de TiHfCN, par évaporation par arc, destinées à l'usinage à grande vitesse grâce à leur bonne stabilité thermique. L'addition de l'Al a montré son efficacité en augmentant la résistance à l'oxydation des couches de (Ti,Al,Y)N et (Ti,Al,Cr)N [8].

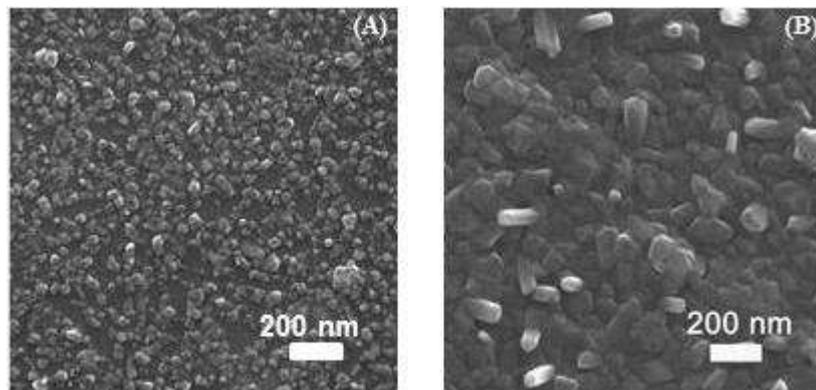


Figure I.5: Images obtenues par microscope électronique à balayage de couches multicomposées (A) CrAlSiN et (B) CrTiAlSiN.

- **Couches multi-phases** (Figure I.6): une couche peut être nommée multi-phases ou polyphases quand les deux phases sont discontinues et de même proportion [8]. Pour réaliser ces couches, une maîtrise des vitesses de dépôt ainsi que de la cinétique de cristallisation est nécessaire. Ce type de revêtements est obtenu généralement par PVD

en dispersant une couche cristalline dans une autre amorphe telle que TiN-Ti₂N, TiCTiN, TiC-TiB₂ ou un mélange de deux phases différentes telles que TiN et CrN [11].

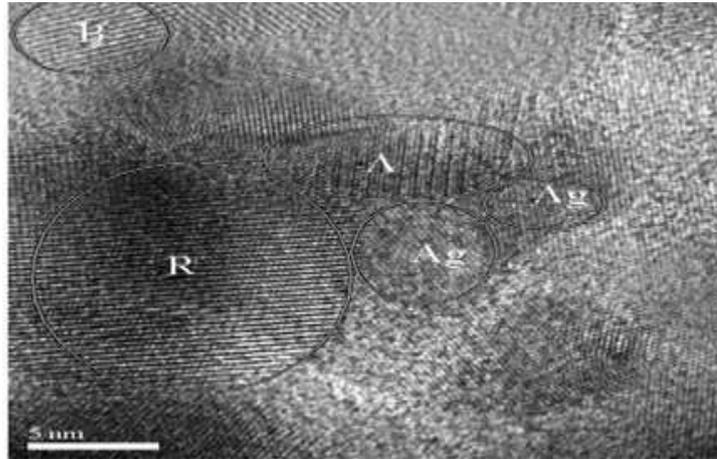


Figure I.6: Image obtenue par microscope électronique à transmission d'une couche multiphases d'Ag-TiO₂ montrant que le revêtement est constitué de plusieurs phases : A (Anatase), B (Brookite), R (Rutile).

- **Couches composites** (Figure I.7): c'est une spécification des couches multi-phases où l'une des deux phases est dispersée dans une matrice continue. D'autre part, on obtient ces couches quand deux matériaux sont réalisés spontanément sans former de solutions solides. Pour cela les matériaux de nature chimique différente ainsi que ceux de différents paramètres de maille sont les meilleurs candidats pour l'obtention des couches composites. Par exemple le système Ti-B-N contient deux ou trois phases (TiN, TiB₂ et BN). Jehn [8] a montré que l'addition du silicium au TiN ou au (Ti,Al)N permet d'obtenir des couches composites. En outre, plusieurs chercheurs ont utilisé une phase dure telle que le WC/C et une autre relativement ductile telle que le MoS₂ pour le dépôt de couches composites [12,13]. Le C et le MoS₂ peuvent être utilisés comme des éléments de lubrification, de ce fait, ils sont souvent associés avec des phases dures telles que le TiN, TiB₂ ou le WC/C pour la synthèse de couches composites [14-16]. Les couches minces composites ont été développées lorsque l'on a ajouté un métal de transition aux couches de DLC (Diamond Like Carbon) (Me-DLC) ou au carbone hydrogéné (Me-C:H) [17,18]. Dans ce cas-là, la couche est sous forme d'un mélange homogène d'une structure amorphe de a-C:H et de carbure du métal ajouté. Aujourd'hui, de nouvelles couches minces composites sont développées

en utilisant d'autres systèmes tels que CrN-NiP [19], CrN-Ag [20], CrBN [21] et CrSiN [22].

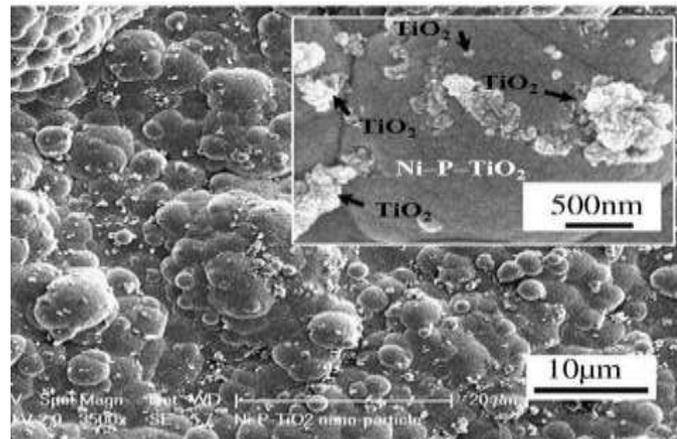


Figure I.7: Images obtenues par microscope électronique à balayage d'une couche composite de Ni-P-TiO₂ montrant la précipitation des particules de TiO₂ dans la matrice de Ni-P-TiO₂.

- **Les multicouches** (Figure I.8): les multicouches ont été développées pour améliorer l'adhérence et d'autres propriétés mécaniques et physiques des monocouches de base. Le fait de pouvoir combiner plusieurs monocouches ayant de faibles contraintes résiduelles, une dureté élevée, un faible coefficient de frottement ainsi qu'une bonne adhérence permet d'avoir des revêtements multicouches présentant des propriétés mécaniques et tribologiques plus intéressantes que celles des seules monocouches. De ce fait, les multicouches restent parmi les revêtements durs les plus utilisés [23]. Elles sont généralement obtenues par CVD ou PVD, ce dernier procédé et en particulier la pulvérisation magnétron permet de contrôler l'épaisseur de chaque couche, d'où l'obtention possible de multicouches de quelques nanomètres d'épaisseur [8,15]. Les multicouches CVD les plus utilisées sont : TiC/TiN deux couches, TiC/TiCN/TiN, TiC/Al₂O₃/TiN et TiCN/Al₂O₃/TiN trois couches, TiC/TiCN/Al₂O₃/TiN quatre couches et TiN/TiCN/ZrN/TiAlN/HfN/ZrN six couches. D'autre part, les multicouches PVD les plus connues sont à base de plusieurs couches de TiN, TiC, Ti(C, N) et (Ti,Al)N [24,25]. Les multicouches à base de CrN ayant été développées pour être utilisées en usinage métallique sont celles de CrN/AlN [26], CrN/CrAlN [27], CrCN/CrN [28] et d'autres types de multicouches telles que CrN/ZrN, TiAlN/CrN, CrN/NbN, CrN/W₂N et CrN/TiN.

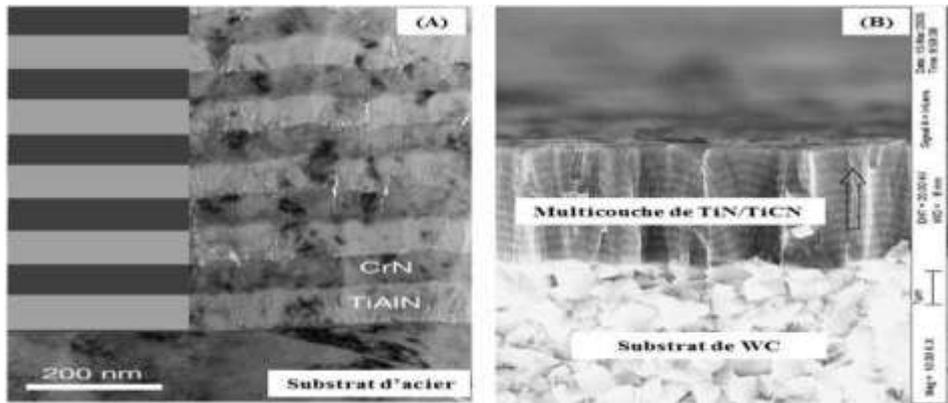


Figure I.8: Images de section transversale obtenues par microscope électronique à transmission (A) et à balayage (B) des multicouches de CrN/TiAlN et TiN/TiCN respectivement.

- **Les couches à gradient de composition (ou Functional Graded Coatings)** (Figure I.9): ce sont à la base des multicouches qui présentent une variation continue de la concentration de différents éléments dans le but d'avoir des propriétés spécifiques aux interfaces entre les couches ou à la surface [29]. En effet, les interfaces sont des endroits sensibles au développement des microfissures. Les gradients de composition peuvent être facilement obtenus par variation de la vitesse de dépôt ou de la pression de travail. Un exemple typique de ces couches est celui de TiC-Ti(C,N)-TiN, TiC-Al₂O₃-TiN et Ti-Nb-TaC. Wang *et al.* [30] ont montré que les multicouches de (Ti,Al)N, à gradient de concentration, réalisées sur des substrats de WC-Co présentent des duretés très élevées ainsi qu'une très bonne adhérence. Selon Jin et Feng [31], des couches minces à gradient de composition à base de Al₂O₃/Si₃N₄ présentent des contraintes résiduelles et thermiques faibles, une bonne adhérence et une bonne résistance aux microfissures générées à l'interface couche/substrat.

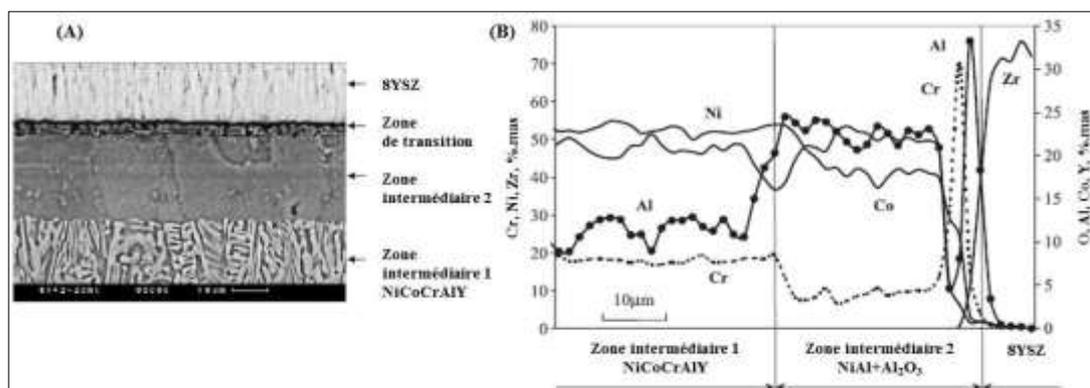


Figure I.9: Image de la section transversale obtenue par microscope électronique à balayage (A), et analyse chimique des éléments par fluorescence X (B) d'une multicouches de NiCoCrAlY/NiAl+Al₂O₃/8YSZ (ZrO₂-8% Y₂O₃) à gradient de composition avec 8YSZ = (ZrO₂-8% Y₂O₃).

I.3. APERÇUS SUR L'USINAGE DES METAUX

I.3.1. Définition

On appelle usinage toute opération de mise en forme par enlèvement de matière à l'aide d'une machine-outil destinée à conférer à une pièce des dimensions et un état de surface (écart de forme et rugosité) situés dans un intervalle de tolérance donné. D'un point de vue économique, le secteur industriel de l'usinage a une importance non négligeable puisqu'il produit environ 2,5 % du produit national brut d'un pays développé [32].

L'usinage concerne en premier lieu les matériaux métalliques et la plupart des objets métalliques d'utilisation courante qui ont subi déjà une ou plusieurs opérations de mise en forme. La mise en forme par usinage concerne également, mais de manière moins conséquente en général, toutes les autres classes de matériaux (céramiques, polymères, bois et matériaux dérivés, matériaux composites, verres, semi-conducteurs, etc.), selon des modalités spécifiques, dépendant des caractéristiques du procédé et du matériau [32].

Lors de l'usinage d'une pièce, l'enlèvement de matière est réalisé par la combinaison de deux mouvements relatifs entre la pièce et l'outil : le mouvement de coupe et le mouvement d'avance. Il existe deux manières pour générer la surface recherchée : soit par le travail de forme, soit par le travail d'enveloppe. Dans le cas du travail de forme, c'est la forme de l'outil qui conditionne la surface finalement obtenue. Dans le cas du travail d'enveloppe, c'est la trace de l'arête de l'outil qui travaille (le point générateur) qui donne la surface finale.

Aujourd'hui, des machines à commandes numériques, c'est-à-dire équipée d'un système informatique, permettent d'automatiser partiellement ou totalement la procédure.

I.3.2. Les exigences liées à l'usinage

Les procédés de mise en forme des matériaux par enlèvement de matière n'ont cessé d'être remis en question afin de répondre aux exigences industrielles imposées, quelles soient économiques ou écologiques, etc. Aujourd'hui, l'ingénieur de fabrication se doit donc de pouvoir répondre à une multitude de questions afin de réaliser rapidement des pièces mécaniques avec la qualité demandée et à moindre coût [33].

Par exemple, Parmi les questions qui se pose dans le cas de l'usinage :

- Quel type de machine faut-il utiliser et suffira-t-elle en termes de puissance et de précision ?

- Quelles sont les conditions de coupe à utiliser pour minimiser l'endommagement des outils ou du matériau usiné ?
- Quelles sont les solutions à adopter lors de la conception des outils et dans quels matériaux doivent-ils être fabriqués pour améliorer leur durée de vie et/ou la qualité des états de surface des pièces usinées ?
- Quelles sont les propriétés mécaniques de la pièce après usinage ?
- Est-il possible d'usiner sans apport de lubrifiant ?...

Il y aurait encore un nombre considérable de questions à poser, dont il est difficile d'établir une liste exhaustive. L'état d'avancement des connaissances sur le plan fondamental ne peut pas apporter de réponse à toutes ces questions. En revanche, la technologie et les techniques d'usinage ont permis de faire évoluer et d'optimiser la production.

Depuis la révolution industrielle du début du siècle dernier, les machines outils ont considérablement évoluées afin de répondre à des exigences telles qu'un meilleur rendement, une plus grande sécurité, une meilleure rigidité, de plus grandes vitesses de déplacement, une puissance accrue, une amélioration de la productivité, une diminution de l'usure des outils, etc.

En contre partie, l'amélioration de toutes ces performances fait ressortir un ensemble de phénomènes dont l'ignorance ne remettait pas en cause la fabrication traditionnelle des pièces mais dont l'importance ne peut être ignorée pour des conditions d'usinage à Grandes Vitesses où les vitesses de rotation, des outils de fraisage par exemple, deviennent très importantes [33].

I.3.3. Procédés d'usinage

Les procédés d'usinage par enlèvement de matière sont des techniques de mise en forme largement utilisées dans l'industrie. Ils sont réalisés avec le déplacement d'un outil coupant par rapport à la pièce. Généralement, les machines-outils permettent de générer deux mouvements distincts : le mouvement de coupe défini par la trajectoire et la vitesse de coupe et, le mouvement d'avance définie par la trajectoire et la vitesse d'avance. Ces deux mouvements peuvent être appliqués à l'outil, à la pièce ou aux deux.

En tournage (Figure I.10) le mouvement de coupe (M_c) est appliqué à la pièce avec une trajectoire circulaire et une fréquence de rotation définissant la vitesse de coupe (V_c). Le mouvement d'avance (M_f) est appliqué à l'outil avec une trajectoire coplanaire et une vitesse d'avance sur une matière donnée, la formation du copeau dépend de la géométrie de l'outil et des paramètres de coupe.

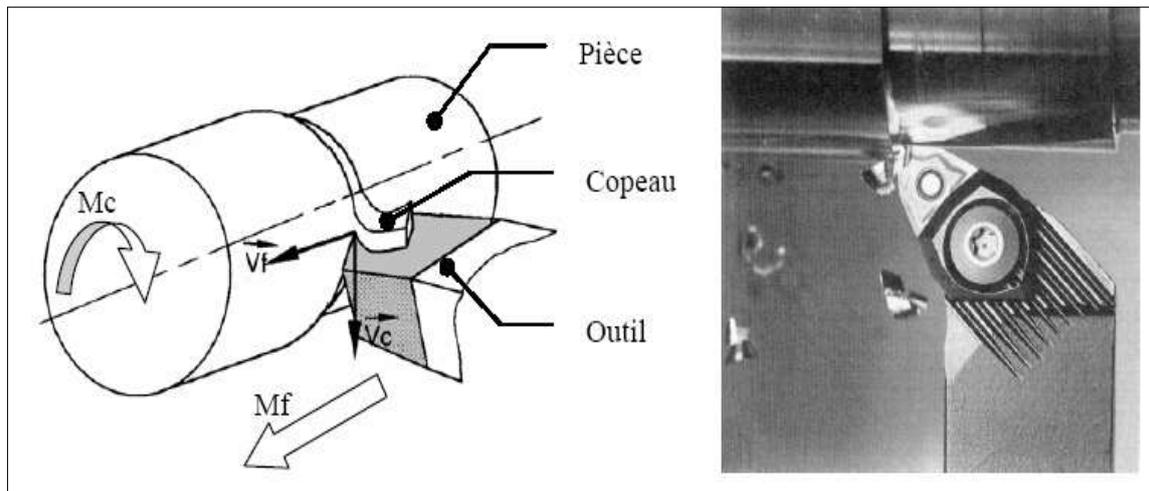


Figure I.10 : Opération de chariotage en tournage [34].

I.3.3.1. Opération de tournage

Dans le tournage, on peut classer, selon le profil de la pièce demandée, les opérations en deux classes principales :

1. Tournage intérieur
2. Tournage extérieur

Pour les deux classes, on peut distinguer, suivant les formes obtenues, les opérations suivantes :

➤ **Chariotage**

Cette opération consiste à usiner une surface cylindrique ou conique, le mouvement d'avance (mouvement de l'outil) est une translation rectiligne parallèle ou oblique à l'axe de révolution de la pièce, et cet usinage aura pour effet de réduire le diamètre de la pièce.

➤ **Alésage**

Cette opération consiste à usiner une surface cylindrique ou conique intérieure. Le mouvement d'avance est similaire à celui en chariotage.

➤ **Dressage**

Opération qui consiste à usiner une surface plane perpendiculaire à l'axe de la broche extérieure ou intérieure, ce qui diminue la longueur.

➤ **Contournage**

On donnant à l'outil une trajectoire plane quelconque, on peut obtenir une forme de révolution quelconque.

➤ **Gorgeage**

Opération qui consiste à usiner une gorge intérieure ou extérieure pour le logement d'un circlip ou d'un joint torique par exemple.

➤ **Chanfreinage**

Opération qui consiste à usiner un cône de petite dimension de façon à supprimer un angle vif.

➤ **Tronçonnage**

Opération qui consiste à usiner une rainure jusqu'à l'axe de la pièce afin d'en détacher un tronçon

➤ **Filetage**

Opération qui consiste à réaliser un filetage extérieure ou intérieure, le mouvement d'avance est combiné avec le mouvement de coupe.

I.3.3.2. Paramètres de coupe

L'introduction des paramètres de coupe est indispensable pour la suite de l'étude car ce sont eux qui conditionnent la modélisation des phénomènes physiques rencontrés lors de la coupe.

➤ **La vitesse de coupe**

La vitesse de coupe (figure I-10) notée V_c est un paramètre fondamental pour la formation du copeau. Elle dépend de la configuration d'usinage, du procédé et du couple outil/matière. La définition de la vitesse de coupe est très importante car elle détermine la vitesse de rotation de la pièce.

La vitesse de rotation de la pièce est définie par:[35]

$$N = \frac{100 \times V_c}{\pi \times D} \quad (I.1)$$

Où D (mm) est le diamètre final de la pièce

➤ **La profondeur de passe**

La profondeur de passe (figure I.11) notée a_p , correspond à la longueur de l'arête de coupe engagée dans la matière, dans le cas de la coupe orthogonale, et à la différence entre le rayon de la pièce avant et après usinage, dans le cas du tournage.

➤ **L'avance**

L'avance (figure I.11) notée f , correspond à la différence de déplacement de l'outil entre deux itérations ou deux révolutions (une révolution de la pièce dans le cas du tournage).

La profondeur de passe et l'avance vont influencer aussi la formation du copeau car elles modifient la section du copeau et donc l'énergie nécessaire au cisaillement de la matière.

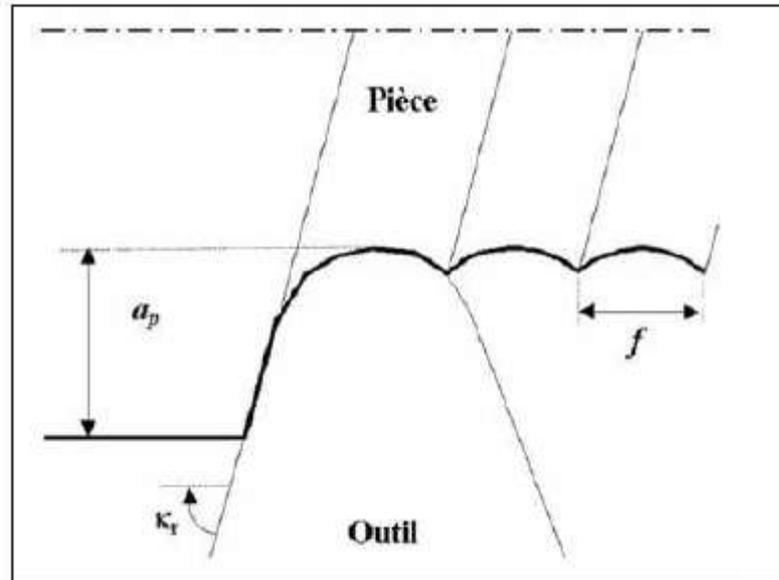


Figure I.11 : Profondeur de passe a_p et l'avance f en tournage [35].

I.3.4. Formation de copeau

Plusieurs études ont été effectuées sur le mécanisme de formation et d'écoulement de copeau. Dans certaines études, les chercheurs ont réussi d'obtenir une photo instantanée de la formation du copeau pendant la coupe (figure I.12)

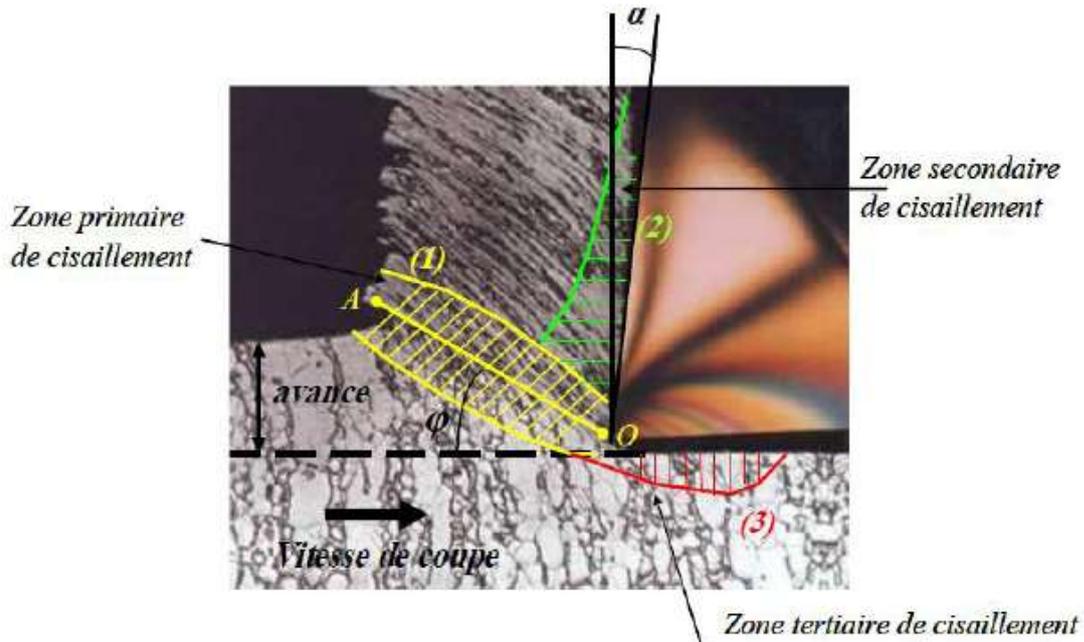


Figure I.12 : manifestation la formation de copeau [36].

Il a été observé que le copeau se forme par un cisaillement intense dans la zone primaire de cisaillement (1). Il est soumis à des niveaux de déformation et de température très élevés du fait du changement brutal de direction d'écoulement de la matière dans un temps

très court. Le copeau s'écoulant le long de la face de coupe est soumis à un second cisaillement (2). Dans la zone secondaire de cisaillement, la vitesse d'écoulement, quasiment nulle au contact de l'outil, croît rapidement pour atteindre la valeur de la vitesse du copeau en dehors de la zone (2). Les pressions et températures à l'interface outil-copeau sont très importantes. Elles peuvent atteindre respectivement des valeurs de l'ordre du GPa à la pointe de l'outil et de la température de fusion du matériau usiné. La zone en dépouille (3) correspond à la zone de contact entre l'outil et la pièce usinée. Il a été montré que la valeur de pression dans cette zone est sensiblement plus faible que dans la zone secondaire. Il est à noter que la qualité de surface de la pièce finale est fortement influencée par le contact dans cette zone.

I.3.5. Contact à l'interface outil-copeau

L'interface outil-copeau représente un système tribologique unique caractérisé par le frottement d'une surface fraîchement générée (copeau) sur la face de coupe d'un outil dans des conditions de très grande pression de contact et de température élevée.

I.3.5.1. Température à l'interface outil-copeau

La température sur la face de coupe est le principal paramètre qui influe sur l'usure de l'outil à travers des phénomènes tels que l'abrasion, l'adhésion et la diffusion. Elle joue un rôle déterminant sur la nature du frottement à l'interface et change de manière significative les propriétés physiques et mécaniques des matériaux constituant l'outil. La principale difficulté provient de la petite dimension de la zone de contact qui abrite de forts gradients thermiques. La forme du profil peut être différente selon les conditions de coupe et la nature des matériaux considérés, mais les différentes méthodes de mesure s'accordent sur le fait que le maximum de la température n'est atteint qu'à une certaine distance de la pointe de l'outil.

Récemment M'Saoubi et Chandrasekaran ont étudié le profil de la température à l'interface outil copeau à l'aide d'une caméra infrarouge, [37]. Des exemples de profils sont présentés sur la figure I.13. Ils montrent logiquement que la température augmente avec la vitesse de coupe et l'avance, et que ces paramètres ont un effet opposé sur la position de la température maximale. Cette dernière se rapproche de la pointe de l'outil quand la vitesse de coupe augmente (Figure I.13 (a)) et s'éloigne quand l'avance augmente (Figure I.13 (b)).

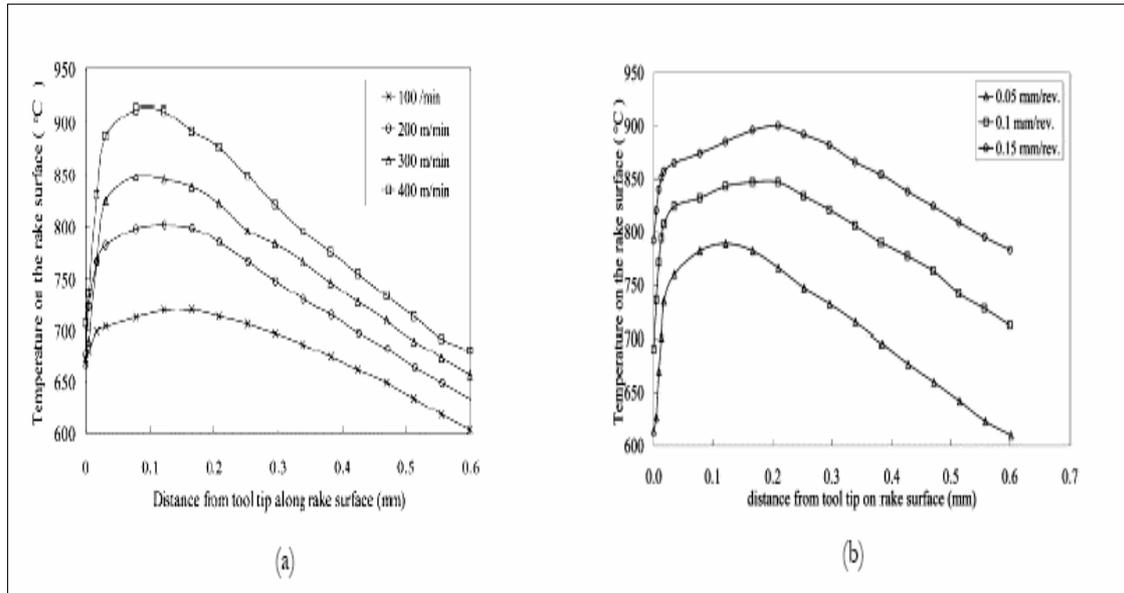


Figure I.13 : Profils de la température à l'interface outil copeau pendant l'usinage d'un acier trempé, $\alpha=0^\circ$.

(a) Effet de la vitesse de coupe, (b) Effet de l'avance [37].

I.3.5.2. Distributions des contraintes à l'interface outil copeau

Les techniques expérimentales qui permettent de mesurer les contraintes à l'interface outil copeau sont principalement la photoélasticimétrie et l'utilisation d'outils coupés (Split tool) [38].

Dans la première méthode, les distributions des contraintes sont déterminées par analyse des lignes isochromes et isoclines créées sur un outil photo élastique. La deuxième méthode consiste à utiliser un outil composé de deux parties distinctes (Figure I.14). On calcule les contraintes normales et tangentielles à partir des efforts normaux et tangentiels mesurés séparément sur les deux parties et en faisant varier la longueur L_1 de la partie frontale de l'outil.

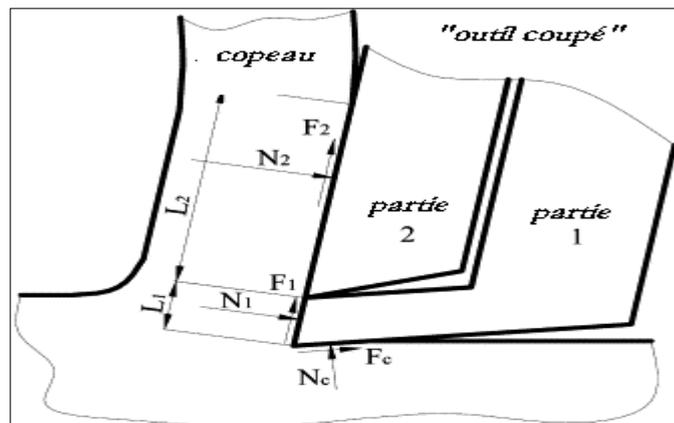


Figure I.14 : Schéma d'un outil coupé permettant la mesure des distributions des contraintes à l'interface outil copeau d'après [39].

La figure I.15 (a) illustre les distributions des contraintes sur la face de coupe proposées par Zorev en 1963 [40]. Dans son modèle, la contrainte normale σ suit une loi puissance décroissante avec un maximum à la pointe de l'outil. L'aire de contact est divisée en deux régions : la région du contact collant (l_p) et la région du contact glissant. Dans la région du contact collant, la contrainte τ de cisaillement (ou de frottement) est constante (plateau) et égale à la contrainte d'écoulement de cisaillement k dans le copeau. Dans la zone de glissement la contrainte de cisaillement suit de façon proportionnelle la même tendance que la contrainte normale. Cette représentation du contact a pendant longtemps servi de modèle de référence et a été largement employée dans différentes études. Quelques expériences basées sur la méthode de photoélasticimétrie ont appuyé le modèle de Zorev, [41]. Mais à cause de l'élévation importante de la température, cette technique est limitée aux faibles vitesses de coupe et il n'y a aucune assurance que les résultats obtenus avec les outils photo élastiques soient également représentatifs dans le cas de l'usinage avec des outils carbure ou HSS. De plus, les distorsions locales des franges causées par le contact de la face de dépouille avec la pièce ne permettent pas de déterminer les contraintes très proches de la pointe de l'outil.

Les résultats expérimentaux qui utilisent la méthode de l'outil coupé montrent effectivement des distributions différentes. Elles révèlent en particulier l'existence d'un plateau pour la contrainte normale (figure I.15 (b)).

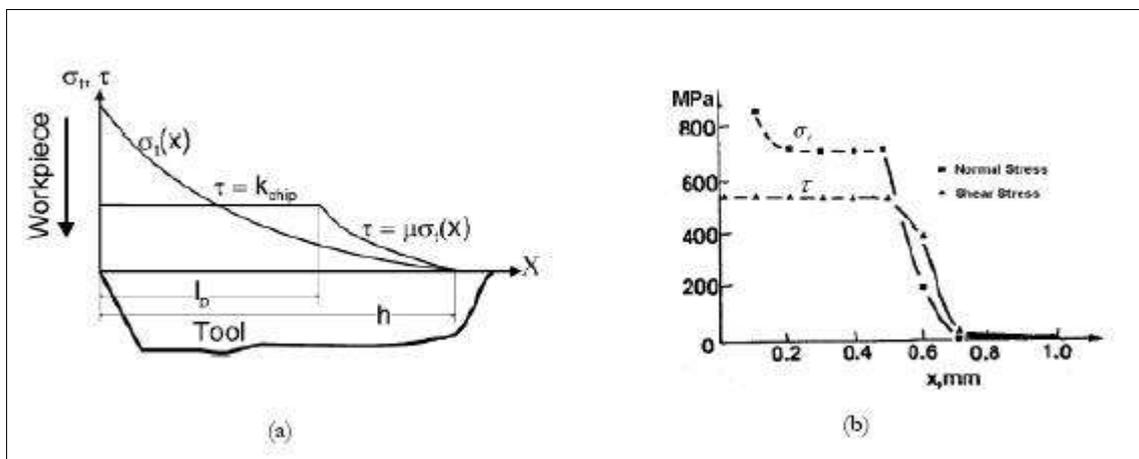


Figure I.15 : Distribution de la contrainte normale et de cisaillement le long de l'interface outil copeau.

(a) Modèle proposé par Zorev, [40].

(b) Résultats expérimentaux obtenus par la méthode de l'outil coupé, [42].

Lee et al [43] ont également proposé une méthode basée sur le principe de l'outil coupé qui permet de mesurer les contraintes très près de l'arête de coupe. Les résultats montrent que le profil des contraintes est affecté à la fois par la nature des matériaux et les conditions de coupe. La contrainte normale conserve un profil avec plateau dans le cas de l'aluminium et le cuivre mais celui-ci est moins prononcé dans le cas de l'acier. La nouveauté est que le profil de la contrainte de cisaillement est semblable au profil de la contrainte normale (augmentation de la contrainte à l'approche de la pointe de l'outil, Figure I.16).

