

SOMMAIRE GÉNÉRAL	1
INTRODUCTION GENERALE.....	5
CHAPITRE I BIBLIOGRAPHIE, PROBLÉMATIQUES ET ENJEUX SCIENTIFIQUES	11
I. 1. Le titane et ses alliages	15
I. 1. a) Généralités.....	15
I. 1. b) L'alliage de titane TA6V	16
I. 2. Comportement tribologique du TA6V	17
I. 3. Le procédé d'Oxydation Micro-Arcs	21
I. 3. a) Principe du procédé.....	21
I. 3. b) Mécanisme de croissance du film.....	23
I. 3. c) Caractéristiques et propriétés des films formés	24
I. 4. Conclusion	25
 CHAPITRE II DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET PROTOCOLE D'ÉLABORATION	 27
II. 1. Dispositif expérimental d'Oxydation Micro-Arcs	31
II. 1. a) Cuve de traitement	32
II. 1. b) Système de régulation de température	33
II. 1. c) Générateur de courant et pilotage informatique	33
II. 2. Substrat traité et porte-échantillon.....	36
II. 3. Protocoles d'élaboration	37
II. 3. a) Préparation du bain électrolytique	37
II. 3. b) Elaboration des revêtements	37
 CHAPITRE III INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE L'ELECTROLYTE	 39
III. 1. Etude bibliographique	43
III. 1. a) Température de l'électrolyte.....	43
III. 1. b) Composition de l'électrolyte	44
III. 2. Electrolyte mono-composant {KOH}.....	50

III. 3. Electrolyte bi-composants {KOH+Si}	55
III. 4. Electrolyte tri-composants {KOH+Al+Si (C ₁)}.....	62
III. 5. Electrolyte tri-composants {KOH+Al+Si (C ₂)}.....	67
III. 6. Conclusions	70
 CHAPITRE IV INFLUENCE DES PARAMÈTRES ÉLECTRIQUES.....	 73
IV. 1. Electrolyte bi-composants {KOH+Al}.....	77
IV. 2. Etude bibliographique	82
IV. 2. a) Mode et régime électrique imposé.....	82
IV. 2. b) Temps de traitement.....	84
IV. 2. c) Rapport des courants cathodique et anodique.....	84
IV. 2. d) Rapport cyclique	85
IV. 3. Influence du temps de traitement.....	87
IV. 4. Influence de la fréquence du signal.....	89
IV. 5. Influence du courant anodique (I _a)	91
IV. 6. Conclusion	95
 CHAPITRE V CARACTERISATIONS MECANQUES DES REVETEMENTS	 97
V. 1. Objectif et méthodologie.....	101
V. 2. Etat de l'art : propriétés mécaniques et revêtements OMA.....	102
V. 2. a) Dureté des revêtements OMA.....	102
V. 2. b) Comportement tribologique des revêtements OMA.....	103
V. 3. Mesure de la dureté	106
V. 3. a) Dureté du TA6V non revêtu.....	106
V. 3. b) Dureté des phases cristallines pures.....	106
V. 3. c) Influence des phases cristallines	107
V. 3. d) Influence de la phase amorphe	111
V. 4. Evaluation du comportement tribologique.....	119
V. 4. a) TA6V non revêtu	119

V. 4. b) Comportement des revêtements bruts pendant 1 000 cycles	122
V. 4. c) Influence d'un polissage mécanique	125
V. 4. d) Comportement pendant 100 000 cycles de revêtements polis.....	127
V. 5. Conclusions.....	131
 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	 135
 ANNEXE 1 METHODES EXPERIMENTALES.....	 141
1. 1. Etude des bains électrolytiques.....	145
1. 1. a) Simulation numérique des bains électrolytiques.....	145
1. 1. b) Conductivité et pH.....	145
1. 1. c) Spectroscopie de masse plasma induit (ICP-OES/MS).....	145
1. 1. d) Turbidité	145
1. 1. e) Résonance Magnétique nucléaire (RMN)	146
1. 2. Caractérisations morphologiques	146
1. 2. a) Préparation des échantillons pour caractérisations	146
1. 2. b) Epaisseurs et rugosité	146
1. 2. c) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	147
1. 3. Caractérisations chimiques et cristallographiques.....	147
1. 3. a) Spectroscopie de rayons X Dispersive en Energie (EDS ou EDX)	147
1. 3. b) Diffraction par Rayons X (DRX)	147
1. 3. c) Fluorescence X	149
1. 3. d) Spectrométrie à décharge lumineuse (SDL)	149
1. 4. Caractérisations mécaniques	150
1. 4. a) Microdureté Vickers	150
1. 4. b) Tribologie	151
 ANNEXE 2 INSTABILITE DU BAIN ELECTROLYTIQUE.....	 155
2. 1. Instabilité du bain électrolytique	159

2. 2. Caractérisations du gel formé	160
ANNEXE 3 CHOIX DE LA CONTREFACE POUR LES TESTS TRIBOLOGIQUES	163
3. 1. Matériaux et paramètres de test.....	167
3. 2. Comportements tribologiques.....	168
3. 2. a) TA6V non revêtu	168
3. 2. b) Revêtements OMA « $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ ».....	170
3. 3. Choix du matériau de contreface	174
REFERENCES.....	175

INTRODUCTION GENERALE

La complexité des nombreux systèmes aéronautiques existants engendre l'utilisation croissante de matériaux aux propriétés variées afin de répondre aux différentes problématiques telles que la réduction des coûts ou celle de la consommation de carburant. Toutefois, même si depuis quelques années certains types de matériaux ont permis d'alléger de manière non négligeable les structures des avions, ils peuvent ne pas être adaptés à certaines zones où les températures atteignent des valeurs élevées, notamment au niveau des moteurs et des systèmes de prélèvement d'air.

L'air nécessaire pour alimenter le système de conditionnement d'air de l'avion est tout d'abord prélevé au niveau des étages de compression des moteurs, puis subit différents traitements au sein du système de distribution (refroidissement, purification, humidification...) afin de pouvoir être ensuite distribué dans la cabine de l'aéronef et de créer un environnement sain et confortable pour l'équipage et les passagers en termes de température, pression, humidité, qualité de l'air et de taux de renouvellement. Les zones de prélèvement de cet air sont proches des turbines, et sont de fait un excellent exemple de zones critiques où les conditions de fonctionnement sont difficiles. Ces pièces doivent notamment supporter des températures allant jusqu'à 400°C et résister à l'oxydation consécutive au passage de l'air. Liebherr Aerospace Toulouse, industrie spécialisée dans le traitement d'air, est par exemple confronté à ces problématiques et doit trouver des matériaux répondant aux exigences de ces systèmes complexes.

Les matériaux actuellement utilisés dans ces zones critiques sont des aciers inoxydables ou des superalliages à base Nickel, tels que l'Inconel 625. Ils maintiennent leurs propriétés jusqu'à plus de 1 000°C mais ce sont des matériaux lourds (environ 8 g.cm⁻³). Afin de les remplacer, les matériaux métalliques, et plus particulièrement les alliages de titane restent les meilleurs candidats pour satisfaire les conditions d'usage de ces pièces. Ces matériaux possèdent en effet une bonne résistance à la corrosion, de bonnes propriétés thermiques et sont 1,8 à 1,9 fois plus légers (4,4 g.cm⁻³).

Cependant les alliages de titane ont un mauvais comportement tribologique, puisqu'ils possèdent une faible résistance à l'usure et présentent des phénomènes de grippage. L'amélioration des propriétés tribologiques de ce matériau est donc nécessaire pour généraliser son utilisation dans les systèmes de conditionnement d'air des avions.

Les présents travaux de thèse ont été menés conjointement par l'IRT Saint Exupéry et le Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (Institut Carnot Chimie-Balard-CIRIMAT) pour répondre à la problématique industrielle précédente. Ils s'inscrivent en fait dans le cadre plus large du projet SURFINNOV porté par l'IRT Saint Exupéry, en collaboration avec :

- d'une part le CIRIMAT, qui est le partenaire académique,
- d'autre part des partenaires industriels : Liebherr Aerospace Toulouse, Galvanoplastie Industrielle Toulousaine (GIT), Mécaprotec Industries.

Ces travaux de thèse ont pour objectif général **d'élaborer des revêtements innovants et performants sur l'alliage de titane TA6V en vue d'en améliorer les propriétés mécaniques surfaciques, en particulier tribologiques.**

Le choix du procédé d'élaboration s'est porté sur un procédé électrochimique innovant nommé **l'Oxydation Micro-Arcs (OMA)***, qui permet déjà de réaliser sur substrats d'aluminium des revêtements adhérents, peu poreux et cristallisés, d'où l'obtention de duretés élevées (jusqu'à 2 500 HV).

Du point de vue procédé, il conviendra d'élaborer des revêtements en étudiant et maîtrisant les conditions opératoires, notamment la consommation d'énergie électrique, afin d'optimiser la productivité de la future chaîne de traitement industriel. Il faudra également n'utiliser que des produits répondant aux problématiques environnementales auxquelles font face les industriels (réglementation REACh par exemple) et dont le prix et l'approvisionnement seront compatibles avec des quantités industrielles.

Du point de vue des matériaux, les objectifs principaux du présent travail seront :

- 1) **Elaborer des revêtements adhérents sur l'alliage de titane TA6V par Oxydation Micro-Arcs,**
- 2) **Etudier, comprendre et maîtriser l'influence des différents paramètres du procédé (composition du bain électrolytique et paramètres électriques) sur les caractéristiques physico-chimiques des revêtements** afin de les optimiser,
- 3) **Evaluer l'influence de la composition des revêtements sur les propriétés mécaniques surfaciques du TA6V, en particulier le comportement tribologique.**

Dans cet optique, le **premier chapitre** de ce manuscrit développera de façon détaillée les problématiques et les enjeux scientifiques, économiques et environnementaux actuels du titane et de ses alliages. Puis une revue bibliographique présentera le procédé d'Oxydation Micro-Arcs, qui est actuellement en plein développement industriel. Cette revue en répertoriera en outre les nombreux avantages, mais également les limitations, en insistant sur la nécessité d'en optimiser les paramètres opératoires pour le traitement du titane et de ses alliages.

Le **chapitre II** décrira le dispositif expérimental d'Oxydation Micro-Arcs utilisé et les protocoles d'élaboration mis en place au cours de la thèse pour élaborer les revêtements.

L'étude de l'influence des paramètres du procédé d'OMA sera présentée dans les deux chapitres suivants (**Chapitres III et IV**). Le **troisième chapitre** sera axé sur l'étude de l'influence de la composition du bain électrolytique sur les revêtements élaborés. Les paramètres électriques du procédé feront, quant à eux, l'objet du **Chapitre IV**. Pour chaque configuration opératoire mise en œuvre, les caractéristiques physico-chimiques des revêtements seront étudiées et discutées au regard des compositions simulées des électrolytes.

Enfin, le **cinquième et dernier chapitre** exposera de façon détaillée l'évaluation des propriétés mécaniques et en particulier du comportement tribologique de différents revêtements élaborés. Les caractérisations menées sur les contrefaces et les traces d'usure apporteront des informations complémentaires sur les mécanismes d'usure mis en jeu.

Finalement, une **conclusion générale et des perspectives** de travail seront présentées, tandis que les techniques expérimentales, les compléments d'analyses sur la stabilité du bain électrolytique et le choix de la contreface pour l'évaluation tribologique seront explicités en Annexes.

* Le procédé OMA est aussi usuellement nommé par son acronyme anglophone PEO (*Plasma Electrolytic Oxidation*). Nous avons choisi de retenir l'acronyme français OMA dans l'ensemble de ce manuscrit.

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE, PROBLÉMATIQUES

ET ENJEUX SCIENTIFIQUES

CHAPITRE I BIBLIOGRAPHIE, PROBLEMATIQUES ET ENJEUX SCIENTIFIQUES	11
I. 1. Le titane et ses alliages	15
I. 1. a) Généralités.....	15
I. 1. b) L'alliage de titane TA6V	16
I. 2. Comportement tribologique du TA6V	17
I. 3. Le procédé d'Oxydation Micro-Arcs	21
I. 3. a) Principe du procédé.....	21
I. 3. b) Mécanisme de croissance du film.....	23
I. 3. c) Caractéristiques et propriétés des films formés	24
I. 4. Conclusion	25

Dans ce premier chapitre, les caractéristiques et propriétés du titane seront présentées et le cas particulier de l'alliage de titane TA6V sera détaillé, notamment son comportement tribologique. Enfin, seront exposés d'une part le procédé d'Oxydation Micro-Arcs étudié au cours de ces travaux de thèse, et d'autre part les améliorations qu'il apporte en termes de propriétés tribologiques du TA6V.

I. 1. Le titane et ses alliages

I. 1. a) Généralités

Le titane, découvert au XVIII^{ème} siècle, est le 22^{ème} élément de la table périodique. Il possède de très intéressantes propriétés physico-chimiques, comme une très bonne résistance à la corrosion, une bonne tenue à haute température (une température de fusion T_f égale à 1 670 °C et une conductivité thermique λ de 200 W.m⁻¹.°C⁻¹) ou encore d'excellentes propriétés mécaniques spécifiques ($E/\rho = 24,4.10^9$ N.mm.kg⁻¹ avec E le module d'élasticité et ρ la masse volumique du titane) [1].

Le titane pur existe sous deux formes allotropiques (α et β) associées au transus β (T_β), c'est-à-dire à la transformation allotropique du titane ayant lieu usuellement à 882 °C : la phase α est hexagonale compacte et est présente aux basses températures, tandis que la phase β est cubique centrée et est formée à plus hautes températures. L'existence de ces deux phases induit l'obtention possible de nombreuses microstructures (de type α , quasi- α , $\alpha + \beta$, quasi- β ou β -métastables).

Le titane est, le plus souvent, utilisé sous forme alliée avec d'autres métaux, tels que l'aluminium, le vanadium ou encore le fer. La nature des éléments d'addition ou de substitution au sein des alliages peut favoriser une phase par rapport à l'autre, et induire une amélioration des propriétés du matériau (Tableau I-1).

Tableau I-1 : Influence de la nature des éléments d'addition dans les alliages de titane sur les phases α et β

Eléments α-gènes	Al, O, C, N	Diminue la ductilité Augmente les propriétés mécaniques (tenue au fluage)
Eléments β-gènes	H, Mo, V, Nb, Mn, Fe, Cr, Si, Ni, Cu	Augmente la ductilité Diminue la tenue à l'oxydation
Eléments neutres	Zr, Sn	-

Au cours de ces travaux de thèse, seul l'alliage de titane TA6V a été étudié, car il s'agit d'un alliage utilisé dans plus de 50% des applications industrielles, et ce dans de nombreux domaines d'activités, tels que les applications aéronautiques.

I. 1. b) L'alliage de titane TA6V

Le TA6V (nomenclature commerciale) ou Ti-6Al-4V (Grade 5) (nomenclature internationale) est un alliage de titane dont la composition, selon la norme ASTM – B381 (2009) [2], est détaillée dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 : Composition de l'alliage de titane TA6V [2]

Elément	Ti	Al	V	Fe	O	C	N	H
% en masse	87,8 - 90,1	5,5 - 6,8	3,5 - 4,5	< 0,4	< 0,2	< 0,08	< 0,05	< 0,02

Il s'agit d'un alliage dit « mixte » car, à température ambiante, il est biphasé c'est-à-dire de type « $\alpha+\beta$ ». Les principaux éléments d'alliage du TA6V sont l'aluminium et le vanadium, leur présence déplaçant la température de transus β de 882 °C à 995 °C.

Les paramètres d'élaboration et de mise en forme du TA6V, telles que la température et la vitesse de refroidissement, agissent de manière prépondérante sur la morphologie et la microstructure de l'alliage. Ainsi, l'alliage TA6V peut présenter deux morphologies (Figure I-1) [1,3] : l'une lamellaire, générée par un refroidissement lent depuis le domaine β ; et l'autre équiaxe, qui résulte d'un traitement thermomécanique qui brise les lamelles et engendre leur recristallisation en nodules à géométrie sphérique dans le domaine ($\alpha+\beta$). Au sein de l'alliage TA6V, la proportion des phases est communément de 10 à 12% de phase β dans une matrice de phase α [1,4].

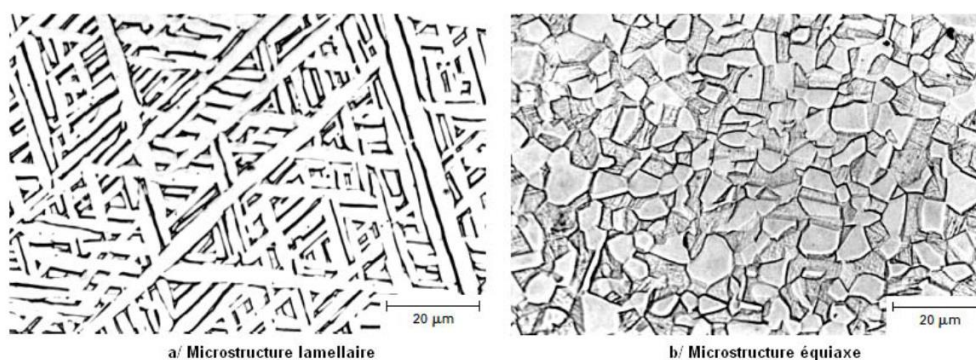


Figure I-1 : Exemples de microstructures du TA6V [3]

Le Tableau I-3 permet de comparer les propriétés du titane pur à celles du TA6V [3,5,6]. En résumé, le TA6V possède d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et de protection contre la corrosion.

Tableau I-3 : Comparaison des propriétés du titane pur et de l'alliage TA6V [3,5,6]

Propriété	Ti (T40)	TA6V
Masse volumique (g.cm ⁻³)	4,51	4,42
Résistance mécanique à la rupture en traction (MPa)	345	1 000
Limite d'élasticité à 0,2% de déformation (MPa)	275	910
Allongement à la rupture (%)	20	18
Module d'élasticité (GPa) à 20°C	110	110
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .°C ⁻¹) à 20°C	199	6,7
Résistivité électrique (μΩ.cm) à 20°C	47,8.10 ⁻²	170
Dureté (HV)	220	290

Cependant, le comportement tribologique du TA6V nécessite de très importantes améliorations. En effet, les phénomènes de frottements sur la surface sont préjudiciables au matériau et il est primordial de diminuer leur influence et limiter l'usure de celui-ci.

I. 2. Comportement tribologique du TA6V

D'après J-M. Georges [7], « la tribologie [...] est une science pluridisciplinaire s'appuyant à la fois sur les bases fondamentales de la mécanique et sur les acquis récents de la science des matériaux » ; la tribologie a pour but d'étudier « les phénomènes de frottement, d'usure et de lubrification, de même que les propriétés d'adhérence des matériaux ».

Un système tribologique est constitué de trois composants [8] :

- Deux pièces en contact : elles peuvent avoir différentes formes, différentes compositions ;
- Un troisième corps : un lubrifiant (par exemple, de l'huile) ou un dépôt ;
- Un environnement (température, humidité, etc...), qui conditionne l'évolution du contact.

Il existe différents phénomènes de frottements qui dépendent majoritairement de l'environnement dans lequel évolue le contact [9] :

- Le *frottement dynamique*, représenté par le coefficient de frottement dynamique μ , qui dépend de la force de frottement dynamique $\mathcal{F}$ et de la charge nominale sur le contact $\mathcal{N}$ ($\mathcal{F} = \mu * \mathcal{N}$);
- Le *frottement statique*, représenté par le coefficient de frottement statique f_s , qui correspond à la force minimale nécessaire pour déclencher un glissement entre les deux corps considérés. Il dépend de la force de frottement statique $\mathcal{F}_s$ et de $\mathcal{N}$ ($\mathcal{F}_s = f_s * \mathcal{N}$). Ce coefficient dépend fortement de l'atmosphère sous laquelle le contact est étudié ;
- Le *stick-slip*, qui provoque un déplacement relatif entre deux corps à très faibles vitesses de glissement. Ce phénomène dépend fortement de l'évolution de la rugosité au cours du contact.

Ces phénomènes de frottements sont responsables de l'usure des surfaces. Comme les contacts peuvent être très variés et que les paramètres sont multiples, il existe différents types d'usure, telles que l'usure par fatigue, par érosion ou l'usure tribo-chimique. Cependant, les principaux modes d'usure de l'alliage TA6V [9,10] sont :

- **l'usure par abrasion**, associée à la présence de particules extérieures (abrasion à trois corps) ou de particules liées à une des surfaces (abrasion à deux corps) provoquant une déformation ou un arrachement à l'interface entre deux matériaux ;
- **l'usure par adhésion**, correspondant à une rupture des liaisons interfaciales entre les deux matériaux.

Le TA6V subit une combinaison d'usure abrasive et d'usure adhésive. A titre d'exemple, la Figure I-2 [11] présente l'évolution du coefficient de frottement entre le TA6V non revêtu et une bille en acier AISI52100 au cours d'un test tribologique de géométrie bille/plan, ainsi qu'un cliché en Microscopie Electronique à Balayage de la trace résultante sur l'échantillon.

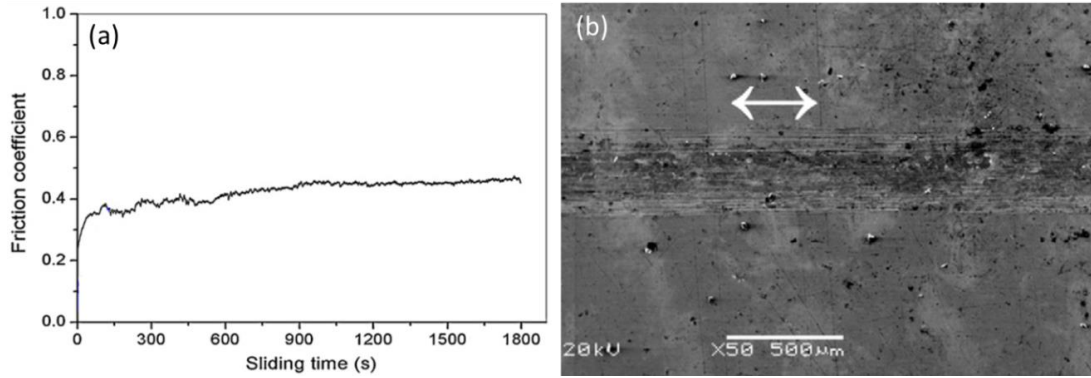


Figure I-2: (a) Evolution du coefficient de frottement en fonction de temps de glissement et (b) cliché par MEB de la trace d'usure après le test [11]

Le coefficient de frottement (μ) du TA6V non revêtu étant d'environ 0,4-0,5 et sa dureté étant assez faible, la Figure I-2, illustre le fait que l'alliage TA6V est un matériau aux propriétés limitées en résistance à l'usure. Cela explique et justifie la recherche croissante de solutions pour améliorer son comportement pour des applications exigeant une forte résistance aux frottements.

Actuellement, différentes stratégies sont adoptées pour améliorer les propriétés tribologiques du TA6V. Une première stratégie consiste à déposer, à sa surface, des films durs (jusqu'à 1300 HV), à l'exemple de revêtements fins de zircone yttrée Y-ZrO₂ (2 μ m d'épaisseur) [12] ou de carbure de tungstène WC (350 μ m d'épaisseur environ) [13]. Une autre stratégie consiste à déposer des films améliorant les propriétés de glissement entre le TA6V revêtu et la contreface. Ces revêtements de type zircone ou diamant, permettent de diminuer le coefficient de frottement jusqu'à 0,27. Ce résultat a été obtenu dans les travaux [14] avec pour contreface une bille en Al₂O₃ de 6 mm de diamètre et avec une charge de 10 N.

Différents procédés sont utilisés pour élaborer ces revêtements, le plus utilisé étant la projection thermique [15]. Il s'agit d'une technique de traitement de surface par voie sèche. Dans ce cas, des particules (liquides, pâteuses ou même solides) sont projetées sur la surface à traiter via un gaz vecteur (gaz neutre, de type Argon). L'accumulation de particules sur la surface permet de former un revêtement, qui peut atteindre des épaisseurs de plusieurs centaines de micromètres.

Le dépôt physique en phase vapeur (ou PVD, Physical Vapor Deposition) [10] est également utilisé pour ce type de traitement de surface. Dans une enceinte sous vide, la

condensation d'un matériau en phase vapeur sur une surface va permettre la formation de films relativement minces (jusqu'à 10 μm d'épaisseur).

Les procédés précédents sont de bons candidats pour l'amélioration des propriétés tribologiques du TA6V, et ce pour diverses applications industrielles. Cependant, le matériau à déposer doit être guidé à proximité de la surface par un flux de gaz ; il est donc impératif que la surface à traiter soit accessible. Cette particularité met un frein à la généralisation de ces techniques de traitement de surface pour revêtir des pièces aux formes complexes, présentant des zones difficiles d'accès, par exemple des anfractuosités ou des trous borgnes.

De plus, l'adhérence des revêtements élaborés via ces techniques peut être faible, notamment en l'absence de sablage ou de sous couche d'accroche permettant le véritable ancrage du revêtement sur le substrat de TA6V, puisqu'il s'agit de techniques de dépôt. Il pourrait donc être intéressant d'élaborer des revêtements avec une composition chimique proche de celle du substrat, afin d'en augmenter l'adhérence. L'idée est ici d'oxyder le substrat lui-même afin de former un oxyde de titane (TiO_2 par exemple), d'autant que les revêtements céramiques présentent un fort potentiel pour l'amélioration de la dureté, et donc, pour partie, des propriétés tribologiques.

L'oxyde de titane (TiO_2) existe sous trois formes, dont les mailles cristallines sont représentées sur la Figure I-3. La première d'entre elles est l'anatase, matière minérale brune ou jaune, de structure cristallographique tétragonale ou quadratique. Elle se forme à des températures relativement basses ($T^\circ < 400^\circ\text{C}$) et elle est dite « molle » car elle possède une dureté selon Vickers de 616-698 HV.

La brookite, la deuxième espèce minérale du TiO_2 , se forme à des températures semblables à celles de l'anatase, a une couleur et des propriétés de dureté similaires à cette dernière. Elle possède par contre une structure orthorhombique.

Le rutile, troisième forme minérale du TiO_2 , de couleur brune et de structure tétragonale, se forme à des températures plus élevées (au-dessus de 700°C) et possède une dureté Vickers de l'ordre de 894-974 HV [16–18]. Etant la forme la plus dure, le rutile est *a priori* la phase à privilégier pour des applications tribologiques et de résistance à l'usure.

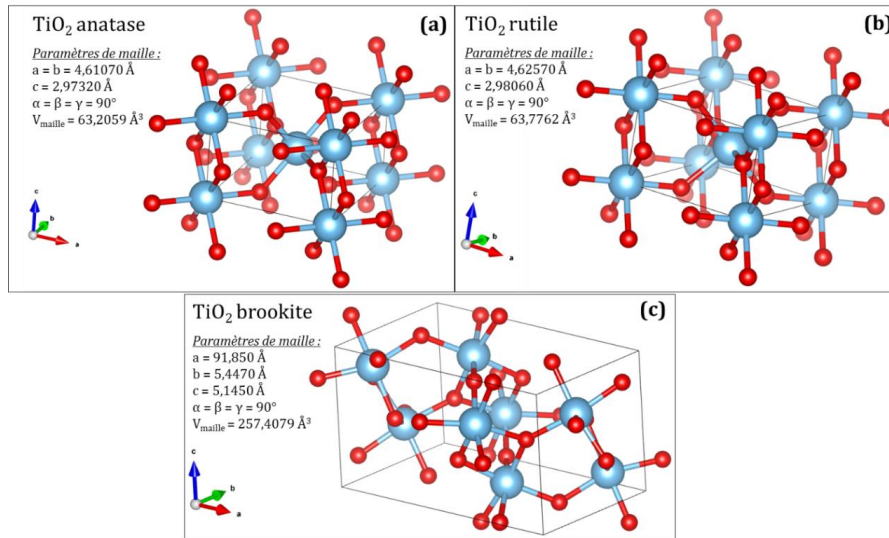


Figure I-3 : Représentation des mailles cristallines du TiO₂ sous forme (a) anatase, (b) rutile et (c) brookite

Dans un environnement oxydant, le titane forme naturellement un film passif de dioxyde de titane, qui est cependant très fin (de l'ordre de quelques nanomètres d'épaisseur), conférant de fait peu de propriétés supplémentaires au substrat de TA6V.

Le procédé d'oxydation anodique (ou anodisation) est une technique de traitement de surface qui permettrait d'élaborer des revêtements plus épais, de plusieurs dizaines de micromètres [19,20]. Cependant ces revêtements sont majoritairement amorphes et ne présenteraient donc pas des propriétés de dureté intéressantes pour des applications tribologiques. Par contre des films d'oxydes de titane, à la fois épais et cristallisés, pourraient être obtenus par un procédé innovant, nommé l'Oxydation Micro-Arcs (OMA), ou oxydation par plasma électrolytique (Plasma Electrolytic Oxidation ou PEO).

I. 3. Le procédé d'Oxydation Micro-Arcs

I. 3. a) Principe du procédé

Le procédé d'Oxydation Micro-Arcs (OMA) est un procédé électrochimique qui permet de générer un film d'oxydes à la surface de certains substrats métalliques (Al, Ti ou Mg). Cette technologie consiste à imposer un signal électrique entre une pièce à traiter (substrat) et une contre-électrode, toutes deux plongées dans un électrolyte de composition définie contenu dans une cuve. Les densités de courant élevées induisent une rupture diélectrique du film d'oxydes présent à la surface du substrat métallique, provoquant sur la surface traitée la formation d'arcs intenses de décharge, qui donnent son nom au procédé.

Le procédé d'OMA est un procédé multi-paramètres. En effet, les propriétés finales des films élaborés par ce procédé vont dépendre fortement des paramètres opératoires [21], qui peuvent être ainsi regroupés :

- le substrat métallique,
- l'électrolyte,
- le signal électrique imposé.

Premièrement, le prétraitement du **substrat**, avant traitement OMA, n'est pas une étape obligatoire, son état de surface n'étant pas un paramètre limitant dans ce cas pour l'obtention d'un film. Généralement, un simple dégraissage de l'échantillon (à l'acétone pour le titane) suffit pour préparer la surface.

Deuxièmement, les caractéristiques (microstructure, composition) du film élaboré sont le plus souvent fortement influencées par la nature des composants de l'**électrolyte**, l'éventuelle présence d'additifs, et la température du bain. Un avantage important de ce procédé est tout d'abord que les électrolytes utilisés sont exempts de composés Cancérogènes, Mutagènes et Reprotoxiques (CMR), à l'exemple des chromates. Il s'agit d'un procédé respectueux de l'environnement conforme aux directives telles que REACH (Registration, Evaluation, Authorization and restriction of Chemicals) destinées à protéger l'environnement et la santé vis-à-vis de l'utilisation de substances toxiques. Par ailleurs, le bain électrolytique est toujours activement refroidi au cours du traitement, afin d'assurer une homogénéisation de sa température et permettre un refroidissement rapide de la zone thermiquement affectée par la décharge électrique en surface de la pièce. Enfin, une partie des composés chimiques constituant le bain vont intégrer le film durant le traitement [22].

Troisièmement, les **paramètres électriques** sont également très influents, ainsi que l'ont montré plusieurs études concernant l'influence du mode de courant (continu, bipolaire pulsé, etc...) sur les propriétés de films élaborés sur alliages de magnésium et d'aluminium [23–25]. Contrairement au procédé d'anodisation, qui est mené le plus souvent sous courant ou tension continu(e) [20], le procédé d'OMA est en fait, le plus fréquemment, mené en imposant un signal complexe de courant bipolaire, c'est-à-dire ayant alternativement une phase anodique et une autre cathodique. De plus, les densités de courant imposées sont beaucoup plus élevées que celles mises en jeu lors d'une anodisation classique, puisqu'elles peuvent atteindre plus de 40 A/dm² en OMA [27]

alors qu'elles restent inférieures à $3,5 \text{ A/dm}^2$ lors d'une anodisation d'alliages d'aluminium [20,26].

Cependant, l'OMA présente quelques inconvénients. Le premier est la nécessité d'utiliser des équipements spécifiques, notamment un générateur assurant la délivrance de courant et tension importants, ainsi qu'une contre-électrode adaptée à la surface à traiter. Un second est son coût, car même si le procédé est déjà utilisé en production pour le traitement d'alliages d'aluminium et de magnésium, il est encore peu développé pour le titane et ses alliages et l'énergie nécessaire pour élaborer un revêtement est le plus souvent importante. Il est donc primordial d'étudier l'influence des différents paramètres d'élaboration au regard des mécanismes de formation des revêtements, pour idéalement, à terme, réduire le coût énergétique des traitements par OMA sur alliage de titane.

I. 3. b) Mécanisme de croissance du film

Le mécanisme de formation du film par OMA sur titane et alliages de titane a été peu étudié mais il semblerait qu'il soit comparable aux mécanismes déjà observés sur l'aluminium et ses alliages lorsque le signal électrique est bipolaire [21,28].

La formation d'un film céramique résulte de la polarisation anodique de la pièce à traiter, immergée dans un bain non agressif [21]. Lorsque la différence de potentiel aux bornes du film d'oxydes est supérieure à la tension de claquage, il y a rupture diélectrique du film et apparition d'étincelles en surface [21,27,29]. Il s'agit des arcs de décharge. Yerokhin et al. [30] ont, par ailleurs, observé que, si l'électrolyte est trop acide, la tension de claquage du film diélectrique n'est pas atteinte et le phénomène micro-arcs n'est pas observé. Rester en pH neutre ou basique, dans ces conditions opératoires, permet d'éviter la dissolution prématurée du film passif formé.

Au fur et à mesure des décharges, le film croît. Le revêtement formé étant majoritairement constitué d'oxydes, il devient de plus en plus isolant, ce qui entraîne la diminution du nombre de décharges et l'augmentation de leur intensité [31]. Alors que les intensités des arcs augmentent, la température en surface du matériau peut être comprise entre 500 °C et $20\,000 \text{ °C}$ [27]. La température atteinte en surface du film serait fonction de la géométrie des tunnels de décharge au sein desquels les décharges (ou arcs) ont lieu. Plus le tunnel est tortueux, moins la température atteinte en surface est élevée [30]. Les températures élevées atteintes provoquent une fusion localisée du

métal et une association entre les éléments présents dans le film et des constituants de l'électrolyte, pour former un film aux propriétés modifiées [21,27]. La présence d'un système de refroidissement permet de contrôler ce phénomène de fusion localisée en réalisant un refroidissement presque immédiat de ces zones surchauffées.

Au cours du procédé, si les arcs deviennent trop intenses, les tunnels de décharges seront plus larges et donc le film formé sera plus poreux. L'épaisseur du film deviendra également hétérogène. C'est la raison pour laquelle il est important de contrôler le procédé pour éviter la formation d'arcs trop intenses et destructeurs [31].

I. 3. c) Caractéristiques et propriétés des films formés

Sur les alliages d'aluminium et magnésium, les morphologies des revêtements élaborés par OMA ont été largement étudiées et de nombreux auteurs [21,32–34] proposent une décomposition du revêtement en deux couches :

- une couche externe poreuse (appelée « couche technologique ») comportant de nombreux composés issus de l'électrolyte ;
- une couche intermédiaire, entre le substrat métallique et la couche technologique, qui a subi des transformations à hautes températures au cours du procédé. Cette couche, dite « fonctionnelle », est plus dense et va conférer ses propriétés spécifiques à la surface du substrat ;

Sur le titane et ses alliages, la limite entre ces deux couches est moins définie [30] que pour un revêtement sur un alliage d'aluminium par exemple. Les porosités sont habituellement réparties sur l'ensemble du revêtement. Le film est composé d'oxydes à base d'éléments provenant du substrat, mais également d'éléments de l'électrolyte, permettant dès lors une grande variabilité de composition chimique [21].

L'épaisseur des films obtenus est généralement conséquente, variant de 10 à 300 μm [20,24]. Cependant cette caractéristique dépend là encore de la nature de l'électrolyte et des autres paramètres opératoires du procédé. Les épaisseurs les plus importantes pourraient, à terme, poser des problèmes de dimensionnement ou de masse des pièces dans certaines applications industrielles. Les revêtements élaborés par OMA possèdent une rugosité importante, pouvant atteindre 15 μm .

Ces revêtements sont très adhérents à la surface de la pièce traitée, très résistants thermiquement (souvent plus de 1 000 °C), électriquement isolants (tension moyenne

de cellule entre 120 et 500 V) et permettent d'améliorer les propriétés d'anticorrosion [21]. Du point de vue mécanique, ils sont également durs (environ 800 HV sur alliages de titane [35]) et amélioreraient les propriétés d'anti-usure du substrat.

I. 4. Conclusion

Ce premier chapitre bibliographique a mis en évidence que l'alliage de titane TA6V possède d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques. Cependant son utilisation est limitée par une usure rapide et critique de celui-ci. Afin d'en améliorer le comportement tribologique, il est donc nécessaire de développer des techniques de traitements de surface, celles utilisées actuellement présentant toutefois certaines limitations à leur déploiement industriel. Pour y pallier, l'Oxydation Micro-Arcs a été identifiée comme un procédé innovant et prometteur, puisque permettant potentiellement d'élaborer des revêtements relativement denses, adhérents et cristallins en surface de l'alliage de TA6V. Cependant, des paramètres-clés de ce procédé ont été identifiés et doivent être finement optimisés afin d'obtenir des revêtements aux morphologies, compositions et donc propriétés mécaniques contrôlées.