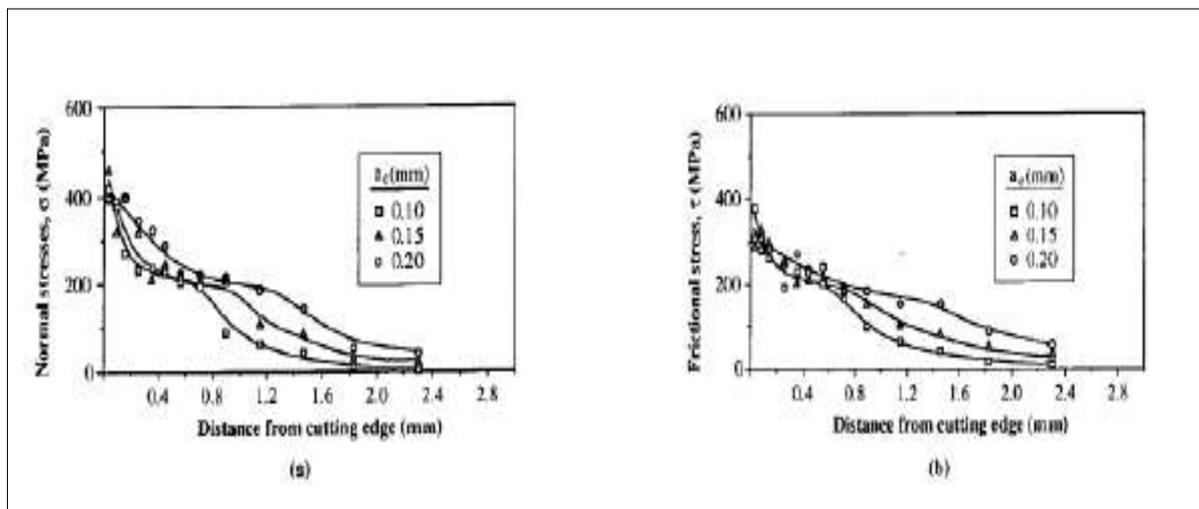


Figure I.16 : Distribution des contraintes mesurées le long de l'interface outil copeau en utilisant la méthode de l'outil coupé, Résultats obtenus pour un aluminium pour différentes avances, $V_c=35$ [m/min], $\alpha=0^\circ$, $a_p=3$ [mm].

(a) Contrainte normale à la face de coupe. (b) Contrainte de cisaillement (ou de frottement) [43].

Les auteurs généralisent leurs résultats en suggérant de représenter les profils des contraintes à l'interface outil copeau comme sur la figure I.17:

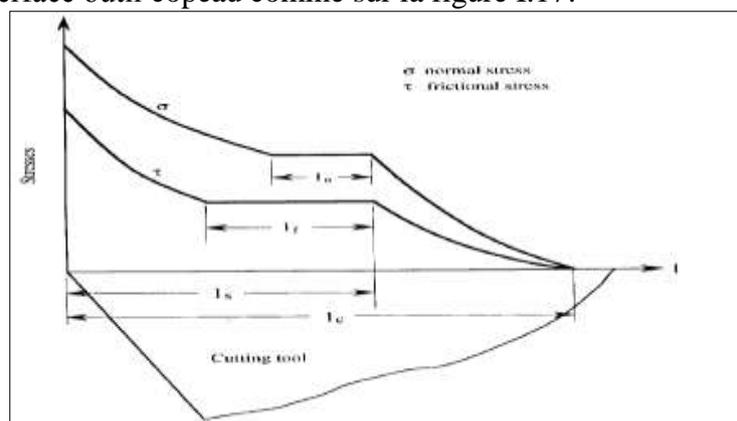


Figure I.17 : Modèle de distribution de la contrainte normale et de cisaillement le long de l'interface outil copeau, d'après [43].

I.3.5.3. Coefficient de frottement

Les conditions de contact et de frottement sont généralement modélisées à l'aide d'un coefficient de frottement. En usinage, le contact fut d'abord regardé à travers le coefficient de frottement apparent (ou moyen) $\bar{\mu}$ défini par le rapport entre la force tangentielle F_T et la force normale F_N . L'expérience montre que $\bar{\mu}$ dépend à la fois de la vitesse de coupe, de l'avance et de la géométrie de l'outil. Pour s'affranchir de toutes ces dépendances, Moufki et al [45] proposent de représenter le coefficient de frottement apparent comme une fonction de la température moyenne à l'interface outil copeau T_{int} (Figure I.18) :

$$\bar{\mu} = \mu_0 \left(1 - \frac{T_{in} - T_0}{T_f - T_0} \right)^q \quad (I.2)$$

Où T_f est la température de fusion, T_0 et μ_0 sont des valeurs de référence. Le modèle représente bien de la chute du coefficient du frottement avec la vitesse de coupe (qui fait augmenter la température), ce qui permet aux auteurs de retrouver à travers leur modèle de coupe la forte baisse des efforts dans le domaine des grandes vitesses de coupe. Le coefficient de frottement apparent est une notion très globale puisqu'il est défini à partir des efforts qui résultent non seulement des interactions à l'interface outil copeau mais également des actions sur l'arrondi d'outil et des phénomènes de frottement entre la face de dépouille et la surface de la pièce, [45].

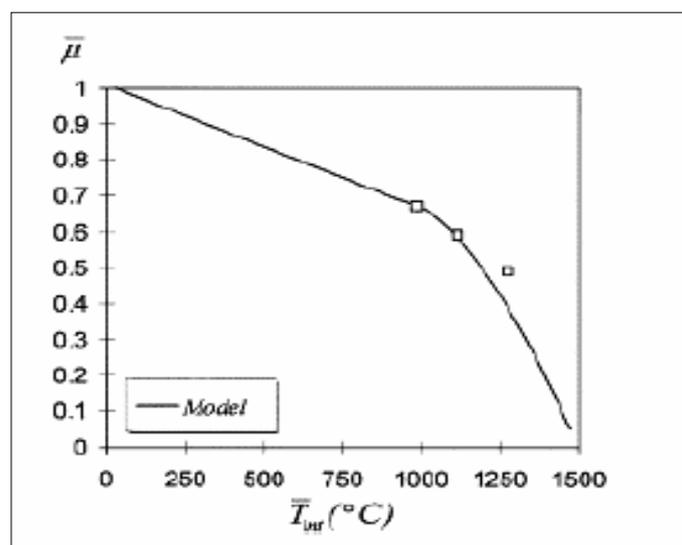


Figure I.18 : Coefficient de frottement apparent μ comme une fonction de la température moyenne à l'interface outil-copeau T_{int} [44].

C'est une notion plus locale du coefficient de frottement qui doit permettre une analyse plus fine des phénomènes à l'interface outil-copeau. Certaines approches tentent alors à travers le coefficient de frottement μ ($\mu \neq \bar{\mu}$) d'exprimer la contrainte de cisaillement τ en

fonction de la contrainte normale à l'interface outil-copeau σ_n . Parmi ces expressions, on trouve la relation de type Coulomb :

$$\tau = \mu\sigma_n \quad (I.3)$$

D'autres relations plus sophistiquées ont été proposées pour se rapprocher davantage des profils expérimentaux, [46]. A titre d'exemple on peut citer les équations (I.4) et (I.5) utilisées dans certains modèles numériques de la coupe :

$$\tau = K(1 - \exp[-\mu\sigma_n/K]) \quad (I.4)$$

$$\tau = (mK)(1 - \exp[-\mu\sigma_n/mK])^{1/n} \quad (I.5)$$

Où k est la contrainte d'écoulement en cisaillement, m et n sont des paramètres d'ajustement.

Quand σ_n tend vers l'infini (équation I.5), ce qui correspond au voisinage de la pointe de l'outil, τ prend la valeur de k comme dans le modèle de Zorev.

I.3.6. Matériaux et revêtements pour outils de coupe

I.3.6.1. Matériaux pour outils de coupe

Les matériaux pour outils de coupe peuvent être regroupés en trois catégories : (1) les aciers rapides (HSS), (2) les carbures (3) les céramiques et matériaux ultra-durs. Parmi eux, le carbure de tungstène est le matériau le plus utilisé pour la fabrication des outils. On trouve deux catégories de carbures : (1) les carbures simples composés de carbure de tungstène WC et de liant cobalt Co dont la proportion varie de 2 à 15 wt %, (2) les carbures mixtes qui possèdent en plus du WC, du carbure de titane (TiC), de tantale (TaC), de vanadium (VC) ou de niobium (NbC).

I.3.6.2. Revêtements

Afin d'améliorer la performance des outils, l'emploi de revêtements est devenu très fréquent. Les matériaux utilisés pour ces derniers peuvent être classés en quatre groupes, [47] : (1) les revêtements à base de titane (TiC, TiN, TiB₂, TiCN) souvent complétés par de l'aluminium (TiAlN, TiAlON), (2) les revêtements céramiques (3) les revêtements ultra-durs (diamant, PCBN), (4) les revêtements autolubrifiants avec MoS₂ ou WC en couche externe. Les revêtements sont constitués soit d'une couche unique soit d'une superposition de plusieurs couches de matériaux différents dont l'épaisseur totale n'excède généralement pas 5 μm . Qu'il soit de type CVD (dépôt chimique en phase vapeur) ou de type PVD (dépôt physique en phase vapeur), le procédé de déposition consiste à créer un lien étroit entre le substrat et son revêtement. La performance d'adhésion au substrat est donc un critère essentiel

pour le choix du revêtement. Ceux-ci seront également sélectionnés pour leurs propriétés à haute température (dureté, ténacité, conductivité thermique). Par exemple, l'emploi de l'alumine Al_2O_3 dans les revêtements multicouches aura une fonction d'isolant thermique afin de conserver les propriétés mécaniques du substrat.

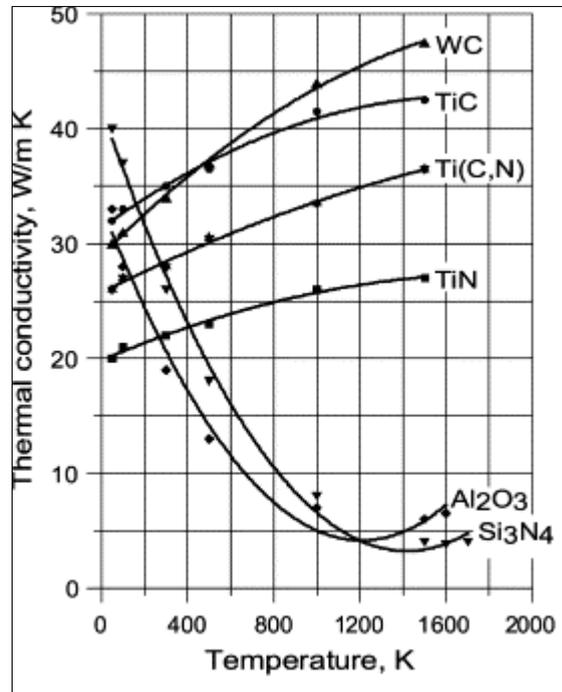


Figure I.19 : Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température des constituants des outils et des revêtements [48].

Le revêtement étant la partie de l'outil réellement en contact avec la matière usinée, il sera donc conçu de manière à lui donner des propriétés bien spécifiques destinées à réaliser certaines performances. La résistance à l'usure, le coefficient de frottement et l'inertie chimique figurent parmi les caractéristiques qu'un revêtement apporte à un outil de coupe.

I.4. ENDOMMAGEMENT DES OUTILS DE COUPE

I.4.1. Introduction

L'outil est le point faible de l'usinage car lors de l'industrie transformatrice des métaux, elle sensible aux effets mécaniques et thermiques qui provoquent son usure et sa durée de vie est courte. L'usure des outils de coupe est un des phénomènes physico-chimiques les plus complexes. Il influe sur la géométrie de l'outil ainsi que sur la qualité de la pièce. Elle est due par son apparition aux causes suivantes :

- Frottements outil-copeau, outil-pièce et pièce-copeau (usure abrasive).
- Déformations plastiques de la matière de la partie active de l'outil.
- Echauffement important dû à la coupe.

- L'émission de l'outil (arrachement de petites particules métal).

Différents mécanismes sont responsables de la dégradation de l'outil de coupe et différents modes d'usure coexistent. Leur importance dépend de la température mise en jeu dans la zone de coupe [50] (figure I.20) et de la vitesse de défilement du copeau sur la plaquette. La figure I.20 montre que l'usure adhésive est le mécanisme le plus actif sur une large plage de la température de coupe.

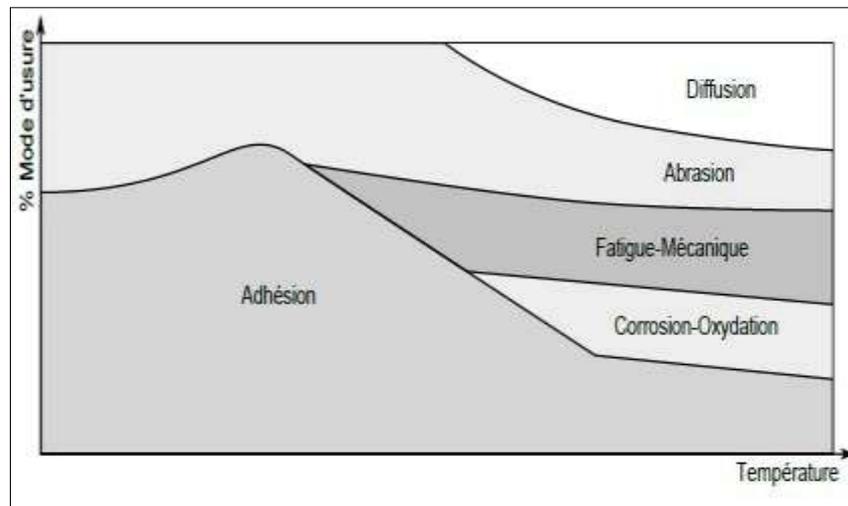


Figure I.20: Modes d'usure prédominants selon la température [49].

I.4.2. Influence des paramètres de coupe sur l'usure

On peut observer deux grands groupes de paramètres dans le processus de coupe. Le premier est formé par la matière usinée et les conditions de coupe (vitesse de coupe, avance, profondeur de passe, lubrification) :

- **Vitesse de coupe** : La température de coupe étant croissante avec la vitesse de coupe, ce paramètre aura une très grande influence sur l'usure,
- **Avance** : Les grandes avances font augmenter l'intensité des efforts de coupe, et diminuent la durée de vie de l'outil,
- **Profondeur de passe** : La variation de la profondeur de passe modifie légèrement l'écoulement de la chaleur le long de l'arête tranchante, son influence reste modeste sur l'usure.
- **Matériau usiné** : son influence sur l'usure dépend de ses propriétés physiques (conductibilité thermique), de ses propriétés mécaniques (pression spécifique de coupe) et de ses propriétés chimiques (% de certains éléments d'addition),
- **Lubrification** : son influence intervient faiblement sur le coefficient de frottement pièce/outil et copeau/outil, mais permet la baisse de la température de la partie active de l'outil.

I.4.3. Les différents mécanismes d'usure

L'usure des outils de coupe est la conséquence de divers mécanismes sont : l'usure par l'adhésion, l'usure par abrasion et l'usure par diffusion.

I.4.3.1. Usure par adhésion

L'effet de la pression locale entre le copeau et l'outil crée des jonctions entre les deux composants en contact. De par le mouvement de coupe, ces véritables micro-soudures se forment et se rompent en continu. En fonction des résistances mécaniques en présence, différents cas sont observés :

- Les jonctions nouvellement formées sont moins résistantes que l'outil et le matériau usiné. La rupture apparaît alors au centre de la micro-soudure, et dans ce cas l'usure est négligeable.
- Les jonctions sont plus résistantes que le matériau usiné. La rupture a lieu dans le copeau ; des fragments de celui-ci adhèrent à l'outil et peuvent former dans certains cas (pour de faibles vitesses de coupe) ce qu'on appelle une « arête rapportée ». Elle résulte de l'accumulation de fragments microscopiques et induit des variations des géométries locales de l'outil.

L'usure par adhésion dépend à la fois des conditions de coupe et de l'affinité chimique des deux composants en présence. De hautes pressions et de faibles vitesses de coupe permettent ainsi la création de jonctions; le mécanisme d'usure par adhésion est également associé à celui de l'arête rapportée et au phénomène de grippage. Ils induisent des vibrations supplémentaires, et par conséquent une baisse de la qualité de coupe.

I.4.3.2. Usure par abrasion

L'usure par abrasion est visible sur les faces de coupe et en dépouille des outils de coupe. Les surfaces abrasées présentent des sillons parallèles à la direction d'écoulement. Ils sont principalement causés par des inclusions siégeant dans le matériau à usiner. Les particules dures de carbure, de nitrure ou d'oxyde provenant de la pièce frottent sur les faces de coupe et de dépouille.

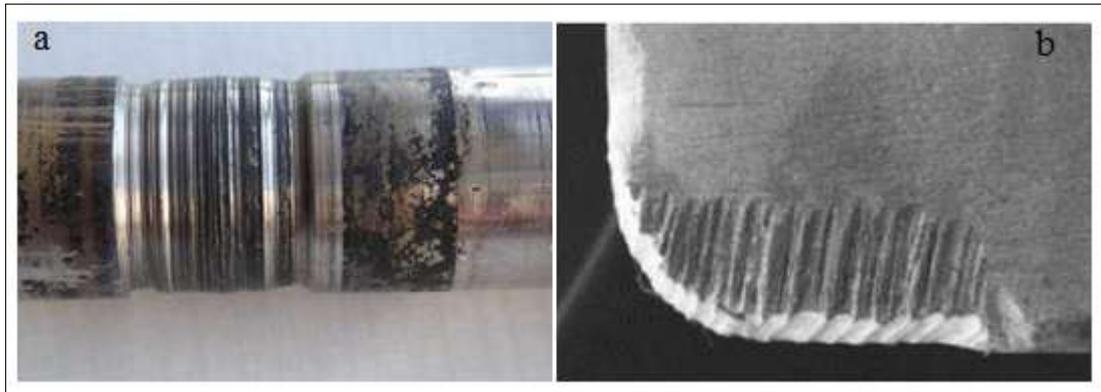


Figure I.21: Exemples d'usure abrasive : (a) usure au niveau d'un joint d'étanchéité qui a provoqué un site d'accumulation de débris abrasifs. (b) usure d'une plaquette de coupe après usinage d'un alliage de titane [50].

I.4.3.3. Usure par diffusion

Le mécanisme d'usure par diffusion résulte d'échanges des constituants chimiques entre l'outil et le copeau sous l'effet des très hautes températures [51,52]. Les grains de carbure et d'autres constituants migrent de la surface de l'outil vers le copeau. Au même instant, est observée la diffusion inverse des constituants de la matière usinée vers l'outil. L'écoulement continu du copeau favorise les échanges des constituants à travers la diffusion et creuse un cratère à la surface de l'outil (Figure I.22). La perte de matière provoque alors l'affaiblissement de la résistance mécanique de la surface de l'outil.

Weill [53], Subramanian [54] puis Carrilero et al, [55] ont montré l'influence de la température (à travers la vitesse de coupe) sur la prédominance de l'usure par diffusion devant les autres mécanismes présentes auparavant. Dans le cadre de l'usinage à grande vitesse, les températures à l'interface outil-copeau peuvent atteindre des valeurs proches de la température de fusion. L'usure par diffusion tient alors un rôle prépondérant dans les procédés de coupe à grande vitesse.

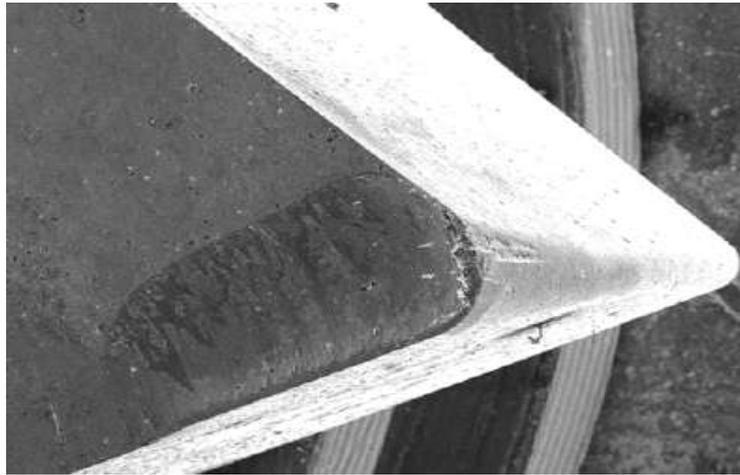


Figure I.22 : Exemple d'usure en cratère pour un outil en carbure de tungstène non revêtu après un essai de tournage d'acier 42CD4 ; $V = 300$ m/min, $f = 0.1$ mm/rev, $K_r = 90^\circ$, $d = 2$ mm, $\alpha_n^0 = \lambda_s^0 = 0^\circ$.

I.4.4. Les principales formes d'usure des outils de coupe

Les principales formes d'usure des outils de coupe sont illustrées sur la figure I.23 [56]. Ces formes sont directement les conséquences d'interactions entre la matière usinée, le copeau et l'outil et dépendent aussi du rôle de la température.

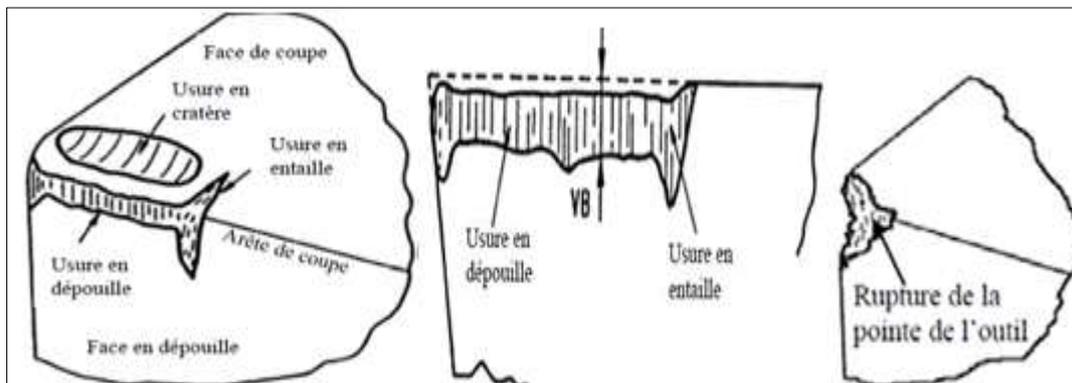


Figure I.23 : Différentes formes d'usures observées sur une plaquette de coupe [56].

I.4.4.1. Usure en dépouille

L'usure en dépouille se manifeste sur la face en dépouille et sur le rayon de bec de l'outil. Elle est due au frottement de la pièce sur l'outil. C'est une forme d'usure fortement abrasive. L'adhésion peut apparaître également dans le cas de l'usinage de matériaux ductiles. L'abrasion est due à la présence d'inclusions dures dans la matière usinée et aussi à des particules provenant de l'outil qui peuvent s'incruster à l'interface outil/pièce.

La figure I.24 illustre un exemple d'usure par abrasion sur la face en dépouille d'un outil de coupe en WC-Co de grade K313. Cette observation est obtenue par Liu et Altintas [60] lors de l'usinage d'aluminium A390 avec une vitesse de coupe de 300 m/min, une vitesse d'avance de 0,055 mm/tr et une profondeur de passe de 1,1 mm.

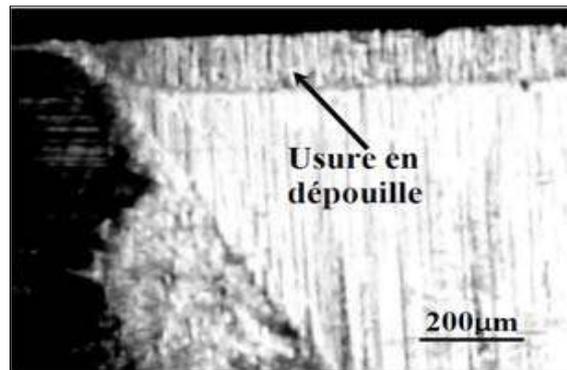


Figure I.24 : Exemple d'usure par abrasion sur la face en dépouille
($V_c = 300$ m/min, $f = 0.055$ mm/tr, $a_p = 2$ mm) [57].

Le mode d'usure par abrasion a également été observé sur les outils en carbure (WC-Co) par Cho et Komvopoulos [58] lors d'une étude comparative de l'usure des outils en carbure avec ou sans revêtement (TiC/Al₂O₃) et (TiC/Al₂O₃/TiN). Cette étude concerne l'usinage de l'acier 34NiCrMo6 (AISI 4340) avec une vitesse de coupe de 240 m/min, une vitesse d'avance comprise entre 0,254 et 0,406 mm/tr et une profondeur de passe de 1,27mm. Les auteurs indiquent qu'une faible température à l'interface outil/pièce et qu'une prédominance de la déformation de l'interface de contact outil/pièce due au frottement entre deux corps massifs justifient l'absence de diffusion sur la face en dépouille. La même observation est faite par plusieurs autres auteurs [59,60].

I.4.4.2. Arête rapportée et entaille

L'arête rapportée se manifeste par un dépôt de la matière usinée sur l'arête de coupe. C'est une sorte de soudure qui se produit entre deux matériaux. Elle se localise préférentiellement sur la face de coupe, mais apparaît dans certains cas sur la face en dépouille. La figure I.25 illustre un exemple d'arête rapportée obtenue par Li et Liang [61] pendant l'usinage de l'acier C45 (AISI 1045) avec un outil en WC-Co. L'usinage a été réalisé avec une vitesse de coupe de 45,75 m/min, une vitesse d'avance de 0.0762 mm/tr et une profondeur de passe de 1,016 mm. Cette arête rapportée, observée à faible vitesse, confirme les résultats généralement obtenus en usinage [60]. L'adhésion apparaît généralement pour de faibles vitesses de coupe et pour des matériaux ductiles ou fortement écrouissables comme le cas des alliages d'aluminium. List [62] a ainsi constaté la formation d'une arête rapportée importante pendant la coupe orthogonale de l'alliage d'aluminium 2024-T351 avec un outil WC-Co (K20) en utilisant une vitesse de coupe de 60 m/min, une profondeur de coupe de 0,1 mm et une largeur de coupe de 4 mm.

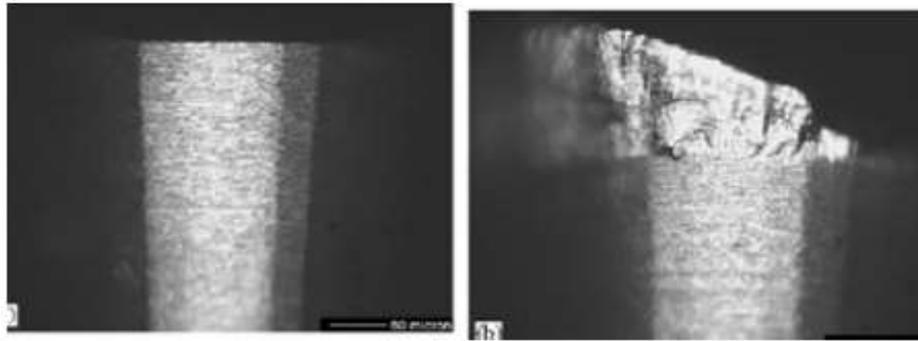


Figure I.25 : Exemple d'arête rapportée ($V_c = 45,75$ m/min, $f = 0,0762$ mm/tr, $a_p = 1,016$ mm) dans le cas de l'usinage de l'acier AISI 1045 par un outil en WC-6%Co [61].

L'entaille est une forme d'usure sévère localisée sur l'arête de coupe. Elle est due généralement à la sollicitation combinée (traction-compression) de la partie active de l'outil lors de l'usinage de surfaces très dures. Dans certains cas d'usinage où la température devient importante, l'entaille peut provenir d'un écaillage et donc d'un phénomène de fatigue thermomécanique. Ebrahimi et Moshksar [63] ont montré tout récemment que l'apparition de l'entaille dépend de la microstructure de la matière usinée. En effet, ils observent que pour deux matériaux de même dureté et de microstructures différentes, l'entaille sur l'outil est plus importante dans le cas de l'usinage du matériau dont la microstructure contient des inclusions dures. Les matières usinées dans leur étude sont des aciers C45 (AISI 1045), 42Cr4 (AISI 5140) (contenant des inclusions dures) et 27MnSiVS6 (contenant des inclusions de MnS). Ils ont utilisé un outil en WC-Co avec les conditions de coupe suivantes : vitesses de coupe comprises entre 10 et 250 m/min et vitesses d'avance de 0,11- 0,22 et 0,44 mm/tr. Leurs résultats ont montré également que l'usure par abrasion est plus importante sur la face en dépouille dans le cas de l'usinage des aciers C45 (AISI 1045) et 42Cr4 (AISI 5140).

I.4.4.3. Usure en cratère

L'usure en cratère est localisée sur la face de coupe d'un outil. Elle est due au frottement du copeau sur la face de coupe. Lorsqu'il y a affinité chimique, il y a dissolution ou diffusion des éléments de l'outil vers la pièce et vice-versa. Il semble que ces mécanismes soient responsables de la formation d'un cratère comme le montre la figure I.26 [64], dans le cas de l'usinage du titane Ti-6Al-4V avec un outil en WC-6%Co ISO K20 en utilisant une vitesse de coupe de 85 m/min, une vitesse d'avance de 0,2 mm/tr et une profondeur de passe de 2 mm. D'autres mécanismes peuvent être également à l'origine de l'apparition du cratère.

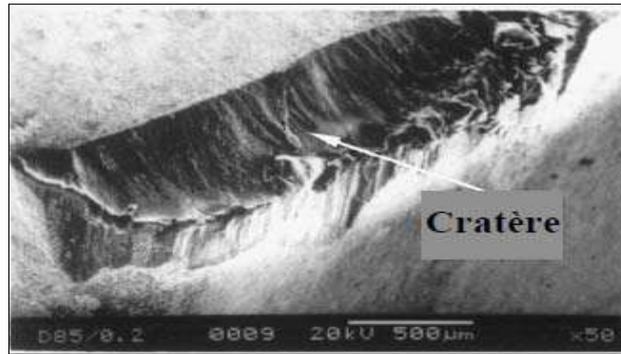


Figure I.26: Exemple d'usure en cratère ($V_c = 85$ m/min and $f = 0,20$ mm/tr, $a_p = 2$ mm) [64].

I.4.4.4. Autres formes d'usure des outils

La déformation plastique : La déformation plastique caractérisée par une modification géométrique de l'arête de coupe apparaît sur la pointe et/ou sur l'arête de coupe de l'outil. Des sollicitations sévères, notamment les pressions de contact et la température, sont des causes propices pour cette forme d'usure. Ainsi elle se produit en usinage en grande vitesse ou lors de l'usinage des matériaux durs.

Fissuration, ébréchure ou rupture de la pointe de l'arête : Ces différentes formes d'usure se produisent le plus souvent sur la pointe et/ou sur l'arête de coupe. Elles ont pour point de départ la fissuration qui a elle-même pour origine des chocs mécaniques ou thermiques. Les chocs mécaniques produisent des vibrations qui induisent des phénomènes de fatigue responsables de la fissuration. Les phénomènes de fatigue peuvent également provenir des sollicitations thermiques cycliques. La fatigue thermique est plus fréquente dans les procédés de coupe interrompue comme le fraisage, le taillage ou le rabotage.

I.4.5. Critères d'usure et durée de vie des outils

I.4.5.1. Critères de surveillance de l'usure

L'usure est souvent définie comme la quantité de matière perdue par l'outil. Lorsque que l'usure se caractérise par la formation d'un cratère (formé par abrasion, adhésion ou diffusion) sur la face de coupe ou l'apparition de bandes striées sur la face en dépouille, des critères de durée de vie peuvent être établis à partir d'observations directes sur l'outil.

Sur la face de coupe, deux mesures sont habituellement faites pour évaluer le niveau de l'usure en cratère. La première est la profondeur du cratère notée K_T et la deuxième est la distance du centre du cratère à partir de l'arête de l'outil notée K_M (Figure I.27).

Le frottement de la pièce contre la face en dépouille fait apparaître une zone d'usure frontale, dont la hauteur V_B est plus ou moins régulière. Une entaille de hauteur V_N peut

également apparaît sur l'arête tranchante de l'outil affaiblissant considérablement cette dernière.

Il est également possible d'évaluer l'état d'endommagement d'un outil de coupe à partir de critères indirects basé sur les performances ou la qualité de l'usinage. Ainsi, l'état de surface et les tolérances géométriques des pièces peuvent servir d'indicateurs du niveau d'usure.

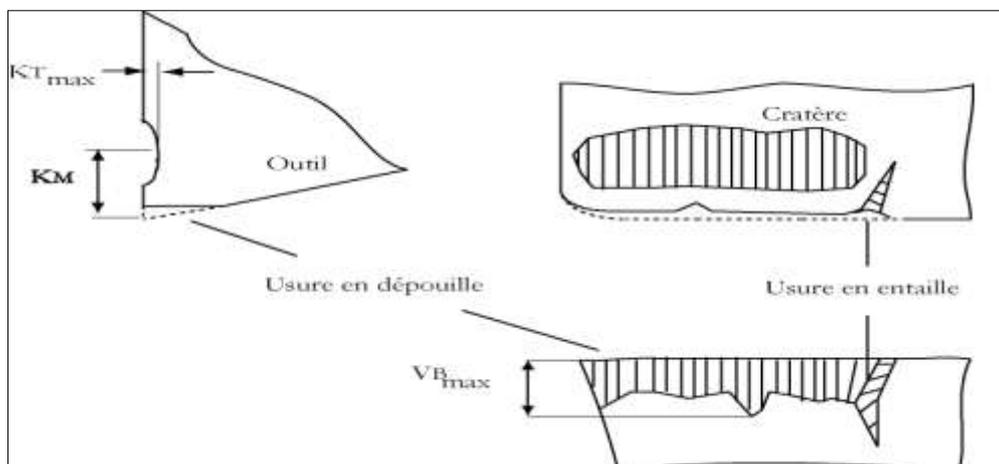


Figure I.27 : Manifestation et mesures des usures.

D'autres systèmes de surveillance sont également mis au point pour informer l'opérateur sur l'état d'endommagement de l'outil au cours de l'usinage. Ils sont basés sur le contrôle de l'évolution des efforts de coupe ou de la température mesurée dans les zones de coupe. Ces dernières années, des méthodes de surveillance d'usure par l'étude des signaux d'émission acoustique se sont également développées. Les signaux étudiés proviennent des ondes générées par la libération brutale d'énergie durant la déformation de matière, [65].

I.5. REVETEMENTS DE TiC ET TiN

I.5.1. Introduction

Les conditions thermiques, tribologiques ainsi que les efforts développés pendant le processus d'usinage entraînent l'usure des outils de coupe. La durée de vie des outils de coupe peut être améliorée par le dépôt d'un film mince à la surface de ceux-ci. Ce film doit répondre à plusieurs critères parmi lesquels : une bonne résistance à l'usure, une très bonne stabilité thermique, une bonne adhésion au substrat et une dureté élevée.

Les carbures, les nitrures et les oxydes sont les composés céramiques les plus utilisés comme revêtements de protection. Les premiers films utilisés dans ce domaine ont été le nitrure de titane TiN et le carbure de titane TiC au début des années 60.

I.5.2. Caractéristiques et propriétés du carbure et de nitrure de titane

I.5.2.1. Structure cristalline

Le carbure et le nitrure de titane cristallisent dans le système cubique à faces centrées (cfc), de type NaCl. Son groupe spatial est le $Fm\bar{3}m$ (225) avec un paramètre de maille (a) très proche ($a_{\text{TiC}}=0.4328$ nm et $a_{\text{TiN}}=0.4241$ nm). Dans la maille, les atomes de titane forment un réseau cubique à faces centrées, alors que les atomes de carbone ou d'azote sont localisés dans les interstices octaédriques (figure I.28).

Bien que le TiC et le TiN soient classés comme matériaux à liaison métallique, ils sont aussi un degré de liaison covalente et de liaison ionique. La nature covalente (entre les atomes métal-carbone et métal-métal) résulte de l'interaction entre l'état $2p$ du carbone et l'état d du métal, et aussi de l'interaction entre les atomes métalliques. La nature ionique résulte du transfert d'électrons du métal vers le carbone. La dureté élevée est expliquée par le caractère covalent et la conductivité électrique et thermique les sont par les caractère métallique.