Ce travail de thèse s'inscrit dans cette problématique. Les objectifs seront :

- d'une part d'étudier, comprendre et maîtriser l'influence de différents paramètres opératoires du procédé (l'électrolyte (Chapitre III) et le signal électrique (Chapitre IV)) sur les caractéristiques physico-chimiques des revêtements,
- et d'autre part, d'élaborer un revêtement par Oxydation Micro-Arcs sur TA6V possédant des propriétés tribologiques satisfaisantes (Chapitre V) du point de vue des exigences industrielles aéronautiques, et idéalement de valider le transfert du procédé à l'échelle industrielle.

CHAPITRE II

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET PROTOCOLE D'ÉLABORATION

CHAPITRE II DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET PROTOCOLE D'ELABORATION	27
II. 1. Dispositif expérimental d'Oxydation Micro-Arcs	31
II. 1. a) Cuve de traitement	32
II. 1. b) Système de régulation de température	33
II. 1. c) Générateur de courant et pilotage informatique	33
II. 2. Substrat traité et porte-échantillon.....	36
II. 3. Protocoles d'élaboration	37
II. 3. a) Préparation du bain électrolytique	37
II. 3. b) Elaboration des revêtements	37

Le deuxième chapitre détaillera d'une part le dispositif expérimental d'Oxydation Micro-Arcs, et d'autre part le protocole d'élaboration des revêtements utilisés au cours de ces travaux de thèse.

II. 1. Dispositif expérimental d'Oxydation Micro-Arcs

Dans le cadre du partenariat entre l'IRT Saint Exupéry et l'entreprise Mécaprotec Industries au sein du projet SURFINNOV, une plateforme mutualisée a été créée sur le site de Recherche et Développement de Mécaprotec Industries à Muret. C'est sur cette plateforme qu'a été installé le dispositif d'Oxydation Micro-Arcs (OMA), schématisé sur la Figure II-1.

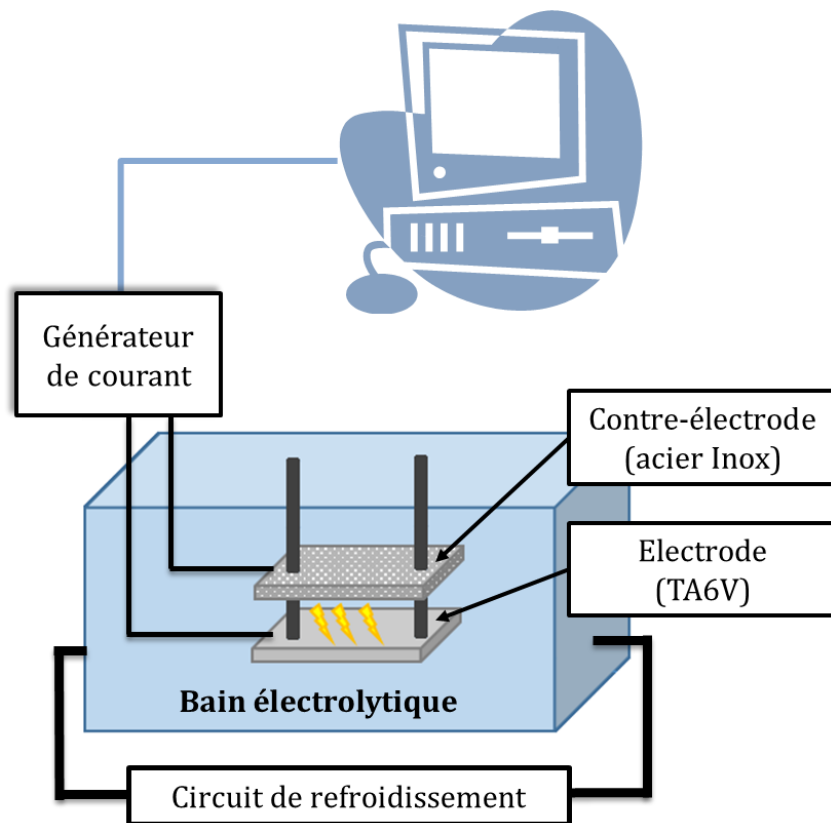


Figure II-1 : Schéma de l'installation d'Oxydation Micro-Arcs de la plateforme ECOREV

Il s'agit d'un dispositif à l'échelle semi-industrielle comportant trois parties distinctes :

- Une cuve de traitement ;
- Un système de régulation de température ;
- Un générateur de courant, piloté informatiquement.

II. 1. a) Cuve de traitement

L'installation comporte deux cuves de traitement (Figure II-2), de capacité différente : 70 L ou 115 L de volume utile au sein du circuit.



Figure II-2 : Cuves de traitement d'OMA et bras aspirant ATEX

Toutes les expérimentations lors de ces travaux ont été effectuées dans la cuve de 115 L, ce qui a permis de réaliser des essais à échelle semi-industrielle. Cette cuve est par ailleurs munie d'une vitre qui a permis l'observation du dispositif expérimental tout au long des traitements et d'un capot de protection pour éviter tout risque d'électrification. Bien que le procédé d'Oxydation Micro Arcs soit respectueux de l'environnement puisqu'aucun élément de l'électrolyte aqueux n'est nocif pour l'environnement, le dispositif peut être potentiellement dangereux en raison de l'électrolyse de l'eau (Equation II.1) menant à la production de dihydrogène, qui est un composé hautement réactif et explosif en très faible quantité :



En conséquence, un système d'extraction des effluents gazeux, adapté aux atmosphères explosives, a été installé au-dessus des cuves de traitement pour éviter tous risques d'incidents lors des expérimentations.

II. 1. b) Système de régulation de température

A cause de l'échauffement dû à l'effet Joule et la présence des micro-décharges en surface du substrat, il est essentiel de réguler la température du bain électrolytique. Ceci a été rendu possible, tout au long du traitement, par une circulation du bain au travers d'un échangeur de chaleur à plaques avec une passe d'eau froide. Celle-ci est régulée par une vanne trois voies qui s'ouvre ou se ferme en fonction du besoin de refroidissement du bain électrolytique. La température du bain est ainsi régulée à 20 ± 2 °C, température de consigne, dont le choix sera expliqué dans le Chapitre III.

II. 1. c) Générateur de courant et pilotage informatique

Le générateur de courant (CER307) est conçu et commercialisé par la société CIRTEM. Celui-ci impose un signal d'entrée dont la forme générale est détaillée en Figure II-3.

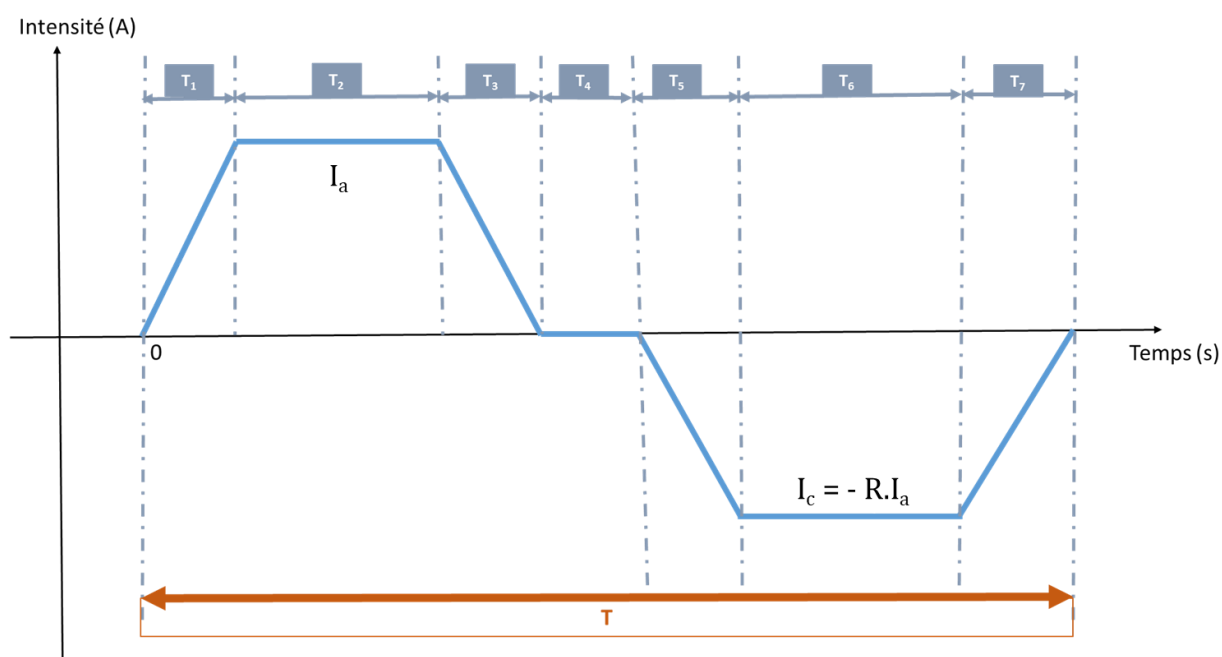


Figure II-3 : Schéma et différents paramètres du signal électrique modulable imposé par le générateur de courant

Les différents paramètres indiqués peuvent être modifiés dans la plage autorisée par le logiciel pilote de l'installation (CIRTEM CER238) afin d'optimiser l'élaboration des revêtements. Une période T du signal se décompose en 7 segments T_i ajustables, tels que $\sum_{i=1}^7 T_i = T$. Le Tableau II-1 répertorie ainsi l'ensemble des plages d'ajustement des différents paramètres du procédé pouvant être implémentés dans le logiciel.

Tableau II-1 : Gamme des paramètres du générateur

Paramètres	Valeur minimale	Valeur maximale
Tension (V)	0	1 000
Fréquence (Hz)	100	400
Période T (s)	0,0025	0,01
T _{1,3,5,7} (% de la période T)	0	97
T _{2,4,6} (% de la période T)	1	97
I _a (A)	6	70
R= I _c / I _a (%)	25	100

Avec I_a, courant de palier en phase anodique et I_c, courant de palier en phase cathodique.

La Figure II-4 présente, à titre d'exemple, l'affichage permettant de régler l'ensemble des paramètres nécessaires au fonctionnement de l'installation.

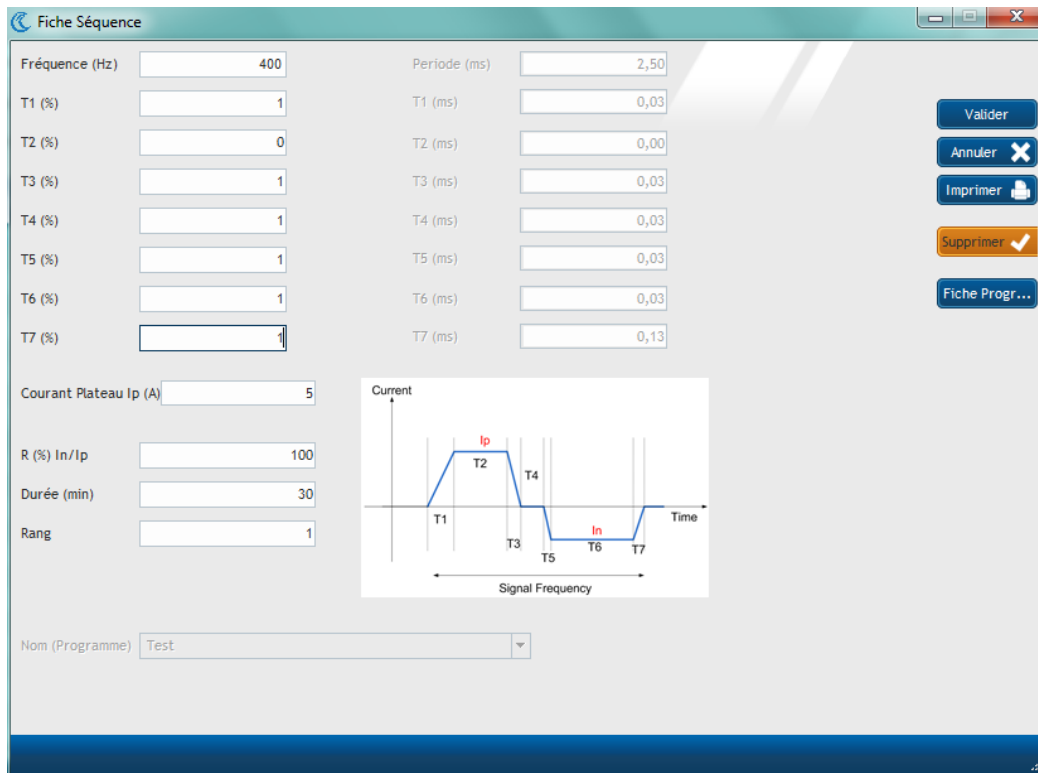


Figure II-4 : Fenêtre de réglages des différents paramètres du générateur

Pour s'assurer de l'intégrité du logiciel et du respect des valeurs de consigne, un suivi et un enregistrement de la tension de sortie et de l'intensité imposée ont été réalisés avec un oscilloscope (Tektronix TDS 2024 C) tout au long du traitement. Cela a permis notamment de caractériser la forme du signal réellement imposé et de le comparer, sur une période T, au signal défini dans le logiciel (Figure II-5).

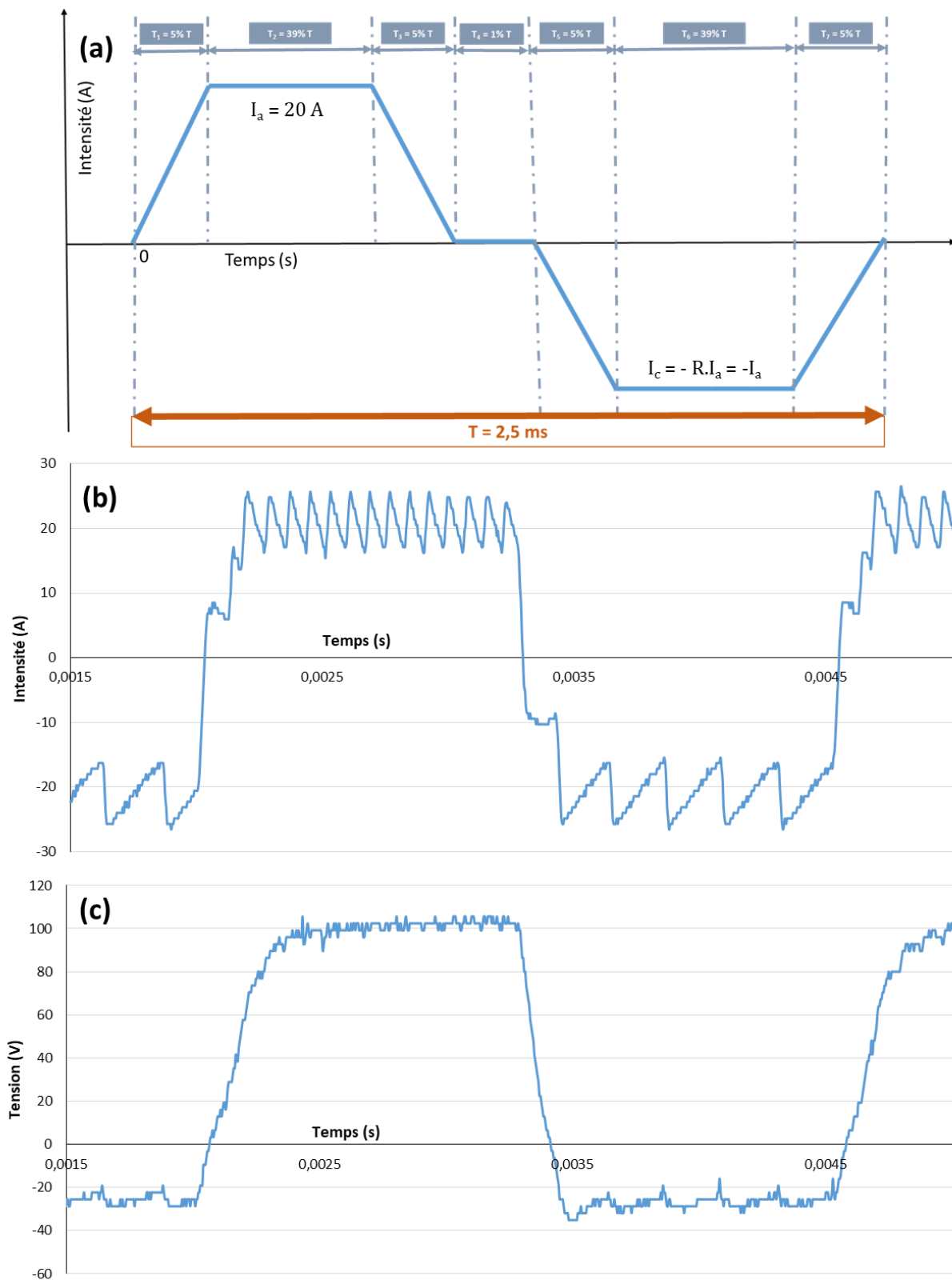


Figure II-5 : Comparaison, sur une période, entre (a) le signal théorique imposé au générateur via le logiciel, (b) le suivi par oscilloscope du courant réellement appliqué par le générateur et (c) celui de la tension correspondante

La comparaison du signal théorique (a) et celui réellement appliqué (b) montre :

- des oscillations sur les paliers de courant positif (Ia) et négatif (Ic), les fréquences d'oscillations étant plus importantes sur le palier anodique que sur le palier cathodique.
- des amplitudes d'oscillations de l'ordre de ± 5 A au regard des valeurs-consigne (c.à.d. les valeurs constantes d'intensité sur les paliers anodique ou cathodique).
- les valeurs de consigne en temps sont respectées à 4% près (par ex. sur les paliers de courant constants T2 et T6 : 43% au lieu de 39%)
- le signal de sortie, c.à.d. la tension (Figure II-5 (c)), est en phase avec le courant et oscille légèrement sur les plateaux, de manière identique au signal du courant électrique.

II. 2. Substrat traité et porte-échantillon

Pour ces travaux de thèse, l'alliage retenu est l'alliage de titane Grade 5, plus communément appelé Ti-6Al-4V ou TA6V. Le Tableau II-2 présente d'une part, sa composition selon la norme ASTM – B381 (2009) et d'autre part, l'analyse élémentaire expérimentale effectuée par Microsonde Castaing.

Tableau II-2 : Composition massique de référence d'un alliage de titane TA6V et du matériau traité

Elément	Ti	Al	V	Fe	O	C	N	H
Référence %mass.	87,8 - 90,1	5,5 - 6,8	3,5 - 4,5	< 0,4	< 0,2	< 0,08	< 0,05	< 0,02
TA6V traité %mass.	89,5 $\pm$ 0,8	5,7 $\pm$ 0,2	3,4 $\pm$ 0,9	< 0,3	NA	NA	NA	NA

Les échantillons sont des plaques (120 x 80 x 1 mm) comportant deux trous, qui permettent de les maintenir dans le dispositif expérimental. Une seule face est traitée, la surface étant alors de 0,839 dm².

L'arrière de l'échantillon est fixé à un bloc en polymère de 14 mm d'épaisseur et une fine plaque de caoutchouc (épaisseur : 3 mm) qui assure l'étanchéité de la face arrière de l'échantillon et limite les courants de fuite.

Une seule contre-électrode est nécessaire, celle-ci devant être de géométrie similaire à l'échantillon traité pour assurer une homogénéité d'épaisseur sur la plaque. La contre-électrode utilisée, en acier inoxydable (130 x 130 x 1 mm), est placée à 17 mm du

substrat. La contre-électrode est en outre perforée, ce qui a pour objectifs de permettre une meilleure circulation de l'électrolyte à proximité du substrat traité et de faciliter l'évacuation des gaz formés au cours du traitement.

II. 3. Protocoles d'élaboration

II. 3. a) Préparation du bain électrolytique

Le Tableau II-3 regroupe l'ensemble des compositions et concentrations des différents électrolytes étudiés au cours de ces travaux. Pour chacun d'entre eux, les différents sels sont dissous progressivement dans un large volume d'eau déminéralisée, directement au sein de la cuve de traitement maintenue sous agitation.

Tableau II-3 : Composition des différents électrolytes étudiés

Référence	Composés	Concentrations massiques (g/L)	Concentrations molaires (mol/L)
{KOH}	KOH	2	$3,6 \cdot 10^{-2}$
{KOH+Si}	KOH	2	$3,6 \cdot 10^{-2}$
	Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O	20	$9,4 \cdot 10^{-2}$
{KOH+Al}	KOH	2	$3,6 \cdot 10^{-2}$
	NaAlO ₂	4	$4,7 \cdot 10^{-2}$
{KOH+Al+Si (C ₁)}	KOH	2	$3,6 \cdot 10^{-2}$
	NaAlO ₂	4	$4,7 \cdot 10^{-2}$
	Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O	20	$9,4 \cdot 10^{-2}$
{KOH+Al+Si (C ₂)}	KOH	2	$3,6 \cdot 10^{-2}$
	NaAlO ₂	4	$4,7 \cdot 10^{-2}$
	Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O	2	$9,4 \cdot 10^{-3}$

L'étude de l'influence de la composition de l'électrolyte sur les caractéristiques et les propriétés des revêtements élaborés fera l'objet du Chapitre III.

II. 3. b) Elaboration des revêtements

Préalablement au traitement d'Oxydation Micro-Arcs, les éprouvettes sont dégraissées à l'acétone puis montées sur l'outillage. Ce dernier est fixé au sein de la cuve et, une fois les paramètres du signal définis dans le logiciel, le traitement est lancé.

Les paramètres du signal électrique imposé (Figure II-3) et leur influence sur les propriétés finales des revêtements seront étudiés au Chapitre IV. Le Tableau II-4

récapitule l'ensemble des paramètres étudiés, ainsi que leurs gammes de variation respectives.

Tableau II-4 : Paramètres électriques et gammes étudiés

Paramètre	Gamme de variation
Courant positif I_a (A)	20 ; 30 ; 40
Fréquence (Hz)	100 à 400
R (%)	25 ; 50 ; 100
Temps de traitement (min)	10 à 50
T_i (%)	1 à 77

Après traitement, les éprouvettes sont rincées vigoureusement à l'eau déminéralisée et séchées à l'aide d'un pistolet à air comprimé.

Les revêtements sont ensuite étudiés par différentes techniques d'analyses (cf. Annexe 1) permettant d'en déterminer les caractéristiques physico-chimiques (épaisseur, porosité, composition chimique, cristallinité) et les propriétés mécaniques d'usage (dureté, coefficient de frottement, volume usé). Ces dernières feront l'objet du Chapitre V.

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA COMPOSITION

DE L'ELECTROLYTE

CHAPITRE III INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE L'ELECTROLYTE	39
III. 1. Etude bibliographique	43
III. 1. a) Température de l'électrolyte.....	43
III. 1. b) Composition de l'électrolyte	44
III. 2. Electrolyte mono-composant {KOH}.....	50
III. 3. Electrolyte bi-composants {KOH+Si}	55
III. 4. Electrolyte tri-composants {KOH+Al+Si (C₁)}.....	62
III. 5. Electrolyte tri-composants {KOH+Al+Si (C₂)}.....	67
III. 6. Conclusions	70

Les paramètres opératoires du procédé d'Oxydation Micro-Arcs peuvent être répartis en trois groupes liés soit au substrat (dans ce cas, l'alliage de titane TA6V), soit aux signaux électriques, soit au bain électrolytique. Ce dernier groupe de paramètres a été identifié comme ayant une très forte influence sur la composition et les propriétés des revêtements élaborés par OMA. Ce troisième chapitre présentera une recherche bibliographique spécifique associant caractéristiques du bain électrolytique et des revêtements OMA. Puis seront détaillés les résultats expérimentaux concernant l'influence de la composition de différents électrolytes sur les propriétés physico-chimiques (morphologie, composition, cristallinité) des revêtements élaborés par OMA.

III. 1. Etude bibliographique

Le caractère multi-paramètres du procédé d'OMA rend difficile d'une part la comparaison exhaustive et rigoureuse des divers résultats bibliographiques, et d'autre part l'identification claire de l'influence d'un paramètre opératoire unique. Concernant le bain électrolytique, les études antérieures se sont principalement intéressées à la température, la composition, les concentrations des composés de l'électrolyte.

III. 1. a) Température de l'électrolyte

L'impact de la température du bain électrolytique sur les propriétés du film n'a pas été étudié sur TA6V mais Habazaki et al. [36] s'y sont intéressés sur un alliage Ti-15-3 (Ti-15mas.%V-3%Al-3%Cr-3%Sn). L'étude a été effectuée dans un bain composé de $K_2Al_2O_4$, Na_3PO_4 et NaOH, la température variant de 5 à 40 °C au cours de l'étude. D'un point de vue morphologique (Figure III-1), plus la température du bain est élevée, plus le film est poreux, ce qui peut provoquer l'apparition de larges pores à l'interface entre le film et le substrat et, par conséquent, la diminution de l'adhérence du film [36]. A basses températures (5 °C et 20 °C), l'épaisseur du film semble uniforme sur toute la surface ($15 \pm 3 \mu m$), et ce quelle que soit la température. Cependant, à plus hautes températures (30 °C et 40 °C), l'uniformité d'épaisseur n'est plus assurée car elle varie entre 13 et 49 μm suivant la zone mesurée [36]. Les décharges sont habituellement plus intenses à basse température et le nombre d'arcs augmente en conséquence. A basse température, les sites de décharges sont aussi uniformément répartis sur la surface ce qui pourrait expliquer que la régulation de la température à une valeur inférieure à

30 °C permette une meilleure homogénéisation de l'épaisseur du film sur la surface traitée.

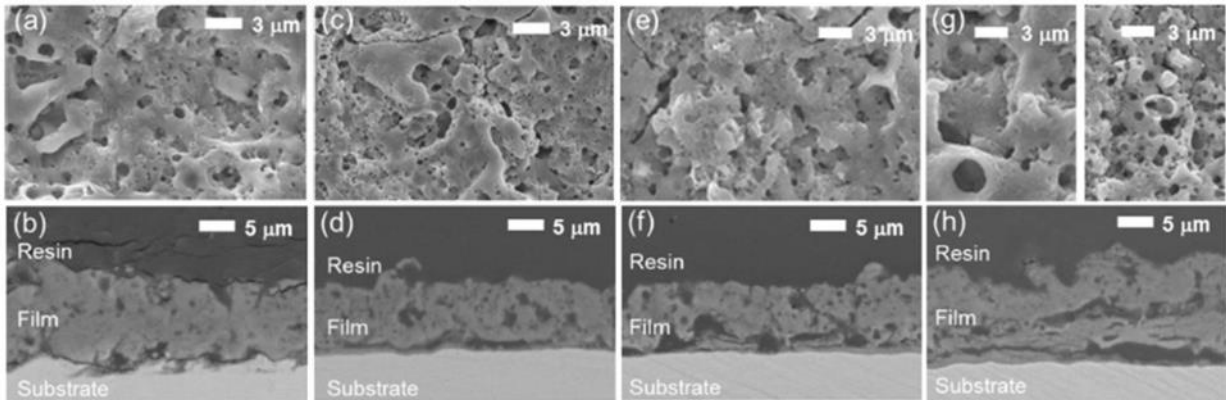


Figure III-1 : Clichés MEB de la surface et de la tranche de revêtements OMA sur Ti-15-3 à : (a et b) 5 °C, (c et d) 20 °C, (e et f) 30 °C, (g et h) 40 °C [36]

La température du bain électrolytique influence aussi la composition du revêtement formé. En effet, Habazaki [36] a montré que les composés Al_2TiO_5 et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont présents quelle que soit la température du bain (composé de $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}_4$, Na_3PO_4 et NaOH dans ce cas). Par contre, le composé $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ n'est présent qu'à 5 °C, tandis que la présence de TiO_2 sous forme rutil est observée au sein des films formés dans le bain à 40 °C. Les décharges localisées permettent d'atteindre des températures élevées sans que le bain électrolytique soit chauffé outre mesure au cours du traitement, expliquant ainsi la présence de rutil malgré sa température de cristallisation élevée (700 °C). Afin de ne pas démultiplier les paramètres opératoires, nous avons choisi de réguler la température du bain électrolytique à 20 ± 2 °C, pour l'ensemble de ces travaux de thèse. Par contre, une étude étendue va être menée sur la composition de l'électrolyte, qui est un paramètre permettant de moduler les propriétés des revêtements élaborés.

III. 1. b) Composition de l'électrolyte

Dans la plupart des études antérieures, les électrolytes utilisés pour le traitement d'alliages de titane par Oxydation Micro-Arcs comportent des ions aluminium (Al^{3+}), silicates (SiO_3^{2-}) ou encore phosphates (PO_4^{2-}).

Yerokhin et al. [30] ont étudié l'influence de la composition des électrolytes sur les propriétés de résistance à la corrosion et le comportement tribologique de films élaborés par OMA sur TA6V. Les électrolytes étudiés sont soit sulfurés (notation « S »), soit silicatés (« Si »), soit phosphatés (« P »), soit aluminés (« Al »), des combinaisons

ayant été aussi étudiées. Le Tableau III-1 synthétise les principaux paramètres (composition de l'électrolyte, paramètres électriques et temps de traitement) utilisés dans leur étude ainsi que l'épaisseur des films obtenus.

Tableau III-1 : Principaux paramètres opératoires du procédé étudiés par Yerokhin et al. [30]

Echantillon	Caractéristiques du procédé OMA					Film
	Concentration des composés de l'électrolyte ($g.L^{-1}$) (base aqueuse)	Tension de pulse positif (V)	Tension de pulse négatif (V)	J_{max}/J_{min} ($A.dm^{-2}$)	Temps de traitement (min)	e (μm)
S	K_2SO_4 : 10-12	180	40	28/28	20	< 1
Si	Na_2SiO_3 : 150 KOH : 2-4	460	70	25/20	10	90
P	Na_3PO_4 : 13-15	350	95	9/7	10	5-7
Al	$KAlO_2$: 10-15	290	70	20/18	40	20-40
Al+S	$KAlO_2$: 10-15 K_2SiO_4 : 3-4	200	40	17/17	10	2,5
Al+Si	$KAlO_2$: 10-15 Na_2SiO_3 : 5	350	75	20/15	20	60-70
Al+P	$KAlO_2$: 25-30 Na_3PO_4 : 4-5	320	80	20/15	40	50-60

Même si les signaux électriques varient fortement entre les essais, il apparaît que l'ajout d'aluminates dans un électrolyte composé de sulfates (« *Al+S* ») permet de doubler l'épaisseur du film obtenu, alors même que la densité de courant et le temps de traitement sont divisés par deux, et que la tension de pulse appliquée est sensiblement identique.

Quant à l'ajout de phosphates à l'électrolyte « *Al* » (« *Al+P* »), il augmente, mais de façon modérée, la vitesse de croissance du film ($1,4 \mu m.min^{-1}$ versus $0,75 \mu m.min^{-1}$). En outre, dans le cas d'un électrolyte à base de phosphates « *P* », le film est détérioré après 15 minutes de traitement, ce qui provoque la formation de films très fins, inadaptés aux applications recherchées.

Par contre, à mêmes paramètres électriques, l'ajout de silicates dans un électrolyte composé d'aluminates (« *Al+Si* ») permet de tripler la vitesse de croissance du film ($3,3$ versus $0,75 \mu m.min^{-1}$). En observant la formation des micro-arcs au cours du

procédé, Yerokhin et al. [30] ont noté, en outre, que les silicates permettaient d'obtenir des arcs plus intenses et des films épais et rugueux.

Des électrolytes à base de silicates « C-Si » et phosphates « C-P » ont également été étudiés par Li et al. [37] sur substrat de TA6V. A nouveau, la présence de silicates dans l'électrolyte permet d'obtenir des revêtements beaucoup plus épais, jusqu'à 80 μm environ (Figure III-2 (a)), mais présentant une importante rugosité. Cependant, leur adhérence est diminuée.

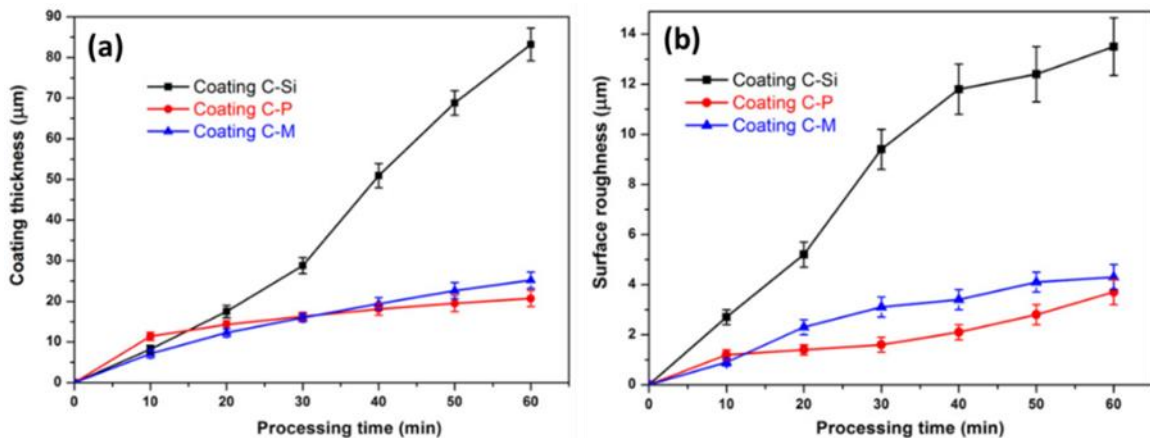


Figure III-2 : Evolution de (a) l'épaisseur et (b) la rugosité de surface en fonction du temps de traitement pour différents revêtements OMA [37]

Un électrolyte à base de phosphates induit des épaisseurs et rugosités plus faibles (Figure III-2 (b)) mais avec une meilleure adhérence. Aliasghari et al. [38] ont également étudié un électrolyte « Si+P », mais cette fois pour traiter un substrat de titane pur. Leurs conclusions sont semblables aux études antérieures, le film formé étant poreux et riche en silicates dans la couche en contact avec l'électrolyte, dite « couche technologique ».

Dans les travaux de Yerokhin et al. [30], ainsi que dans de nombreux autres [32,39], il a été en effet démontré que la composition de l'électrolyte influençait la composition chimique des films OMA. Les éléments de l'électrolyte, les anions notamment, peuvent soit être directement intégrés dans le revêtement soit se combiner avec des éléments provenant de l'alliage métallique. Ainsi, des analyses par Spectroscopie X à Dispersion d'Energie (EDX) ont permis de caractériser l'élément silicium dans le film élaboré dans un électrolyte contenant des silicates [32,37]. De plus, des composés mixtes (à l'exemple de Al_2TiO_5) sont formés conjointement par oxydation du substrat et intégration des éléments de l'électrolyte [40]. Wang et al. [29] ont étudié les propriétés tribologiques de

revêtements élaborés dans les électrolytes $\{\text{Na}_2\text{SiO}_3 + (\text{NaPO}_3)_6\}$ et $\{\text{Na}_2\text{SiO}_3 + (\text{NaPO}_3)_6 + \text{NaAlO}_2\}$. Ils ont montré que l'ajout de NaAlO_2 permettait la présence d'ions Al^{3+} en solution et la formation de revêtement plus épais (épaisseur multipliée par deux, tous autres paramètres opératoires restant identiques), plus denses et uniformes. L'ajout d'aluminates dans l'électrolyte permet également d'augmenter la proportion de rutile, phase dure de l'oxyde de titane TiO_2 dans le revêtement.

De même, Li et al. [37] ont mis en évidence par cartographie EDX sur les coupes transverses de revêtements (Figure III-3) l'incorporation de silicium et de phosphore dans la couche d'oxydes élaborée, dans les électrolytes « C-Si » et « C-P » respectivement. Ils ont établi que, dans un électrolyte composé de phosphates, la couche se forme principalement via l'oxydation du substrat, même si du phosphore est incorporé dans le revêtement sous la forme PO_4^{3-} (Figure III-3). Dans un électrolyte à base de silicates, le mécanisme prédominant est le dépôt de SiO_2 amorphe, insoluble dans l'électrolyte.