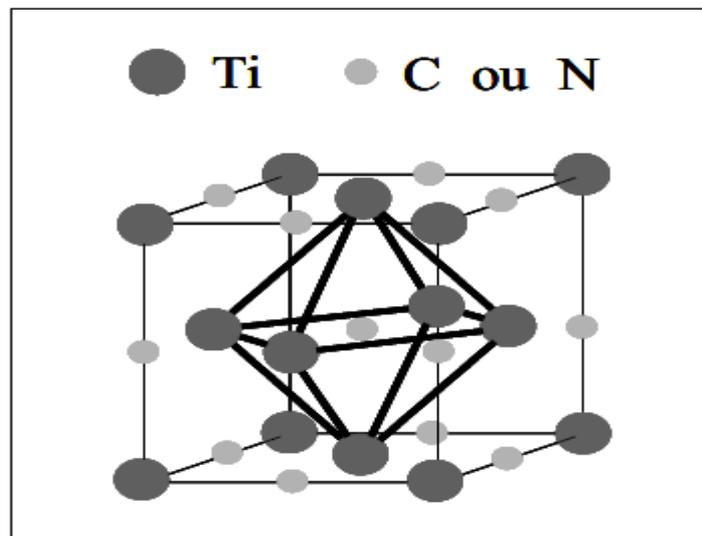


Figure I.28 : Structure cristalline de type NaCl : présentée par le TiC ou le TiN.

I.5.2.2. Les composés TiC_x et TiN_x dans les diagrammes de phases Ti-C et Ti-N

Le diagramme de phases du système Ti-C est montré dans la figure I.29a. La phase cfc de carbure de titane, TiC_x , possède un large domaine d'existence ($0.5 < x < 0.98$), avec un paramètre de maille, a , qui varie en fonction de la composition, (figure I.30). Ce comportement est expliqué par la présence de lacune de carbone dans le réseau. Le a_{TiC_x} le plus élevé est obtenu pour un rapport C/Ti ≈ 0.85 et non pour TiC stœchiométrique. Le carbone est un élément stabilisant la phase α du titane. Sa solubilité maximale, dans la phase hexagonale de titane du type $P6_3/mmc$, est très faible (d'environ 1.6% at.) à une température

inférieure à 920°C et la phase β de titane du type $Im\bar{3}m$ est inférieure à 0.7 % at. à une température inférieure à 1670°C.

Quant au système Ti-N, son diagramme de phases est montré dans la figure I.29b. Les solutions solides de titane, de basse température (Ti- α , avec une structure hexagonale compacte) et de haute température (Ti- β , avec une structure cfc présente un domaine d'existence entre $TiN_{0.6}$ et $TiN_{1.1}$. Sa couleur est liée à la teneur en azote. Ainsi, la coloration dorée est présente quand il s'agit de la phase stœchiométrique, argentée quand $x < 1$ et cuivrée quand $x > 1$.

I.5.2.3. Propriétés et caractéristiques du carbure et du nitrure de titane

Le TiC possède une énergie de liaison (Ti-C) et un caractère réfractaire plus élevés que le TiN (pour une liaison Ti-N). Les propriétés, telles que le point de fusion, la dureté, la résistivité électrique, etc., de ces deux matériaux sont fortement liées à cette énergie de liaison (voir tableau I.2).

Etant donné le large domaine de composition et la présence de défauts cristallins dans les réseaux, il existe une grande diversité des valeurs trouvées dans la littérature en ce qui concerne les propriétés du carbure et du nitrure de titane. Une autre raison de cette diversité provient de l'effet des impuretés, comme par exemple la présence d'oxygène, qui a tendance à noircir le matériau selon la proportion présente. Le tableau I.2. montre un résumé des propriétés.

CARACTERISTIQUES ET PROPRIETES	TiC	TiN
Structure cristalline et paramètre de maille	cfc de type NaCl $a = 0.4328 \text{ nm}$	cfc de type NaCl $a = 0.424 \text{ nm}$
Groupe spatial	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
Composition	TiC _{0.47} à TiC _{0.99}	TiN _{0.6} à TiN _{1.1}
Masse moléculaire (g/mol)	59.91	64.95
Densité	4.91	5.40
Point de fusion (°C)	3067	2950
Energie de liaison, E _o (eV)	14.66	13.24
Chaleur spécifique (C _p J/mol K)	33.80	33.74
Chaleur de formation (-ΔH _f) à 298 K (kJ/g-atome métallique)	184.6	338
Conductivité thermique, K (W/m•°C)	21	19.2
Coefficient de dilatation thermique, CDT x 10 ⁻⁶ /°C	7.40	9.35
Résistivité électrique (μΩ•cm)	50 ± 10	20 ± 10
Température de transition de supraconductivité (K)	1.15	5.6
Dureté Vickers (GPa)	28 - 35	18 - 21
Module d'élasticité (GPa)	410 - 510	251
Coefficient de poisson	0.30	0.191
Résistance à l'oxydation	Légère oxydation à l'air à 800 °C	Elle commence à partir de 800 °C à l'air
Résistance chimique	Résistant à presque tous les acides. Légère attaque avec HNO ₃ et HF.	Stable à température ambiante et légère attaque avec solutions acides.

Tableau I.2 : Propriétés et caractéristiques du carbure et du nitrure de titane [66].

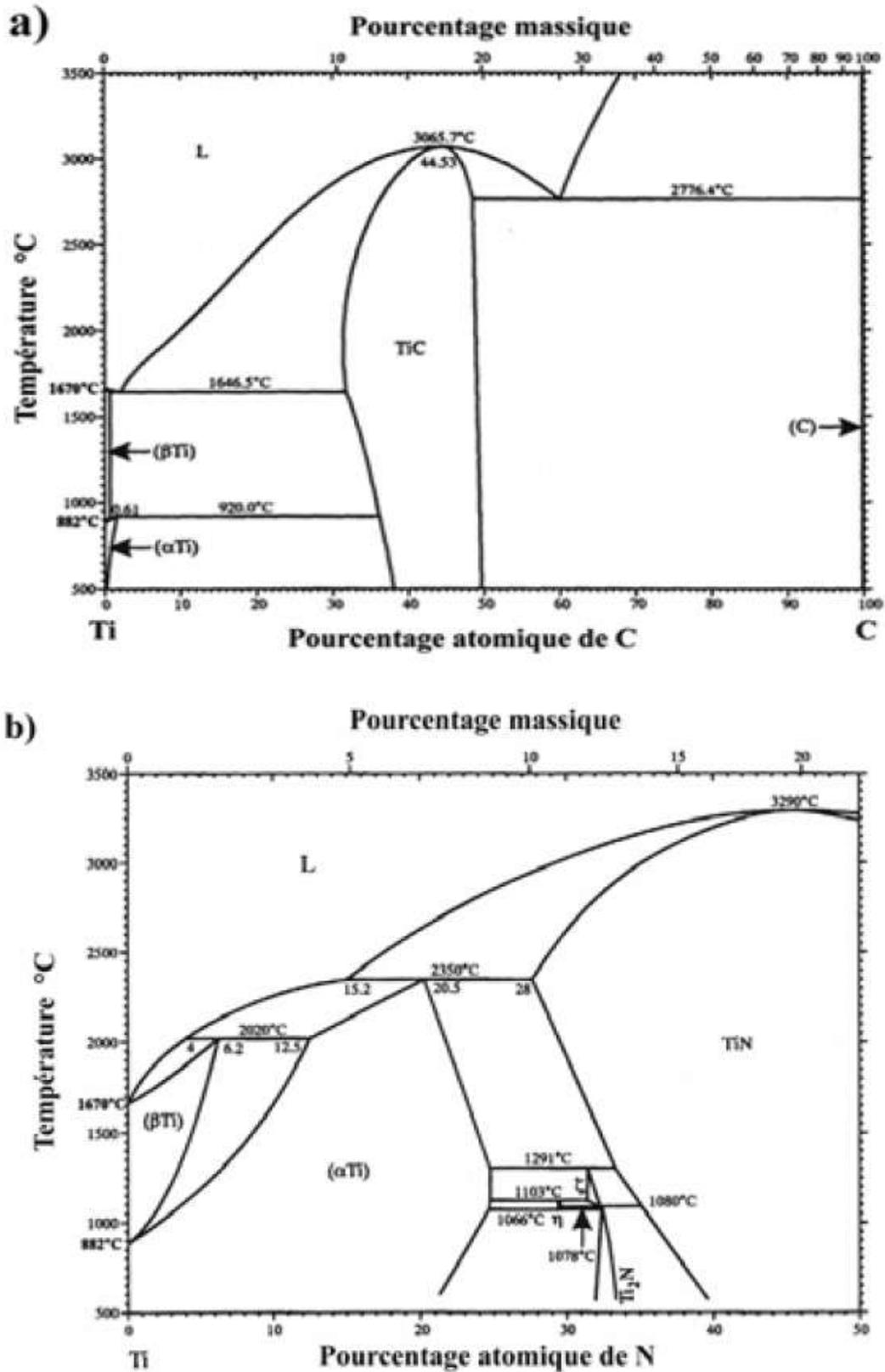


Figure I.29: Diagrammes de phases du système, a) Ti-C et b) Ti-N [67].

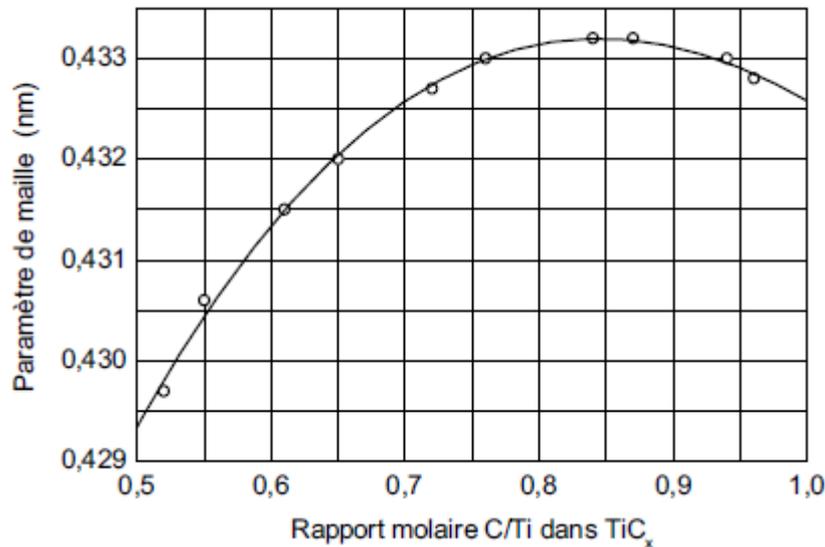


Figure I.30: Variation du paramètre de maille du carbure de titane en fonction de la composition [66].

I.5.3. Domaines d'application

I.5.3.1. Carbure de titane

Le carbure de titane, TiC est bien connu comme matériau réfractaire possédant un faible nombre atomique, une grande dureté, une bonne résistance à l'usure et un faible coefficient de friction, cependant il présente une faible résistance à la fissuration.

Compte tenu de ses propriétés, il a été utilisé comme revêtement ultra dur pour la protection des outils de coupe, pour divers composants du réacteur de fusion Tokamak (par exemple parois primaires, limiteurs du plasma) [68] et comme barrière de diffusion. Les applications les plus courantes sont énumérées ci-dessous :

- Barrière de diffusion pour les carbures cémentés ($WC-Co$) [69,70] ;
- Barrière thermique [66] ;
- Revêtement pour les outils de coupe et pour les moules (outils de préforme) [71-72] ;
- Revêtement pour des applications dans les réacteurs nucléaires (parois du réacteur, dispositifs confinant le plasma, etc.) [68,73-75] ;
- Revêtement pour les outils de moulage dans la fabrication des plastiques [66].

I.5.3.2. Nitrure de titane

Le nitrure de titane est aussi un matériau réfractaire qui offre une bonne résistance à l'usure et des bonnes caractéristiques lubrifiantes et antiadhésives. Grâce à sa bonne stabilité chimique et thermique, il est utilisé comme barrière de diffusion. Un résumé des applications est donné comme suit :

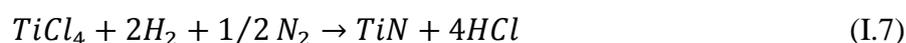
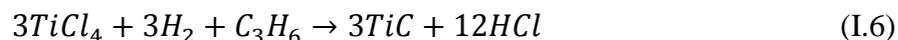
- Barrière de diffusion pour les fibres de tungstène, il a été utilisé à l'interphase entre le tungstène et une matrice composite à base de Ni [76], et comme barrière de diffusion pour les carbures cémentés (WC-Co), pour éviter la décarburation ;
- Barrière de diffusion pour les dispositifs semi-conducteurs dans les systèmes Si/TiN/ (Al, Ti, Pt) et Ag/TiN/Si [77], pour éviter l'interdiffusion de Si et Al qui provoque un endommagement du dispositif [78] ;
- Revêtement pour outils de coupe et pour les outils de préforme [69,79] ;
- Revêtement de décoration, pour sa coloration jaune métallique [66,77] ;
- Revêtement pour l'outillage chirurgical [66] pour ses propriétés tribologiques dans les pièces en frottement.

I.5.4. Films de TiC et de TiN obtenus par CVD

Ces revêtements sont élaborés par des nombreuses techniques, telles que le dépôt chimique en phase vapeur CVD à haute température (950-1150°C) et le dépôt physique en phase vapeur PVD à basse et moyenne température (200°C et 500°C). Dans cette partie, nous parlons sur les revêtements de TiC et de TiN obtenus par CVD.

I.5.4.1. Précurseurs

Les dépôts chimiques en phase vapeur de carbure et de nitrure de titane sont réalisés en atmosphère réductrice d'hydrogène en utilisant un précurseur liquide de tétrachlorure de titane (TiCl₄) en présence d'un hydrocarbure pour TiC et d'azote pour TiN, selon les réactions globales :



La formation de TiC et de TiN par CVD est basée sur la réduction d'espèces chlorées absorbées sur la surface de substrat, suivie d'une réaction de ces espaces (carburation ou nitruration). Le tétrachlorure de titane est le précurseur inorganique le plus utilisé dans la CVD de TiC et de TiN à haute température. En revanche. Pour l'élaboration de TiC, l'utilisation de l'hydrocarbure est plus répandue, car la vitesse de croissance du dépôt dépend directement de l'instabilité de celui-ci (figure I.31) [80].

I.5.4.2. Influence des paramètres expérimentaux

L'influence de divers paramètres expérimentaux sur l'obtention des dépôts de TiC obtenus par CVD a été largement étudiée une trentaine d'années. Les paramètres recherches portaient sur l'étude thermodynamique de TiC dans le système Ti-C-H-Cl en fonction de la température et ensuite une comparaison avec les résultats expérimentaux à été faite par

Vandenbulcke [81]. La formation de TiC dépend de la cinétique de décomposition de l'hydrocarbure. De la figure I.31, il est évident que la vitesse de croissance est beaucoup plus lente pour le méthane que pour les hydrocarbures plus riches en carbone.

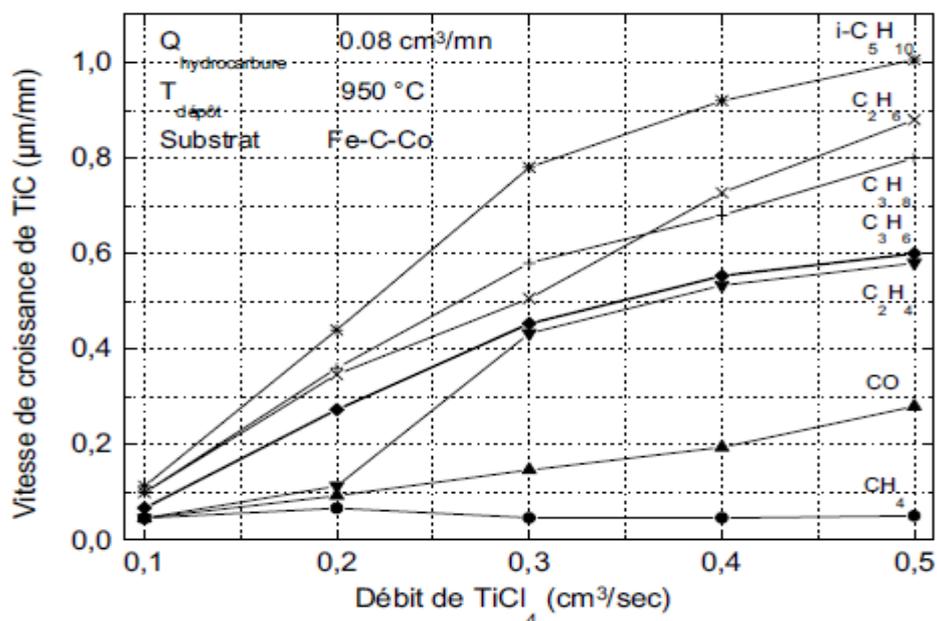


Figure I.31 : Influence de l'hydrocarbure sur la vitesse de croissance du TiC [80].

Les résultats de Vandenbulcke montrent que, lorsque le méthane est utilisé comme précurseur de carbone, le système est hors équilibre thermodynamique. Pour ce mélange le procédé est limité par la cinétique de décomposition de l'hydrocarbure [82]. Par ailleurs, Stjernberg et al. [83] ont étudié l'influence des plusieurs paramètres sur la vitesse de dépôt dans le système $\text{TiCl}_4\text{-H}_2$. Ils ont trouvé que cette vitesse est indépendante de la pression totale, proportionnelle à la concentration de méthane et inversement proportionnelle à la concentration en acide chlorhydrique formé lors de la réaction.

D'autres études ont été faites en changeant la source de carbone. Takahashi et al. [84] ont utilisé le propane (C_3H_8) et les résultats sont en bon accord avec les résultats [85] ont trouvé que la vitesse de croissance de TiC dans le système $\text{TiCl}_4\text{-C}_7\text{H}_8\text{-H}_2$ est contrôlée par les réactions chimiques hétérogènes de surface pour des températures inférieures à 1050°C , tandis que le transfert de masse des réactifs vers le substrat contrôle cette vitesse à des températures supérieures à 1050°C .

Tous ces résultats prouvent que l'obtention de TiC dans les systèmes utilisés se trouve dans des conditions très proches de celles de l'équilibre thermodynamique, sauf pour le cas de CH_4 , où une sursaturation est nécessaire pour l'optimisation de la vitesse de dépôt.

I.5.4.3. Influence du rapport C/Ti

Un des paramètres le plus important qui caractérise le dépôt de TiC est le rapport des atomes de carbone sur ceux de titane, $m^{C/Ti}$, défini pour le méthane, le propène et le propane respectivement en fonction de la concentration, selon les expressions suivantes :

$$m^{C/Ti} = [CH_4] / [TiCl_4] \quad (I.8)$$

$$m^{C/Ti} = [C_3H_6] / [TiCl_4] \quad (I.9)$$

$$m^{C/Ti} = [C_3H_8] / [TiCl_4] \quad (I.10)$$

D'après Kim et al. [88], pour le système $TiCl_4-C_3H_8-H_2$ et en utilisant des carbures cémentés comme substrats, la vitesse de croissance de TiC augmente lorsque $m^{C/Ti}$ augmente, et elle est maximale pour $m^{C/Ti} \approx 0.9$ entre 850 °C et 950 °C à pression atmosphérique (figure I.32). Au-delà de 0.9, la vitesse de croissance diminue en raison de la formation de carbone par une réaction dans la phase gazeuse (réactions homogènes), conduisant à la formation de suie.

Les résultats obtenus par Popovska et al. [87] sont en bon accord avec ce comportement. Cependant, les valeurs de $m^{C/Ti}$ sont beaucoup plus élevées, car ils ont utilisé le méthane comme précurseur de carbone. En revanche, ils n'ont pas observé la formation de carbone libre. En général, la vitesse de croissance de TiC est proportionnelle à la concentration de CH_4 [93, 88, 89].

Plus récemment Boitaeu-Auvray, dans son travail doctoral [80], a rapporté une influence linéaire de la vitesse de croissance du dépôt en fonction de la concentration de propène dans le système $TiCl_4-C_3H_6-H_2$. La phase obtenue a toujours été la phase stœchiométrique, $TiC_{0.89}$.

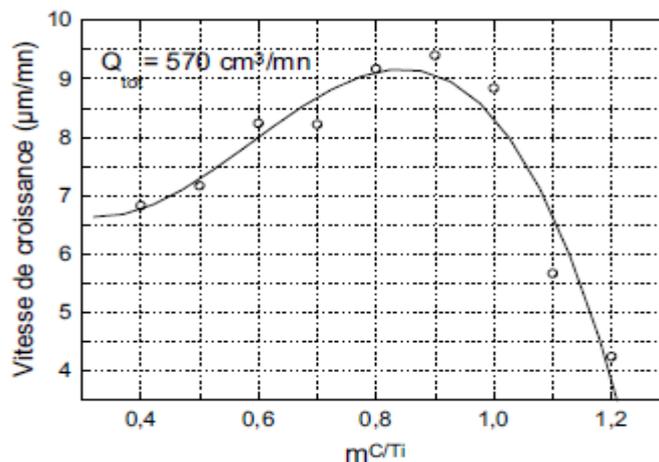


Figure I.32 : Influence de $m^{C/Ti}$ sur la vitesse de dépôt de TiC [86].

I.5.4.4. Influence de la température de dépôt

La température minimale pour assurer la décomposition du tétrachlorure de titane et former le TiC ou le TiN est de 900 °C. Ainsi, la vitesse de croissance augmente lorsque la température de dépôt augmente jusqu'au 1100 °C, procédé limité par les réactions de surface. Au-delà de cette valeur, la vitesse diminue. Ceci s'explique par un changement de régime (procédé limité par le transfert de masse) [92], (figure I.33) [86,89].

En général, la vitesse de croissance est liée à la température selon l'expression suivante [87] :

$$r = k_s c_{TiCl_4} = A e^{(-E_a/RT)} c_{TiCl_4} \quad (I.11)$$

où, r est la vitesse de croissance, c_{TiCl_4} , la concentration du précurseur, A une constante, E_a l'énergie d'activation, R la constante universelle des gaz et T la température de dépôt. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Haupfear et al. [92] et Eroglu et al. [89].

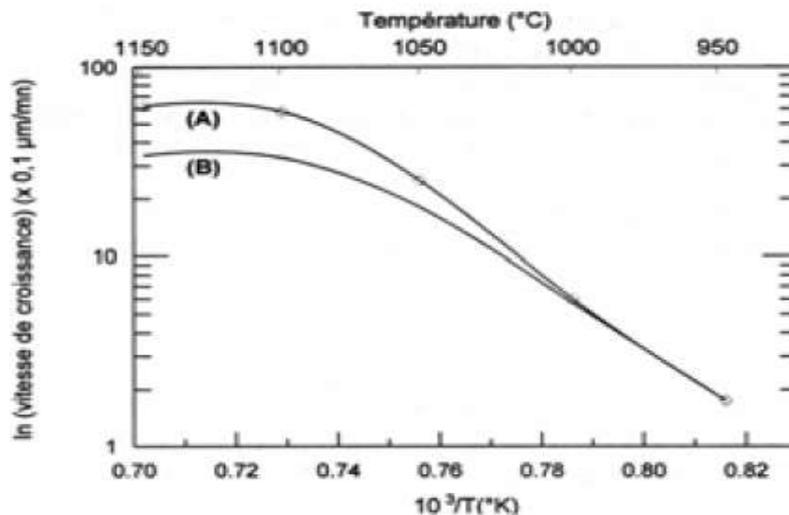


Figure I.33 : Influence de la température et débit total sur la vitesse de croissance du dépôt, A) $Q_{tot}=1500\text{cm}^3/\text{mn}$ et B) $Q_{tot}=1000\text{cm}^3/\text{mn}$, pour le système $TiCl_4-C_7H_8-H_2$ [90].

D'après Kim et al. [86], la température de dépôt a une influence directe sur la taille des grains ; ils augmentent lorsque la température de dépôt augmente. Le dépôt de TiC présente généralement une orientation préférentielle dans les plans (200) et le coefficient de texture diminue lorsque la température augmente. Dans études récentes, Echigoya et al. [92] ont trouvé la même orientation pour les dépôts TiC. En revanche, lorsque l'épaisseur augmente, l'orientation préférentielle change vers les plans (220). Ceci s'explique par une compétition de croissance entre les grains avec différentes orientations. Ainsi, la taille de grains d'orientation (220) s'accroît, alors que ceux correspondant à une orientation (200) moins

favorable disparaissent [93]. Ce même comportement est favorisé lorsque le débit d'hydrogène augmente dans le système $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ [93].

I.5.4.5. Cinétique de la réaction

La cinétique de réaction entre le tétrachlorure de titane et le propane, a été étudiée par Hauptfear et al. [91] dans un domaine de pression entre ~1 Pa et 70 Pa. Ils ont trouvé que la vitesse varie d'un ordre positif (+1) à un ordre négatif (-1) en fonction des pressions partielles, P_{TiCl_4} et $P_{\text{C}_3\text{H}_8}$. Ils ont décrit la cinétique de réaction avec un modèle simple du type biomoléculaire, dit de Langmuir-Hinshelwood, selon l'expression suivante :

$$r_R = \frac{k_r K_{\text{C}_3\text{H}_8} K_{\text{TiCl}_4} P_{\text{C}_3\text{H}_8} P_{\text{TiCl}_4}}{(1 + K_{\text{C}_3\text{H}_8} P_{\text{C}_3\text{H}_8} + K_{\text{TiCl}_4} P_{\text{TiCl}_4})^2} \quad (I.12)$$

où, r_R est la vitesse de réaction, K_i le coefficient d'équilibre d'adsorption/désorption, k_r le coefficient de la vitesse de réaction de surface. D'après la réaction, ils ont suggéré que les réactifs et les produits intermédiaires se trouvent en compétition permanente.

I.5.4.6. Influence de la pression totale

La pression totale est aussi un paramètre influant sur la vitesse de croissance ainsi que sur la morphologie du dépôt. Kim *et al.* [86] ont montré qu'aux basses pressions, la vitesse de croissance augmente considérablement lorsque la pression augmente, alors que cette augmentation est plus faible pour des pressions plus élevées. Ceci s'explique par une consommation plus rapide des réactifs par les réactions homogènes. Une augmentation linéaire de la vitesse de dépôt a été aussi rapportée par Sternberg *et al.* [83], si bien que les concentrations de méthane et de tétrachlorure de titane n'ont pas affecté cette vitesse pour un même rapport, (figure I.34).

Kim *et al.* [86] ont observé que lorsque la pression totale diminue, une augmentation de la sursaturation des réactifs a lieu, ce qui entraîne une réduction de la taille des germes, favorisant ainsi la croissance de TiC. Ceci explique qu'aux basses pressions la taille des cristaux de TiC diminue (figure I.35).

I.5.4.7. Influence de la nature du substrat

La nature du substrat a une influence très importante sur la vitesse de croissance et sur la morphologie, surtout quand il s'agit des substrats contenant du Fe, du Co et du Ni, tels que les carbures cémentés, les aciers et les cermets. Pour un système composé par $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ et un substrat de WC-Co, la nucléation de cristaux de TiC commence sur la surface de la phase contenant le cobalt et non sur la phase contenant le carbure de tungstène (WC). Le film de TiC croît ensuite grâce aux germes déjà formés. La vitesse de croissance est plus élevée aux

premiers instants du dépôt (de 1 μm - 2 μm) et elle est dépendante de la quantité de Co dans le substrat. Cette couche initiale est composée de fins cristaux d'environ 100 nm, tandis que la taille des cristaux dans la couche supérieure, d'environ 10 μm d'épaisseur, peut atteindre 1 μm à 2 μm de diamètre [94].

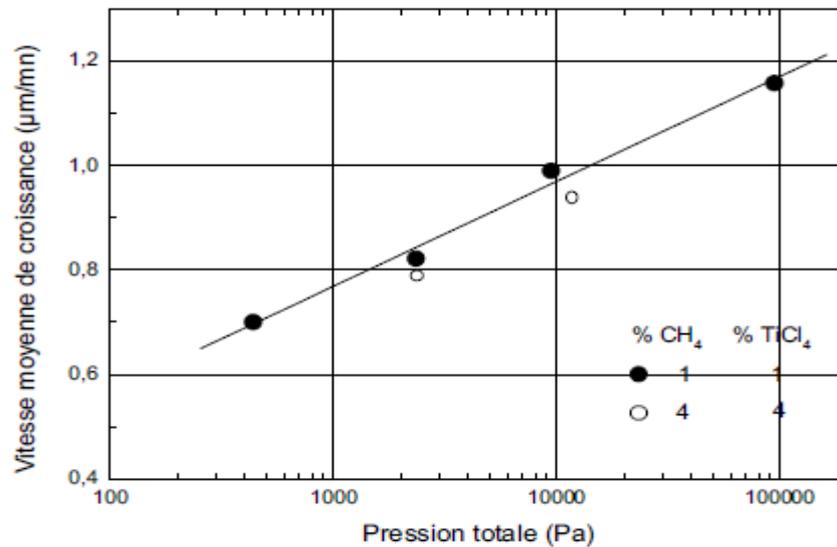


Figure I.34 : Influence de la pression totale sur la vitesse de croissance à 1200 °C [83].

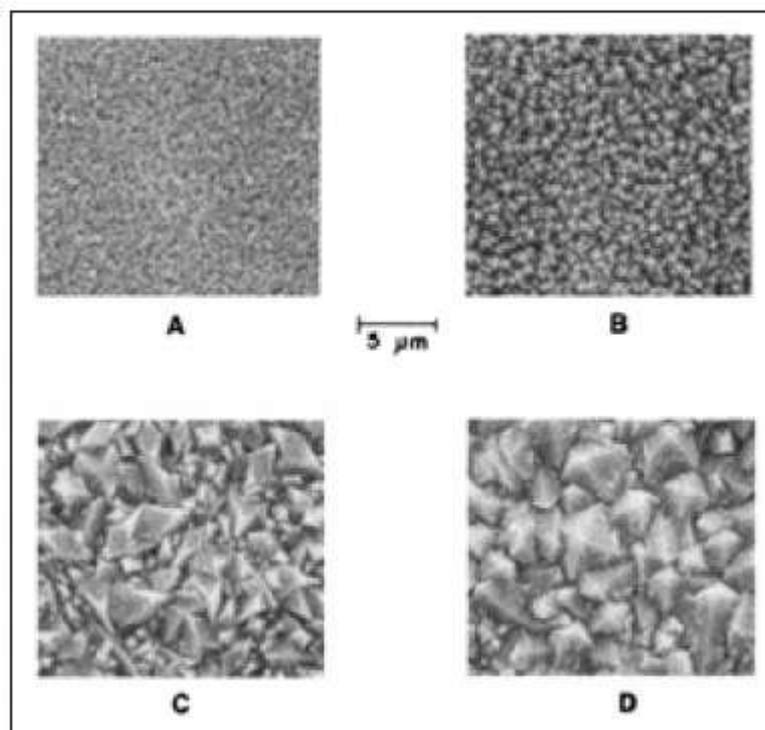


Figure I.35 : Micrographies de la surface des films de TiC élaborés à 900 °C an fonction de la pression totale, **A)** 1.3×10^4 , **B)** 2.6×10^4 , **C)** 5.3×10^5 , **D)** 1×10^5 Pa [83].

Il est connu que tous les éléments du groupe du fer montrent une activité catalytique sur la décomposition de CH_4 , principalement le Ni. La vitesse de dépôt augmente cet effet catalytique sur la décomposition de l'hydrocarbure tout en sachant la formation de carbone est alors l'étape limitant le procédé [87, 91, 95].

Dans le travail de Hauptfear *et al.* [91], il a été établi que sur un substrat plan de tungstène, il existe une formation de cristaux de TiC d'environ 1 μm de diamètre près de l'interphase. Cela suggère la formation de TiC par le mode de croissance de Volmer-Weber. Ce mode de croissance est le plus commun en CVD et il se présente dans le cas où les liaisons entre le substrat et le dépôt sont faibles.

I.5.4.8. Influence de la concentration

L'influence de ce paramètre a été étudiée par Stjember *et al.* [83] pour le système $\text{TiCl}_4\text{-CH}_4\text{-H}_2$ à 1000 °C et différents substrats. Lorsque la concentration de tétrachlorure de titane augmente, la vitesse de croissance diminue, par conséquent, il y aurait une production plus importante d'acide chlorhydrique. La même tendance a été rapportée par Lundström *et al.* [88].

Kim *et al.* [86] ont introduit du HCl au système et lorsque la concentration en HCl augmente, la vitesse diminue. Ce comportement est expliqué par l'adsorption de HCl sur la surface du substrat évitant ainsi, l'adsorption d'autres espèces. Le HCl joue un rôle d'inhibiteur pour la formation de TiC. L'effet d'inhibition a été rapporté dans d'autres systèmes, par exemple, pour $\text{WF}_6\text{-H}_2$ lors de la croissance du W [96] et pour $\text{BCl}_3\text{-H}_2$ lors de la croissance de B [97].

I.6. CORROSION

I.6.1. Introduction

La corrosion est un phénomène universel, responsable de l'altération et de la destruction de la plupart des matériaux naturels ou élaborés. La plupart des matériaux ont une interaction plus ou moins prononcée avec un grand nombre de milieux ambiants. Cette interaction altère souvent l'utilité du matériau en raison de la détérioration de ses propriétés mécaniques telles que la ductilité et la résistance ou encore son apparence ce qui entraîne des conséquences fâcheuses. Tout se corrode et tout milieu peut être corrosif suivant le matériau considéré. Un regard autour de soi permet de voir la corrosion à l'oeuvre. L'automobile et la ferronnerie architecturale en sont des exemples probants. Mais la corrosion se trouve aussi sur les ponts, elle s'extériorise dans les usines de traitement de l'eau etc. La corrosion peut être

parfois bénéfique comme celle des matériaux biodégradables utilisés dans la fabrication des emballages, la corrosion sert alors à l'environnement lorsque ces emballages sont laissés dans la nature par insouciance. La corrosion ne s'étudie pas isolément, car elle fait intervenir plusieurs principes rattachés à la chimie, à l'électrochimie, à la métallurgie, à la physique et à la thermodynamique. Toutes ces sciences sont nécessaires pour comprendre totalement ce phénomène. Ainsi la corrosion est l'affaire de chacun, quelle que soit sa formation. Les mécanismes de détérioration ne sont pas les mêmes pour les trois types de matériaux:

- Dans les métaux, il se produit une perte effective de matière soit par dissolution (corrosion), soit par formation d'une pellicule ou d'une croûte non métallique (oxydation). Les métaux ont tendance à retourner à leur état d'origine de minerai, plus stable par rapport au milieu considéré.
- Les céramiques sont relativement résistantes à la détérioration, qui se produit habituellement à température élevée ou dans un milieu ambiant extrême; ce procédé est fréquemment appelé corrosion.
- Quant aux polymères on parle plutôt de dégradation car les mécanismes et les conséquences de leur détérioration diffèrent de ceux des métaux et des céramiques.

I.6.2. Classification de la corrosion

La corrosion se développe selon deux processus:

I.6.2 .1. La corrosion sèche

La dégradation des matériaux existe lorsque ceux-ci sont en contact avec des gaz à des températures où toute trace d'humidité a disparu. Ce phénomène joue un rôle très important dans les appareils qui fonctionnent à haute température [98].

I.6.2.2. La corrosion humide

C'est la plus répandue, elle se manifeste dans le couple métal / fluide, exemple la dégradation du matériau organique et du béton [99].

I.6.3. Les différentes formes de corrosion

Différentes formes de corrosion, dépendant de la nature du matériau et des caractéristiques de son environnement, ont pu être identifiées et répertoriées selon leurs principales manifestations visibles [100]:

I.6.3.1 Corrosion généralisée**I.6.3.2 Corrosion localisée**

On en distingue les différents types cités ci-dessous.

- _ Corrosion galvanique.
- _ Corrosion par piqûres.
- _ Corrosion inter-granulaire.
- _ Corrosion sélective.
- _ Corrosion caverneuse.
- _ Corrosion bactérienne.