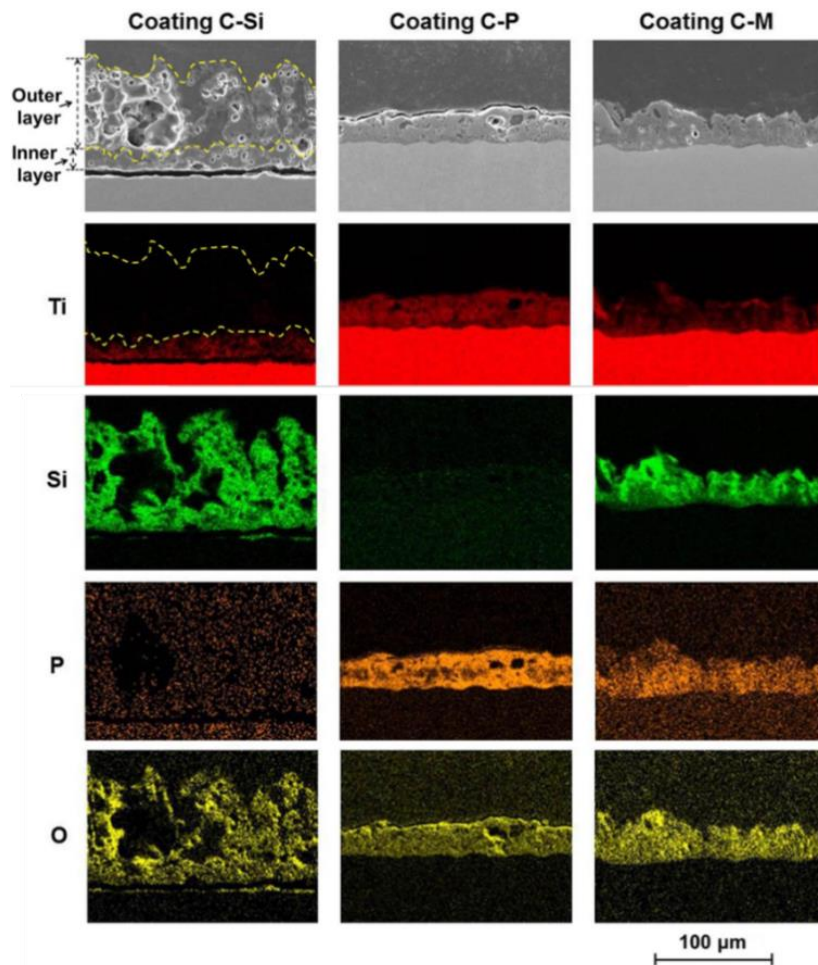


Figure III-3 : Morphologies et distribution élémentaire au sein de plusieurs revêtements OMA [37]

De plus, Li et al. [37] ont également mis en œuvre un électrolyte mixte « C-M » constitué à la fois de silicates et de phosphates, les cartographies élémentaires EDX attestant des incorporations simultanées de composés silicatés et phosphatés.

Dans les revêtements mixtes, les deux mécanismes (dépôt de SiO_2 amorphe et oxydation du substrat) sont en concurrence, permettant au final d'obtenir un revêtement relativement épais et adhérent au sein duquel sont incorporés des composés silicatés et phosphatés.

Par analyses complémentaires DRX et EDX, Banakh et al. [41] ont en outre mis en évidence que l'incorporation de phosphate et de calcium, provenant de l'électrolyte $\{\text{KOH} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\}$, s'effectue préférentiellement dans la phase amorphe du revêtement. Augmenter la concentration du bain électrolytique est une autre solution pour obtenir des revêtements plus épais. Ainsi Banakh et al. [41] ont réussi à élaborer des revêtements aux épaisseurs allant de 5 à 33 μm en jouant sur le temps de traitement et la concentration en $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dans un électrolyte phosphaté.

Khorasanian et al. [42] ont pour leur part étudié un électrolyte à bas coût et très original, composé de silicate de sodium (Na_2SiO_3), de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), d'amidon et d'hydroxyde de sodium (NaOH). Cet électrolyte a permis d'élaborer des films composés de rutile, d'anatase et de TiO , oxyde de titane non stœchiométrique ; ces films semblent apporter une amélioration aux propriétés anti-usure du substrat en augmentant la densité des couches d'oxydes.

L'idée principale résultante de ces études est que la composition de l'électrolyte joue un rôle primordial dans la composition, la cinétique de croissance et la morphologie du film. Toutes ces caractéristiques, dépendantes de l'électrolyte, auront un impact significatif sur les propriétés tribologiques des films.

A l'issue de cette étude bibliographique, notre stratégie a consisté à favoriser la formation de composés cristallisés durs (tels que TiO_2 , Al_2TiO_5 , Al_2O_3) en vue d'augmenter les propriétés de résistance à l'usure [29,30,43,44]. Pour étudier différents électrolytes et identifier l'influence spécifique de chaque constituant sur les propriétés des revêtements élaborés, notre démarche a reposé sur la mise en œuvre de bains électrolytiques de plus en plus complexes, c'est-à-dire tout d'abord mono-composant $\{\text{KOH}\}$, puis bi-composants $\{\text{KOH}+\text{Si}\}$ et enfin tri-composants $\{\text{KOH}+\text{Al}+\text{Si}\}$.

Dans l'ensemble de ce chapitre, le courant électrique imposé est pulsé bipolaire et symétrique (cf. Chapitre II et Figure III-4). Les paramètres du signal sont répertoriés dans le Tableau III-2.

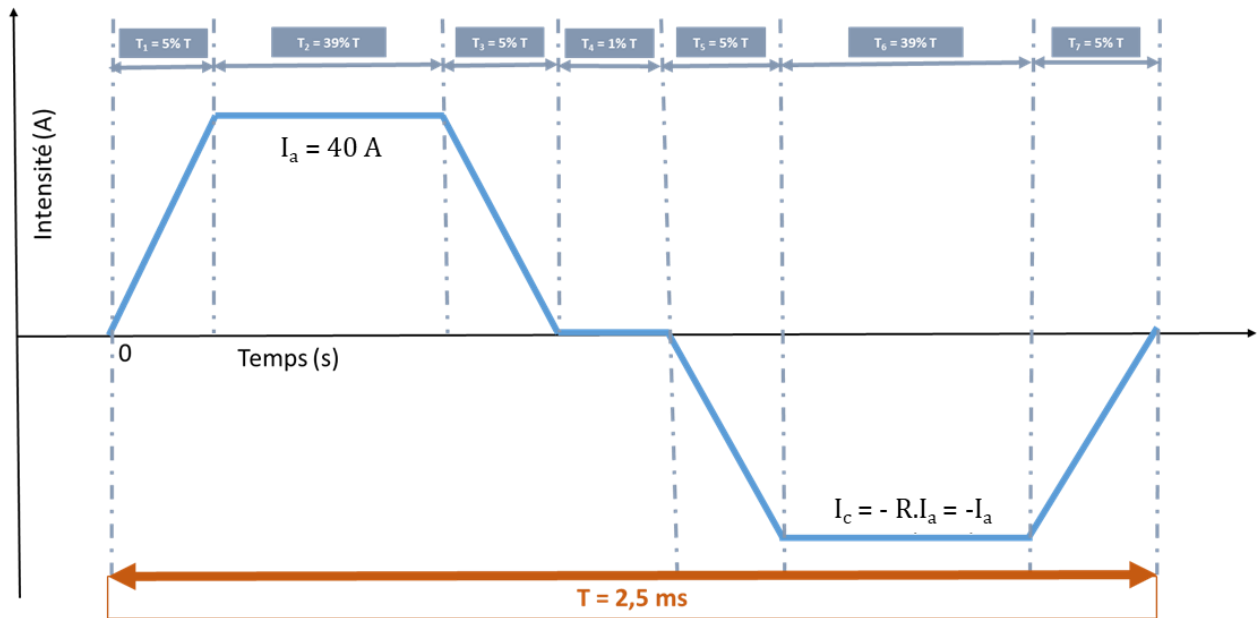


Figure III-4 : Représentation schématique du signal électrique imposé

Tableau III-2 : Paramètres du signal « standard » appliqué

Paramètre	Valeur
Fréquence (Hz)	400
Période T (ms)	2,5
Rapport d'intensités ($R = \frac{-I_c}{I_a}$) (%)	100
Intensité du courant de palier positif (I_a) (A)	40
Rapport cyclique ($T_2 = T_6$) (%.T)	39
$T_1 = T_3$ ($= T_5 = T_7$) (%.T)	5
T_4 (%.T)	1

L'ensemble des électrolytes étudiés dans ces travaux de thèse ont été modélisés (Annexe 1) afin de déterminer les espèces initialement en équilibre en solution, leurs concentrations respectives et l'éventuelle précipitation de composés.

III. 2. Electrolyte mono-composant {KOH}

Le premier électrolyte étudié est un électrolyte mono-composant, qui contient uniquement de l'hydroxyde de potassium (notation {KOH}), à une concentration de 2 g.L^{-1} (soit $3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Pour ce premier électrolyte, les valeurs expérimentales de conductivité électrique et de pH sont respectivement de $7,5 \text{ mS.cm}^{-1}$ et de 12,98, la valeur de pH simulé étant de 12,47. En terme de procédé OMA, il est à noter que de petites étincelles orange (Figure III-5) apparaissent sur la surface du substrat après 10 minutes de traitement.

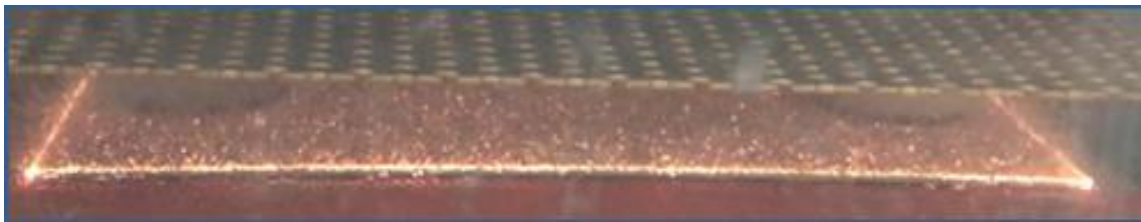


Figure III-5 : Plaque de TA6V en cours de traitement dans l'électrolyte {KOH}

Les mesures par courant de Foucault révèlent que les revêtements élaborés dans cet électrolyte sont fins, leurs épaisseurs ne dépassant pas $9 \mu\text{m}$ après 50 minutes de traitement. De plus, ces revêtements sont 2,5 fois plus rugueux que le TA6V non revêtu, leur rugosité (S_a) étant de $2,1 \pm 0,1 \mu\text{m}$, en comparaison de $0,7 \pm 0,1 \mu\text{m}$ pour le substrat TA6V. Les clichés MEB en coupe transversale (Figure III-6 (b)) confirment ces faibles épaisseurs et ces rugosités importantes, tandis que les clichés MEB surfaciques (Figure III-6 (a)) mettent en évidence une porosité complexe.

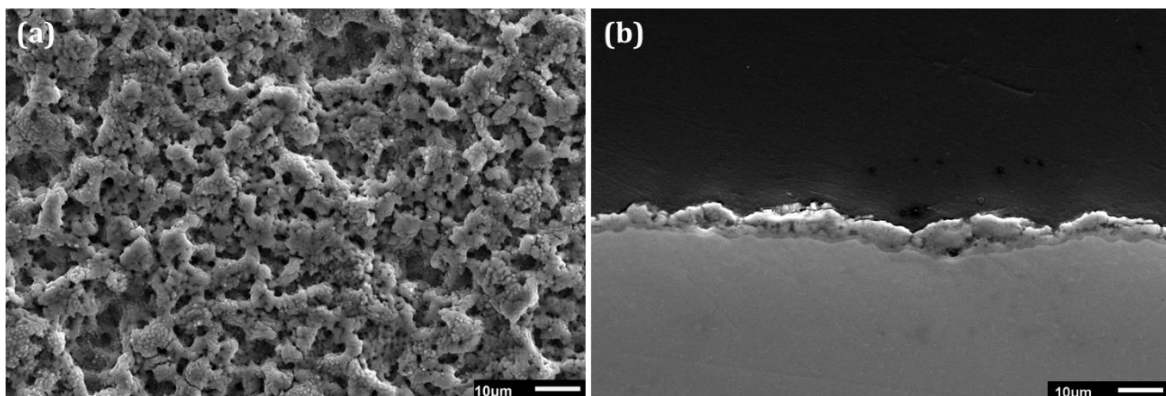


Figure III-6 : Clichés MEB (a) de la surface et (b) de la tranche d'un revêtement élaboré dans l'électrolyte {KOH} pendant 50 minutes

De plus, des cartographies qualitatives EDX effectuées en coupe transversale (Figure III-7) permettent d'identifier la présence des éléments titane, oxygène et aluminium dans le revêtement.

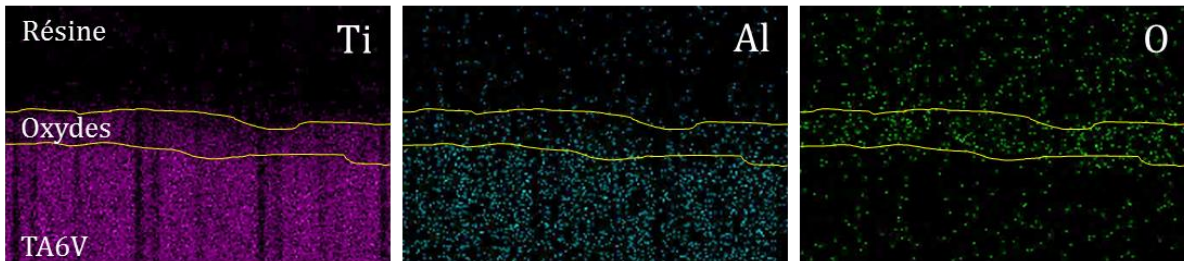


Figure III-7 : Cartographies EDX de Ti, Al et O d'un revêtement élaboré dans l'électrolyte {KOH} pendant 50 minutes

La Figure III-8 présente l'analyse élémentaire effectuée par Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL, également appelée Glow Discharge Optical Emission Spectrometry ou GDOES) du revêtement élaboré dans l'électrolyte {KOH}, mais dont la rugosité (S_a) a été réduite préalablement à $0,8 \mu\text{m}$ par polissage mécanique manuel.

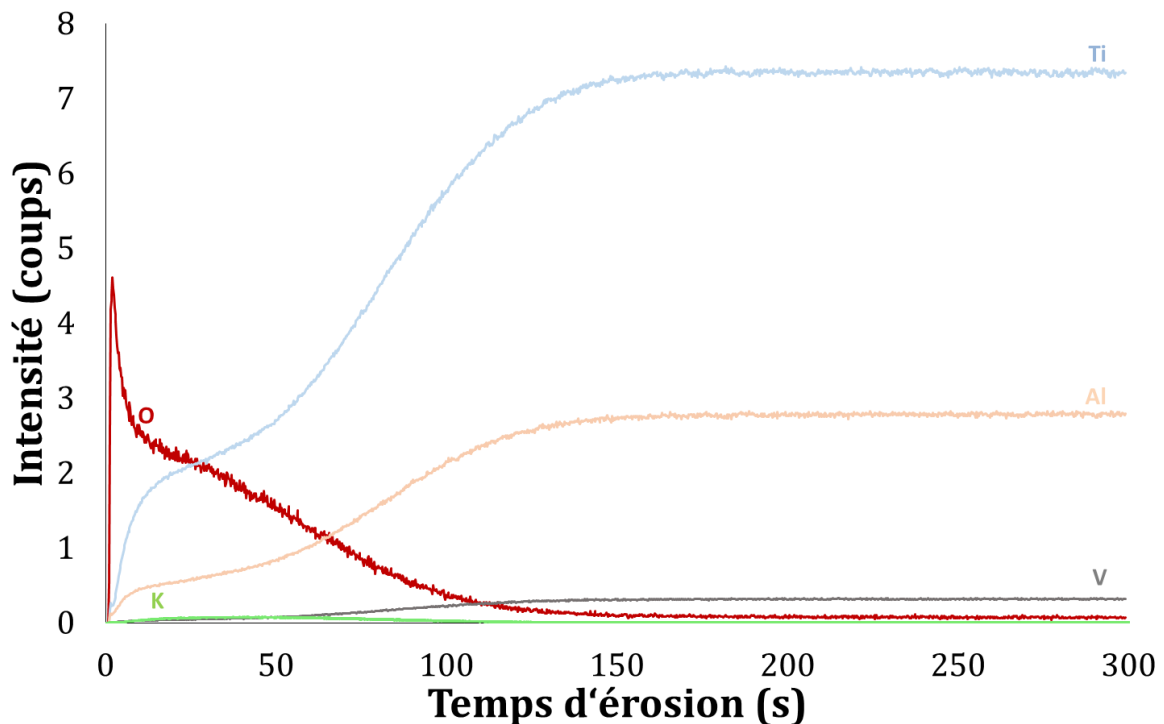


Figure III-8 : Profils SDL de différents éléments en fonction du temps d'érosion du revêtement élaboré dans l'électrolyte {KOH} pendant 50 minutes

La Figure III-8 confirme tout d'abord que l'analyse SDL détecte bien les éléments Ti, Al et V dans le substrat, leurs profils étant stables pour un temps d'érosion supérieur à 120 secondes. Puis, l'interface entre le revêtement et le substrat n'apparaît pas précisément sur les profils SDL. Elle se situe entre 50 et 100 secondes d'érosion. Cette imprécision quant à l'interface revêtement/substrat peut être due à la rugosité du revêtement ($0,8\ \mu\text{m}$) mais également à un phénomène de redéposition d'éléments suite à la pulvérisation plasma, inhérente à l'analyse par SDL. Concernant le revêtement (entre 0 et 50 secondes), il comporte de l'oxygène, ainsi que du titane et de l'aluminium, dont les concentrations augmenteraient au fur et à mesure de l'érosion, donc à l'approche du substrat TA6V. L'analyse met également en évidence la présence dans le revêtement de l'élément potassium mais en très faible teneur, tandis que le vanadium serait quant à lui absent.

Enfin, la Figure III-9 présente les diffractogrammes RX réalisés sur le substrat TA6V non revêtu et sur le revêtement élaboré dans l'électrolyte {KOH}.

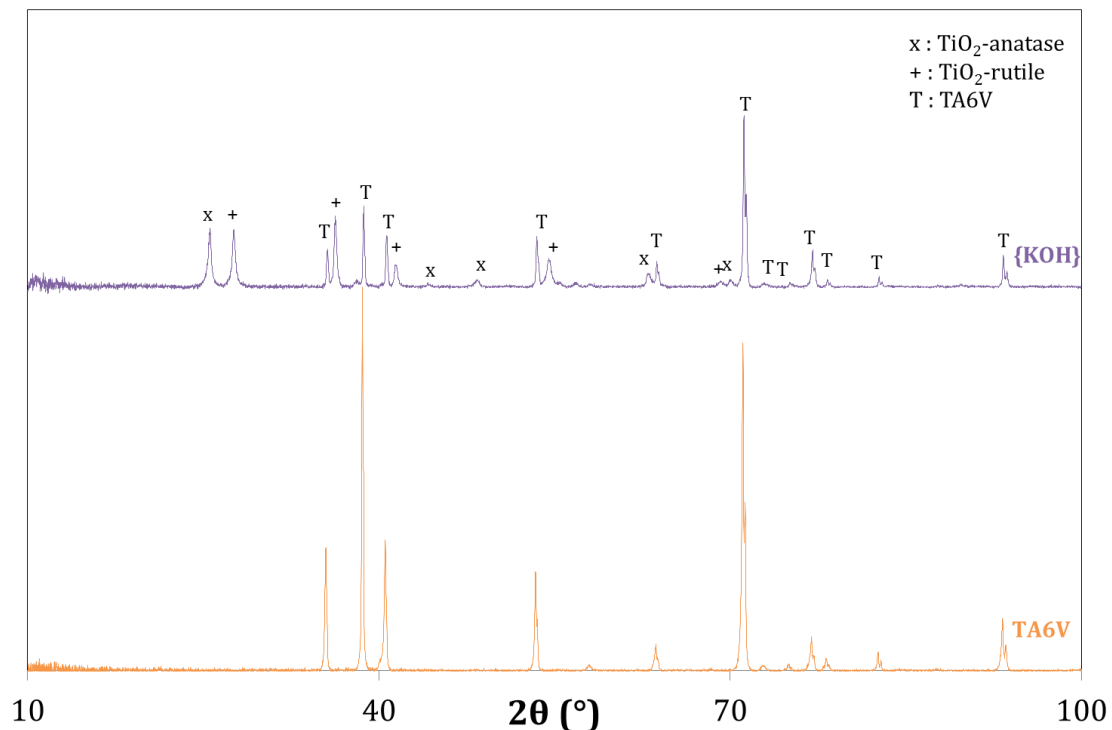


Figure III-9 : Diffractogrammes RX du substrat non revêtu (TA6V, en orange) et d'un revêtement élaboré dans l'électrolyte {KOH} (violet) pendant 50 minutes

L'analyse du second diffractogramme a permis d'identifier des pics associés à deux phases (anatase et rutile) du dioxyde de titane TiO_2 , ainsi qu'au substrat TA6V non revêtu (identifié « T »). La faible épaisseur des revêtements élaborés (moins de 9 μm) comparée à la profondeur de la poire d'interaction (environ 20 μm) du rayonnement X permet tout d'abord d'expliquer la présence de ces pics relatifs au substrat sur la Figure III-9.

Quant aux autres pics, ils concernent deux phases (anatase et rutile) du dioxyde de titane TiO_2 . Le rapport d'intensité de ces pics permet en outre de déterminer leurs proportions, qui sont dans ce cas proches de 44%-56%.

La formation de l'oxyde de titane TiO_2 résulte de l'oxydation électrochimique du titane contenu dans le substrat de TA6V, suivant les réactions suivantes :



La présence des deux phases anatase et rutile apporte en supplément une information essentielle sur les températures atteintes, en surface et à proximité du substrat, au cours du traitement par OMA. En effet, la température d'une part a atteint au minimum 400 °C, température de cristallisation de la forme anatase du TiO_2 , et d'autre part dans certaines zones, elle a dépassé 700 °C, température minimum nécessaire à la cristallisation de la forme rutile du TiO_2 .

Il est à remarquer en outre que les revêtements ne semblent pas contenir d'autres oxydes de titane métastables (TiO , Ti_2O_3 , TiO_3), pourtant potentiellement envisageables au regard du diagramme de Pourbaix du titane [45] (Figure III-10).

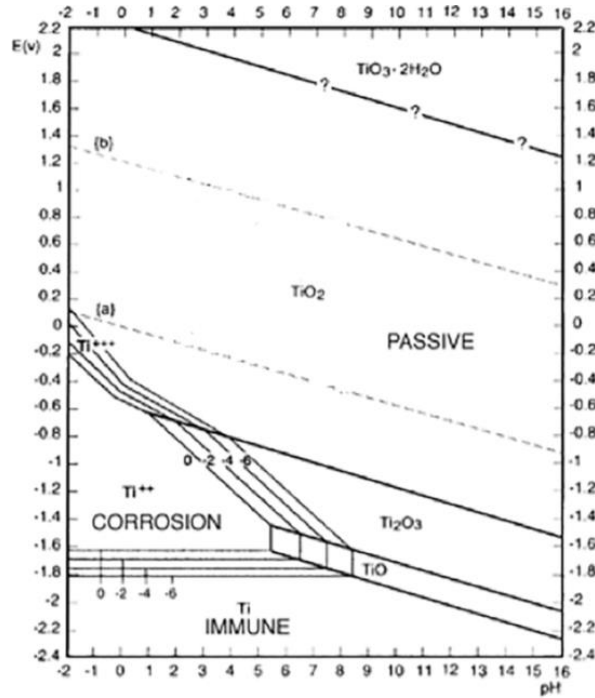


Figure III-10 : Diagramme de Pourbaix du titane [45]

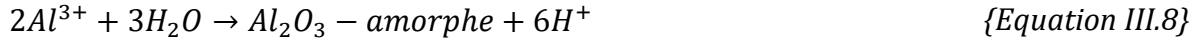
Han et al. [46] avaient expliqué la formation de ces oxydes, dans un électrolyte composé de Na_2SiO_3 et NaOH , par l'oxydation du titane métal à des degrés d'oxydation intermédiaires, les ions Ti^{2+} et Ti^{3+} se combinant ensuite avec l'anion O^{2-} selon les équations suivantes :



Cependant, dans leur étude, Han et al. [46] arrivent également à la conclusion que les ions Ti^{2+} et Ti^{3+} mènent à la formation de composés noirs en surface du TA6V. Etant donné que les revêtements présentement formés ne sont pas noirs et qu'aucun de ces oxydes ne figure sur les diffractogrammes RX, il paraît donc peu probable que de tels composés soient présents dans le revêtement.

Les diffractogrammes RX (Figure III-9) ne révèlent pas non plus de composés cristallisés comportant de l'aluminium ou du vanadium, qui sont pourtant les deux éléments d'alliage principaux du substrat. Les cartographies EDX (Figure III-7) et l'analyse SDL (Figure III-8) confirment l'absence de vanadium et, à l'encontre, la présence au sein du revêtement de l'élément aluminium, qui pourrait résulter de l'oxydation

électrochimique du substrat (Equation III.7) et de la formation ultérieure d'une alumine amorphe (Equation III.8).



Quant à la présence dans le revêtement de l'élément potassium, elle résulterait de son incorporation à partir de l'électrolyte {KOH}, qui contient selon la simulation l'ion K^{+} à une concentration de $3,55.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (Tableau III-3).

Tableau III-3 : Espèces en solution dans l'électrolyte {KOH} d'après la simulation

Espèces en solution ($\text{mol.kg}^{-1} = \text{mol.L}^{-1}$)		
K^{+}	KOH	OH^{-}
$3,55.10^{-2}$	$3,05.10^{-4}$	$2,95.10^{-2}$

La faible teneur de potassium détectée en analyse SDL serait due soit au fait qu'il est effectivement peu incorporé, soit qu'il s'agit d'un élément léger, difficile à analyser par SDL.

Au vue des faibles épaisseurs (6 à 9 μm) des revêtements élaborés dans l'électrolyte {KOH}, il paraît à présent intéressant d'augmenter les épaisseurs des revêtements en rendant possibles d'autres mécanismes de cristallisation et en permettant en particulier l'incorporation d'autres éléments de l'électrolyte au sein des revêtements. La bibliographie ayant montré que l'ajout de composés à base de silicium au bain électrolytique permet d'augmenter significativement les épaisseurs de revêtements, c'est donc la stratégie envisagée pour le deuxième électrolyte, cette fois bi-composants {KOH+Si}.

III. 3. Electrolyte bi-composants {KOH+Si}

L'électrolyte bi-composants {KOH+Si} a été préparé par ajout de silicates de sodium ($\text{Na}_2\text{SiO}_3.5\text{H}_2\text{O}$ à $C_1 = 20 \text{ g.L}^{-1}$ soit $9,4.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) au bain électrolytique précédent comprenant de la potasse (KOH), à une concentration de 2 g.L^{-1} (soit $3,6.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). La conductivité expérimentale a alors augmenté de 7,5 à 30 mS.cm^{-1} , tandis que le pH mesuré reste lui toujours basique à une valeur de 12,96, la valeur de pH simulé étant de 12,84.

Quant au procédé, les micro-arcs s'initient dès le lancement du traitement et se poursuivent jusqu'à l'arrêt final. Les étincelles sont alors nombreuses et bien réparties en surface du substrat. Cependant, leur intensité lumineuse, faible au début du traitement, semble augmenter légèrement au cours de celui-ci, jusqu'à atteindre un maximum après approximativement quinze minutes de traitement.

La Figure III-11 (a) met tout d'abord en évidence une augmentation importante de l'épaisseur des revêtements élaborés dans l'électrolyte {KOH+Si} en comparaison de ceux obtenus dans le bain {KOH}. Puis dans l'électrolyte bi-composants, l'épaisseur semble augmenter linéairement avec le temps de traitement, variant de 25 à 53 μm . De façon concomitante, est observée (Figure III-11 (b)) une forte croissance de la rugosité des revêtements, variant de 3 à 6 μm dans l'électrolyte {KOH+Si} comparé à 2 μm environ, à l'issue des traitements dans le bain {KOH}. Autrement dit, plus le temps de traitement est long, plus épaisseur et rugosité sont élevées.

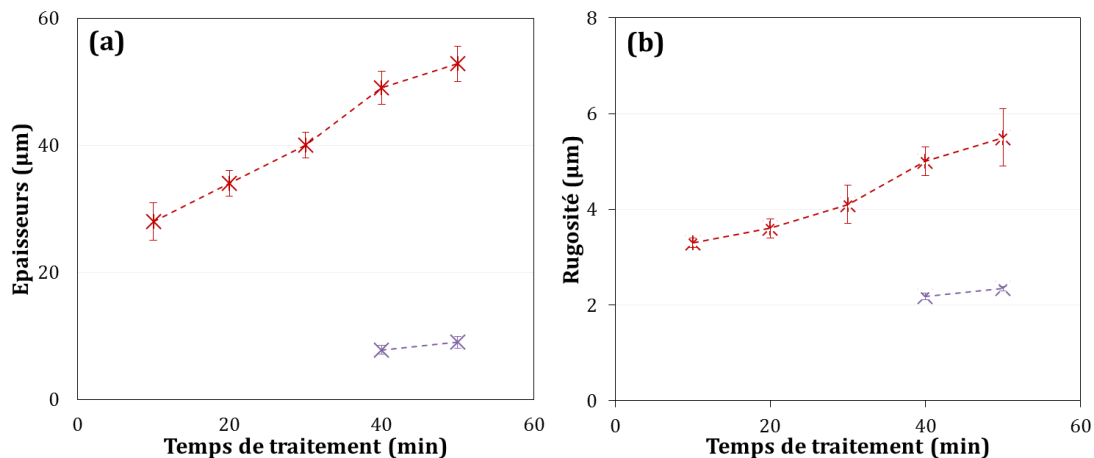


Figure III-11 : Evolutions de (a) l'épaisseur et (b) la rugosité des revêtements élaborés dans les électrolytes {KOH} (violet) et {KOH+Si} (rouge) en fonction du temps de traitement

Les clichés MEB de ces revêtements (Figure III-12) corroborent la formation d'un revêtement à la fois poreux et rugueux, tandis que les cartographies EDX (Figure III-13) certifient la présence des éléments Ti, Al, O et Si au sein du revêtement.

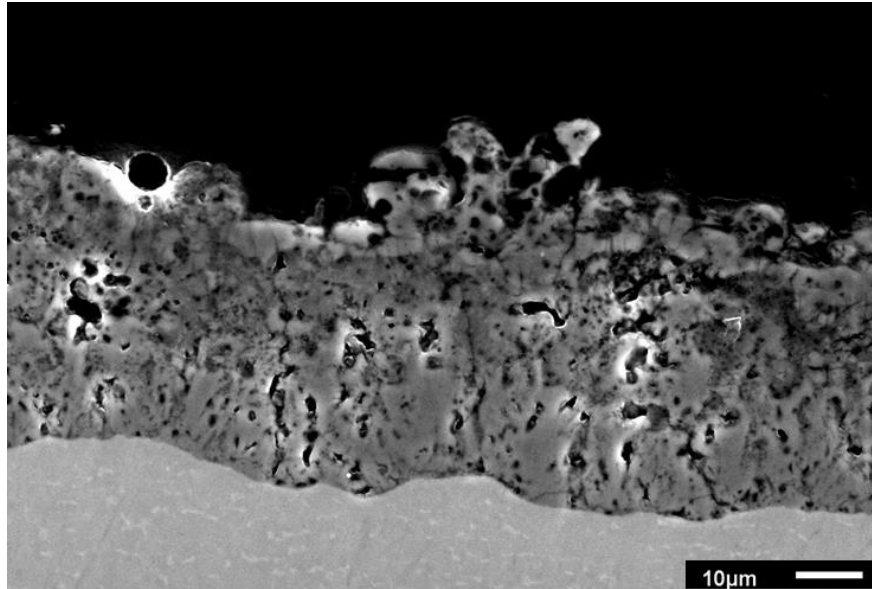


Figure III-12 : Cliché MEB de la coupe transversale d'un revêtement élaboré pendant 50 minutes dans l'électrolyte {KOH+Si}

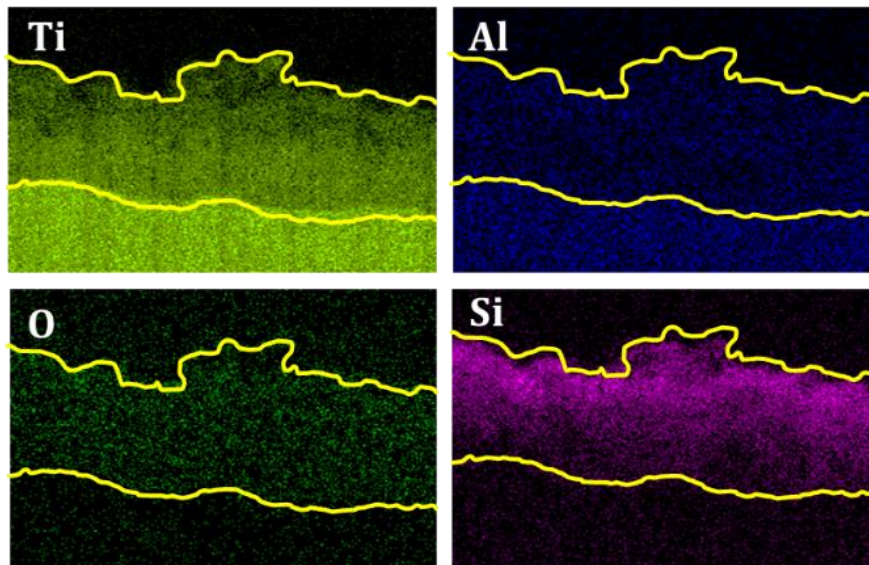


Figure III-13 : Cartographies EDX d'un revêtement élaboré pendant 50 minutes dans l'électrolyte {KOH+Si}

La Figure III-14 présente la distribution élémentaire des éléments identifiés par SDL dans le revêtement élaboré dans l'électrolyte {KOH+Si}.

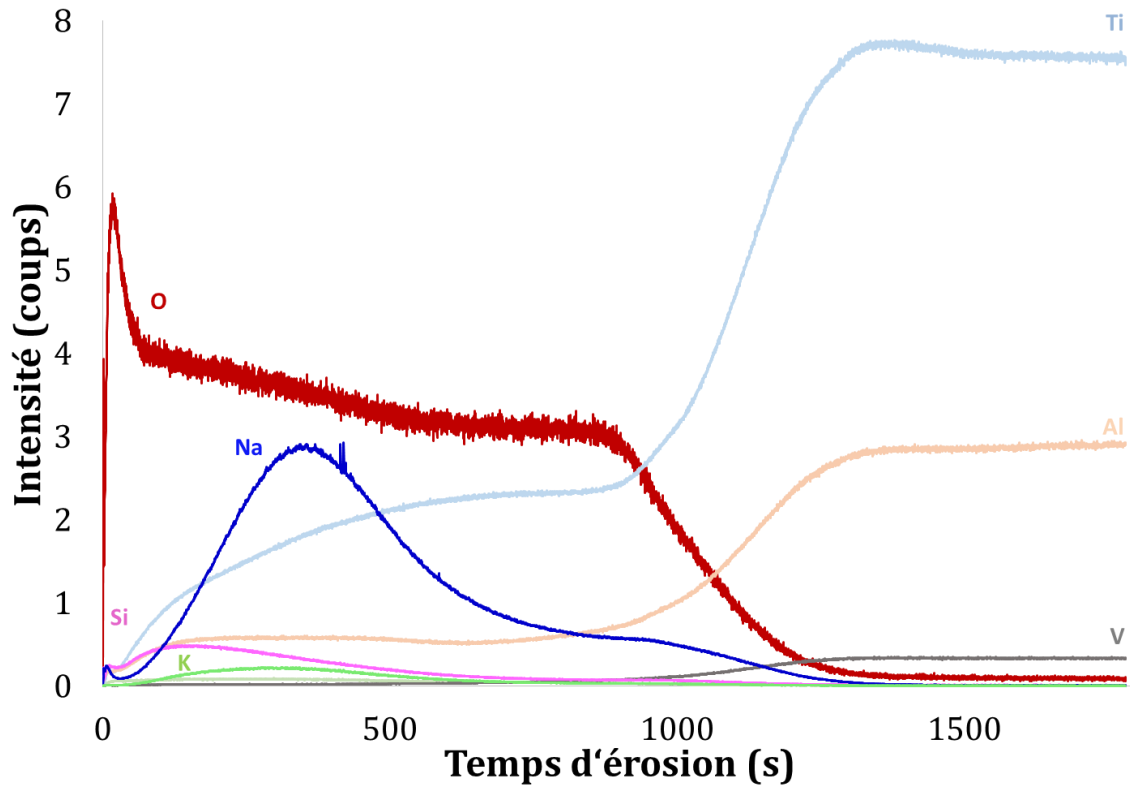


Figure III-14 : Profils SDL de différents éléments en fonction du temps d'érosion du revêtement élaboré dans l'électrolyte {KOH+Si} pendant 50 minutes

Comme précédemment, l'interface entre le revêtement et le substrat est difficile à identifier précisément ; elle correspond notamment au début de la détection du vanadium, élément qui dans ce cas est absent jusqu'à 900 s (dans le revêtement). Le signal du vanadium croît ensuite de 900 à 1 400 s (à l'interface), pour enfin se stabiliser (dans le substrat). Il est à noter que le temps d'érosion (900-1 400 s) nécessaire pour atteindre cette interface est cependant plus long que celui correspondant au revêtement élaboré dans l'électrolyte {KOH} (50-100 s). Ce résultat peut s'expliquer par une composition différente mais plus probablement par le fait que les silicates ont permis de faire croître un revêtement plus épais, c-à-d. de 25 à 53 μm (dans {KOH+Si}), au lieu de 9 μm au maximum (dans {KOH}).

Dans le revêtement, la teneur en oxygène diminue lorsque le temps d'érosion augmente. A l'inverse, les concentrations d'aluminium et de titane augmentent pour ensuite se stabiliser une fois que le revêtement a été totalement érodé et que le substrat est atteint. Du potassium, du silicium et du sodium sont aussi identifiés au sein du revêtement, leurs profils diminuant au fur et à mesure que le revêtement est érodé. La distribution du sodium au sein du revêtement paraît la plus singulière puisqu'il semblerait en effet que

sa teneur soit plus importante au sein du revêtement qu'en extrême surface ou à proximité de l'interface.