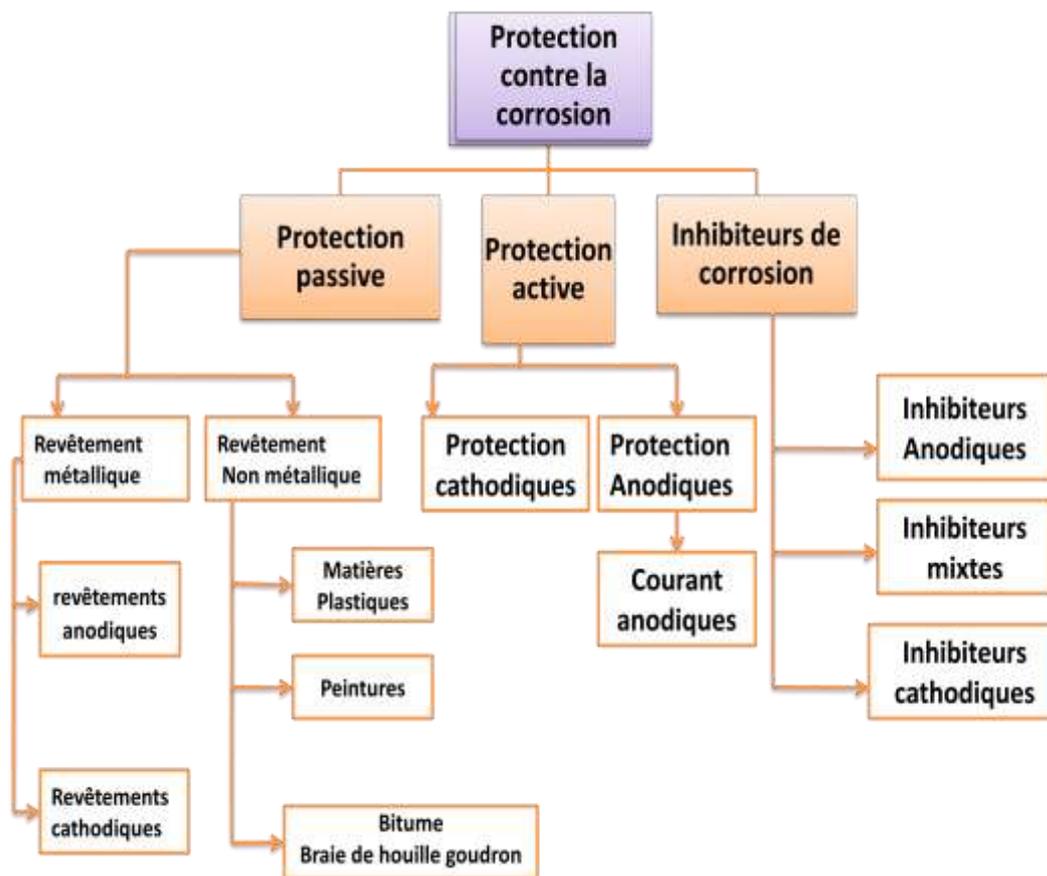
I.6.3.3 Corrosion liée à des effets mécaniques

On en distingue les différents types cités ci-dessous.

- _ Fissuration par corrosion sous contrainte.
- _ Effets de l'érosion, de l'abrasion, de la cavitation.
- _ Fatigue due à la corrosion.

I.6.4. Protection contre la corrosion

Il existe de nombreux moyens pour réduire la corrosion, du plus simple en changeant le matériau de base, au plus sophistiqué, en utilisant des moyens de protection extérieure : protection cathodique, inhibiteurs ou revêtements. Différentes solutions anti-corrosion sont souvent utilisées simultanément sur une même pièce (dépôt zinc + chromatisation, dépôt de zinc + peinture...).



I.6.5. Résistance à la corrosion du carbure de tungstène liant au cobalt

Ce groupe comprend des nuances de carbure dans lesquelles la phase liante a été spécifiquement conçue pour améliorer la résistance à la corrosion, supérieure à celle des nuances qui contiennent seulement du cobalt. La corrosion du carbure donne lieu en général à une attaque de la phase liante et la région proche de la surface n'a plus que l'aspect d'une ossature de carbure. Les liaisons entre les grains de carbure adjacents deviennent faibles et la vitesse de détérioration augmente en conséquence. Dans le cas de faibles teneurs en phase liante, l'ossature de carbure est plus développée et en conséquence ces nuances présentent une résistance combinée à l'usure et à la corrosion un peu plus élevée que les qualités correspondantes ayant des teneurs plus élevées en phase liante.

Cependant, dans la pratique, cet effet ne suffit pas à un accroissement notable de la durée de vie. La résistance limitée à la corrosion des nuances conventionnelles WC-Co les rend inappropriées dans les applications où les conditions de corrosion sont sévères. Pour ces applications, Sandvik a développé une série de nuances hautement résistantes à la corrosion. Il à noter que les revêtements des plaquettes en carbure WC-Co permettent de prolonger leur durée de vie, réduisant ainsi l'usure dans les procédés à grande vitesse en jouant le rôle de barrière de diffusion [101]. Parmi les différents types de revêtements se distinguent ceux à

base de titane tels que Ti(C, N) et (Ti, Al) N qui jouent un rôle de réducteur de frottement outil/copeau, et le revêtement céramique comme Al_2O_3 qui joue un rôle de barrière thermique [102,103].

I.6.6. Evaluation de la corrosion par des méthodes électrochimiques

Les méthodes utilisées permettant l'étude du phénomène de corrosion peuvent être divisées en deux catégories :

- Méthodes stationnaires (courbes de polarisation) ;
- Méthodes transitoires (spectroscopie d'impédance électrochimiques).

I.6.6.1. Méthodes stationnaires (courbes de polarisation)

I.6.6.1.1. Mesure du potentiel de corrosion

Elle indique le type de l'inhibiteur (anodique, cathodique) suivant le sens de déviation du potentiel par rapport au potentiel mesuré en l'absence de cet inhibiteur. Si l'inhibiteur est à caractère mixte, aucune indication n'est donnée par la faible variation de potentiel.

I.6.6.1.2. Tracé des courbes de polarisation

Un métal plongé dans un milieu électrolytique quelconque tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel, appelée potentiel de corrosion (E_{corr}). Ce potentiel ne peut être connu en valeur absolue. Il est repéré par rapport à une électrode de référence. Si, à l'aide d'un générateur extérieur et d'une contre électrode, on fait passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire est modifié, sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes intensité-potentiel $E = f(I)$ ou $I = f(E)$ ainsi obtenues constituent les courbes de polarisation. Le dispositif utilisé pour le tracé de ces courbes (figure I.36), est donc constitué d'un montage classique à trois électrodes, composé d'un potentiostat, d'un générateur programmant l'évolution du potentiel en fonction du temps et d'un enregistreur.

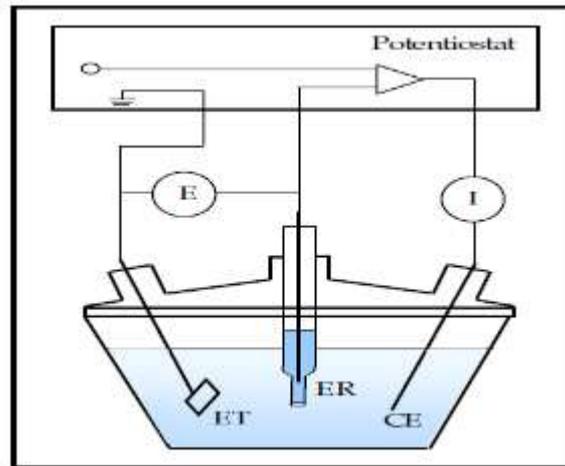


Figure 36: Schéma de principe d'un montage à 3 électrodes : ET : électrode de travail;
ER : électrode de référence et CE : contre électrode

Le tracé des courbes de polarisation renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion qui se compose de différentes réactions élémentaires (transfert de charge, transport de matière, adsorption des espèces sur l'électrode...). Etant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut donc être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

➤ **Cinétique d'activation ou transfert de charge**

Ce premier cas est vérifié quand la réaction se produisant à l'interface électrode/électrolyte n'entraîne pas de changement important de concentration des espèces électroactives dans l'électrolyte. L'agitation du milieu n'a alors pas d'influence sur la cinétique. Dans ce cas, la relation entre le courant de transfert mesuré et la surtension d'électrode η ($\eta = (E - E_{corr})$), est donnée par la formule simplifiée de l'équation fondamentale de *Butler-Volmer* :

$$b_{\alpha} = \frac{2.303 \times RT}{\alpha nF} \quad \text{et} \quad b_{\alpha} = \frac{2.303 \times RT}{(1 - \alpha)nF} \quad (\text{I. 13})$$

où F est la constante de Faraday, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température absolue, n le nombre d'électrons transférés, et α le coefficient de transfert de charge.

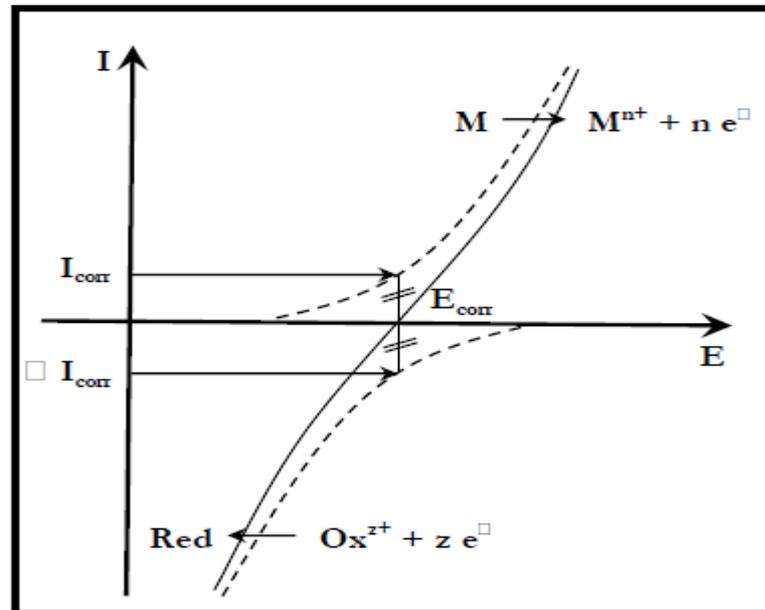


Figure 37: Courbe Intensité-potentiel relative au métal M dans une solution contenant Red/Ox^{z+} (Contrôle par un processus de transfert de charges); en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique.

Dans le cas de fortes surtensions anodique (η_a) ou cathodique (η_c) (> 100 mV), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de *Butler-Volmer* devient négligeable. Ceci est illustré par la figure I.37 qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation (anodique et cathodique qui ne sont pas accessibles expérimentalement). Dans ce cas, on obtient après simplification de la relation de *Butler-volmer*, une relation linéaire entre la surtension d'électrode et le logarithme de la densité du courant mesuré, connue sous le nom de loi de Tafel:

$$\log i = \alpha + \frac{\eta_i}{b_i} \quad (I.14)$$

(Pour les branches anodique ($i=a$) et cathodique ($i=c$)) où α est une constante. L'extrapolation, au potentiel de corrosion, de la droite de Tafel cathodique ou anodique (ou bien les deux) fournit le courant de corrosion (Figure I.38).

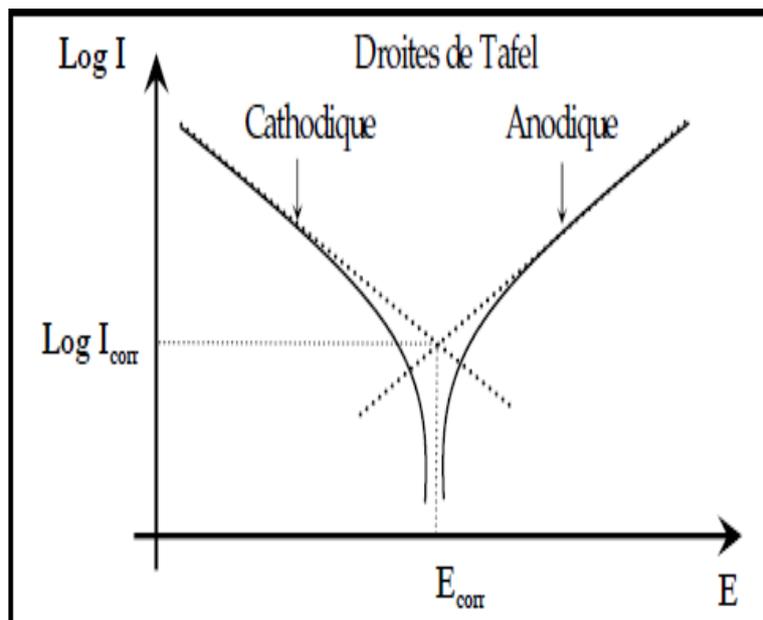


Figure I.37: Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière.

➤ **Cinétique de diffusion ou transport de matière (polarisation de concentration) :**

Intervient lorsque la vitesse de diffusion d'une molécule ou d'un ion vers l'électrode limite la vitesse de réaction à l'électrode. Ce phénomène est rencontré notamment en milieu aéré où la consommation d'oxygène à l'interface métal/électrolyte n'est pas totalement compensée par le flux d'oxygène dissous venant du cœur de la solution. La réaction est alors limitée par le transport de matière. Dans ce cas, les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite I_L . La vitesse de corrosion est alors égale à la densité du courant limite de diffusion ; elle est affectée par l'agitation de la solution ou de la rotation de l'électrode.

➤ **Cinétique mixte**

Grâce à une correction de la diffusion à l'aide de la formule : $1/I = 1/I' + 1/I_L$, où I est le courant mesuré, correspondant au processus mixte d'activation diffusion, I' le courant corrigé de la diffusion et I_L le courant limite de diffusion, on obtient une relation linéaire de type Tafel et I_{corr} est obtenu par extrapolation au potentiel de corrosion, comme dans le cas d'une cinétique d'activation pure.

Le tracé des courbes de polarisation permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode. Cette méthode permet d'estimer assez rapidement les vitesses de corrosion et sa mise en

œuvre est relativement aisée dans le cadre d'un laboratoire (par l'utilisation d'un potentiostat). Il faut toutefois se rappeler que :

- Les conditions d'adsorption de l'inhibiteur à la surface peuvent être modifiées par une polarisation croissante de l'électrode : le taux de recouvrement peut varier avec le potentiel appliqué, l'inhibiteur peut se désorber à un certain potentiel, etc. L'interprétation de la courbe $I = f(E)$ doit donc être faite en tenant compte de ces possibilités ;
- Le courant de corrosion mesuré en présence de l'inhibiteur est rapporté à la surface géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution vraie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement θ).
- Son principe repose essentiellement sur l'hypothèse selon laquelle les réactions anodiques et cathodiques occupent chacune la totalité de la surface et prend en considération le potentiel mixte et non pas le potentiel d'équilibre thermodynamique.

I.6.6.1.3. Mesure de la résistance de polarisation (méthode de Stern et Geary)

Egalement connue sous le nom de polarisation linéaire, la mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts ($\Delta E \sim 10$ mV) au voisinage du potentiel de corrosion et à déterminer le courant (ΔI) correspondant traversant le circuit extérieur. La pente de la droite $\Delta I = f(\Delta E)$ obtenue permet de calculer la résistance de polarisation R_p (inverse de la pente). Elle est définie par la formule de *Stern et Geary* [104], qui découle elle-même de l'équation de *Butler-Volmer* précédemment citée, selon la relation :

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta I}\right)_{E_{corr}} = R_p = \frac{b_a \times b_c}{2.303(b_a + b_c)} \frac{1}{I_{corr}} = \frac{k}{I_{corr}} \quad (I.15)$$

Où I_{corr} est le courant de corrosion et b_a et b_c les pentes de Tafel anodique et cathodique. Cette méthode permet des mesures rapides en raison de la simplicité du principe. Elle est particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu (tri de composés). Sa validité doit être vérifiée avec soin dans le cas particulier de chaque système étudié. Cette technique peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de revêtement. Toutefois, son interprétation est très souvent délicate, du fait, d'une part de la détermination des coefficients b_a et b_c , et d'autre part, son application est limitée principalement au mécanisme d'activation.

Toutes les techniques stationnaires précédemment citées restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable. Parmi ces techniques, la technique d'impédance électrochimique occupe une place privilégiée.

I.6.6. 2. Méthodes transitoires : la spectroscopie d'impédance électrochimique

I.6.6.2.1. Principe

Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel $\Delta E(t)$ en fonction de la fréquence f . En effet, les systèmes électrochimiques sont en général des systèmes non linéaires et non stationnaires. Leur étude en régime dynamique périodique peut toutefois être effectuée autour d'un point de fonctionnement (E_0, I_0) , que l'on suppose quasi stationnaire, en utilisant des signaux de faible amplitude pour lesquels le comportement du système peut être linéaires et pendant une durée déterminée au cours de laquelle il n'existe pas d'évolution observable du système. Dans ces conditions, le comportement du système peut être assimilé à celui d'un Système Linéaire Invariant dans le Temps (SLIT) (figure I.39) [105-107].

Un SLIT est caractérisable expérimentalement par le graphe $H(\omega)$ de sa fonction de transfert $H(p)$ (p étant l'opérateur de Laplace) qui est indépendante de la forme et de l'amplitude du signal d'excitation utilisé pour son tracé. Le comportement d'un système électrochimique non linéaire est caractérisé par l'ensemble des graphes $H(\omega)$ de sa fonction de transfert mesurés le long de sa courbe courant-tension stationnaire. La fonction de transfert est l'impédance d'électrode $Z(\omega)$ lorsque le système est commandé en courant et l'admittance d'électrode $Y(\omega) = 1/Z(\omega)$ lorsqu'il est commandé en tension.

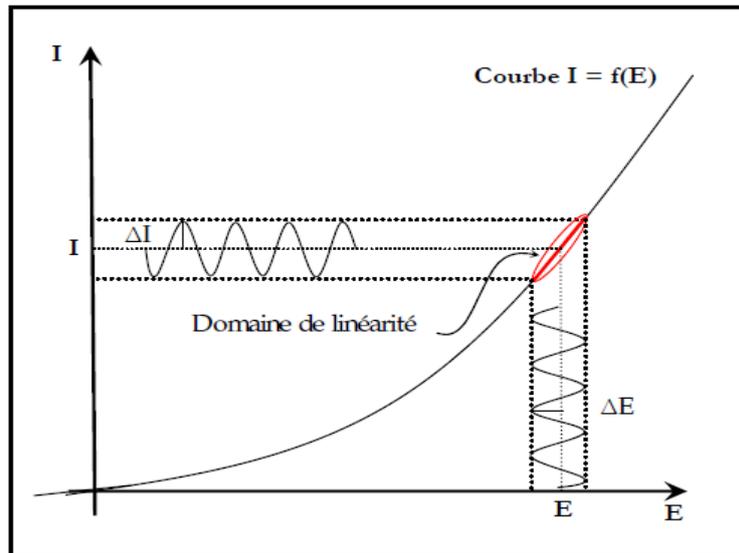


Figure I.38: Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement.

Le système électrochimique peut en effet être considéré comme une "boîte noire" qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (figure 31).

Les deux signaux sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que :

$$Y(\omega) = H(\omega) X(\omega) \quad (\text{I.16})$$

$X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$.

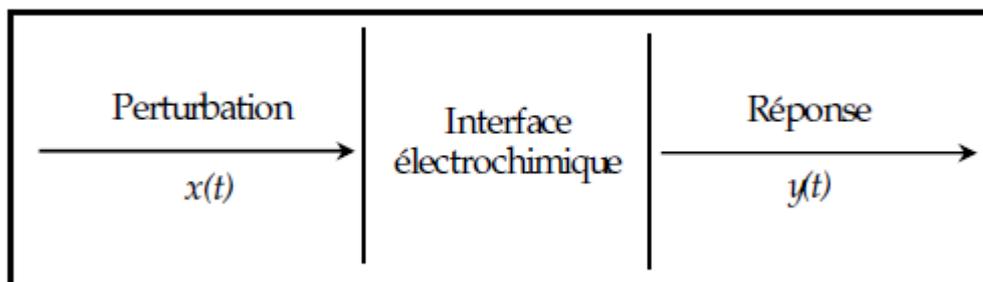


Figure I.39: Schéma d'une fonction de transfert

Classiquement, la perturbation appliquée sur la composante continue de la tension est sinusoïdale. Elle est fournie par un générateur programmable en fréquence ; le dispositif expérimental étant le même que celui de la figure I.39 mais comprend également un analyseur de fonction de transfert. L'expression totale de la tension est donnée par :

$$E = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{I.17})$$

ω étant la pulsation ($\omega = 2\pi f$)

La réponse en courant sinusoïdal obtenu après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation I_0 qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage φ entre ΔE et ΔI . Son expression est de la forme suivante :

$$I = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad (I.18)$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance $Z(\omega)$ autour du point de fonctionnement (I_0, E_0) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E|e^{j\omega t}}{|\Delta I|e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z|e^{j\varphi} \quad (I.19)$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module Z et sa phase φ . Il peut être écrit sous la forme :

$$Z(\omega) = Z_{Re}(\omega) + j Z_{Im}(\omega) \quad \text{avec } j = \sqrt{-1} \quad (I.20)$$

$$|Z|(\omega) = (Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2)^{1/2} \quad (I.21)$$

Où $\varphi = \tan^{-1}(Z_{Im}/Z_{Re})$

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les une des autres : Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

Plusieurs types de diagrammes sont utilisés pour représenter l'impédance électrochimique $Z(\omega)$. Le **diagramme de Nyquist** est obtenu en traçant dans le plan complexe l'impédance graduée en pulsation ω ou en fréquence. Les électrochimistes, à la différence des électriciens, portent l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance $-Z_{Im}(\omega)$ en fonction de sa partie réelle $Z_{Re}(\omega)$. Les **diagrammes de Bode** (module et phase) sont eux obtenus en traçant respectivement $\log Z(\omega)$ et la phase en fonction de $\log(\omega)$ ou $\log(f)$. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La présentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. Elle permet de mieux visualiser les points d'inflexion du module de l'impédance, les variations de phase ainsi que les différentes constantes de temps des phénomènes mis en jeu. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist qui

permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte (R_e), la résistance de transfert de charge (R_t) et la capacité de double couche (C_{dc}).

L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut en effet être assimilée par analogie à une impédance électrique. On peut donc associer à ce système un circuit électrique équivalent ou CEE où chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface métal/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique. Signalons toutefois que l'interprétation des diagrammes d'impédance expérimentaux par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions primordiales :

- tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système ;
- le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

En régime dynamique, une interface électrode/électrolyte simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interfaciale et noté C_{dc} ; cette double couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmotz, Gouy-Chapman et Stern [106,107]. Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en l'absence de gradient de concentration des espèces électroactives est donc analogue à celui du circuit électrique de la figure I.40, appelé circuit de Randle généralisé.

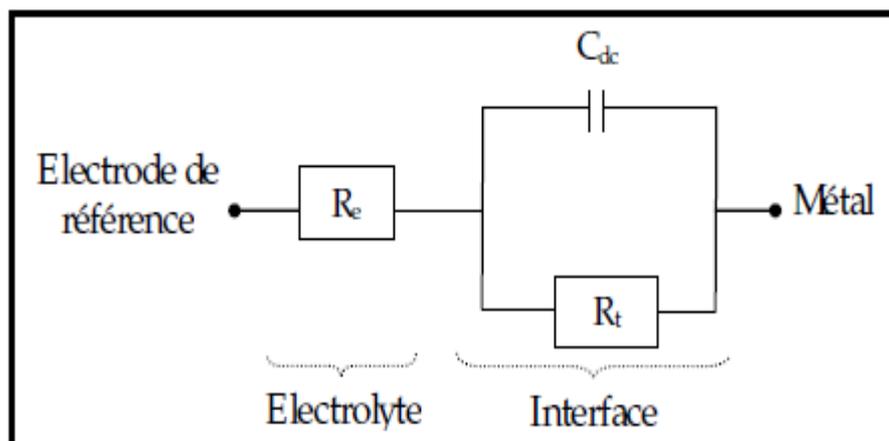


Figure I.40: Circuit de Randles d'une interface électrochimique simple (cas d'une réaction redox avec transfert de charge sans diffusion).

Ce circuit comprend également la résistance de transfert de charges impliquées dans la dissolution (R_t), ainsi que la résistance de l'électrolyte (R_e) qui représente la chute

ohmique dans l'électrolyte entre les électrodes de travail et de référence lorsqu'un courant passe. Notons que C_{dl} et R_t sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique (courant faradique qui correspond au transfert d'électrons à travers l'interface et qui est dû aux réactions électrochimiques) et de la charge de double couche (courant capacitif qui est dû à la modification de la répartition des charges électriques à l'interface; ce courant existe même en l'absence d'une réaction électrochimique à l'interface). Le graphe de Nyquist correspondant à ce circuit de Randles est représenté dans la figure I.41.

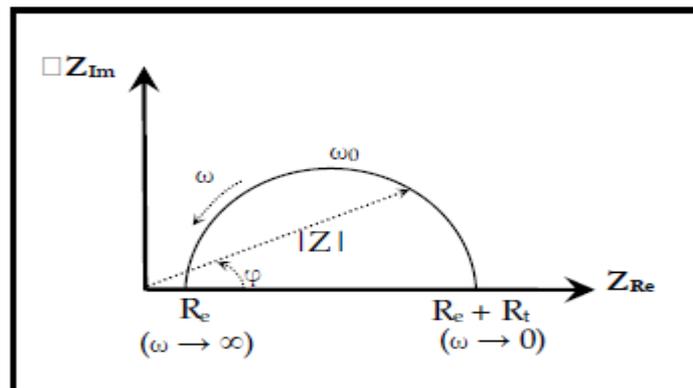


Figure I.41: Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle (réaction avec transfert de charge sans diffusion). La flèche indique le sens des fréquences croissantes.

Pour les valeurs $\omega = 0$ et $\omega = \infty$, la partie imaginaire de l'impédance totale s'annule, ce qui permet de déterminer les valeurs de R_t et de R_e . La valeur de la capacité de double couche est quant à elle obtenue par l'équation :

$$C_{dl} = \frac{1}{\omega_0 R_t} \quad (I.22)$$

, avec $\omega_0 = 2\pi f_0$; f_0 étant la fréquence pour laquelle $-Z_{im}$ atteint un maximum sur le diagramme de Nyquist. Cette fréquence de coupure permet de définir les différentes constantes de temps du circuit.

Références bibliographiques

- [1] J. Rech. Contribution à la compréhension des modes d'actions tribologiques et thermiques des revêtements en usinage. Application au cas du taillage de dentures à la fraise-mère à grande vitesse. PhD thesis, (2002).
- [2] J.J. Moore, D. Shong, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, ISBN : 0-08-043152-6, (2003).
- [3] J. H. Wingard, Communication Balzers.
- [4] H. Y. Lee, J. G. Han, S. H. Baeg, S. H. Yang, Structure and properties of WC-CrAlN superlattice films by cathodic arc ion plating process, Thin Solid Films 420-421, 414-420, (2002).
- [5] M. Okumiya, M. Griepentrog, Mechanical properties and tribological behavior of TiN-CrAlN and CrN-CrAlN multilayer coatings, Surface and Coatings Technology 112 (1-3), 123-128, (1999).
- [6] C. Subramanian, K. N. Strafford, Review of multicomponent and multilayer coatings for tribological applications, Wear 165 (1), 85-95, (1993).
- [7] W. Grzesik, Advanced protective coatings for manufacturing and engineering, ISBN 1-56990-339-5, (2003).
- [8] H. A. Jehn, Multicomponent and multiphase hard coatings for tribological applications, Surface and Coatings Technology 1315 (1-3), 433-440, (2000).
- [9] L. Chen, S. Q. Wang, Y. Du, J. Li, Microstructure and mechanical properties of gradient Ti(C, N) and TiN/Ti(C, N) multilayer PVD coatings, Materials Science and Engineering 478 (1-2), 336-339, (2008).
- [10] E. Lugscheider, O. Knotek, C. Barimani, H. Zimmermann, Arc PVD-coated cutting tools for modern machining applications, Surface and Coatings Technology 94-95, 641-646, (1997).
- [11] J. J. Nainaparampil, J. S. Zabinski, A. Korenyi-Both, Formation and characterization of multiphase film properties of (Ti-Cr)N formed by cathodic arc deposition, Thin Solid Films 333 (1-2), 88-94, (1998).
- [12] V. Fox, A. Jones, N. M. Renevier, D. G. Teer, Hard lubricating coatings for cutting and forming tools and mechanical components, Surface and Coatings Technology 125 (1-3), 347-353, (2000).

- [13] N. M. Renevier, N. Lobiondo, V. C. Fox, D. G. Teer, J. Hampshire, Performance of MoS₂/metal composite coatings used for dry machining and other industrial applications, *Surface and Coatings Technology* 123 (1), 84-91, (2000).
- [14] S. Gangopadhyay, R. Acharya, A. K. Chattopadhyay, S. Paul, Effect of substrate bias voltage on structural and mechanical properties of pulsed DC magnetron sputtered TiN–MoS_x composite coatings, *Vacuum* 84 (6), 843-850, (2010).
- [15] A. Savan, E. Pflüger, R. Goller, W. Gissler, Use of nanoscaled multilayer and compound films to realize a soft lubrication phase within a hard, wear resistance matrix, *Surface and Coatings Technology* 126 (2-3), 159-165, (2000).
- [16] R. Gilmore, M. A. Baker, P. N. Gibson, W. Gissler, Preparation and characterization of low-friction TiB₂-based coatings by incorporation of C or MoS₂, *Surface and Coatings Technology* 105 (1-2), 45-50, (1998).
- [17] A. A. Voevodin, J. M. Schneider, C. Reibold, A. Matthews, Multilayer composite ceramic-metal-DLC coatings for sliding wear applications, *Tribology International* 29 (7), 559-570, (1996).
- [18] A. A. Voevodin, J. S. Zabinski, Superhard, functionally gradient, nanolayered and nanocomposite diamond-like carbon coatings for wear protection, *Diamond and Related Materials* 7 (2-5), 463-467, (1998).
- [19] K. C. Chang, Y. C. Hsiao, C. C. Chang, F. B. Wu, Microstructure Evolution and Surface Characteristics of NiP and CrN Composite Coatings under Phosphate Glasses Molding Process, *Surface and Coatings Technology* 205 (5), 1225-1228, (2010).
- [20] C. P. Mulligan, T. A. Blanchet, D. Gall, Control of lubricant transport by a CrN diffusion barrier layer during high-temperature sliding of a CrN–Ag composite coating, *Surface and Coatings Technology* 205 (5), 1350-1355, (2010).
- [21] K. Polychronopoulou, M. A. Baker, C. Reibold, J. Neidhardt, M. O'Sullivan, A. E. Reiter, K. Kanakis, A. Leyland, A. Matthews, C. Mitterer, The nanostructure, wear and corrosion performance of arc-evaporated CrB_xN_y nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology* 204, 246–255, (2009).
- [22] C. Kim, M. C. Kang, J. S. Kim, K. H. Kim, B. S. Shin, T. J. Je, Mechanical properties and cutting performance of nanocomposite Cr-Si-N coated tool for green machining, *Current Applied Physics* 9 (1 SUPPL.), S145-S148, (2009).
- [23] H. Holleck et V. Schier, Multilayer PVD coatings for wear protection, *Surface and Coatings Technology* 76-77 (1-3), 328-336, (1995).

- [24] H. G. Prengel, P. C. Jindal, K. H. Wendt, A. T. Santhanam, P. L. Hegde, R. M. Penich, A new class of high performance PVD coatings for carbide cutting tools, *Surface and Coatings Technology* 139 (1), 25-34, (2001).
- [25] H. G. Prengel, A. T. Santhanam, R. M. Penich, P. C. Jindal, K. H. Wendt, Advanced PVD-TiAlN coatings on carbide and cermet cutting tools, *Surface and Coatings Technology* 94-95, 597-602, (1997).
- [26] S. K. Tien, C. H. Lin, Y. Z. Tsai, J. G. Duh, Oxidation behavior, microstructure evolution and thermal stability in nanostructured CrN/AlN multilayer hard coatings, *Journal of Alloys and Compounds* 489 (1), 237-241, (2010).
- [27] Y. J. Kim, T. J. Byun, J. G. Han, Bilayer period dependence of CrN/CrAlN nanoscale multilayer thin films, *Superlattices and Microstructures* 45 (2), 73-79, (2009).
- [28] B. Warcholinski, A. Gilewicz, Z. Kuklinski, P. Myslinski, Hard CrCN/CrN multilayer coatings for tribological applications, *Surface and Coatings Technology* 204 (14), 2289-2293, (2010).
- [29] E. Celik, I. Birlik, Y. Karakas, Synthesis of NiCrAl/MgO-ZrO₂ cermet powders by chemical method for functionally graded coatings, *Journal of Materials Processing Technology* 209 (2), 695-699, (2009).
- [30] D. Y. Wang, Y. W. Li, W. Y. Ho, Deposition of high quality (Ti,Al)N hard coatings by vacuum arc evaporation process, *Surface and Coatings Technology* 114 (2-3), 109-113, (1999).
- [31] Z. H. Jin, Y. Z. Feng, Thermal fracture resistance of a functionally graded coating with periodic edge cracks, *Surface and Coatings Technology* 202 (17), 4189-4197, (2008).
- [32] E. Felder, « Procédés d'usinage », Article B7000, *Technique de l'ingénieur*, (1997).
- [33] R. Laheurte, « Application de la théorie de seconde gradient a la coupe des matériaux », thèse de doctorat, Université Bordeaux I, France, (2004).
- [34] G. Germain, contribution a l'optimisation du procédé d'usinage assiste laser. Thèse doctorat de l'école Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, P 175 France, (2006).
- [35] A. Passeron, *Tournage Techniques de l'Ingénieur, traité Génie mécanique BM*, 7, P 86.
- [36] X. Soldani : « modélisation analytique de l'usinage a grande vitesse et étude de l'usure en cratère – application au tournage », Thèse de doctorat en mécanique, L'université Paul Verlaine – Metz (2008).

- [37] R. M'Saoubi, H. Chandrasekaran, Investigation of the effects of tool micro-geometry and coating on tool temperature during orthogonal turning of quenched and tempered steel, *International Journal of Machine Tools & Manufacture* Vol. 44, 213-224, (2004).
- [38] J.A. Arsecularatne, On Tool-Chip Interface Stress Distributions, Ploughing Force and Size Effect in Machining, *International Journal of Machine Tools and Manufacture* Vol. 37, 885-899, (1997).
- [39] N. Tounsi, J. Vincenti, A. Otho, M.A. Elbestawi, From the basic mechanics of orthogonal metal cutting toward the identification of the constitutive equation, *International Journal of Machine Tools & Manufacture* Vol. 42, 1373-1383, (2002).
- [40] N.N. Zorev, H.S.H. Massey, *Metal Cutting Mechanics*, Pergamon Press, (1966).
- [41] H. Chandrasekaran, D.V. Kapoor, Photoelastic analysis of tool-chip interface stresses, *Transactions of the ASME Journal of Engineering for Industry* Vol. 87, 495-502, (1965).
- [42] T.H.C. Childs, M. Mahdi, On the stress distribution between the chip and tool during metal turning, *Annals of the CIRP* Vol. 38, 55-58, (1989).
- [43] L.C. Lee, X. D. Liu, K.Y. Lam, Determination of Stress Distribution on the Tool Rake Face using a Composite Tool, *International Journal of Machine Tools and Manufacture* Vol. 35, 373-382, (1995).
- [44] A. Moufki, A. Molinari, D. Dudzinski, Modelling of orthogonal cutting with a temperature dependent friction law, *Journal of Mechanical Physics of Solids* Vol. 46, 2103-2138, (1998).
- [45] J. Wang, C.Z. Huang, W.G. Song, The effect of tool flank wear on the orthogonal cutting process and its practical implications, *Journal of Materials Processing Technology* Vol. 142, 338-346, (2003).
- [46] T.H.C. Childs, Material Property Requirements for Modelling Metal Machining, *Journal de Physique IV*, Vol. 7, S. XXI-XXXVI, (1997).
- [47] W. Grzesik, Friction behaviour of heat isolating coatings in machining: mechanical, thermal and energy-based considerations, *International Journal of Machine Tools & Manufacture* Vol. 43, 145-150, (2003).
- [48] I.S. Jawahir, C.A. Van Luttervelt, Recent developments in chip control research and applications, *Annals of the CIRP* Vol. 42, 659-693, (1993).
- [49] M. S. Carrilero, R. Bienvenido, J. M. Sánchez, M. Álvarez, A. González et M. Marcos : A SEM and EDS insight into the BUL and BUE differences in the turning processes of AA2024 Al-Cu alloy. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 42(2):215–220, (2002).