Les résultats bruts de DRX (Figure III-15) montrent par ailleurs un écart à la ligne de base du diffractogramme correspondant au revêtement élaboré dans l'électrolyte {KOH+Si}.

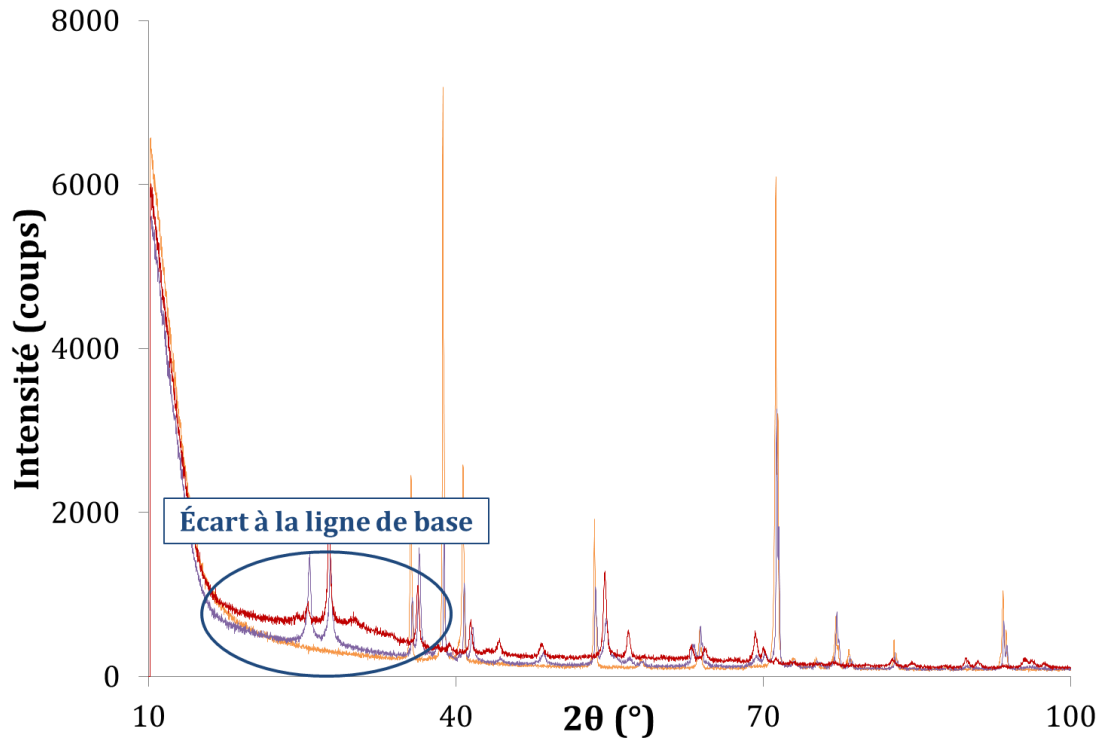


Figure III-15 : Diffractogrammes RX bruts du TA6V (orange) et de revêtements élaborés dans les électrolytes {KOH} (violet) et {KOH+Si} (rouge)

En rapportant à présent le diffractogramme RX à la ligne de base (Figure III-16), un seul pic associé au substrat TA6V apparaît, alors que les phases anatase et rutile de l'oxyde de titane sont de nouveau identifiées. Les proportions respectives (13 et 87%) de ces deux phases cristallines (anatase et rutile) sont cependant différentes pour cet électrolyte {KOH+Si} par rapport aux proportions (44-56%) relatives à l'électrolyte précédent {KOH}.

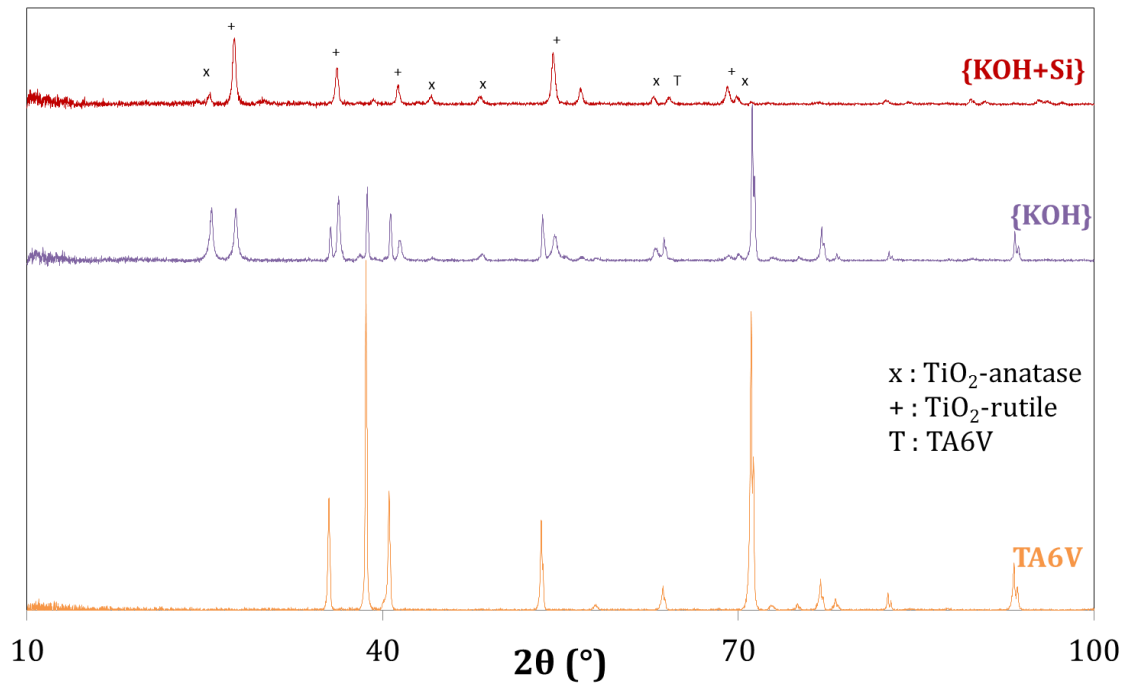


Figure III-16 : Diffractogrammes du substrat non revêtu (TA6V, en orange) et de revêtements élaborés dans les électrolytes {KOH} (violet) et {KOH+Si} (rouge) pendant 40 minutes

Les diffractogrammes RX permettent en outre de calculer une taille moyenne de cristallites présentes dans les revêtements OMA (Annexe 1). Pour les revêtements élaborés dans l'électrolyte {KOH+Si}, les cristallites sont très fines, leurs diamètres allant de 21 à 40 nm et de 67 à 85 nm pour les phases TiO_2 -anatase et TiO_2 -rutile respectivement, suivant les valeurs des différents temps de traitement. Ces faibles valeurs de diamètre expliquent pourquoi ces cristallites ne sont pas détectables sur les clichés MEB et cartographies EDX associées (Figure III-13).

Les résultats ont donc confirmé que l'addition de silicates dans le bain permet d'augmenter significativement l'épaisseur des revêtements, ainsi que l'avaient signalé les études antérieures [30,37,38,42]. Cette augmentation explique notamment pourquoi seul un pic caractéristique du substrat TA6V est détecté sur le diffractogramme (Figure III-16), la poire d'analyse n'atteignant le substrat que de façon limitée.

L'ajout de silicates de sodium dans l'électrolyte, induit en fait l'existence en solution de différents anions comportant l'élément silicium (Tableau III-4) qui sont incorporés dans le revêtement durant le traitement, ce qui est attesté par la cartographie EDX (Figure III-13) et l'analyse SDL (Figure III-14).

Tableau III-4 : Espèces en solution dans l'électrolyte {KOH+Si} d'après la simulation

Espèces en solution (mol.kg ⁻¹ = mol.L ⁻¹)							
K ⁺	KOH	OH ⁻	Na ⁺	NaOH	HSiO ₃ ⁻	H ₂ SiO ₄ ²⁻	Si ₂ O ₃ (OH) ₄ ²⁻
3,50.10 ⁻²	5,74.10 ⁻⁴	6,92.10 ⁻²	1,86.10 ⁻¹	1,64.10 ⁻³	4,55.10 ⁻²	2,93.10 ⁻²	6,64.10 ⁻³

En particulier, la présence des ions HSiO₃⁻, H₂SiO₄²⁻ en solution, couplée à l'acidification interfaciale, permet la formation de SiO₂ dans le revêtement (et particulièrement à sa surface), selon les réactions suivantes :



L'absence de composés (en particulier d'oxydes) de silicium sur le diffractogramme RX, peut tout d'abord signifier que cet élément a intégré une phase demeurée amorphe, ce qui supposerait que la température interfaciale était inférieure à 1 723 °C, température de cristallisation de la silice SiO₂ [47]. L'absence de silice (SiO₂) cristallisée pourrait aussi être expliquée, à l'instar de Greenwood [48], par une redissolution à chaud (à 1 400 °C) en milieu alcalin de SiO₂ (Equation III.12).



Le potassium et le sodium proviennent également de l'électrolyte, ce qui est en particulier illustré par leurs profils respectifs sur l'analyse SDL (Figure III-14). Toutefois, la singularité du profil du sodium n'est pas totalement expliquée, même si on considère que cet élément est principalement associé aux silicates.

Cette incorporation d'éléments de l'électrolyte {KOH+Si} dans le revêtement est donc avérée et très intéressante du point de vue de son épaissement. Cependant la phase amorphe, qui est formée dans ce cas, serait a priori défavorable pour l'amélioration des propriétés mécaniques. Il serait donc intéressant de former des composés cristallisés supplémentaires (à l'exemple de Al₂TiO₅ et Al₂O₃) au sein des revêtements, afin d'en augmenter les propriétés mécaniques. Toutefois, notre étude a montré jusqu'à présent, que la quantité d'aluminium dans le substrat TA6V ne semble pas suffisante pour induire la formation d'oxydes d'aluminium simple (Al₂O₃) ou mixte (Al₂TiO₅). Il serait donc profitable d'ajouter au bain des aluminates qui pourraient, au cours du traitement, favoriser la formation de ces oxydes. Le paragraphe suivant s'intéressera donc à un nouvel électrolyte, tri-composants de type {KOH+Al+Si (C₁)}.

III. 4. Electrolyte tri-composants {KOH+Al+Si (C₁)}

Le nouvel électrolyte tri-composants a été préparé sur la base du précédent bi-composants, auquel ont été ajoutés des aluminates de sodium à une concentration de $3,8 \text{ g.L}^{-1}$ ($4,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$). Ce nouvel électrolyte possède une conductivité électrique égale à $41,6 \text{ mS.cm}^{-1}$ et un pH expérimental de 13,00, le pH simulé étant de 13,12. Il est important de noter que, suite à l'ajout des aluminates dans le bain électrolytique, celui-ci devient blanc et opaque, alors que les électrolytes précédents {KOH} et {KOH+Si} étaient translucides (Annexe 2). Du fait de l'opacité du bain, le phénomène d'apparition des arcs n'a pas pu être observé dans cet électrolyte.

Les caractérisations morphologiques montrent que les revêtements sont aussi épais que ceux obtenus dans un électrolyte {KOH+Si}, mais sont par contre beaucoup plus rugueux (Figure III-17). Les clichés MEB révèlent en outre une porosité qui ne semble pas significativement différente de celle des revêtements précédents (Figure III-18).

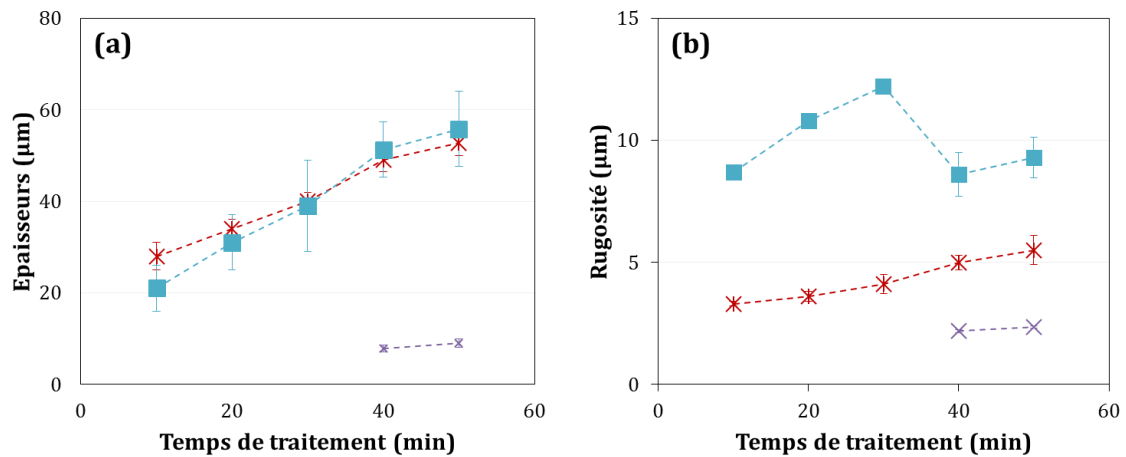


Figure III-17 : Evolutions de (a) l'épaisseur et (b) la rugosité des revêtements élaborés dans les électrolytes {KOH} (violet), {KOH+Si} (rouge) et {KOH+Al+Si (C₁)} (bleu clair) en fonction du temps de traitement

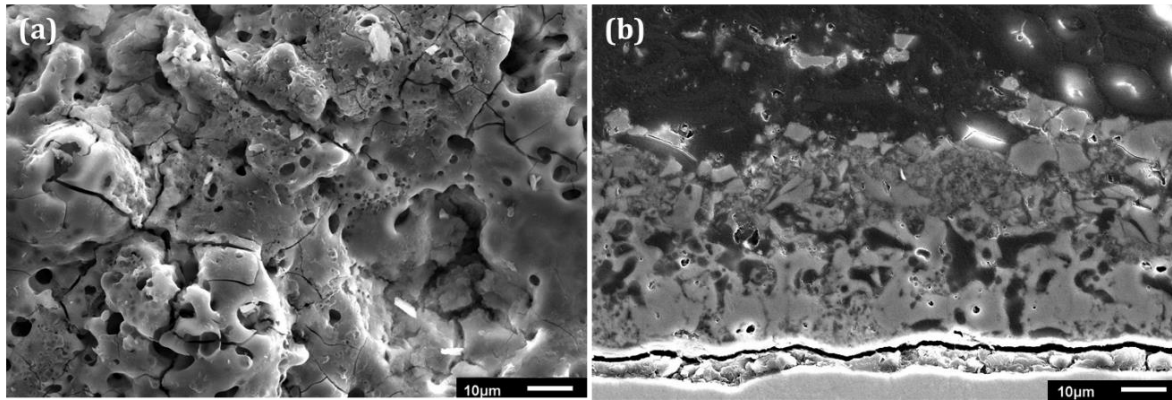


Figure III-18 : Clichés MEB (a) de la surface et (b) de la tranche d'un revêtement élaboré dans l'électrolyte {KOH+Al+Si (C₁)} pendant 20 minutes

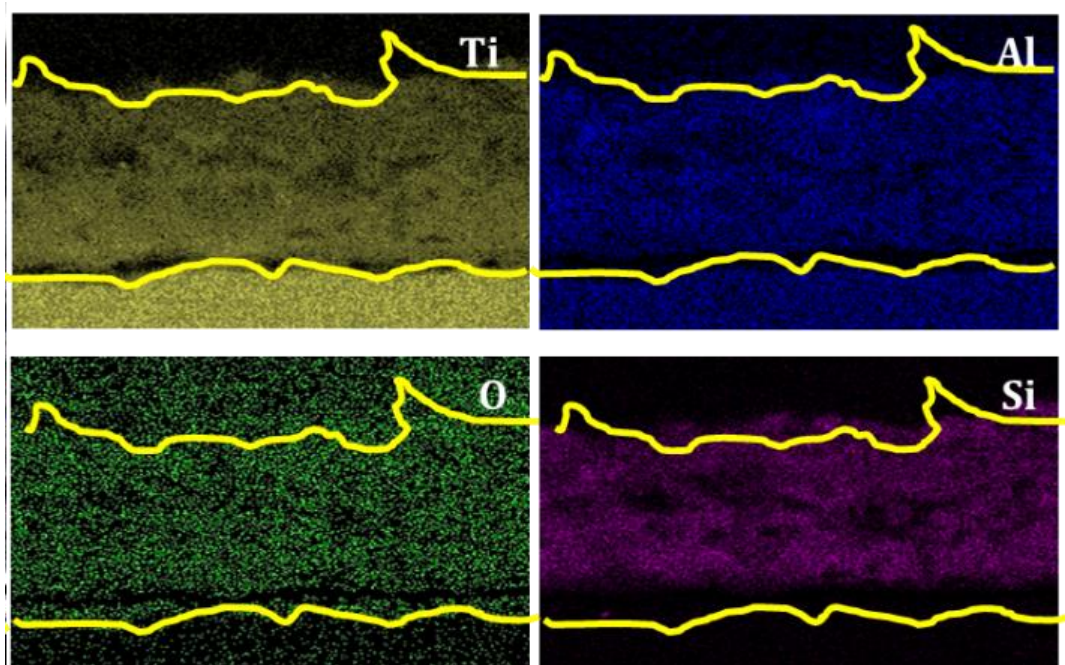


Figure III-19 : Cartographies EDX d'un revêtement élaboré dans l'électrolyte {KOH+Al+Si (C₁)} pendant 20 minutes

La Figure III-19 présente les cartographies EDX, et la Figure III-20 les profils SDL obtenus dans le revêtement élaboré avec l'électrolyte {KOH+Al+Si (C₁)}.