- [50] Casto S., Valvo E., Lucchini E., Maschio S., Piacentini M., Ruisi V.F. Ceramic materials wear mechanisms when cutting nickel-based alloys, *Wear*, 227–233, (1999).
- [51] Opitz H., König W. On the wear of cutting tool, *Adv. Mach. Tool Des. Res.*, Part 1, 173–190, (1967).
- [52] P.K. Wright, E.M. Trent. *Metals technology*, 1, 13, (1974).
- [53] R. Weill. Les phénomènes d'usure au contact du copeau et de l'outil; formation de couches de diffusion à la surface des outils en carbures métalliques, *Revue Française de Mécanique* 18–19, 63–72, (1966).
- [54] R.S. Hu, P. Mathew, P.L.B. Oxley et H.T. Young. Allowing for end cutting edge effects in predicting forces in bar turning with oblique machining conditions, *Proc. Instn. Mech. Engrs.* 200 (C2), 89–99, (1986).
- [55] S.V. Subramanian, S.S. Ingle, D.A.R. Kay. Design of coatings to minimize tool crater wear, *Surf Coat. Tech.* 61, 293–299, (1993).
- [56] C. Y. H. Lim, P. P. T. Lau, and S. C. Lim. The effects of work material on tool wear. *Wear*, 250(1–12):344–348, October (2001).
- [57] Q. Liu and Y. Altintas. On-line monitoring of flank wear in turning with multilayered feed-forward neural network. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 39(12):1945–1959, December (1999).
- [58] S.-S. Cho and K. Komvopoulos. Wear mechanisms of multi-layer coated cemented carbide cutting tools. *J. Tribol.*, 119(1):8–17, January (1997).
- [59] Y. S. Liao and R. H. Shiue. Carbide tool wear mechanism in turning of Inconel 718 superalloy. *Wear*, 193(1):16–24, April (1996).
- [60] G. List, M. Nouari, D. Géhin, S. Gomez, J.P. Manaud, Y. Le Petitcorps, and F. Girot. Wear behaviour of cemented carbide tools in dry machining of aluminium alloy. *Wear*, 259(7–12):1177–1189, 2005.
- [61] M. Nouari and I. Iordanoff. Effect of the third-body particles on the tool-chip contact and tool-wear behaviour during dry cutting of aeronautical titanium alloys. *Tribology International*, 40(9):1351–1359, September 2007.
- [62] K.-M. Li and S. Y. Liang. Modeling of cutting forces in near dry machining under tool wear effect. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 47(7–8):1292–1301, June (2007).

- [63] A. Ebrahimi and M.M. Moshksar. Evaluation of machinability in turning of microalloyed and quenched-tempered steels: Tool wear, statistical analysis, chip morphology. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(2):910–921, January (2009).
- [64] K. A. Venugopal, S. Paul, and A. B. Chattopadhyay. Tool wear in cryogenic turning of ti-6al-4v alloy. *Cryogenics*, 47(1):12–18, January (2007).
- [65] X. Li, A brief review: acoustic emission method for tool wear monitoring during turning, *International Journal of Machine Tools & Manufacture* Vol. 42 (2002), 157-165.
- [66] H. O. Pierson: «Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications», Noys Publications, New Jerrey, USA., (1996).
- [67] H. Okamoto: «Desk handbook Phase Diagrams for binary alloys», ASM International, (2000).
- [68] A.K. Dua, R.P. Agarwala, Coatings for reducing plasma contamination and power loss in fusion reactor, *Mater. Sci. Forum*, vol. 246, p. 225-238 (1997).
- [69] K. Vandierendonck, M. Van Stappen, Study of the performance of PVD and PCVD coated cerments for different cutting applications, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 97, p. 218-223 (1997).
- [70] S. Chatterjee, S. Chandrashekhar, Deposition methods, properties and metal cutting applications of ceramic films, *Key Eng. Mater.*, vol. 114, p. 67-104 (1996).
- [71] M. Rahman, K.H. W. Seah, T.N. Goh, C.H. Lee, Effectiveness of various coatings on cermet cutting tools, *Proc.3rd Intern. Conf., Computer Intergrated Manuf.*, XXV+1537, p. 1100-1106.
- [72] R. Porat, Y. Cassuto, A copmarison between CVD and PVD coated cemented carbide cutting tools, *J. de physique IV C5*, p. 803-810 (1989).
- [73] I. Yoshizawa, M. Fukutomi, K. Kamada, Residual stress in coated low-Z of TiC and TiN: III. PVD coated films, *J? Nuclear Mater.*, vol. 122-123, p. 1320-1324 (1984).
- [74] T. Abe, Y. Murakami, K. Obara, S. Hiriki, K. Nakamura, T. Mizoguchi, A. Doi, K. Inagawa, Development of TiC coated wall materials for JT-60, *J. Nuclear Mater.*, vol. 133-134: 754-759 (1985).
- [75] H. Hollek, H. Leiste, E. Nold, H. Schulz, A. Skokan, Multiphase ceramic materials and coatings for fusion reactor applications, *J. Nuclear Mater.*, vol. 155-157, p. 221-224 (1988).
- [76] R. Ahlroth, Effects of TiC and TiN diffusion barriers on tensile and fatigue properties of W fibre-reinforced Ni composites, *High Temp. Technol.*, vol. 2, p. 43-47 (1984).

- [77] S. Zhang , W. Zhu, TiN coatings of tool steels: a review, *J. Mater. Proc. Technol.*, vol. 39, p. 165-177 (1993).
- [78] T. Kodas, M. Hampden-Smith: «The chemistry of metal CVD». VCH, Weinheim, NY, Basel, Cambridge, Tokyo, (1994).
- [79] J. Kohlscheen, H.R. Stock,, P. Mayr, Substoichiometric titanium nitride coating as machinable surfaces in ultraprecision cutting, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 120-121, p. 740-745 (1999).
- [80] S. Boiteau-Auvary. « Quels sont les enjeux d'une barrière de diffusion de carbure de titane entre le tungstène et le carbure de silicium, sur l'élaboration par dépôt chimique en phase vapeur, et sur les propriétés mécaniques du renfort filamentaire de SiC ? » Thèse: ICMCB-CNRS, UNIVERSITE BORDEAUX I, NO. d'ordre : 1832, (1997).
- [81] L. Vandenbulcke, Thermodynamic approach to the chemical vapour deposition of non-stoichiometric titanium carbide at 1300-1500K; comparison with experimental results, *proc. 8th Internat. Conf. on CVD*, p. 32-43 (1981).
- [82] H. Jonsson, H.E. Hinterman, Supply of carbon to a CVD TiC-layer on cemented carbides, *Proc. Of the 3rd Europ. Conf. on CVD*, xi+263, p. 200-207 (1980).
- [83] K.G. Stjernberg, H. Gass, H.E. Hinterman, The rate of chemical vapour deposition of TiC. *Thin Solid Films*, vol. 40, p. 81-88 (1977).
- [84] T. Takahashi, K. Sugiyama, K. Tomita, The chemical vapour deposition of titanium carbide coatings on iron, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 114, p. 1230-1235 (1967).
- [85] J. Subrahmanyam, A.K. Lahiri, K.P. Abraham, Kinetics of chemical vapour deposition, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, p. 1394-1399 (1980).
- [86] D.G. Kim, J.S. Yoo, J.S. Chum Effect of deposition variables on the chemical vapour deposition of TiC using propane, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 4, No. 2, p. 219-221 (1986).
- [87] N. Popovvsska, C. Drothler, V.K. Wunder, H. Gerhard, G. Emig, Investigations on TiN, TiC and Ti(CN) obtained by chemical vapour deposition, *J. de Physique IV*, vol. 9, p. 437-444 (1999).
- [88] J.N. Lindström, S. Amberg: 3rd Int. Conf. on Chem. Vap., The American Nuclear Society, p. 115-132 (1973).
- [89] S. Eroglu, B. Gallois, Growth and structure of TiC coatings chemically vapour deposited on graphite substrates, *J. Mater. Sci.*, vol. 30, p. 1754-1759 (1995).
- [90] M. Lee, M.H. Richmam, Chemical vapor deposition of a TiC coating on a cemented-carbide cutting tool, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 120, p. 993-996 (1973).

- [91] E. A. Hauptfear, L. D. Schmidt, Kinetics and multiple steady states in the chemical vapour deposition of titanium carbide, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, p. 1793-1801 (1993).
- [92] J. Echigoya, Z.T. Liu, A. Imamura, S. Takatsu, Transmission electron microscopy studies of growth and interface structure of chemical vapour deposited TiC and TiN films on WC-Co alloy substrates, *Thin Solide Films*, vol. 198, p. 293-300 (1991).
- [93] S. Eroglu, B. Gallois, Residual stresses in chemically vapour deposited coatings in the Ti-C-N system, *J. de Physique IV C3*, p. 155-162 (1993).
- [94] I.Y. Konyashin, The influence of Fe-group metals on the CVD of titanium carbide. *Chem. Vap. Deposition* vol. 2, p. 199-208 (1996).
- [95] S. Eroglu, B. Gallois, Growth and structure of TiC_xN_y coatings chemically vapour deposited on graphite substrates, *J. Mater. Sci.*, vol. 32, p. 207-213 (1997).
- [96] L.E. Brecher: 2nd Int. Conf. on Chem. Vap. Dep., The Electrochemical Society, p. 37-62 (1970).
- [97] H.E. Carlton, J.H. Hall, J.M. Brecher: 2nd Int. Conf. on Chem. Vap. Dep., The Electrochemical Society, p. 209-225 (1970).
- [98] P. Bachmann, P. Tissot, Précis de génie de chimie. GEORG (1981)
- [99] N. Azzouz, Cours de corrosion, Ecole Normale Supérieure de Jijel (2003)
- [100] N. Le Bozec, Réaction de Réduction de l'Oxygène sur les Aciers Inoxydables en Eau de Mer Naturelle, Thèse de doctorat, Université de Bretagne occidentale 2000.
- [101] S.V. Subramanian, S.S. Ingle, D.A.R. Kay. Design of coatings to minimize tool crater wear, *Surf Coat. Tech.* 61, 293-299 (1993).
- [102] W. Grzesik. and P. Nieslony. Prediction of friction and heat flow in machining incorporating thermophysical properties of the coating-chip interface, *Wear*, 256, 108 – 117 (2004).
- [103] S.J. Bull, A.M. Jones. Multilayer coatings for improved performance, *Surface and Coatings Technology*, 78, 173 – 184 (1996).
- [104] J.-B. Jorcin, M.E Orazem et al, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 1473.
- [105] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*. Traité des matériaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1993).
- [106] J. P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann, Paris (1996).
- [107] C. Gabrielli, Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances, *Techniques de l'ingénieur 95*, traité Analyse et caractérisation, PE2210 (2002).

II.1. INTRODUCTION

Ce chapitre est dédié aux moyens expérimentaux utilisés lors de notre thèse. Il se subdivise en deux grandes parties : l'une sera consacrée à la présentation des procédés d'élaboration et de caractérisation des revêtements, la deuxième concernera la description de la machine de tournage utilisée pour réaliser les tests d'usinage, ainsi que les techniques de quantification de l'usure des outils de coupe.

II.2. DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVD)

II.2.1. Description du réacteur

Les techniques CVD (Chemical Vapor Deposition) sont utilisées dans l'industrie (revêtements de pièces contre l'usure mécanique, la corrosion, l'oxydation haute température, réalisations de composants pour la microélectronique, de films transparents pour des applications optiques et optoélectroniques), que dans la recherche, fondamentale ou appliquée.

Une grande variété de réacteurs CVD de différentes formes et de différentes tailles sont couramment employés dans des laboratoires de recherche ou pour des applications industrielles. On peut les classer en deux groupes principaux: les réacteurs à parois chaudes, et les réacteurs à parois froides.

Réacteurs à parois chaudes

La principale caractéristique de ce type de réacteur est que tout le volume de la phase gazeuse se trouve à la température de réaction, puisque le réacteur est placé à l'intérieur d'un four. Un inconvénient majeur est que le dépôt ne s'effectue pas seulement sur les pièces à recouvrir, mais également sur les parois du réacteur, ce qui peut être une source de pollution car des espèces gazeuses sont susceptibles de s'adsorber sur ces parois et de réagir pour former des impuretés solides. Ce type de réacteur est principalement utilisé pour des applications industrielles en grande série, notamment pour le recouvrement ou ce que l'on appelle l'infiltration de pièces de formes compliquées. Il s'agit généralement de réacteurs cylindriques horizontaux traversés par un flux forcé de gaz réactif. Afin de minimiser les effets du transport de masse en phase vapeur, on associe souvent à ces réacteurs l'utilisation de la basse pression. Dans ce cas, le dépôt est contrôlé par les cinétiques de surface, ce qui favorise l'homogénéité de la couche en épaisseur et en composition.

Réacteurs à parois froides

Dans ce type de réacteur, seule la surface à recouvrir est chauffée. Le chauffage du substrat est assuré soit par induction radio-fréquence, soit par l'intermédiaire de résistances électriques. Cela se traduit par l'existence d'un important gradient thermique au voisinage du substrat. Du fait des phénomènes de diffusion thermique en phase gazeuse (effet Soret), il en résulte des problèmes de turbulences et de recirculations qui modifient le flux idéal des gaz.

Ce problème de dynamique des fluides doit être pris en compte et peut être fortement atténué en se plaçant en basse pression. Une attention toute particulière doit également être apportée à la forme du réacteur et à l'arrivée des gaz dans le réacteur afin de minimiser ces effets de circulation en phase vapeur. Dans le cas de réacteurs verticaux, une géométrie axisymétrique du flux, ainsi que l'utilisation de supports rotatifs tendent à améliorer l'homogénéité du dépôt.

Pour cette étude, un réacteur CVD à parois froides et à pression atmosphérique a été conçu pour l'élaboration des films de TiC et de TiN sur les outils de coupe en carbure de tungstène WC-Co. Les différentes parties du réacteur sont montrées à la figure II.1.

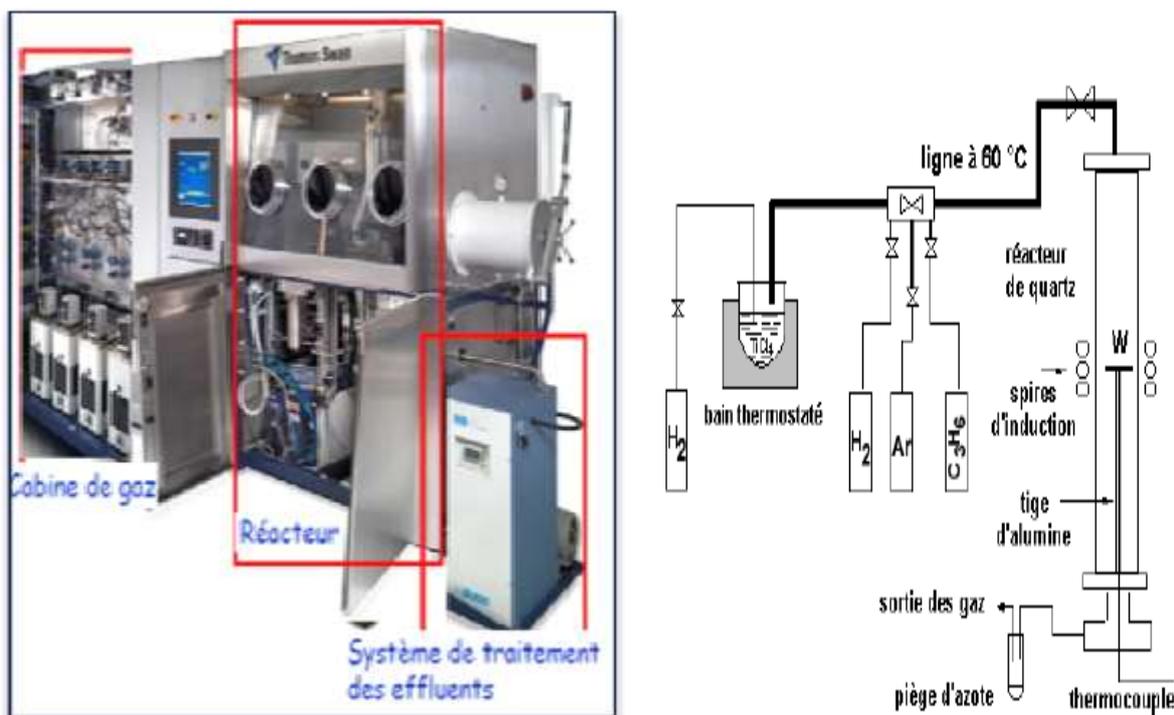


Figure II.2: Différents éléments d'un réacteur CVD à parois froides.

Ce réacteur est constitué par :

- ✓ Une chambre de réacteur en quartz (figure II.1), avec l'intérieur un suscepteur, support du substrat de en alumine. Les gaz injectés dans la chambre de réacteur réagissent au niveau du suscepteur qui est chauffé par induction HF. Ce type de chauffage laisse les parois de l'enceinte froides (réacteur à parois froides).
- ✓ Se compose d'un bain thermostaté à 60°C, contenant le bulleur du gaz pour l'alimentation en précurseur de titane (TiCl_4).
- ✓ Le mélange des gaz est composé de TiCl_4 (pureté 99.9%), de H_2 (pureté 99.999%) et de N_2 (pureté 99.995%) pour TiN et de C_3H_6 (pureté 99.8%) pour TiC.
- ✓ La vitesse de dépôt obtenue est d'environ 2.0 $\mu\text{m}/\text{mn}$, à 5 min.
- ✓ La température de dépôt est 1000°C, le contrôle de la température est assuré à l'aide d'un thermocouple type K, chromel-alumel.

II.2.2. Système d'alimentation du précurseur de titane

Dans la technique CVD, il est courant que pour le transport des précurseurs qui possèdent une pression de vapeur très faible, un gaz vecteur et réducteur soit utilisé à l'aide d'un bulleur placé dans un bain thermostaté [1] (figure II.2).

Un des précurseurs de titane le plus utilisé pour l'élaboration des films TiC et de TiN est le tétrachlorure de titane (TiCl_4). Ce composé est incolore et liquide à température ambiante et sa pression de vapeur est très faible. C'est pourquoi, il est nécessaire de chauffer le précurseur à 60°C pour produire une phase vapeur.



Figure III.1: Evaporateur TiCl_4 et débitmètres.

Toutefois, la détermination de la concentration en précurseur a été délicate. La pression partielle de TiCl_4 ne peut pas en effet être exactement prise comme sa tension de vapeur saturante à 60°C, car le phénomène est dynamique, et donc la cinétique de

vaporisation intervient. Cependant, dans cette étude, cette approximation a été faite et il a été considéré que la pression partielle de TiCl_4 entraîne dans le réacteur était égale à la tension de vapeur saturante à 60°C , soit de 67 hPa [2].

Afin de maintenir la phase vapeur du précurseur jusqu'à l'entrée du réacteur, un cordon chauffant a été placé autour de la ligne d'alimentation après la sortie du bulleur et jusqu'à l'entrée du réacteur. Pour éviter la contamination du précurseur, des gaz de réaction et par conséquent du revêtement, toutes les conduites des gaz sont en téflon et/ou en acier inoxydable (304). De même, comme l'élaboration de films de TiC et/ou de TiN implique la formation d'acide chlorhydrique, l'entrée et la sortie du réacteur ont été réalisées en acier inoxydable. La pureté du tétrachlorure de titane qui a été utilisé dans ce travail est de 99.9%.

II.2.3. Système de chauffage et substrats utilisés

II.2.3.1. Système de chauffage

Le chauffage du substrat de tungstène a été réalisé par induction, grâce à un générateur de haute fréquence. Ainsi, dans ce réacteur, le seul matériau métallique susceptible d'être chauffé est le substrat. Le contrôle de la température est assuré à l'aide d'un thermocouple type K et vérifiée avec un pyromètre optique depuis l'extérieure du réacteur. L'étanchéité du réacteur est assurée par des joints toriques afin d'éviter toute entrée d'air et par conséquent d'oxygène.

Le chauffage du substrat a été assuré en présence d'un mélange H_2 -Ar et la stabilisation de la température a été faite sous atmosphère réductrice de H_2 .

II.2.3.2. Substrats utilisés

Le tournage des aciers durcis par trempe nécessite l'utilisation de matériaux coupants ayants d'excellentes propriétés de dureté à hautes températures, de résistance à l'usure et de stabilité chimique. D'après les littératures, le carbure de tungstène liant au cobalt WC-Co est le plus utilisé à l'usinage des métaux durs grâce à sa dureté et sa ténacité élevées.

Les substrats utilisés dans notre travail, sont des plaquettes en carbure de tungstène WC-Co de $20 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$.

L'analyse chimique par EDS, nous a permis de résumer les éléments constituant ces substrats au tableau II.1.

Elément	C	O	Nb	Mo	Ti	V	Co	W
Pourcentage de composition chimique en at%	18.39	12.38	5.93	3.38	7.73	0.82	8.95	42.43

Tableau II.1: Composition chimique du substrat de carbure de tungstène WC-Co.

Nettoyage de substrat

Quels que soient les substrats utilisés, leur nettoyage fut identique. Une succession de passages dans des bains de solvant permet d'éliminer toutes les impuretés qu'elles soient de nature organique (résine, graisses, hydrocarbures,...) ou bien solide (poussière, morceaux de silicium, métaux,...). En effet, toute impureté se trouvant à la surface de l'échantillon peut générer une mauvaise adhérence du film, des contraintes interfaciales etc.

Les échantillons sont nettoyés selon la séquence suivante [3]:

- Trichloréthylène (à 99,5%),
- Acétone pure (99,5%),
- Ethanol (99,5%).

Toutes les séquences ont été effectuées dans un bac à ultrasons sous vibration pendant cinq minutes. A la fin de chaque étape, les substrats sont rincés à l'eau déionisée et stockés dans des piluliers contenant de l'éthanol absolu jusqu'à leur utilisation.

II.2.4. Choix de l'hydrocarbure pour l'élaboration des films de TiC

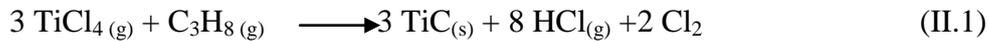
La vitesse de croissance de TiC dépend de la cinétique de décomposition de l'hydrocarbure. Lorsque le méthane est utilisé comme source de carbone, la vitesse de dépôt de TiC est trop lente et le procédé se trouve hors équilibre thermodynamique [4]. Cette vitesse augmente lorsqu'on utilise un hydrocarbure plus riche en carbone.

Le propène a été choisi pour ce travail parce qu'il permet une vitesse de dépôt élevée (quelques microns par minute) grâce à sa relative capacité à se pyrolyser, ainsi que pour l'expérience déjà acquise dans l'utilisation de ce précurseurs. La pureté du gaz était de 99.5%.

En effet, dans l'étude de Boiteau-Auvaray [5], lorsque le dépôt de TiC était produit à 1000°C sur une fibre de W avec une faible vitesse de défilement (1m/mn), la durée de séjour du substrat avant l'entrée du propène était importante, favorisant les réactions de réduction du $TiCl_4$ et de dismutation des sous-chlorures sur la surface catalytique de tungstène. Le propène n'est entré en contact qu'avec un mélange de sous-chlorures et dans ce cas, le débit de l'hydrocarbure n'a eu aucune influence sur la vitesse de dépôt. En revanche, lorsque la durée

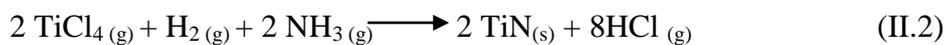
de séjour du substrat était diminuée, les phénomènes de réduction et de dismutation étaient réduits. Le contact du propène avec le $TiCl_4$ a favorisé la formation de TiC.

Par ailleurs, une relation de linéaire entre la quantité de HCl produit et la vitesse de croissance du dépôt de TiC a été expérimentalement établie par Hauptfear et al. [6], selon la réaction globale :

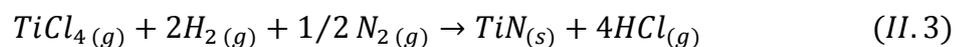


II.2.5. Choix de la source d'azote pour l'élaboration des films de TiN

Dans la littérature [7], il a été rapporté l'utilisation d'ammoniac pour l'élaboration des films TiN [8]. Ces films ont été élaborés dans des réacteurs CVD à parois chaudes et à basse pression selon la réaction globale :



Lorsque l'ammoniac est utilisé comme source d'azote, la température de dépôt est considérablement réduite, cependant les propriétés mécaniques de ce type de films sont moins intéressantes que celles obtenues en utilisant le diazote pour les applications de revêtements d'outils. Ainsi, pour ces applications, la source d'azote la plus utilisée dans la CVD de TiN est le diazote (N_2) d'après la réaction suivante :



II.2.6. Définition de la dilution du précurseur α

Les propriétés de TiC et de TiN dépendent d'une façon très importante des paramètres opératoires. Ainsi, dans ce travail, nous avons entrepris l'étude de l'interface de ces paramètres afin d'obtenir des films agissant comme revêtement protecteurs.

Le débit total des gaz (Q_{tot}) a été déterminé de la manière suivante pour les films de TiC :

$$Q_{tot} = Q_{TiCl_4} + Q_{totalH_2} + Q_{C_3H_6} \quad (II.4)$$

Et pour les films de TiN en utilisant l'azote :

$$Q_{tot} = Q_{TiCl_4} + Q_{totalH_2} + Q_{N_2} \quad (II.5)$$

Le débit total d'hydrogène :

$$Q_{total H_2} = Q_{TiCl_4H_2} (\text{vecteur}) + Q_{H_2} (\text{dilution}) \quad (II.6)$$

Et le débit de tétrachlorure de titane :

$$Q_{TiCl_4} = \frac{Q_{H_2}(\text{vecteur})}{\left(\frac{P_{tot} - P_{TiCl_4}}{P_{TiCl_4}}\right)} \quad (\text{II.7})$$

Enfin, la dilution α est défini comme suit :

$$\alpha = \frac{Q_{tot}}{Q_{TiCl_4}} \quad (\text{II.8})$$

II.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS DES REVETEMENTS

II.3.1. Techniques de caractérisations physico-chimiques

II.3.1.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X permet l'étude cristallographique des couches nitrurées sur toute leur épaisseur [9].

- **Principe**

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau polycristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à la figure II.3.

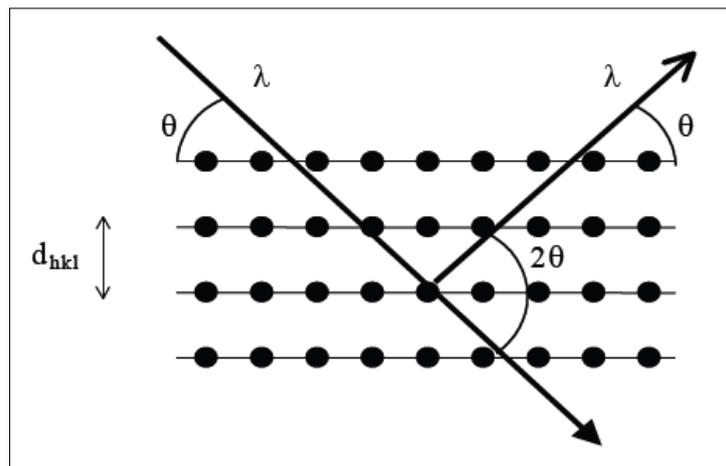


Figure II.3: Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (\text{II.9})$$

où d_{hkl} est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k et l), θ l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans et enfin λ la longueur d'onde des photons X.

Dans le cas d'un échantillon polycristallin où toutes les orientations possibles des cristallites sont représentées, tous les faisceaux diffractés que permet la structure émergent de l'échantillon.

- **Exploitation des diffractogrammes**

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines des différentes phases, leurs proportions, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux, les macro et micro - contraintes et la présence d'une texture.

- **Positions angulaires des raies de diffraction**

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin. L'étude des positions des raies de diffraction permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon. Une fois le réseau déterminé, les positions angulaires des raies permettent de calculer les distances interréticulaires des plans atomiques diffractant et ainsi d'accéder aux paramètres de maille.

Par exemple, pour un système cubique, on a :

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{II.10})$$

Les paramètres de maille évoluent sous l'effet de macro - contraintes ou par la présence de défauts ponctuels tels que des lacunes atomiques ou des atomes en substitution ou en insertion dans la structure. Moyennant certaines précautions, l'étude des positions angulaires des raies de diffraction permet de déterminer le taux de contraintes ou la nature des défauts ponctuels.

- **Intensités des raies de diffraction**

Les positions et intensités des raies de diffraction de la plupart des matériaux connus ont été étudiées et sont répertoriées dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de retrouver la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans le cas où la représentation des orientations de cristallites n'est pas identique dans toutes les directions de l'espace, les intensités relatives des raies de diffraction peuvent s'écarter des valeurs données par la structure cristalline. L'étude des intensités des raies d'un échantillon polycristallin de structure cristalline déterminée permet dans ce cas d'étudier la distribution des orientations des cristallites (texture) au sein de l'échantillon.

- **Configurations de mesure**

Dans le cadre de notre étude, on a utilisé un diffractomètre Bruker D8 Advance (40 kV- 40 mA) (Figure II.4) avec la raie $K\alpha_1$ du cobalt comme source au La.Bo.Ma.P. De l'ENSAM Cluny en configuration Bragg - Brentano, aussi appelée $\theta - 2\theta$, l'angle d'incidence θ séparant le faisceau de rayons X et la surface de l'échantillon est égal à l'angle de mesure entre le détecteur et la surface de l'échantillon. Cela signifie que les plans qui sont dans la situation de Bragg sont toujours parallèles à la surface.



Figure II.4: Diffractomètre des rayons X de type Bruker D8 Advance

II.3.1.2 Microscopie optique

Le suivi l'évolution de l'usure a été effectué à l'aide d'un microscope optique type HUND équipé d'une caméra type PHILIPS (figure II.5).

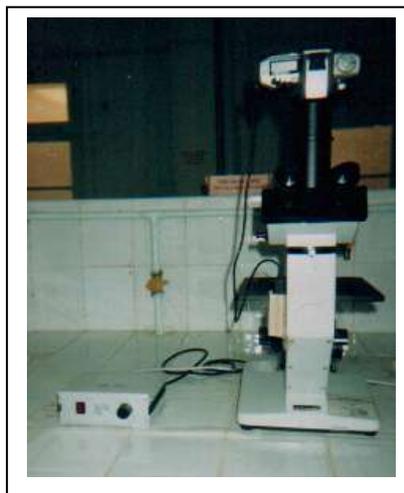


Figure II.5: Microscopie optique de type HUND.

II.3.1.3. Microscopie électronique

Le principe général consiste à envoyer un faisceau d'électrons qui interagit avec l'échantillon [10]. En réponse, l'échantillon renvoie plusieurs rayonnements spécifiques qui sont détectés et analysés selon la technique choisie (Figure II.6). Il est ainsi possible d'obtenir des renseignements de diverses natures.

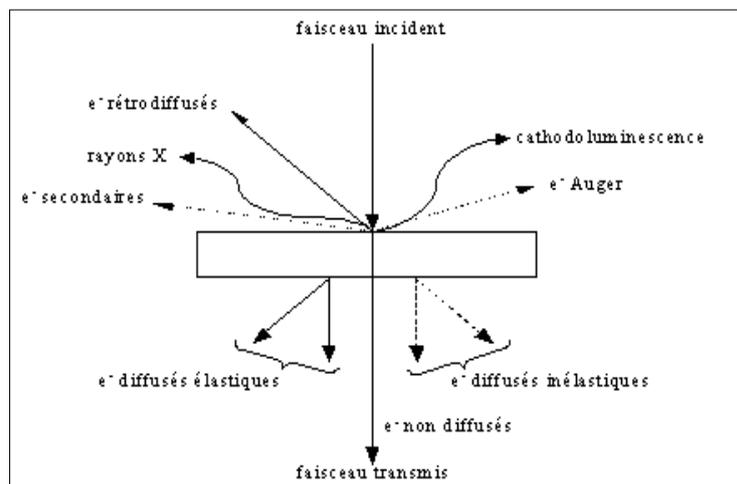


Figure II.6 : Interaction électrons – matière.

En Microscopie Electronique à Balayage (MEB) on travaille en vide ordinaire de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa avec toutes sortes d'échantillons sans préparation particulière. Le dépôt d'un film conducteur d'or ou de carbone est parfois nécessaire si l'on veut observer des échantillons isolants.

Un faisceau d'électrons est produit au sommet de l'appareil à l'aide d'un canon à électrons (Figure II.7.a). Ce canon est placé dans une colonne maintenue sous vide et les électrons sont obtenus en chauffant un filament. Le faisceau d'électrons primaires ainsi formé suit un chemin vertical dans la colonne du microscope. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques et des bobines défectrices. Lorsque le faisceau entre en interaction avec l'échantillon, les électrons secondaires sont recueillis par les détecteurs placés à cet effet et le signal obtenu est ensuite analysé et transformé en signal visuel. Dans tous les cas, le grandissement va de 10 à 100 000 au maximum.

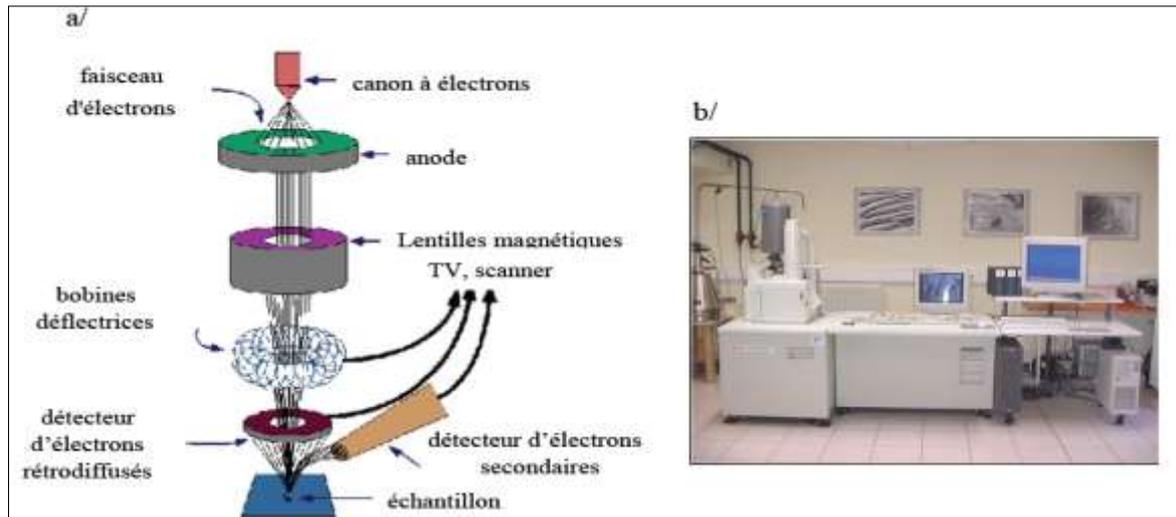


Figure II.7: a/ Principe du MEB – b/ JOEL JSM-5900 LV.

La Microscopie Electronique à Balayage est actuellement la méthode la plus utilisée pour observer la morphologie et les microstructures des couches nitrurées (en coupe transverse) et pour mesurer leur épaisseur. Ces observations apportent également des compléments d'information sur le mode de croissance des couches et les précipités qui peuvent se former.

Nous avons effectué des observations au MEB sur un microscope Jeol JSM-5900 LV (Figure II.7.b) à l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (ENSAM) de Cluny (France). Outre la vérification de l'épaisseur des couches et leur morphologie, cette technique nous a permis d'observer les précipités.

II.3.2. Techniques de caractérisations mécaniques et tribologiques

II.3.2.1. Microdureté

On appelle dureté la propriété d'un corps de s'opposer à la déformation plastique provoquée par des contacts de la couche superficielle. La rapidité et la simplicité de l'essai de dureté, ainsi que la possibilité de juger des propriétés d'une pièce sans la détruire, contribuent à sa large extension pour le contrôle de la qualité du métal des pièces et des produits métalliques. Pour cela on a utilisé la dureté Vickers avec un microduremètre de type AFFRI. Cette méthode est largement appliquée pour mesurer des pièces de faible épaisseur ou couches superficielles minces à dureté élevée. La dureté est déterminée par l'empreinte laissée dans la surface mise à l'essai (rectifiée ou même polie) par une pyramide en diamant à base carrée sous une charge de 100g.



Figure II.8 : microduremètre de type AFFRI.

II.3.2.2. Mesures tribologiques

Pour étudier la résistance à l'usure des aciers nous avons utilisé un tribomètre pion-disque (figure II.9.a) c'est la méthode la plus courante. Elle a pour but de tester dans les conditions de laboratoire la résistance à l'usure d'un ensemble tribologique formé de deux matériaux, généralement en présence d'un lubrifiant.

La méthode consiste à mettre en rotation un disque à surface plane, formant le partenaire de frottement mobile. Le partenaire de frottement fixe présente une surface sphérique (pion ou bille). Il appuie sur le disque de manière excentrique.

L'usure générée se manifeste par l'apparition d'un sillon circulaire sur le disque.

Différents contacts peuvent être étudiés dans notre cas il s'agit d'un contact acier / acier, le pion est une bille en acier 100C6 de 5 mm diamètre et le disque est l'échantillon étudié.

La force appliquée est constante et perpendiculaire au disque (figure II.9.b) elle est générée par un poids et mesurée à l'aide d'un dynamomètre. La vitesse de glissement est maintenue constante ; la rotation est poursuivie jusqu'à ce que le pion ait parcouru une distance déterminée par passages successifs sur le disque.

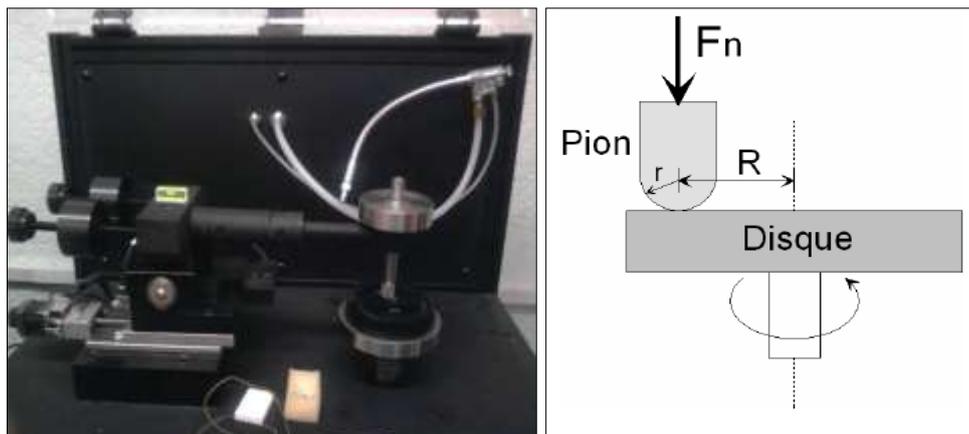


Figure II.9: Tribomètre pion-disque.

II.3.3. Mesures électrochimiques

La réactivité des matériaux étudiés est déterminée par le tracé des courbes de polarisation courant-potential qui donnent en outre accès aux paramètres cinétiques des réactions d'oxydo-réduction du processus de corrosion.

L'application de la polarisation non stationnaire et la mesure de la réponse en courant a été réalisé au laboratoire de chimie, université de Biskra en utilisant un appareillage comprenant:

Un potentiostat PGZ301 (Figure II.10) relié à un système d'acquisition de données équipé d'un logiciel (EC-LAB V10.02).

Une cellule électrochimique CEC/TH B70A050 (Figure II.10) de volume 300-450 ml comportant trois électrodes :

- une électrode de travail (parfois aussi appelée électrode indicatrice) (Figure II.10),
- une électrode de référence au KCl saturé (ECS) : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$ (Figure II.10)
- une électrode auxiliaire appelée aussi contre-électrode (en platine) (Figure II.10)
- un électrolyte, qu'est une solution NaCl 30g/L, naturellement aérée.



Figure II.10: Montage de la cellule du test de polarisation.

Un potentiel (E) est imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et la réponse en courant (i) est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode.

La Figure II.11 représente le circuit électronique d'un potentiostat.

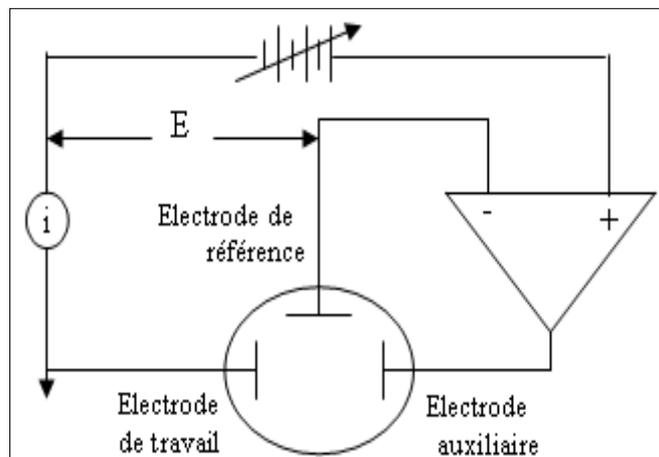


Figure II.11: Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat.

Les électrodes de travail utilisées sont constituées par des échantillons circulaires de diamètre 1,4 cm, chacun prend sa place dans un porte échantillon où la section polaire de l'électrode de travail est de 1cm². Les échantillons sont introduits dans la cellule.

II.4. METHODES DE CARACTERISATIONS ET USINAGE DE L'ACIER 42CD4

II.4.1. Matière à usiner

Dans notre travail, nous nous intéressons au chariotage des éprouvettes cylindriques en acier traité 42CD4 (trempé à 850°C et revenu à 500°C) (42HRS) de diamètre 160 mm et de longueur 70 mm (figure II.12). La composition chimique de cet acier est illustrée dans le tableau II.1.

Composition chimique	C	Si	Mn	S	Cr
Pourcentage (mass)	0,41	0,24	0,72	0,024	1,08

Tableau II.1: composition chimique de l'acier 42CD4.

II.4.2. Procédé d'usinage

Les couches optimisées ont été réalisées sur des plaquettes en carbure de tungstène (WC-Co), destinées au tournage (chariotage) des aciers 42CD4 dans le but de tester leur résistance à l'usure. La machine que nous avons utilisée est un tour parallèle de marque MACO à tourelle revolver (figure II.12).



Figure II.12: tour parallèle de marque MACO à tourelle revolver.

II.4.2.1. Géométrie de l'outil

Les plaquettes utilisées lors de nos essais ont été choisies en fonction d'usinage et d'après la recommandation de l'entreprise MECAPRO à Ouled Djellal à Biskra. Ce sont des plaquettes de type Sandvik en carbure revêtues, l'une est de type de GC4035

(TiN/Al₂O₃/TiCN) et l'autre de type GC3205 (TiN/TiC) (figure II.13), qui sont généralement utilisées pour le tournage extérieur, l'ébauche et la finition.

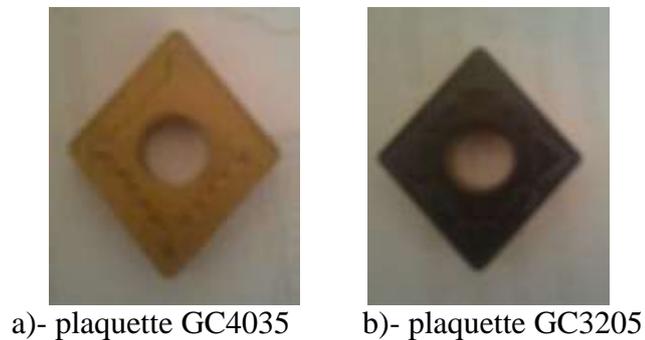


Figure II.13: Géométries et différentes couches de revêtement des plaquettes Sandvik.

Le porte-outil utilisé pour ces deux plaquettes est de type PCLN -R2020 K 12 (voir figure II.14).

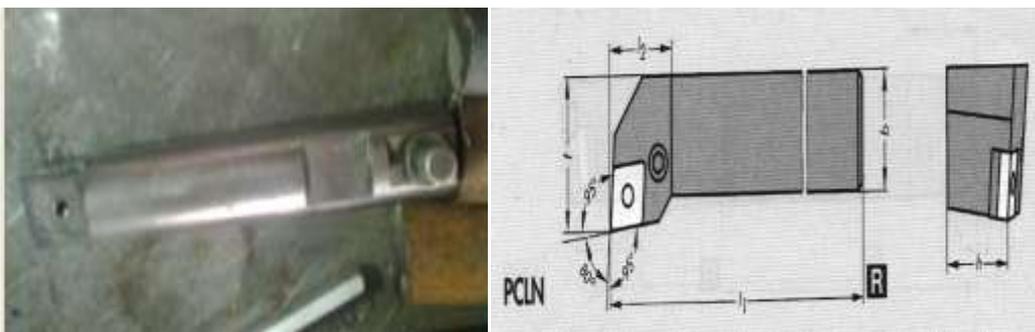


Figure II.14: Porte outil PCLN R-2020 K12.

II.4.2.2. Conditions de coupe

Les essais de chariotage ont été réalisés avec lubrification POLYBIO 150 (huile soluble dans l'eau) et les mêmes conditions de coupe suivantes : une avance $f=0.3\text{mm/tr}$, une profondeur de passe $a_p=2\text{mm}$ et une vitesse de coupe V_c qui varie dans la plage 60 à 270m/min.

II.4.3. Quantification de l'usure

L'outil est le point faible de l'usinage, car lors de l'industrie transformatrice des métaux, elle sensible aux efforts mécaniques et thermiques qui provoquent son usure et sa durée de vie est courte. La durée de vie de l'outil de coupe est principalement liée au développement de deux types d'usures (figure II.15) : l'usure en dépouille et l'usure en cratère. La première est due aux frottements entre la matière et la face de coupe de l'outil, tandis que la seconde est induite par le contact entre le copeau et la face d'attaque [11]. Donc, cette usure reste toujours un problème majeur dans le domaine de la fabrication industrielle.

Depuis plus dix ans, l'utilisation d'outils coupants non-revêtus en usinage tend à disparaître au profit d'outils revêtus. Cette tendance, d'abord instaurée en tournage, est peu à peu généralisée pour les outils coupants de (Fraisage, taillage et perçage) [12]. Il à noter que les revêtements d'outils permettent de prolonger leur durée de vie, réduisant ainsi l'usure dans les procédés à grande vitesse en jouant le rôle de barrière de diffusion [13]. Pour ces raisons, l'objectif de ce travail est de suivi l'évolution de l'usure en cratère K_t des plaquettes en carbure revêtues lors le tournage de l'acier traité 42CD4 afin de voir l'efficacité de revêtements TiN et TiC pour le prolongement de la durée de vie de plaquettes et pour la protection contre l'usure.

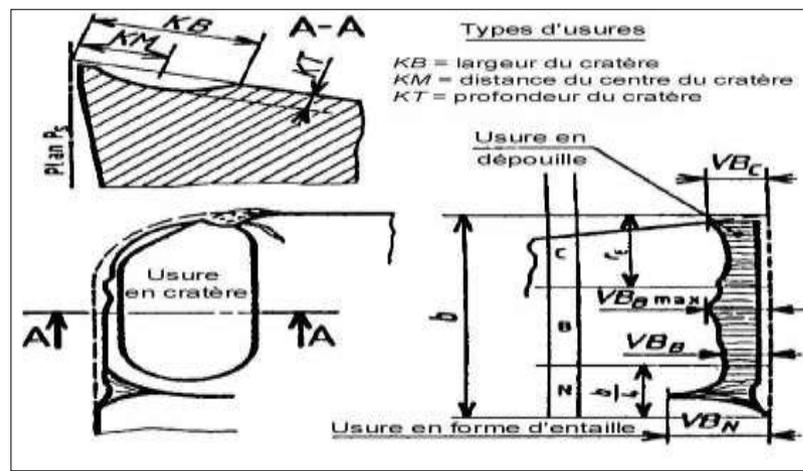


Figure II.15: Différentes formes d'usure des outils [11].

Références bibliographiques

- [1] T. Kodas, M. Hampden-Smith: «The chemistry of metal CVD». VCH, Weinheim, NY, Basel, Cambridge, Tokyo, (1994).
- [2] M.L. Pearce, W. Marek, Formation of silicon and titanium carbides by chemical vapour deposition, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 51, p. 887 (1968).
- [3] W. Kern, D. A. Pao-Tinen, Cleaning solution based on hydrogen for use in silicon semiconductor technology, *R.C.A. Review* 31 (2), 187-206, 1970
- [4] L. Vandenbulcke, Thermodynamic approach to the chemical vapour deposition of non-stoichiometric titanium carbide at 1300-1500K; comparison with experimental results, *proc. 8th Internat. Conf. on CVD*, p. 32-43 (1981).
- [5] S. Boiteau-Auvary. « Quels sont les enjeux d'une barrière de diffusion de carbure de titane entre le tungstène et le carbure de silicium, sur l'élaboration par dépôt chimique en phase vapeur, et sur les propriétés mécaniques du renfort filamentaire de SiC ? » Thèse : ICMCB-CNRS, UNIVERSITE BORDEAUX I, NO. d'ordre: 1832, (1997).
- [6] E. A. Hauptfear, L. D. Schmidt, Kinetics and multiple steady states in the chemical vapour deposition of titanium carbide, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, p. 1793-1801 (1993).
- [7] J. P. Dekker, P. J. van de Put, H.J. Veringa, J. Schoonman, A kinetic study of titanium nitride chemical vapour deposition using nitrogen, hydrogen and titanium tetrachloride, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 141, No. 3, p. 787-795 (1994).
- [8] Ch-Ch. Jiang, T. Goto, T. Hirai, Non-stoichiometry of titanium nitride plates prepared by chemical vapour deposition, *J. Alloys Comp.*, Vol. 190, p. 197-200, (1993).
- [9] L. Marot, Thèse de doctorat, Univ. Poitiers, France (2001).
- [10] J. Pascallon, thèse de Doctorat, Université Paris Sud, UFR Scientifique, (1998)
- [11] S. Zieba. Une méthode de suivi évolutif. Application au diagnostic de la qualité d'usinage. PhD thesis, Université de technologie de Compiègne, France (1995).
- [12] J. Rech. Contribution à la compréhension des modes d'actions tribologiques et thermiques des revêtements en usinage. Application au cas du taillage de dentures à la fraise-mère à grande vitesse. PhD thesis, (2002).
- [13] S. V. Subramanian, S. S. Ingle, D. A. R. Kay, Design of coatings to minimize tool crater wear, *Surf Coat. Tech.* 61, 293-299 (1993).

III.1. INTRODUCTION

Les carbures, nitrures et carbonitrures de titane, ont une grande importance technologique, faisant l'objet de plusieurs recherches, ils sont principalement utilisés comme des revêtements durs, des barrières contre l'oxydation, la corrosion et la micro-électronique. Ils sont classés parmi les matériaux réfractaires, d'une température de fusion supérieure à 3000°K [1]. Le carbure et le nitrure de titane TiC et TiN sont parmi les matériaux les plus durs après le diamant, permet leurs utilisations comme des couches superficielles pour les outils de coupe, en plus ils présentent des bonnes résistances à l'usure [2,3], leurs duretés varient suivant l'écart à la stœchiométrie [4,5]. Les carbures de titane à la température ambiante ont une haute stabilité chimique et une grande résistance à la corrosion, par contre aux températures élevées il a une faible résistance à l'oxydation.

Ce chapitre concerne la réalisation et la caractérisation de dépôts TiC et TiN par CVD. Dans un premier temps, nous présentons les paramètres opératoires utilisés pour leur élaboration utilisant un réacteur vertical à parois froides. Ensuite, nous présentons les différentes caractéristiques de ces dépôts.

III.2. DEPOT DE NITRURE DE TITANE TiN

Les dépôts sont réalisés dans un réacteur vertical à parois froides à pression atmosphérique sur des substrats plans (20x20x1 mm³). La température de dépôt est de 1000°C et le chauffage du substrat se fait par induction. Pour l'élaboration des dépôts, le mélange des gaz est composé de TiCl₄ (pureté 99.9%), de H₂ (pureté 99.999%) et de N₂ (pureté 99.995%). Comme le TiCl₄ est liquide à température ambiante, il est chauffé à 60°C dans un bulleur à l'aide d'un bain thermostaté afin de produire sa phase gazeuse et transporté par un courant de H₂ vers l'intérieur du réacteur. Afin de maintenir la phase vapeur du précurseur jusqu'à l'entrée du réacteur, un cordon chauffant est placé autour de la ligne d'alimentation après sortie du bulleur et jusqu'à l'entrée du réacteur. Pour éviter une contamination quelconque, toutes les conduites de gaz, l'entrée et la sortie du réacteur sont en acier inoxydable. Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes : La vitesse de dépôt obtenue est d'environ 2.0 µm/mn, le débit du précurseur métallique, Q_{TiCl_4} de 5 à 20 cm³/mn, débit total d'hydrogène, Q_{H_2} de 475 à 700 cm³/mn, débit de diazote, $Q_{N_2}=100$ cm³/mn, débit total de gaz, Q_{total} de 500 à 850 cm³/mn et durée de dépôt, $t_{dep}=5$ mn. La dilution de TiCl₄ ($\alpha=Q_{tot}/Q_{TiCl_4}$) est comprise entre 40 et 110.

III.2.1. Propriétés physico-chimiques

III.2.1.1. Analyse chimique par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

Sur la figure III.1, nous avons représenté les spectres EDS de dépôt de TiN. Les raies relatives aux éléments constituant ce dépôt sont présentes : de l'azote à été observé à 0.39 et du titane à 0.39, à 4.48 et à 4.92 kev. Toutefois, on observe également la raie de l'oxygène à 0.52 kev indiquant que les revêtements de TiN sont peut être contaminés.

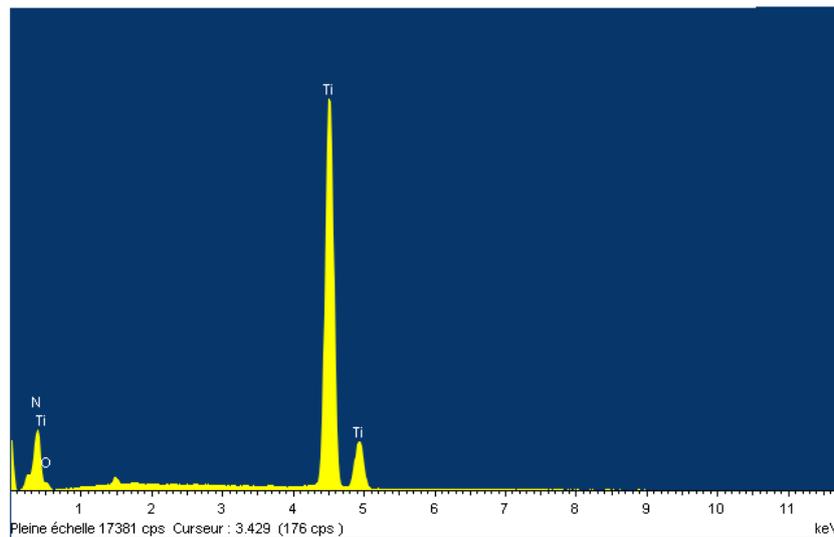


Figure III.1: Spectres EDS des films de TiN.

III.2.1.2. Analyse par DRX (diffraction des rayons X)

Les résultats de diffraction de rayons X (figure III.2) sont comparés avec les résultats des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials) de TiN (JCPDS 38-1420). L'analyse de la structure cristalline de ces films a montré la présence de la structure cubique à faces centrées (cfc).

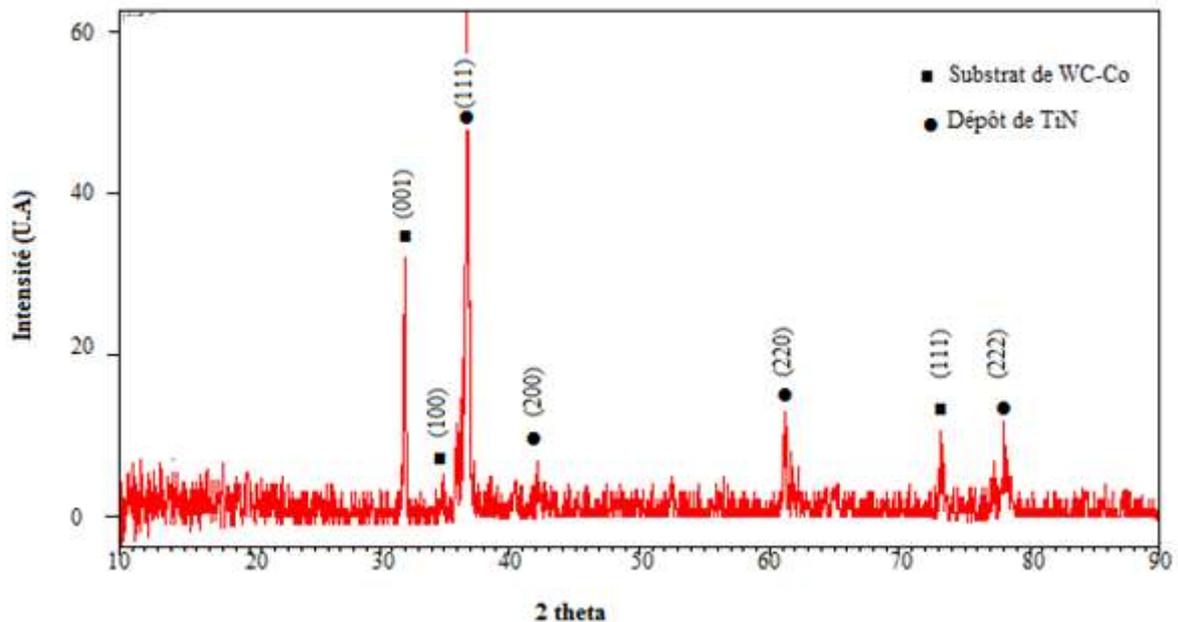


Figure III.2: Diffractogramme de rayons X d'un dépôt caractéristique de TiN à partir de N₂ comme source d'azote.

Des résultats expérimentaux, et des données de la fiche ASTM, on remarque qu'il-y-a quelques différences entre les positions des pics. Cela peut être causé par la présence de chlore dans les films qui induit la formation des défauts structuraux. Il a été rapporté dans la littérature que les films de nitrure obtenus en utilisant le tétrachlorure de titane comme source métallique sont souvent contaminés par du chlore, Cette contamination est plus importante lorsque la température de dépôt est faible (par exemple. dans le cas de la CVD assistée par plasma) [6]. La présence de chlore dans les films induit la formation des défauts structuraux, la détérioration partielle de la cristallinité et par conséquent une diminution des propriétés mécaniques. C'est pourquoi, une évaluation de la composition chimique des couches s'est avérée nécessaire.

III.2.1.3. Analyse morphologique par MEB (microscope électronique à balayage)

D'après littérature [6], la présence de chlore dans les films induit la formation des défauts structuraux. Ceci conduit à l'apparition des fissures sur la surface des films. Cette fissuration est due à la relaxation des contraintes résiduelles dans le revêtement. Janvier Montes et al [7], dans leur étude faite sur les dépôts de TiN et de TiC élaborés par CVD sur des substrats de tungstène, ont montré que la dilution α du tétrachlorure de titane (TiCl₄) a un

effet important sur la morphologie et la vitesse de dépôts parce que l'augmentation de cette dilution, peut contraindre la taille de grains du dépôt et améliore la résistance à la fissuration.

La figure III.3 montre l'effet de la dilution α sur la morphologie de dépôt TiN. Il a montré que l'augmentation de la dilution α (diminution du débit de TiCl_4) s'accompagne d'une légère diminution de la taille des cristaux sur la surface de dépôt. Bien que $Q_{\text{total H}_2}$ ait aussi diminuée, le rapport $Q_{\text{total H}_2}/Q_{\text{TiCl}_4}$, lui, a augmenté. Ceci se traduit par une augmentation relative des espèces hydrogénées aptes à réduire les espèces de TiCl_4 . Le nombre de sites de croissance (germination et croissance) est ainsi préférentiellement augmenté au déterminant de la croissance des cristaux déjà existants.

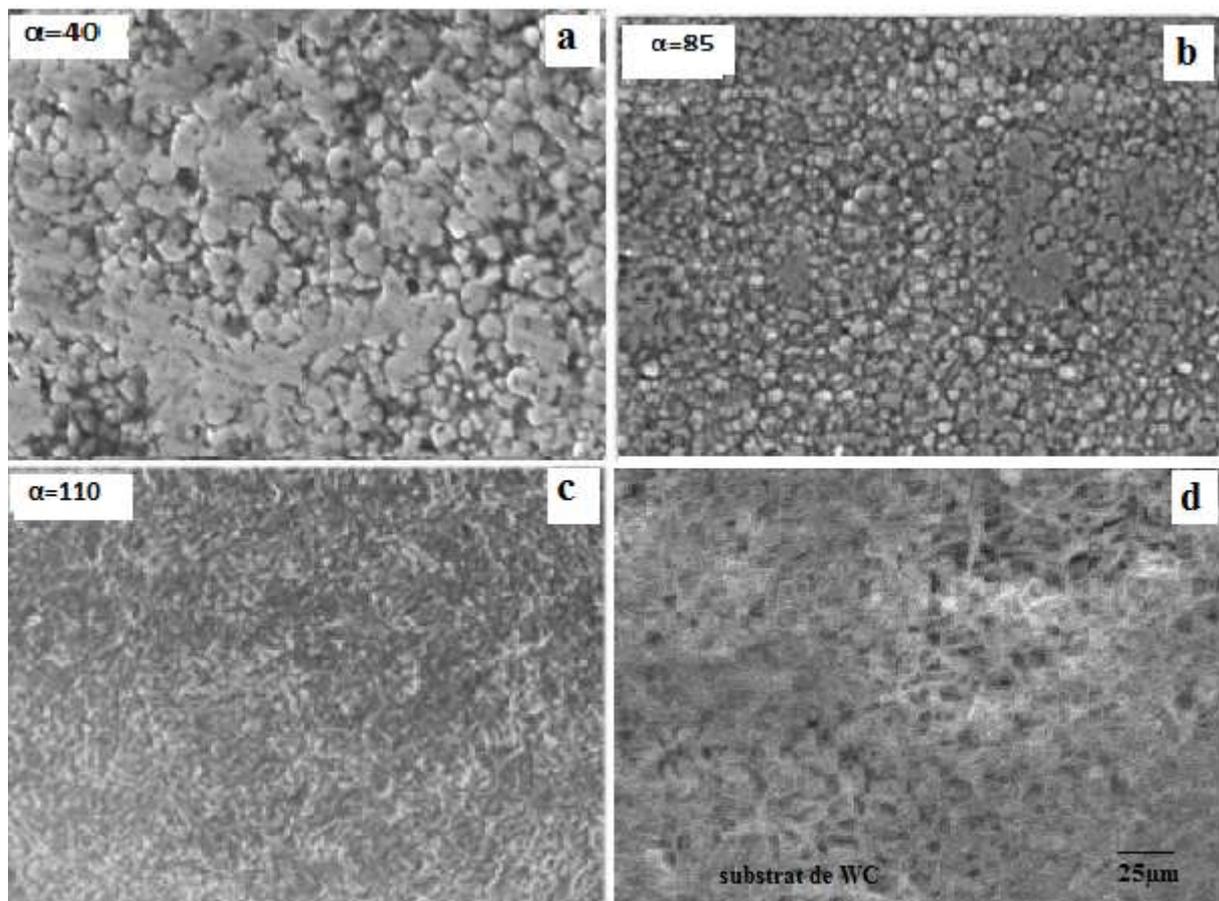


Figure III.3: Micrographie de la surface d'un dépôt de TiN élaboré sur le WC-Co par CVD dans le système $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$ à 1000°C .

L'observation au MEB de la surface des dépôts montre que la fissuration est réduite lorsque la dilution α augmente de 40 à 110 et le débit total des gaz réduit de 820 à 580 cm^3/mn . Ceci pourrait s'expliquer par un niveau faible des courants dans le film favorisé par une meilleure répartition des contraintes résiduelles sur un nombre de cristaux. De même

comportement a été rapporté par Cheng et al [8] pour le même système mais dans un domaine de température compris entre 900 et 1200°C.

III.2.2. Propriétés mécaniques et tribologiques

III.2.2.1. La dureté

La mesure de la dureté Vickers a été réalisée sur un microduremètre, de type AFFRI, au laboratoire de métallurgie à l'université de Biskra. Pour la plaquette non revêtue la dureté est de 1480Hv et de 2200Hv pour la plaquette revêtue en TiN. Ces résultats sont très proches aux résultats théoriques [9].

III.2.2.2. Les essais de frottement

La plupart des applications industrielles en particulier l'industrie de précision exigent des revêtements durs avec un faible coefficient de frottement et une grande résistance à l'usure.

Le paragraphe suivant représente les résultats des essais de frottement des plaquettes en carbure de tungstène nues et revêtues avec le TiN. Ces essais ont été réalisés au laboratoire de génie mécanique de l'université de Setif où nous avons utilisé un tribomètre pion-disque. Le pion est une bille en acier 100C6 de diamètre 5 mm. Le disque est animé d'un mouvement de rotation. Tous les essais ont été faits dans les mêmes conditions à savoir:

- La force normale appliquée $F_n = 5\text{N}$.
- Le rayon de la piste usée $R = 3\text{ mm}$.
- Le temps de l'essai $t = 15\text{ min}$.
- La température est $25\text{ °C} \pm 2\text{°C}$.
- Le frottement est à sec (sans lubrification).

La figure III.4 montre l'évolution du coefficient de frottement, de la plaquette en carbure de tungstène non revêtue et revêtue en fonction du temps à partir des essais d'usure. On observe que le coefficient de frottement de plaquette revêtue est inférieur à celui de plaquette non revêtue.

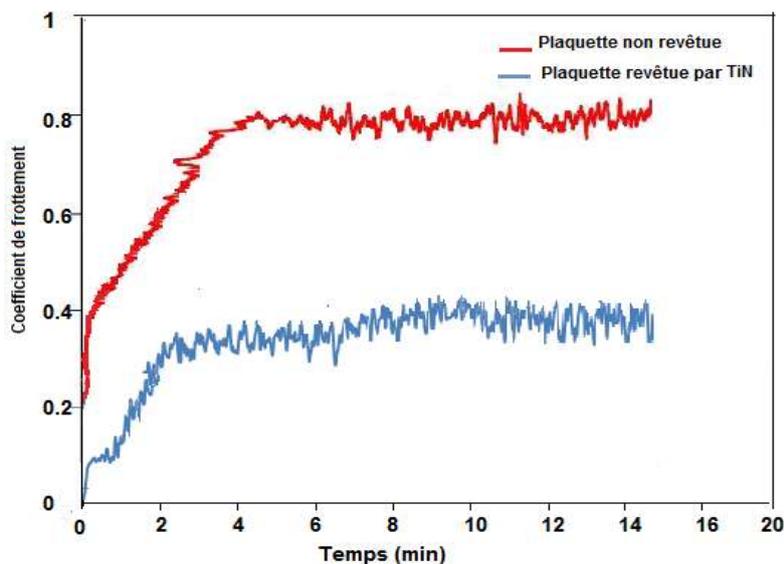


Figure III.4: Coefficient de frottement en fonction du temps pour plaquettes en WC-Co.

On remarque que la présence du revêtement TiN conduit à une réduction du coefficient de frottement par rapport au cas de plaquette non revêtue. Cela permet de comprendre la bonne tenue au frottement et à l'usure de ce revêtement.

III.3. DEPOT DE CARBURE DE TITANE TiC

Les dépôts sont réalisés dans un réacteur vertical à parois froides à pression atmosphérique sur des substrats plans ($20 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$). La température de dépôt est de 1000°C et le chauffage du substrat se fait par induction. Pour l'élaboration des dépôts, le mélange des gaz est composé de TiCl_4 (pureté 99.9%), de H_2 (pureté 99.999%) et de C_3H_6 (pureté 99.8%). Comme le TiCl_4 est liquide à température ambiante, il est chauffé à 60°C dans un bulleur à l'aide d'un bain thermostaté afin de produire sa phase gazeuse et transporté par un courant de H_2 vers l'intérieur du réacteur. Afin de maintenir la phase vapeur du précurseur jusqu'à l'entrée du réacteur, un cordon chauffant est placé autour de la ligne d'alimentation après sortie du bulleur et jusqu'à l'entrée du réacteur. Pour éviter une contamination quelconque, toutes les conduites de gaz, l'entrée et la sortie du réacteur sont en acier inoxydable. Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes : La vitesse de dépôt obtenue est d'environ $2.0 \text{ } \mu\text{m}/\text{mn}$, débit du précurseur métallique, Q_{TiCl_4} de 5 à $30 \text{ cm}^3/\text{mn}$, débit total d'hydrogène, Q_{H_2} de 475 à $800 \text{ cm}^3/\text{mn}$, débit de propène, $Q_{\text{C}_3\text{H}_6} = 15 \text{ cm}^3/\text{mn}$, débit total de gaz, Q_{total} de 500 à $850 \text{ cm}^3/\text{mn}$ et durée de dépôt, $t_{\text{dep}} = 5 \text{ mn}$. La dilution de TiCl_4 ($\alpha = Q_{\text{tot}} / Q_{\text{TiCl}_4}$) est comprise entre 35 et 100.

III.3.1. Propriétés physico-chimiques

III.3.1.1. Analyse chimique par EDS

L'analyse chimique des films de carbure de titane TiC a été évaluée par EDS (figure III.5). Les résultats ont confirmé la présence du carbone et du titane. Les raies relatives aux éléments constituant ce dépôt sont présentés : du carbone a été observé à 0.29 keV et du titane à 0.58, à 4.31 et à 4.72 keV.

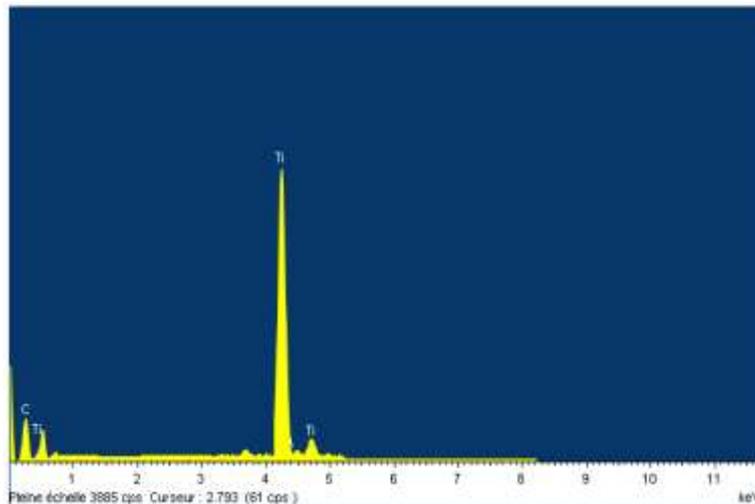


Figure III.5: Spectres EDS des films de TiC.

III.3.1.2. Analyse par DRX

La figure III.6 montre le diffractogramme de dépôt de TiC déposé sur le substrat de carbure de tungstène WC. Une analyse de la structure cristalline de ce film par des fiches ASTM de TiC (JCPDS 32-1383), a montré la présence de la phase stœchiométrique cfc du carbure de titane avec une orientation préférentielle selon les plans (111). Ces résultats pour une épaisseur de dépôt d'environ 10 μ m.

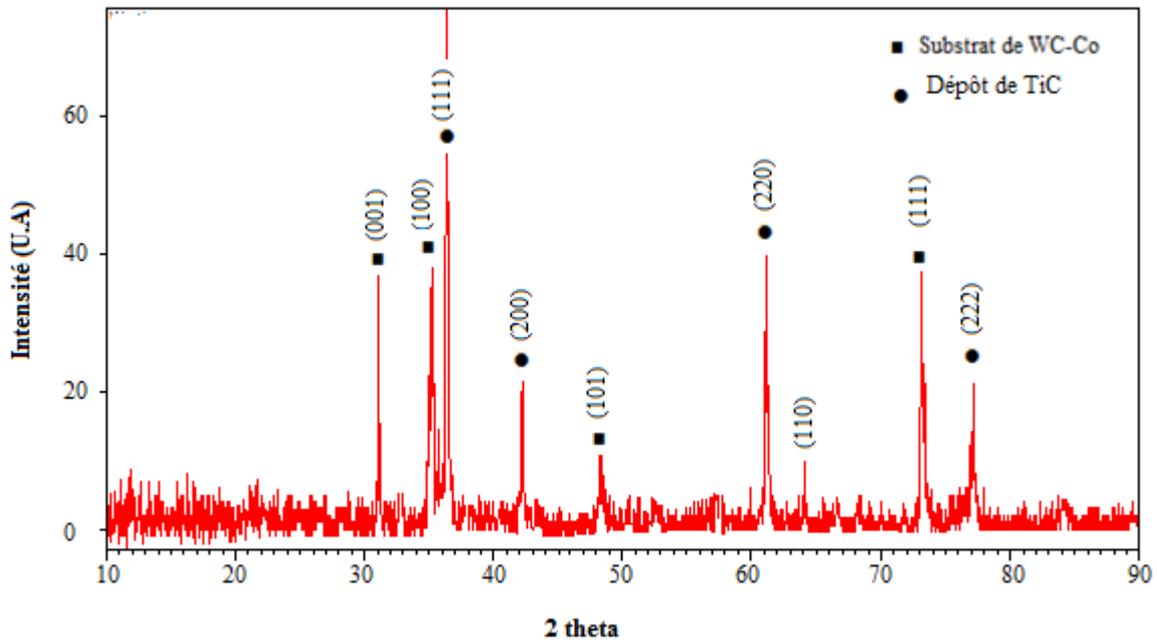


Figure III.6: Diffractogramme de rayons X d'un dépôt caractéristique de TiC élaboré sur WC dans le système $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-C}_3\text{H}_6$.

III.3.1.3. Analyse morphologique par MEB

Bien que le substrat de carbure de tungstène WC contenant du cobalt Co, la nucléation de cristaux de TiC commence sur la surface de la phase contenant le Co et non sur la phase contenant de WC. Les films obtenus montrent une fissuration inter-granulaire que celles des films de TiN sur leurs surfaces dues à une relaxation des contraintes résiduelles.

La figure III.7 montre la morphologie des films TiC pour différents valeurs de dilution α qui ont des structures colonnaire. Lorsque la dilution α augmente (Q_{TiCl_4} diminue), les grains observés deviennent plus arrondies et pour une dilution $\alpha > 75$, la morphologie des films change considérablement, présente des grains d'une taille homogène (figure III.7.b et c). On note une croissance semi-colonnaire et le dépôt ne montre aucune fissuration. Cette absence de fissures peut être attribuée à l'affinement de la taille des grains entraînant une augmentation des joints des grains ayant pour effet de relaxer les contraintes ce qui empêcher la progression des fissures.

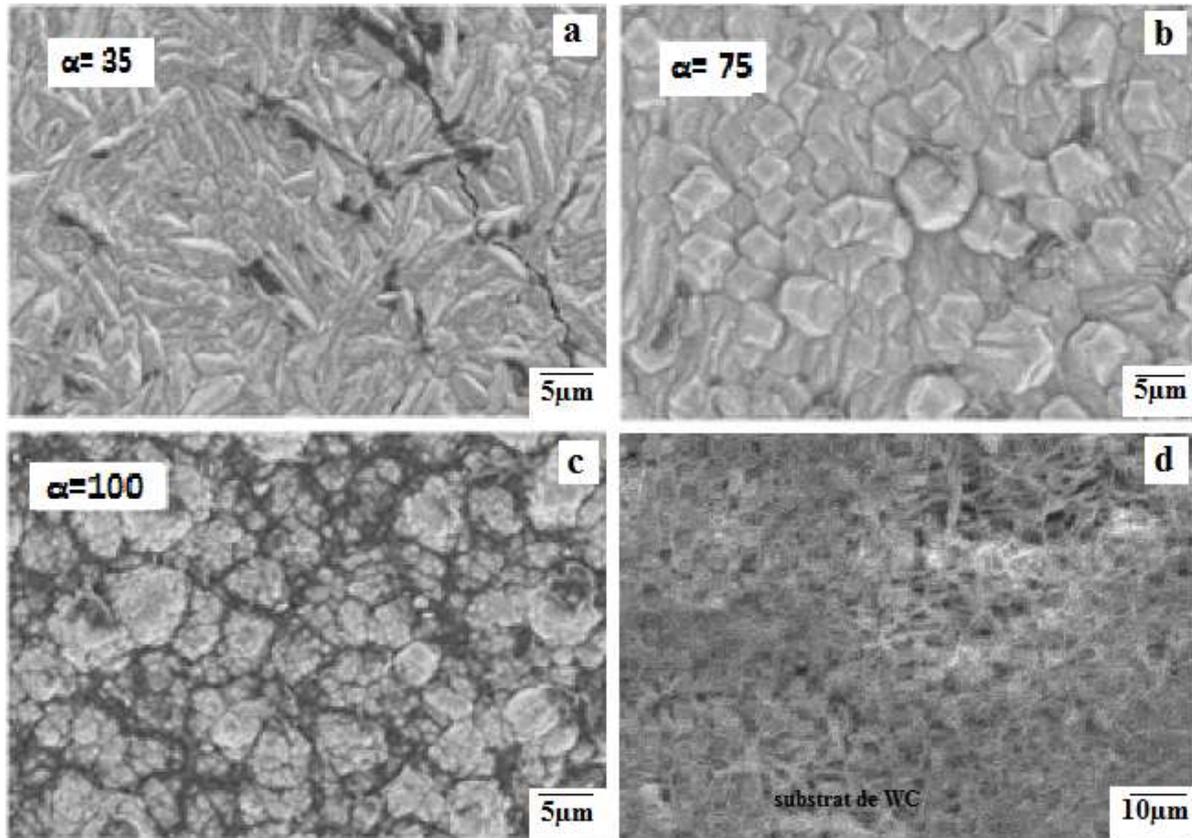


Figure III.7 : Micrographie de la surface d'un dépôt de TiC élaboré sur le WC par CVD dans le système $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-C}_3\text{H}_6$ à 1000°C .

III.3.2. Propriétés mécaniques et tribologiques

III.3.2.1. La dureté

La mesure de la dureté Vickers a été réalisée sur un microduremètre, de type AFFRI, au laboratoire de métallurgie à l'université de Biskra. Pour la plaquette non revêtue la dureté est de 1480Hv et de 2900Hv pour la plaquette revêtue en TiC. Ces résultats sont très proches aux résultats théoriques [9].

III.3.2.2. Les essais de frottement

La Figure III.8 montre l'évolution du coefficient de frottement, de la plaquette en carbure de tungstène non revêtue et revêtue en fonction du temps obtenu à partir des essais d'usure. On observe que le coefficient de frottement de plaquette revêtue est inférieur à celui de plaquette non revêtue.

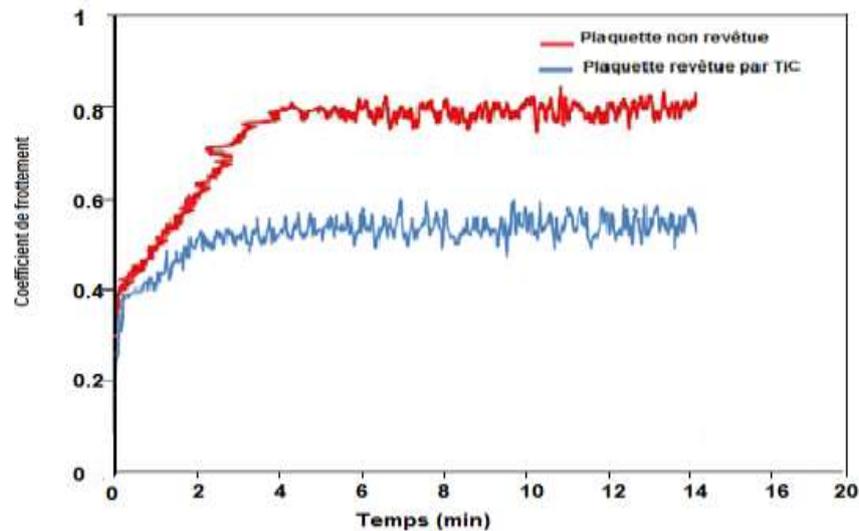


Figure III.8: Coefficient de frottement en fonction du temps pour plaquettes en WC-Co.

On remarque que la présence du revêtement TiC conduit à une réduction du coefficient de frottement par rapport au cas de plaquette non revêtue. Cela permet de comprendre la bonne tenue au frottement et à l'usure de ce revêtement.

III.4. TENUE A LA CORROSION EN MILIEU NaCl

Comme nous l'avons décrits dans les chapitres précédents, les revêtements étudiés dans ce travail sont destinés à être employés dans l'industrie de coupe. L'outil utilisé dans ces procédés est non seulement soumis à une sollicitation d'ordre mécanique, mais aussi à des agressions chimiques lors l'emploi d'un lubrifiant. Un accroissement des propriétés de résistance à la corrosion électrochimique des dépôts commercialisés est alors nécessaire et indispensable et leurs études font l'objet de cette partie.

Le présent de travail consiste à tester les deux revêtements TiC et TiN dans un milieu salin NaCl 30g/L, naturellement aérée afin de déterminer quels dépôts sont les plus aptes à protéger le substrat en carbure de tungstène WC-Co contre la corrosion. Les résultats ont été réalisés à l'aide des techniques électrochimiques, à savoir :

- Le tracé des courbes de polarisation (tests potentiométriques) stationnaires permet de caractériser les réactions électrochimiques qui passent à la surface (réduction de l'oxygène, corrosion, passivation du métal).
- Les tests spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permettent de déterminer la résistance de polarisation à la corrosion et la capacité du revêtement qui renseigne sur la performance du système (métal/revêtement).

III.4.1. Tests potentiométriques

Les essais de potentiométrie des plaquettes en carbure de tungstène nues et revêtues sont obtenus en effectuant des balayages de potentiel de 250mV autour du potentiel libre. Le balayage en potentiel s'effectue en partant du domaine cathodique vers le domaine anodique à la vitesse 0.1mV/sec.

Les figures III.9 et 10 présentent les courbes potentiométriques qui ont la même allure que celle de plaquette (WC-Co) non revêtue : domaine actif et domaine transpassif. Différents paramètres relatifs à la tenue à la corrosion sont comparés entre les trois plaquettes. Les potentiels de corrosion sont : -341.5mV/ECS pour la plaquette non revêtue, de -320.3 mV/ECS pour la plaquette revêtue par TiC et de -318.2 mV/ECS pour la plaquette revêtue par TiN. Par ailleurs, la densité de courant I_{corr} est couramment utilisée comme indice pour évaluer la cinétique de la résistance à la corrosion. La vitesse de corrosion est proportionnelle à la densité de courant de corrosion telle que déterminée par l'extrapolation de la ligne de Tafel [10]. Les densités de courant sont : $0.01\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour la plaquette revêtue par TiN, $0.020\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour la plaquette revêtue par TiC et $0.033\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour la plaquette non revêtue en résulte également que les plaquettes revêtues ont des bonnes résistances à la corrosion par rapport à la plaquette non revêtue. Nous pouvons faire l'hypothèse que le revêtement est uniquement le siège de la réaction cathodique, et le substrat celui la réaction anodique. Les branches anodiques traduisent donc l'absence de couche passive au fond de pore des revêtements. Il est clair que les ions Cl⁻ de solution NaCl sont responsables de l'absence d'une passivité des substrats. Nous pouvons constater que le revêtement TiN est le mieux appropriés pour protéger les plaquettes en carbure de tungstène WC-Co contre la corrosion.

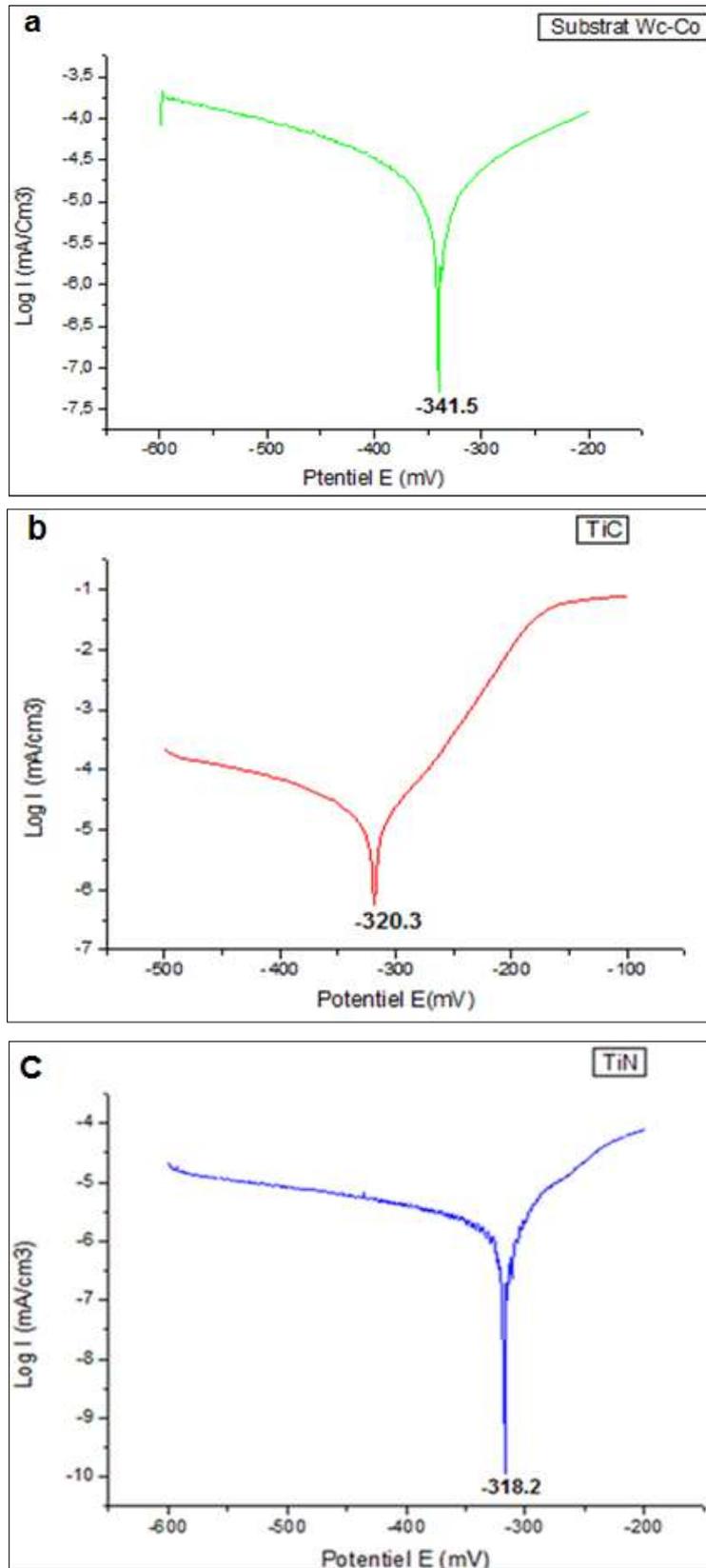


Figure 9 : Représentation de Tafel des courbes de polarisation en milieu NaCl 30g/L pour les plaquettes en WC-Co (a): non revêtue, (b): revêtue par TiC et (c): revêtue par TiN.

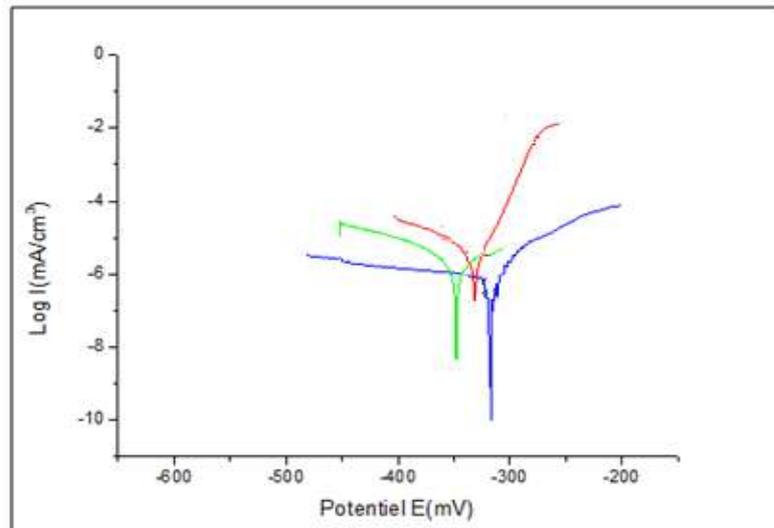


Figure III.10: Superposition des trois courbes de polarisation pour les plaquettes non revêtues et revêtues.

III.4.2. Tests spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Bien que les technique de polarisation linéaire soit valable pour les métaux nus dans beaucoup de situations, elle demeure défectueuse pour l'évaluation des revêtements organiques déposés sur des métaux car les courants mesurés sont très faibles. La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE résout ces problèmes, elle permet de séparer les phénomènes élémentaires susceptibles de se développer à la surface métal/solution en fonction de leur cinétique respective.

La SIE est fondée sur la mesure des variations alternatives du potentiel ou du courant. Cette méthode est appliquée au potentiel de corrosion, est non destructive et permet un contrôle continu de l'état de dégradation des métaux revêtus au cours du temps d'immersion.

La spectroscopie d'impédance électrochimique fournit des renseignements directs sur la présence et le taux de corrosion d'un métal, donc nous pouvons détecter une corrosion qui n'est pas visible. De même que cette technique peut être utilisée pour le développement des mécanismes et des modèles de dégradation de revêtements. Elle fournit également des données précises pouvant être exploitées pour la prédiction de l'efficacité d'un revêtement dans le temps.

Dans le but de montrer l'impédance de revêtement, des mesures d'impédance ont été réalisées sur les électrodes de travail pour les plaquettes revêtues par le TiN dans la solution NaCl 30g.L⁻¹ aux différents temps d'immersion (3heure, 3.5, 21 et 90 jour). Les spectres d'impédance électrochimiques enregistrés après stabilisation du potentiel libre, sont obtenus en imposant des variations de potentiel sinusoïdales de 10mV d'amplitude autour du potentiel

libre. Les balayages en potentiel sont effectués à divers fréquences dans la gamme 100KHz à 10Hz. La surface de l'électrode de travail, pour toutes les plaquettes est de 1cm^2 .

Les mesures d'impédance effectuées sont représentées dans la figure III.11 (représentation de Nyquist) et la figure III.12 (représentation de Bode).

Les courbes e Nyquist (figure III.11) ont la même allure, le diagramme d'impédance se compose d'une seule boucle représente la résistance de polarisation R_p du système. On observe que l'impédance est augmente en fonction du temps d'immersion jusqu'à 30 jours et puis elle diminue progressivement. On remarque que l'impédance est plus grande indique que le revêtement est plus résistant à la corrosion.

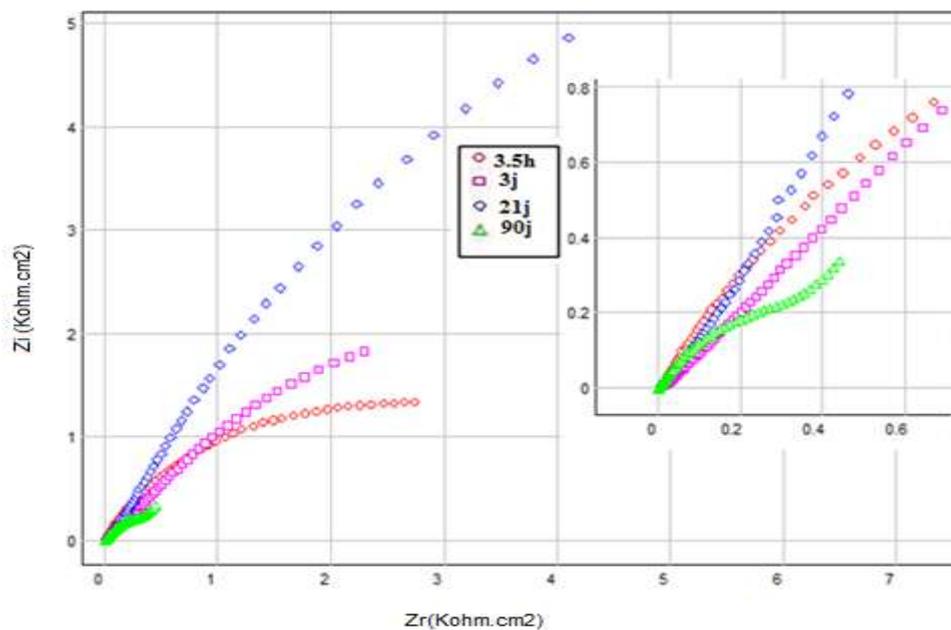


Figure III.11: Représentation de Nyquist de plaquette en WC-Co revêtue par TiN pour différents temps d'immersion dans la solution NaCl.

La représentation de Bode (variation de l'impédance en fonction de fréquence) (figure III.12.a) montre bien que la résistance à la polarisation de plaquette après 21 jour d'immersion dans la solution NaCl, est supérieure à celles des plaquettes immergés d'après 3 jour et 3.5heure, qui sont du même ordre de $Z=3.16K\Omega.cm^2$.

La représentation de Bode (la phase θ en fonction de fréquence) (figure III.12.b) montre des courbes d'allures significativement différentes. Un glissement vers les hautes fréquences est observé traduisant des mécanismes de corrosion différents.

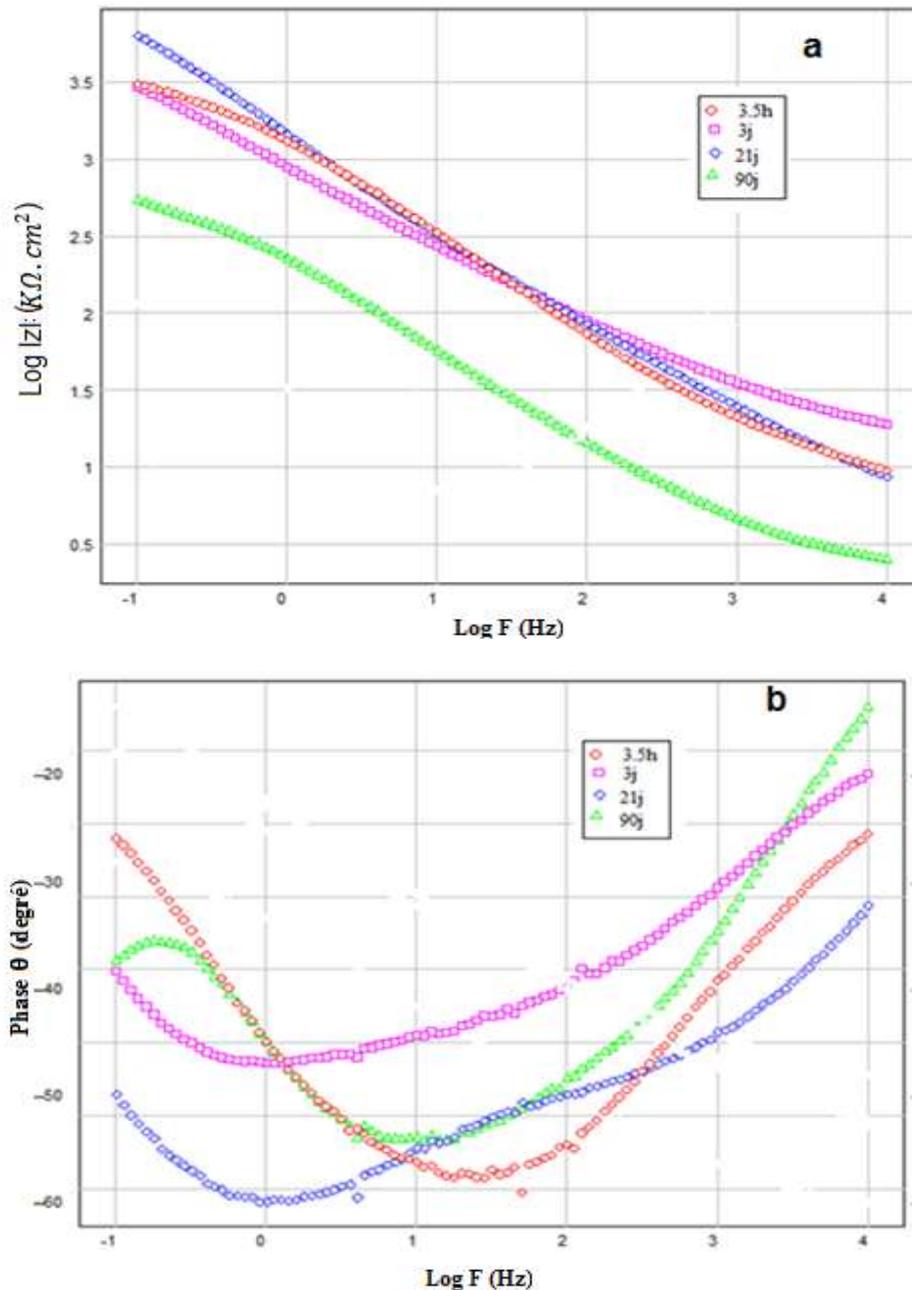


Figure III.12: Représentation de Bode pour de plaquette en WC-Co revêtue par TiN pour différents temps d'immersion dans la solution NaCl.

La réponse du système aux variations de fréquences imposées, peut être représentée par un circuit équivalent du Randle. Elle a été obtenue avec le logiciel EC-Lab 10.02, seul le modèle présenté dans la figure III.13.

Le circuit Randle se compose d'un système de résistances et de capacité représentant le système électrolyte-revêtement-substrat, à savoir :

R_s : la résistance de la solution, elle représente, ici, la résistance de l'électrolyte entre l'électrode de référence et l'électrode de travail ;

R_{tc} : la résistance de transfert de charge, elle est formée par la réaction électrochimique elle est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion ;

C_{dc} : la capacité de double couche, elle représente l'interface entre l'électrode et l'électrolyte.

Les paramètres du circuit équivalent ont été présentés dans le tableau III.1.

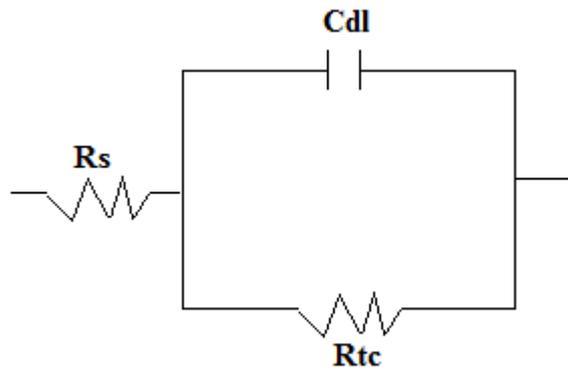


Figure III.13: Circuit équivalent utilisé pour la modélisation des diagrammes d'impédance des plaquettes non revêtues et revêtues réalisés au potentiel de corrosion.

Temps (heure)	$R_s(\Omega)$	$R_{tc}(K\Omega.cm^2)$	$C_{dc}(\mu F.cm^{-2})$
3.5	31.92	0.32	2.24
72	63.80	0.15	9.37
504	8.84	0.72	2.94
2160	2.62	0.21	3.15

Tableau III.1 : Représentation des valeurs des éléments du circuit équivalent.

III.4.3. Observations microscopiques

Les figures III.14 et 15 présentent les images MEB enregistrées après 21 jours d'immersion des plaquettes en carbures WC-Co non revêtue et revêtues dans une solution NaCl 30g.L⁻¹. La surface de plaquette non revêtue présente une dizaine de piqûres comme celles illustrées à la figure III.14 Par contre, la plaquette revêtue par TiN montre de très petites piqûres en petit nombre (figure III.15).

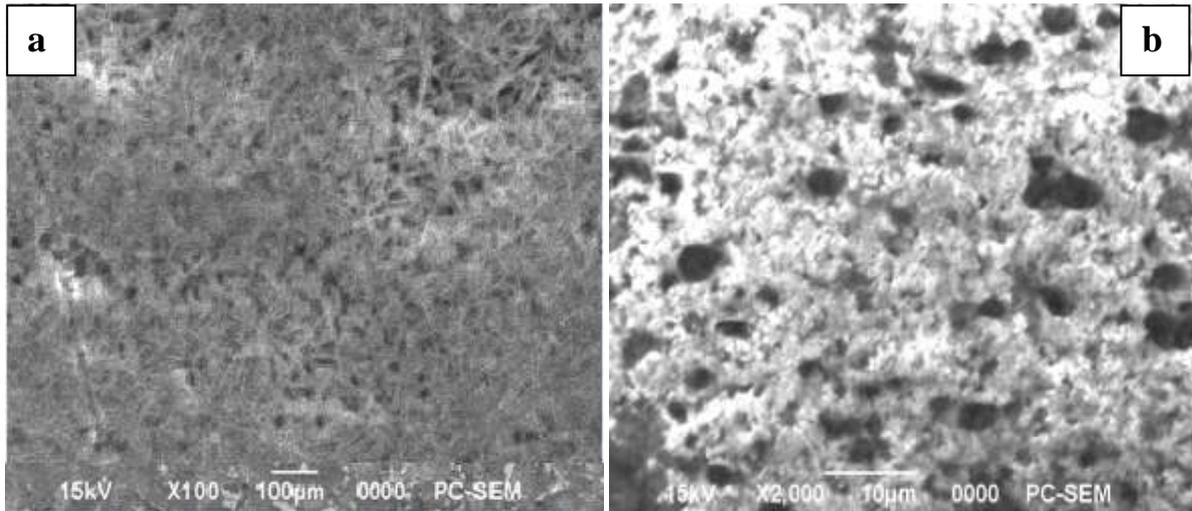


Figure III.14: Micrographie relative à plaquette WC-Co non revêtue avec différents temps d'immersion dans la solution NaCl: a) 0 heure d'immersion et b) 21 jour d'immersion.

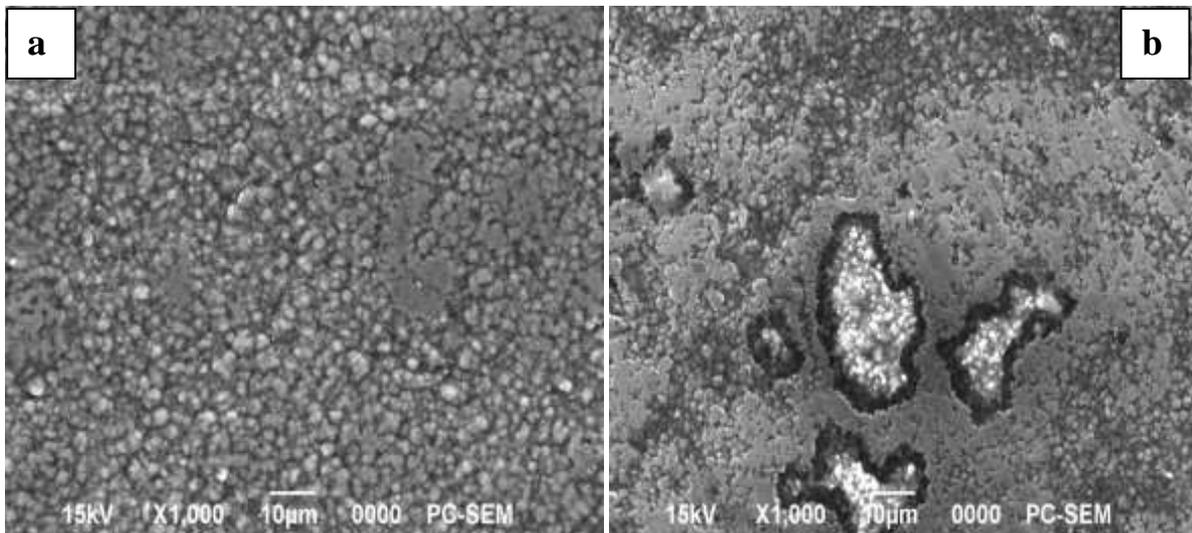


Figure III.15: Micrographie relative à plaquette revêtue par TiN avec différents temps d'immersion dans la solution NaCl: a) 0 heure d'immersion et b) 21 jour d'immersion.

III.5. CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à la réalisation et la caractérisation de dépôts TiC et TiN réalisés par CVD. Les principaux résultats obtenus sont classés comme suit :

- L'observation au MEB de la surface des dépôts TiN et TiC montre que la fissuration est réduite lorsque la dilution α augmente. Ceci pourrait s'expliquer par un niveau faible des courants dans le film favorisé par une meilleure répartition des contraintes résiduelles sur un nombre de cristaux. Donc, la dilution α du tétrachlorure de titane (TiCl_4) a un effet important sur la morphologie, son augmentation peut contraindre la taille de grains du dépôt et améliorer la résistance à la fissuration.
- Les caractéristiques mécaniques et tribologiques montrent que le dépôt de TiC a une résistance à l'usure par abrasion grâce à la dureté, et le TiN a une meilleure résistance à l'usure et facilite la détection de l'usure.
- Il a été montré par les mesures électrochimiques (tests potentiométriques et tests de spectroscopie d'impédances électrochimique) que la résistance à la corrosion des plaquettes WC-Co étudiées a augmenté d'une manière significative par la présence de revêtements et le revêtement de TiN est le mieux approprié pour les plaquettes en carbure.

Références bibliographiques

- [1] C. Shibata, C. Kimura, J. O. Brittain, *Mater. Sci Eng A* 111(1989).
- [2] F. Volklein, W. Schnelle, *Sensors Mater*, 3 (1991) 41.
- [3] M. Klonz, T. Weimann, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* IM-38 (1989) 335.
- [4] P. J. Burnett, T. F. Page. Surface softening in silicon by ion implantation.; *J. Mater. Sci*, 19, (1984), pp. 85-860.
- [5] D. Chicot, J. Lesage. Absolute hardness of films and coatings., *Thin Solid Films*, 254, (1995), 123.
- [6] N. Kikuchi, Y. Oosawa, A. Nishiyama, Titanium nitride coating by plasma CVD, *Proc. 9th Int. Conf. on CVD*, p. 728-744 (1984).
- [7] J.A. Montes, “Elaboration du carbure et nitrure de titane par des procédés chimiques et physiques en phase vapeur : Caracérisation de la microstructure ». Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, (2002).
- [8] H. E. Cheng, M. Chiang, M. H. Hon, Growth characteristics and properties of TiN coating by chemical vapour deposition, *J. Electrochem. Soc.*, No. d’ordre: 1832, (1997).
- [9] Nother A.T, Heath J.P, Usinage des métaux ferreux de grande dureté à l’aide de l’amborite, *Matériaux et Techniques*, N°386, pp 301, (1981).
- [10] H.H. Uhlog, *Corrosion and Corrosion Control*, John Wiley & Sons, New York, 1971, 59.

IV.1. INTRODUCTION

L'outil est le point faible de l'usinage, car lors l'industrie transformatrices des métaux, elle sensible aux efforts mécaniques et thermiques qui provoquent son usure et sa durée de vie est courte. La durée de vie de l'outil de coupe est principalement liée au développement de deux types d'usures: l'usure en dépouille et l'usure en cratère. La première est due aux frottements entre la matière et la face de coupe de l'outil, tandis que la seconde est induite par le contact entre le copeau et la face d'attaque [1].

Donc, cette usure reste toujours un problème majeur dans le domaine de la fabrication industrielle. Ce problème a fait l'intérêt des fabricants d'outils qui ne cessent de créer de nouvelles nuances de matériaux d'outils de coupe et de revêtements dont les performances s'améliorent sans cesse. Les usineurs profitent directement ces avancées qui permettent d'augmenter l'efficacité de leurs opérations d'usinage. Depuis plus dix ans, l'utilisation des outils coupants non- revêtus en usinage tend à disparaître au profit d'outils revêtus. Cette tendance, d'abord instaurée en tournage, est peu à peu généralisée pour les outils coupants de (Fraisage, taillage et perçage) [2]. Il à noter que les revêtements d'outils permettent de prolonger leur durée de vie, réduisant ainsi l'usure dans les procédés à grande vitesse en jouant le rôle de barrière de diffusion [3]. Parmi les différents types de revêtements se distinguent ceux à base de titane tels que Ti(C, N) et (Ti, Al) N qui jouent un rôle de réducteur de frottement outil/copeau, et le revêtement céramique comme Al_2O_3 qui joue un rôle de barrière thermique [4,5].

Dans notre travail, nous nous intéressons au chariotage des éprouvettes cylindriques en acier traité 42CD4 (trempé à $850^{\circ}C$ et revenu à $500^{\circ}C$) (42HRS) de diamètre 160mm et de longueur 70mm, à l'aide d'un tour parallèle de marque MACO à tourelle revolver.

Les plaquettes utilisées lors de nos essais ont été choisies en fonction d'usinage et d'après la recommandation de l'entreprise MECAPRO à Ouled Djellal à Biskra. Ce sont des plaquettes de type Sandvik en carbure revêtues de plusieurs couches dont les nuances sont GC4035 (TiN, Al_2O_3 , TiCN) et GC3205 (TiN/TiC), qui sont généralement utilisées pour le tournage extérieur, l'ébauche et la finition.

IV.2. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

IV.2.1. Evolution de l'usure en fonction du temps

Il à noter que le matériau à usiner est dur plus de l'usure en cratère est grande [6], [7], [8]. L'usinage du matériau dur provoque une température élevée sur la face de coupe ce qui accélère l'usure en cratère par le phénomène de diffusion chimique des éléments de l'outil vers le copeau. De ce fait, afin de tester l'influence de revêtement dur sur la durée de vie des plaquettes lors l'usinage d'acier traité 42CD4, des essais de chariotage ont été réalisé sur des éprouvettes en cet acier avec deux plaquettes Sandvik en carbure de tungstène WC-Co revêtues, de types : GC4035 et GC3205. L'usinage a été effectué avec lubrification, parce qu'elle joue un rôle de refroidissement et elle diminue les risques de surchauffe entre l'outil et la pièce. L'augmentation de température peut dégrader plus rapidement son revêtement par fatigue ou diminuer sa dureté [9].

Les observations au microscope optique ont permis de comparer la progression morphologique de l'usure en cratère en fonction du temps et à différentes vitesses de coupe (figure IV.1). Sur ces images, on peut observer clairement que l'usure en cratère se manifeste sous la forme d'une cuvette créée par le frottement du copeau sur la face de coupe de l'outil. Avec l'augmentation du temps d'usinage, cette cuvette s'accroît régulièrement selon les conditions de coupes telles que la vitesse et la plaquette utilisées.

L'évolution de largeur du cratère en fonction du temps dans la gamme de vitesse 60 à 270 m/min est illustré dans figure IV.2.

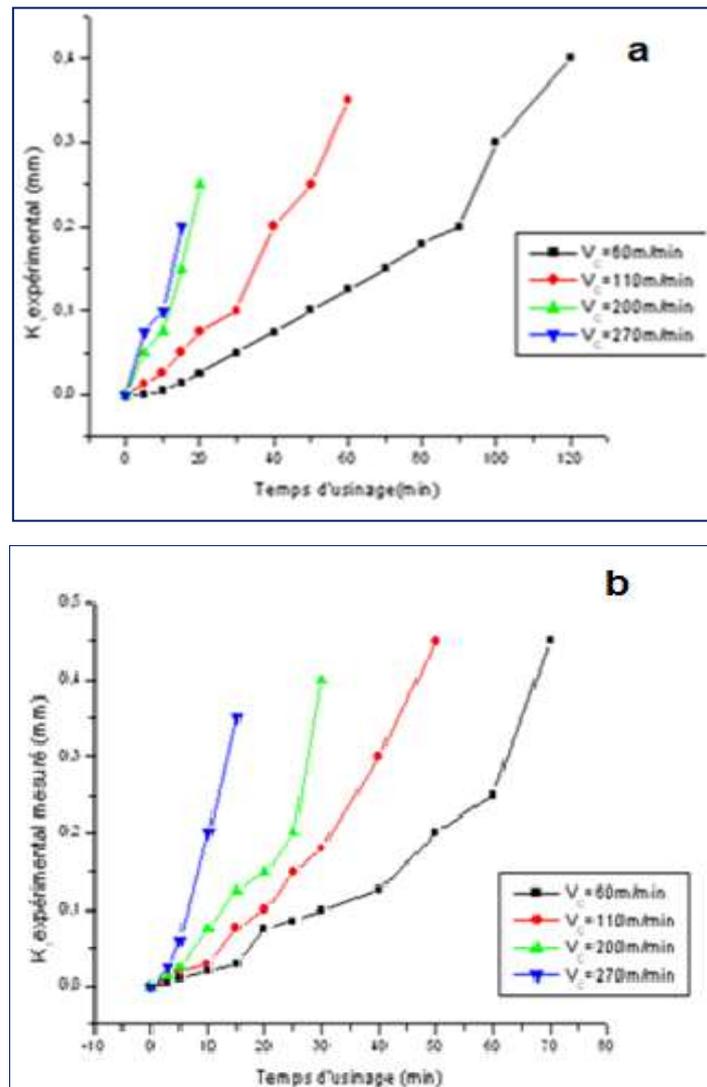


Figure IV.2: Evolution de largeur du cratère K_B en fonction du temps aux différentes vitesses de coupe.

a- Plaquette GC4035

b- Plaquette GC3205

On observe expérimentalement que les deux courbes présentent la même allure. Il a remarqué que plus vitesse de coupe est élevée, plus la pente de la courbe donnant la largeur du cratère K_B en fonction du temps est importante. Cette évolution de l'usure est semblable aux études de Rmili [10] et Zieba [1], elle obéit à la loi universelle de l'usure de n'importe quelle pièce mécanique (rodage, usure normale et usure accélérée). Ainsi, les durée de vie de ces deux plaquettes (déterminées dans ce cas par la taille de largeur du cratère) sont bien plus importantes pour les faibles vitesses de coupe (figure IV.2), elles sont différentes (tableau

IV.1). En effet, à 60 m/min, la durée de vie de plaquette GC4035 est de 120 min tandis que la durée de vie de plaquette GC3205 est de 70 min. D'après les littératures telles que Soldani [11], Yallese et al [12], ceci explique par l'effet des hautes températures régnant à l'interface outil-copeau. Mais dans notre travail, on a réalisé ces tests avec lubrification pour abaisser l'effet de la température. Donc, on peut expliquer cette différence de durée de vie par l'effet de revêtements. Il apparaît que le revêtement TiN conduit au meilleur résultat. Ce résultat confirme que ce revêtement est le mieux approprié pour les plaquettes en carbure concernant à l'usinage des métaux durs.

plaquette	Vitesse	Rodage		Usure normale		Usure accéléré	
		t (min)	K_T	t (min)	K_T	t (min)	K_T
plaquette GC3205	V_c						
	60	0-15	0.03	15-50	0.2	50-70	0.45
	110	0-15	0.075	15-35	0.22	35-50	0.45
	200	0-10	0.125	10-25	0.2	25-30	0.4
	270	0-5	0.06	-	-	5-15	0.35
plaquette GC4035	60	0-20	0.0125	20-90	0.2	90-120	0.4
	110	0-10	0.04	10-40	0.2	40-60	0.35
	200	0-5	0.05	5-15	0.13	15-20	0.25
	270	0-5	0.075	-	-	5-15	0.2

Tableau IV.1: Comparaison de l'évolution de la durée de vie de deux plaquettes utilisées.

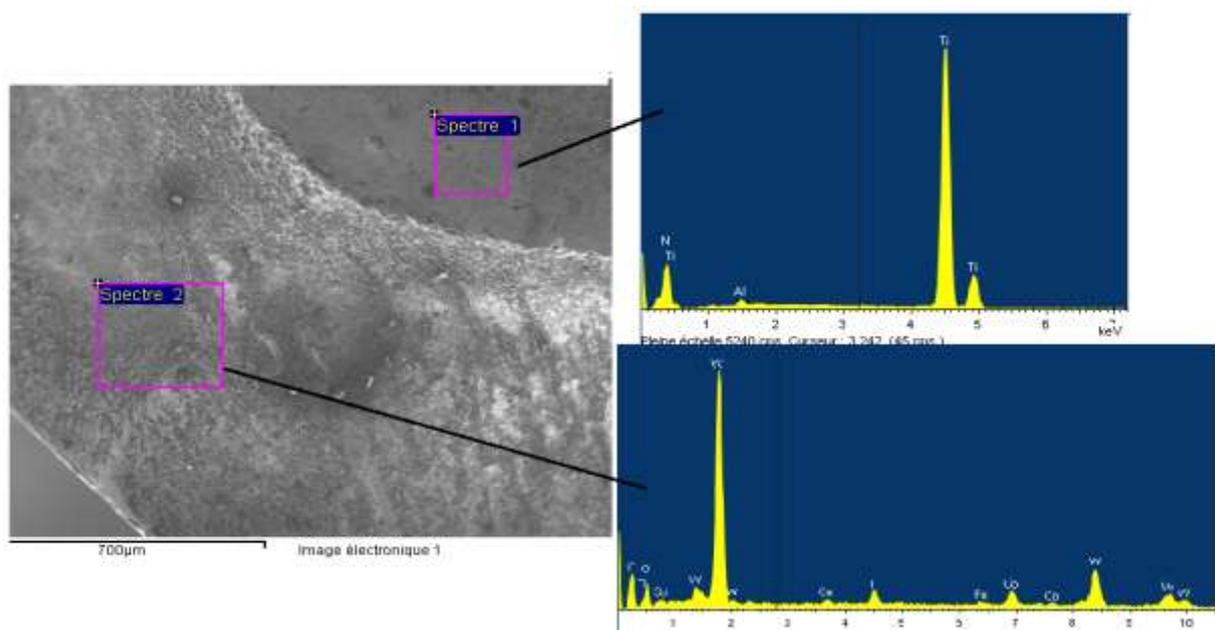
IV.2.2. Morphologies de l'usure

L'usure en cratère est caractérisée par sa profondeur K_T . Cette usure peut se former par arrachement mécanique ou par diffusion chimique [13]. Récemment Avila et al [14] ont étudié le mécanisme de formation du cratère dans le cas d'un outil en WC-6%Co ISO K10 non revêtu lors de l'usinage d'un acier 34CrNiMo6 avec vitesse de coupe 15m/min, une vitesse d'avance de 0.25mm/tr et une profondeur de passe de 1mm. Les auteurs indiquent que l'usure en cratère est due à une usure mécanique (abrasion et adhésion). Par contre, Devillez et al [15] indiquent que l'usure en cratère sur un outil en WC-6%Co non revêtu est causée par la diffusion. Ces résultats ont été obtenus en usinant l'acier 42CrMo4 avec des vitesses de

coupe de 480 à 600m/min, une vitesse d'avance de 0.25mm/tr et profondeur de passe de 5mm.

Le mode d'usure par abrasion a également été observé sur les outils en carbure (WC-Co) par Cho et Komvopoulos [16] lors d'une étude comparative de l'usure des outils en carbure avec ou sans revêtements (TiC/ Al₂O₃) et (TiC/ Al₂O₃/ TiN). Cette étude concerne l'usinage de l'acier 34CrNiMo6 avec une vitesse de coupe de 240m/min, une vitesse d'avance comprise entre 0.25 et 0.406 mm/tr et une profondeur de passe de 1.27mm. D'autre part, des chercheurs comme [17] et [18] ont observé que les différents mécanismes d'usure interviennent pour différentes plages de vitesse. L'usure par abrasion est la plus forte à basse vitesse, mais lorsque la vitesse augmente, l'usure adhésive devient de plus en plus dominante et l'effet de l'abrasion diminue ou disparaît.

Dans notre travail, le mode d'usure qui apparaît, lors le chariotage des éprouvettes cylindriques en acier 42CD4 traité, est l'abrasion pour les deux plaquettes utilisées GC4035 et GC3205. Les micrographies MEB illustrant dans les figures IV.3 et IV.4 montrent que l'usure par abrasion est caractérisée par la formation de bandes striées dans la direction du copeau le long de la face de coupe. Cette usure a été dominante au cours de chariotage parce que la lubrification joue un rôle sur le glissement du copeau à l'interface de plaquettes et elle diminue les coefficients de frottement et ainsi aux interfaces. D'autre part, les microanalyses X (EDX) combinées avec les micrographies MEB précédentes permettent de qualifier les éléments chimiques présents à la surface usure de ces deux plaquettes GC4035 et GC3205.



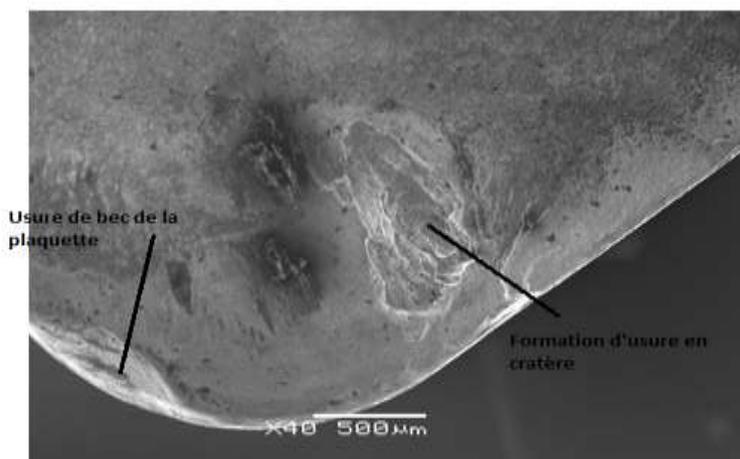
-V= 60m/min; t=120min

des analyses EDX combinées avec une image MEB de plaquette indiquant la présence de tungstène w et de cobalt Co et montrant la fragilisation de revêtement TiN.



- V=110 m/min; t=60min

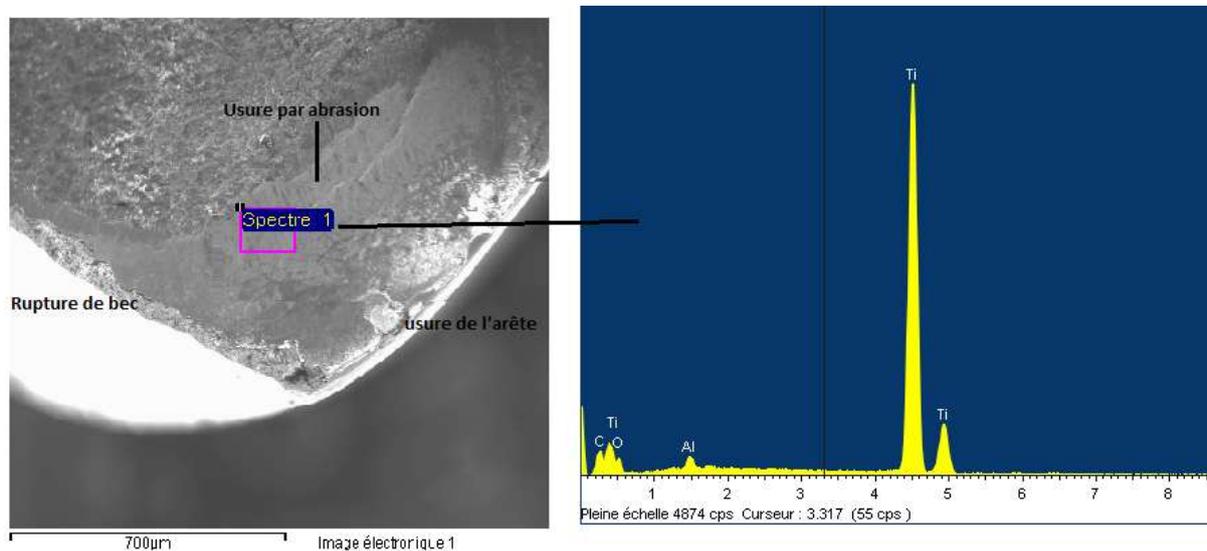
détermination l'usure en dépouille et l'usure de revêtement TiN avec la formation d'usure en cratère sur l'arête de coupe.



- V=200 m/min; t=20min

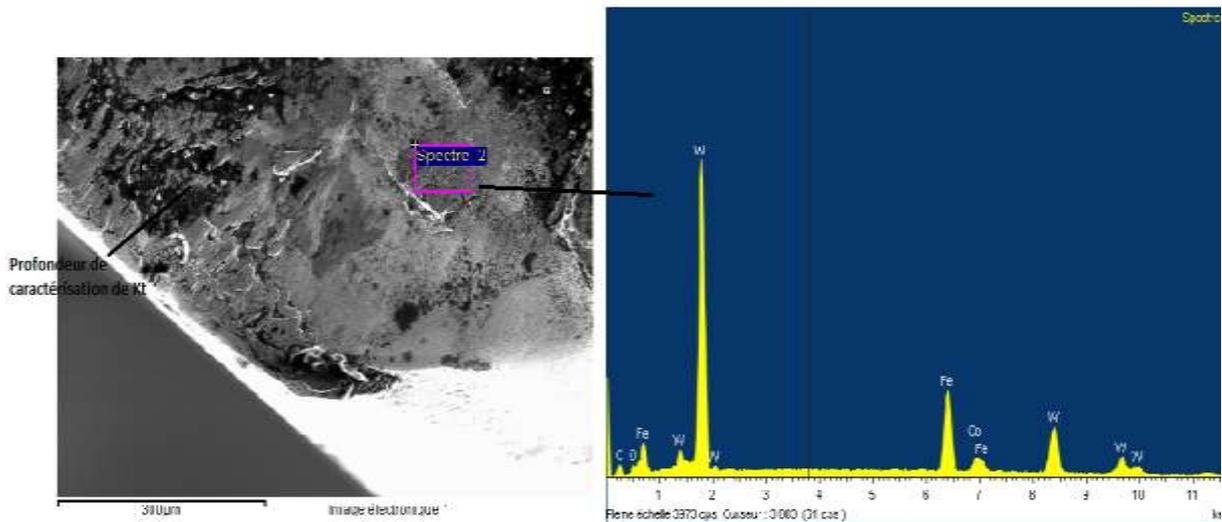
montrant l'usure de bec de la plaquette avec formation de l'usure en cratère.

Figure IV.3: Image MEB et des analyse EDX de plaquette GC4035 pour le chariotage de l'acier traité 42CD4 avec les paramètres de coupe suivantes : $f=0.3\text{mm/tr}$; $a_p=0.2\text{mm}$ aux différentes vitesses.



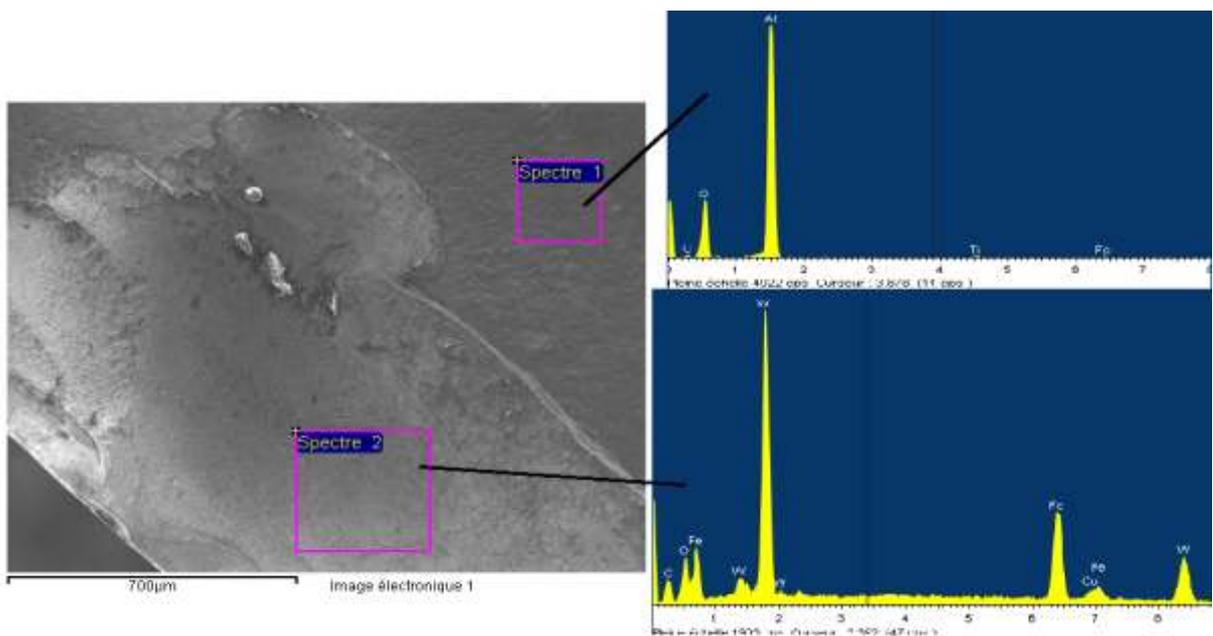
-V= 60m/min; t=70min

illustrant que le mode d'usure par l'abrasion est dominant jusqu'à la rupture du bec de plaquette et aussi d'après EDX, la présence du titane et du carbure montre l'usure progressive de revêtement TiC



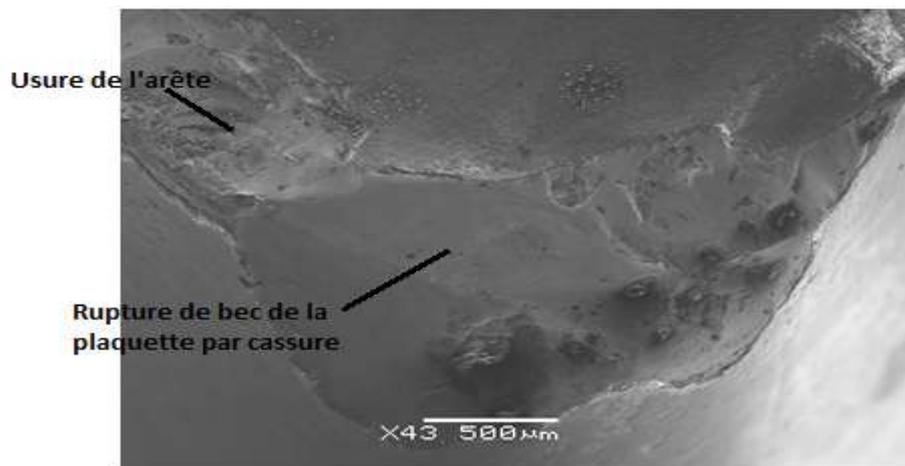
-V= 60m/min; t=70min

l'analyse EDX montre le profondeur du cratère jusqu'à le substrat de la plaquette.



-V= 110m/min; t=50min

indiquant la présence de tungstène w et de cobalt Co et montrant la fragilisation de revêtement TiC



-V= 200m/min; t=30min

Détermination l'usure de l'arête de la plaque et la rupture par cassure du bec

Figure IV.4: Image MEB et des analyse EDX de plaque GC3205 pour le chariotage de l'acier traité 42CD4 avec les paramètres de coupe suivantes : $f = 0.3\text{mm/tr}$; $a_p = 0.2\text{mm}$ aux différentes vitesses.

IV.3. CONCLUSION

Les principaux outils-coupants utilisés dans l'industrie transformatrice des métaux sont des plaquettes en carbure revêtues. Pour cela, le but de notre étude est de comprendre le rôle de deux revêtements durs tels que le nitrure de titane TiN et le carbure de titane TiC, les plus utilisés pour les plaquettes en carbure, lors l'opération de chariotage de l'acier 42CD4, avec lubrification, ainsi pour analyser leurs usures et leurs modes de détérioration. Pour ce faire, on a testé deux plaquettes en carbure revêtues GC4035 et GC3205 dont leurs couches superficielles respectivement sont TiN et TiC. Les résultats obtenus nous a permis de conclure que :

- Le mode d'usure est l'abrasion, il est dominant au cours d'usinage.
- L'usure en cratère se manifeste par une cuvette sur la face d'attaque. Avec le temps d'usinage, on remarque une augmentation de cette usure se qui conduit à l'endommagement du bec de l'outil et dans autre cas, où les vitesses plus élevées (200-270m/min), elle peut conduire à la rupture du bec de l'outil. Il apparaît que le revêtement TiN est le mieux approprié pour les plaquettes en carbure.
- La différence de la durée de vie entre les deux plaquettes illustre que le rôle principale attribue aux deux revêtements TiN et TiC est de protéger l'outil contre l'usure et les agressions extérieures qu'il subit lors d'une opération d'usinage.
- La lubrification joue un rôle de refroidissement pour abaisser l'effet de température régnant à l'interface outil-copeau d'une part, et d'autre part un rôle de glissement du copeau aux interfaces des plaquettes.
- Enfin, lors le tournage de l'acier 42CD4, la plaquette GC4035 est la meilleure pour résister l'usure.

Références bibliographiques

- [1] S. Zieba. Une méthode de suivi évolutif. Application au diagnostic de la qualité d'usinage. PhD thesis, Université de technologie de Compiègne, France (1995).
- [2] J. Rech. Contribution à la compréhension des modes d'actions tribologiques et thermiques des revêtements en usinage. Application au cas du taillage de dentures à la fraise-mère à grande vitesse. PhD thesis (2002).
- [3] S.V. Subramanian, S.S. Ingle, D.A.R. Kay. Design of coatings to minimize tool crater wear, Surf Coat. Tech. 61, 293-299 (1993).
- [4] W. Grzesik. and P. Nieslony. Prediction of friction and heat flow in machining incorporating thermophysical properties of the coating-chip interface, Wear, 256, 108 – 117 (2004).
- [5] S.J. Bull, A.M. Jones. Multilayer coatings for improved performance, Surface and Coatings Technology, 78, 173 – 184 (1996).
- [6] L.J. Yang. Determination of the wear coefficient of tungsten carbide by a turning operation. Wear 250, pages 366–375 (2001).
- [7] J. Barry et G. Byrne. Cutting tool wear in the machining of hardened steels : Part 1 : alumina/Tic cutting tool wear. Wear 247, pages 139–151 (2001).
- [8] A. Ebrahimi et M.M. Moshksar. Evaluation of machinability in turning of microalloyed and quenched-tempered steels: Tool wear, statistical analysis, chip morphology. Journal of Materials Processing Technology, 209(2):910–921 (2009).
- [9] L. Yueh-Jaw, A. Ashutosh et F. Yunmei. Wear progressions and tool life enhancement with AlCrN coated inserts in high-speed dry and wet steel lathing. Wear, 264(3-4):226–234 (2008).
- [10] W. Rmili.. Analyse vibratoire pour l'étude de l'usure des outils de coupe en tournage. PhD thesis, Université François-Rabelais, Tours, France (2007).
- [11] X. Soldani. Modélisation analytique de l'usinage à grande vitesse et étude de l'usure en cratère-application au tournage, Université Paul Verlaine-Metz (2008).
- [12] M. Yalles, L. Boulanouar, S. Belhadi. Etude de l'endommagement des outils de coupe en céramique noire et en CBN lors du tournage d'un acier durci, Revue de Mécanique Appliquée et Théorique, Vol. 1, 5 (2003).
- [13] Y. Naherheim et E.M. Trent. Diffusion wear of cemented carbide tools when cutting steel at high speeds. p 548–555 (1977).

- [14] R.F. Ávila, C. Godoy, A.M. Abrão and M.M. Lima. Topographic analysis of the crater wear on TiN, Ti(C, N) and (Ti,Al)N coated carbide tools. *Wear*, 265(1-2):49–56 (2008).
- [15] A. Devillez, S. Lesko and W. Moze. Cutting tool crater wear measurement with white light interferometry. *Wear*, 256(1-2):56–65 (2004).
- [16] S. Cho and K. Komvopoulos. Wear mechanisms of multi-layer coated cemented carbide cutting tools. *J. Tribol.*, 119(1):8–17 (1997).
- [17] H.K. Tnshoff, B. Karpuschewski, C. Lapp and P. Andrae. New lachine techniques for High-Speed Machining – Proceedings of the Int. Seminar on Improving Machine Tool Performance. Vol. n°1, p.65-76 (1998).
- [18] M. Weck, A. Schumacher. Machine tools for High Speed Machining - Proceedings of the Int. Seminar on Improving Machine Tool Performance – vol. n°1, p.27-41 (1998).

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail a été de réaliser et de caractériser des revêtements durs à base de nitrure et de carbure afin de les appliquer à l'usinage des métaux.

La recherche bibliographique nous a conduits à constater que les revêtements de TiC et de TiN sont les plus utilisés dans l'industrie de coupe. Ces deux revêtements sont produits par de nombreuses techniques de dépôts tels que le CVD (Chemical Vapor Deposition) et PVD (Physical Vapor Deposition). Dans notre étude, nous avons les élaborés par le CVD à parois froides et à pression atmosphérique parce que cette technique CVD est utilisée dans l'industrie (revêtements de pièces contre l'usure mécanique, la corrosion, l'oxydation haute température, réalisations de composants pour la microélectronique, de films transparents pour des applications optiques et optoélectroniques), que dans la recherche, fondamentale ou appliquée.

L'étude bibliographique présente aussi les mécanismes d'endommagement des outils de coupe des métaux et l'amélioration qui leur ont été apportées pour augmenter leurs durées de vie.

Expérimentalement, les revêtements de TiC et de TiN ont été élaborés à pression atmosphérique en utilisant une atmosphère réaction de $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-C}_3\text{H}_6$ et $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{-N}_2$ respectivement. Le troisième chapitre présente les caractéristiques de ces deux revêtements qui ont été élaborés par CVD à parois froides. Dans une première partie, nous avons présenté, les caractéristiques physico-chimiques, une caractérisation de la microstructure et du comportement à la fissuration des films de TiN déposés en fonction de la dilution du précurseur de titane (α). Nous avons réalisé ensuite une étude expérimentale du dépôt de TiC en fonction de cette dilution α et des paramètres opératoires conduisant à l'obtention d'un dépôt de TiC stœchiométrique et non fissuré. Dans la deuxième partie, les caractéristiques mécaniques et tribologiques montrent que le dépôt de TiC a une résistance à l'usure par abrasion grâce à sa dureté, et le TiN a une meilleure résistance à l'usure. La dernière partie concerne le comportement à la corrosion en milieu $\text{NaCl } 30\text{g.L}^{-1}$. Les tests de polarisation sont en bon accord avec les tests d'impédance électrochimique, ils ont montré que le TiN améliore la résistance à la corrosion des outils de coupe en carbure de tungstène dans un milieu agressif tel que la solution NaCl.

Le quatrième chapitre concerne l'application de ces deux revêtements à l'usinage des métaux. Notre choix s'est porté sur deux plaquettes de coupe en carbure de tungstène WC-Co, type de Sandvik, GC4035 et GC3205. L'usinage s'effectue, lors de l'opération de chariotage,

sur des éprouvettes cylindriques en acier 42CD4, avec lubrification. Les principaux résultats obtenus nous a permis de conclure que :

- Le mode d'usure est l'abrasion, il est dominant au cours d'usinage.
- L'usure en cratère se manifeste par une cuvette sur la face d'attaque. Avec le temps d'usinage, on remarque une augmentation de cet usure se qui conduit à l'endommagement du bec de l'outil et dans autre cas, où les vitesses plus élevées (200-270m/min), elle peut conduire à la rupture du bec de l'outil. Il apparaît alors que le revêtement TiN est le mieux approprié pour les plaquettes en carbure de tungstène WC-Co.
- La lubrification joue un rôle de refroidissement pour abaisser l'effet de température régnant à l'interface outil-copeau d'une part, et d'autre part un rôle de glissement du copeau aux interfaces des plaquettes.
- Enfin, lors du tournage de l'acier 42CD4, la plaquette GC4035 est la meilleure pour résister l'usure.

Résumé

Cette étude porte sur la réalisation et la caractérisation de revêtements durs (TiC et TiN) en vue de leur application sur les outils de coupe des métaux. Les revêtements ont été élaborés par le procédé chimique en phase vapeur. Dans ce cas là, les deux revêtements ont été élaborés à pression atmosphérique en utilisant un atmosphère réactive de $TiCl_4-H_2-C_3H_6$ et $TiCl_4-H_2-N_2$ respectivement.

Les caractéristiques physico-chimiques, mécaniques, tribologiques et électrochimiques de revêtements TiC et TiN ont été étudié à l'aide de (DRX, MEB, EDAX, tribomètre, microduremètre, etc.). Et le comportement à la corrosion a été évalué par des techniques électrochimiques (test de polarisation et test de spectroscopie d'impédance électrochimique EIS). Les tests de corrosion ont été effectués dans une solution basique ($NaCl\ 30g.L^{-1}$).

L'application de ces revêtements à l'usinage des métaux a été effectuée avec deux plaquettes Sandvik en carbure de tungstène WC-Co de type GC4035 et de GC3205 lors l'opération de chariotage des éprouvettes cylindriques en acier 42CD4, avec lubrification.

Mots clés : Revêtements durs, TiC, TiN, CVD, usinage des métaux, corrosion, usure.

Abstract

This study focuses on the realization and characterization of hard coatings (TiN and TiC) for application on metal cutting tools. The coatings were prepared by the chemical vapor. In this case, the two deposits were prepared at atmospheric pressure using a reactive atmosphere of $TiCl_4-H_2-C_3H_6$ and $TiCl_4-H_2-N_2$, respectively.

The physico-chemical, mechanical, tribological and electrochemical of TiC and TiN hard coating were studied using (XRD, SEM, EDAX, tribometer, microduremètre etc.). And corrosion behavior was evaluated by electrochemical techniques (polarization test and electrochemical impedance spectroscopy EIS). Corrosion tests were carried out in a basic solution ($30g.L^{-1} NaCl$).

The application of these coatings to metal machining was performed with two inserts Sandvik carbide tungsten GC4035 GC3205 type and during the operation Roughing cylindrical specimens 42CD4 steel with lubrication.

Keywords: Hard coating, TiC, TiN, CVD, machining of metals, corrosion, wear.

ملخص

قمنا في هذا البحث بتحضير ودراسة خصائص شرائح رقيقة من كربيد التيتانيوم و نتريد التيتانيوم لحماية أدوات قطع المعادن من التآكل الكيميائي والحت الميكانيكي. وقد تم تحضير الشرائح بواسطة جهاز التبخير الكيميائي تحت ضغط جوي وذلك باستخدام جو من التفاعل (الغازات): نيتراكلوريد التيتانيوم-غاز الهيدروجين-غاز البروبان و نيتراكلوريد التيتانيوم-غاز الهيدروجين-غاز الأزوت، على التوالي.

إن دراسة الخصائص الفيزيو-كيميائية، الميكانيكية، التريبولوجية والكهروكيميائية لهذه الشرائح بواسطة عدة أجهزة منها: انعراج الأشعة السينية، المجهر الماسح الإلكتروني، الصلادة...الخ). و جرى تقييم سلوك التآكل بواسطة تقنيات الكهروكيميائية (الاستقطاب و الاختبار الكهروكيميائية مقاومة الطيفي EIS) في أساسي كلوريد الصوديوم 30غ/ل. تم إجراء تطبيق هذه الشرائح في تشكيل المعادن باستعمال أداتي قطع من كربيد التنغستن نوع GC4035 GC3205 خلال عملية تشكيل عينات اسطوانية من الفولاذ الصلب 42CD4 مع استعمال التشحيم.

الكلمات المفتاحية: الشرائح الرقيقة، كربيد التيتانيوم، نتريد التيتانيوم، جهاز التبخير الكيميائي، صناعة المعادن، التآكل الكيميائي، الحت الميكانيكي.