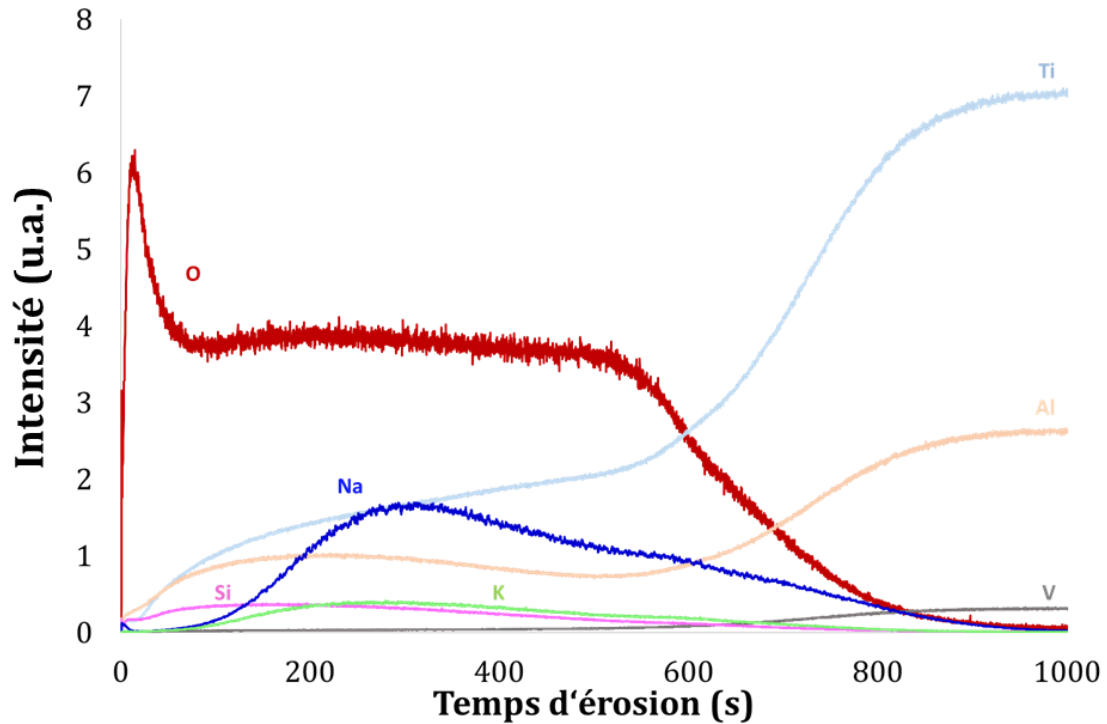


Figure III-20 : Profils SDL de différents éléments en fonction du temps d'érosion du revêtement élaboré dans l'électrolyte {KOH+Al+Si (C₁)} pendant 50 minutes

L'analyse SDL fait apparaître une interface revêtement/substrat pour un temps d'érosion compris entre 600 et 900 s, c-à-d. plus long que celui (50-100 s) correspondant au revêtement élaboré dans {KOH}, mais plus court (900-1 400 s) que celui associé au revêtement élaboré dans {KOH+Si}.

Les évolutions des profils SDL des éléments sodium, silicium et potassium (provenant du bain), et titane et vanadium (provenant du substrat) sont sensiblement identiques à celles obtenues pour le revêtement élaboré dans {KOH+Si} (Figure III-14). Quant à l'aluminium, il semble être présent de manière plus importante puisqu'en effet, l'intensité spécifique est ici d'environ 1 coup, alors qu'elle n'était que de 0,5 coup dans le revêtement précédent issu de l'électrolyte {KOH+Si}.

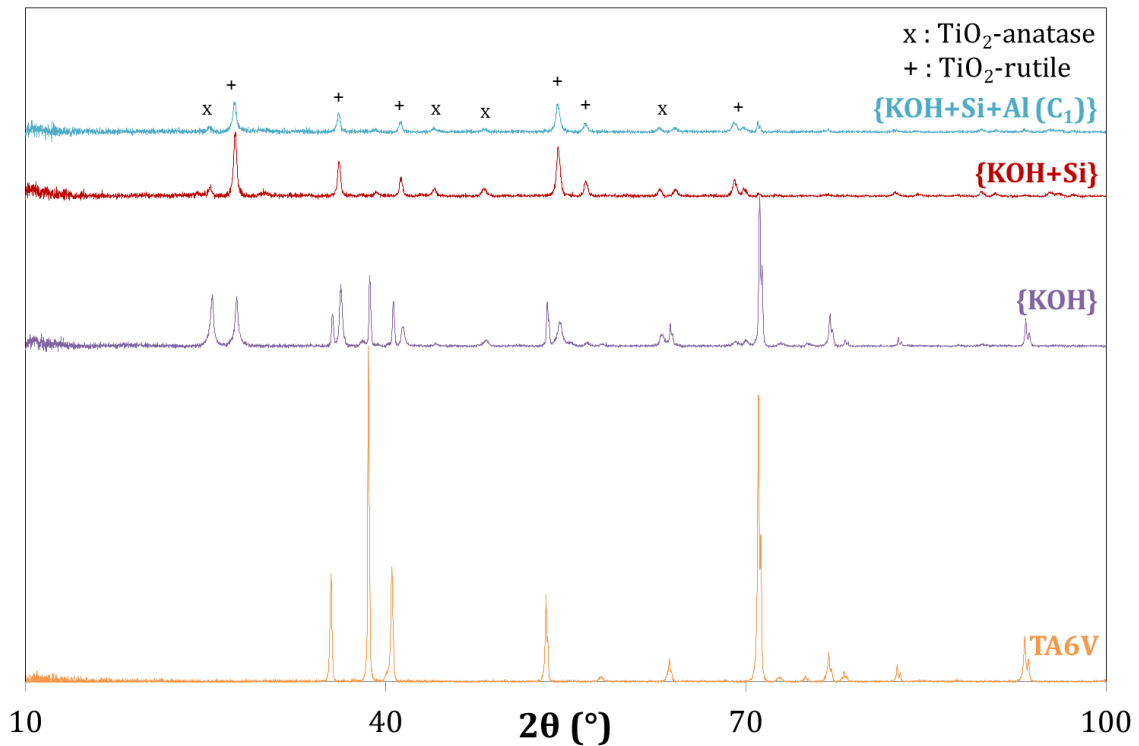


Figure III-21 : Diffractogrammes du substrat non revêtu (TA6V, en orange) et de revêtements élaborés dans les électrolytes {KOH} (violet), {KOH+Si} (rouge) et {KOH+Al+Si (C1)} (bleu clair) pendant 50 minutes

Sur les diffractogrammes RX des revêtements élaborés dans cet électrolyte (Figure III-21), les pics correspondant au substrat TA6V ont totalement disparus. Seules les deux phases du TiO_2 (anatase et rutile) sont identifiées. Aucune autre structure cristalline, à base d'aluminium ou de silicium notamment, ne semble s'être formée. Les proportions respectives des phases anatase et rutile sont égales à 16 et 84% respectivement, c-à-d. des valeurs proches de celles obtenues (13 et 87%) en employant l'électrolyte {KOH+Si}.

Les analyses EDX et SDL ont confirmé de nouveau l'incorporation dans les revêtements de silicium, sodium et potassium venant du bain. En revanche, l'aluminium présent dans le revêtement provient pour partie du substrat TA6V et pour partie des aluminates de l'électrolyte, ces deux contributions simultanées induisant une teneur plus importante que la précédente, mise en évidence par analyse SDL. L'aluminium est ici incorporé, non pas dans la phase cristallisée, mais dans la phase amorphe comportant par ailleurs des silicates. Le temps d'érosion SDL plus faible pour ce revêtement que pour le revêtement élaboré dans l'électrolyte {KOH+Si} est lié à la différence d'épaisseur des revêtements

analysés. En effet, après réduction de la rugosité, le revêtement élaboré dans {KOH+Si} avait une épaisseur de 37 μm contre 23 μm d'épaisseur pour celui élaboré dans {KOH+Al+Si (C_1)}. Mais ce faible temps d'érosion pourrait également s'expliquer par une différence de composition chimique du revêtement, qui serait *a priori* globalement moins dur.

Ces résultats sont à rapprocher des observations empiriques de phénomènes de précipitation/décantation observés dans le bain (Annexe 2) et de formation d'un gel en surface des éprouvettes (Annexe 2) durant le traitement OMA. Concernant le bain, la modélisation indique non seulement la présence d'espèces en solution (Tableau III-5) mais également la précipitation d'éléments alumino-silicatés (Tableau III-6) :

Tableau III-5 : Espèces en solution dans l'électrolyte {KOH+Al+Si (C_1)} d'après la simulation

Espèces en solution ($\text{mol.kg}^{-1} = \text{mol.L}^{-1}$)								
K^+	KOH	OH^-	Na^+	NaOH	$HSiO_3^-$	$H_2SiO_4^{2-}$	$Si_2O_3(OH)_4^{2-}$	AlO_2^-
$4,85.10^{-3}$	$1,53.10^{-4}$	$1,32.10^{-1}$	$2,14.10^{-1}$	$3,62.10^{-3}$	$1,05.10^{-2}$	$1,24.10^{-3}$	$3,49.10^{-4}$	$6,33.10^{-5}$

Tableau III-6 : Solides précipités dans l'électrolyte {KOH+Al+Si (C_1)} d'après la simulation

Solides précipités (g par L de solution)		
β -Kalsilite ($KAlSiO_4$)	Na-Phillipsite ($NaAlSi_3O_8 \cdot 3H_2O$)	Analcime ($NaAlSi_2O_6 \cdot H_2O$)
4,86	2,64	1,59

Des caractérisations complémentaires (Annexe 2) de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide et de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées sur le gel. L'analyse RMN montre que le gel serait un composé alumino-silicaté comportant des liaisons Si-Al et Si-Si-Al. Cela corrobore par ailleurs les résultats d'analyse SDL selon lesquels la phase amorphe incluse dans le revêtement comprend notamment les éléments silicium et aluminium. L'analyse DRX met en outre en évidence que le gel séché (à 80°C à l'étuve sous air) comprend $K_6Si_3O_9$, SiO_2 et KOH mais aussi $K_2Al_2Si_3O_{10}$, composé comparable aux solides proposés par la modélisation (Tableau III-6). A ce stade de l'étude, l'instabilité de l'électrolyte tri-composants {KOH+Al+Si (C_1)} n'est pas compatible avec des exigences industrielles. Afin d'éviter ces phénomènes de formation et précipitation d'un gel alumino-silicaté, la concentration en silicates a été par la suite divisée par 10 ($C_2 = 2 \text{ g.L}^{-1} = 9,4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). L'objectif est par

ailleurs d'augmenter la teneur en ions aluminium libres en solution, pour, si possible, favoriser la formation d'oxydes (simple ou mixte) d'aluminium au sein du revêtement.

III. 5. Electrolyte tri-composants {KOH+Al+Si (C₂)}

Ce quatrième électrolyte {KOH+Al+Si (C₂)} comprend les mêmes composés que le précédent {KOH+Al+Si (C₁)}, mais avec une concentration de silicates de sodium (Na₂SiO₃.5H₂O) de C₂ = 2 g.L⁻¹ (soit 9,4.10⁻³ mol.L⁻¹) au lieu de C₁ = 20 g.L⁻¹ (soit 9,4.10⁻² mol.L⁻¹). Cette diminution (par un facteur dix) de la concentration en silicates entraîne, de façon évidente, celle de la conductivité électrique du bain, dont la valeur expérimentale est à présent de 15,3 mS.cm⁻¹ (au lieu de 41,6 mS.cm⁻¹ précédemment). Le pH expérimental reste, quant à lui, toujours basique (pH = 12,78), tandis que la valeur simulée est 12,62. Du point de vue du procédé, les micro-arcs ne sont visibles qu'après environ 20 minutes de traitement et sont présents jusqu'à l'arrêt du traitement. Par ailleurs, au cours du traitement, le bain est translucide (Annexe 2) et aucune gélification ou précipitation n'est visible au sein du bain et sur la surface des éprouvettes.

Dans cet électrolyte, les épaisseurs des revêtements varient entre 5 et 45 µm (Figure III-22). A même temps d'élaboration, épaisseur et rugosité sont moins importantes dans ce cas, en comparaison des valeurs obtenues pour l'électrolyte précédent {KOH+Al+Si (C₁)}, hormis pour les temps de traitement longs (40 et 50 minutes).

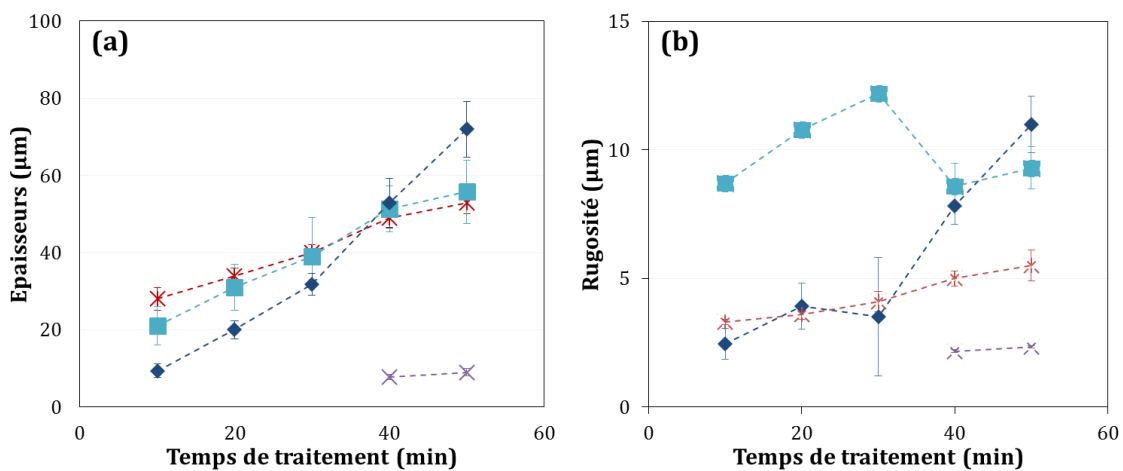


Figure III-22 : Evolutions de (a) l'épaisseur et (b) la rugosité des revêtements élaborés dans les électrolytes {KOH} (violet), {KOH+Si} (rouge), {KOH+Al+Si (C₁)} (bleu clair) et {KOH+Al+Si (C₂)} (bleu foncé) en fonction du temps de traitement

Les Figure III-23 et Figure III-24 correspondent respectivement aux analyses EDX et SDL réalisées sur le revêtement élaboré dans l'électrolyte {KOH+Al+Si (C₂)}.

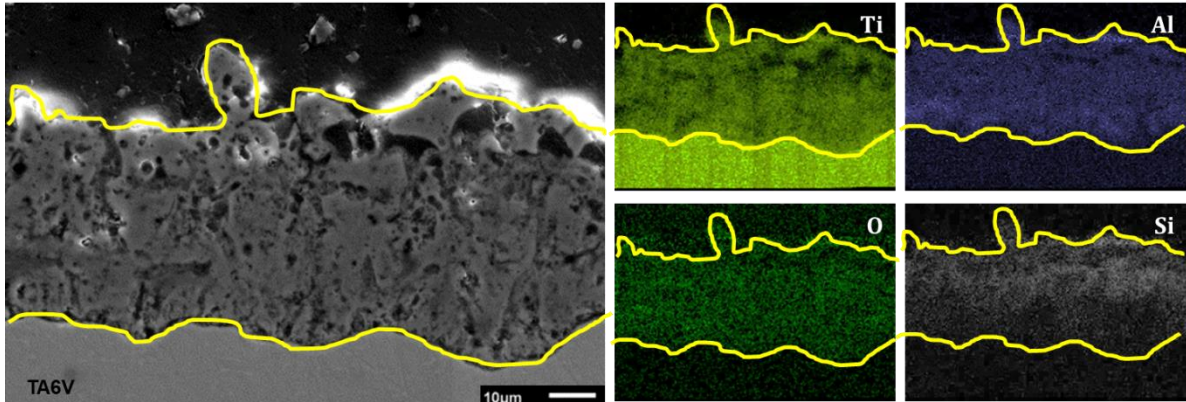


Figure III-23 : Cliché MEB et cartographies EDX d'un revêtement élaboré dans l'électrolyte {KOH+Al+Si (C₂)} pendant 40 minutes

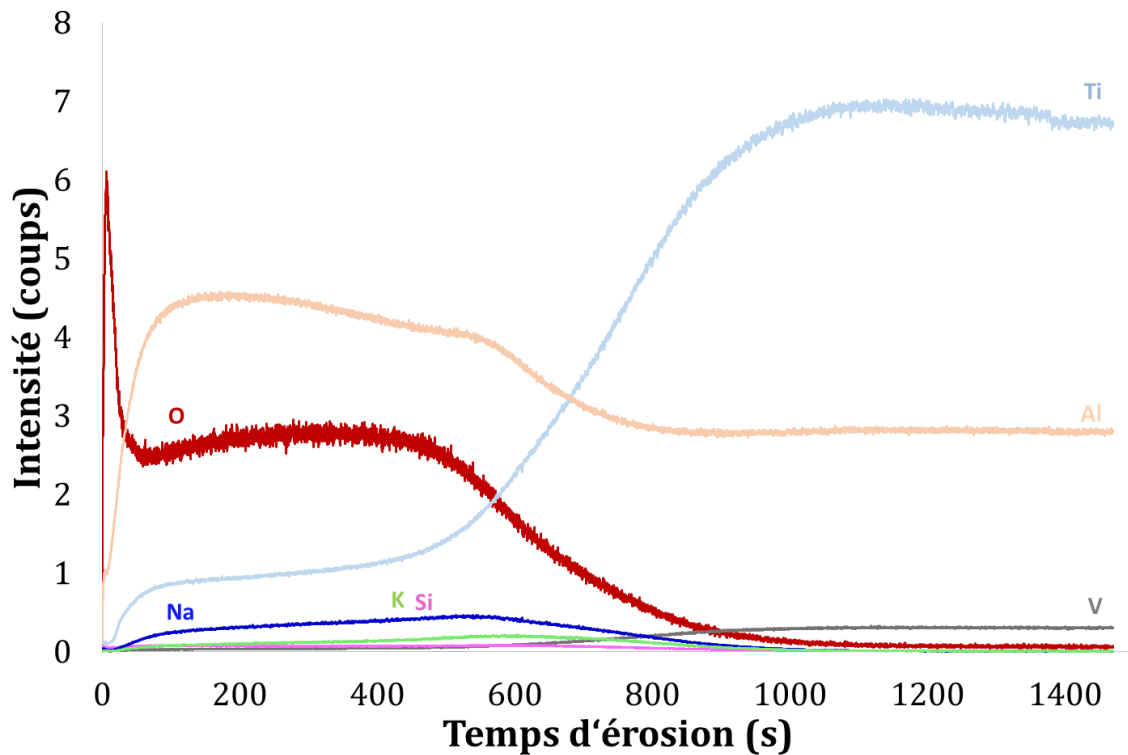


Figure III-24 : Profils SDL de différents éléments en fonction du temps d'érosion du revêtement élaboré dans l'électrolyte KOH+Al+Si (C₂) pendant 50 minutes

Sur la base du profil SDL du vanadium (Figure III-24), l'interface revêtement/substrat apparaît pour un temps d'érosion compris entre 600 et 900 s, c-à-d. une valeur similaire à celle obtenue pour l'électrolyte précédent {KOH+Al+Si (C₁)}.

En comparaison des profils SDL obtenus précédemment, les éléments Ti, K, Si, O et surtout Na, sont à des teneurs plus faibles dans le revêtement, alors qu'à *contrario* l'aluminium est présent de manière importante. En effet, l'intensité spécifique de l'aluminium est d'environ 4,5 coups dans le revêtement alors qu'elle n'était que d'environ 1 coup dans le revêtement {KOH+Al+Si (C₁)}.

Sur les diffractogrammes RX (Figure III-25), trois phases cristallisées apparaissent. Les phases anatase et rutile (TiO₂) habituelles, mais aussi l'oxyde mixte Al₂TiO₅. En outre, aucune phase allotropique de l'alumine Al₂O₃ n'est identifiée, tandis qu'une phase amorphe significative semble présente.

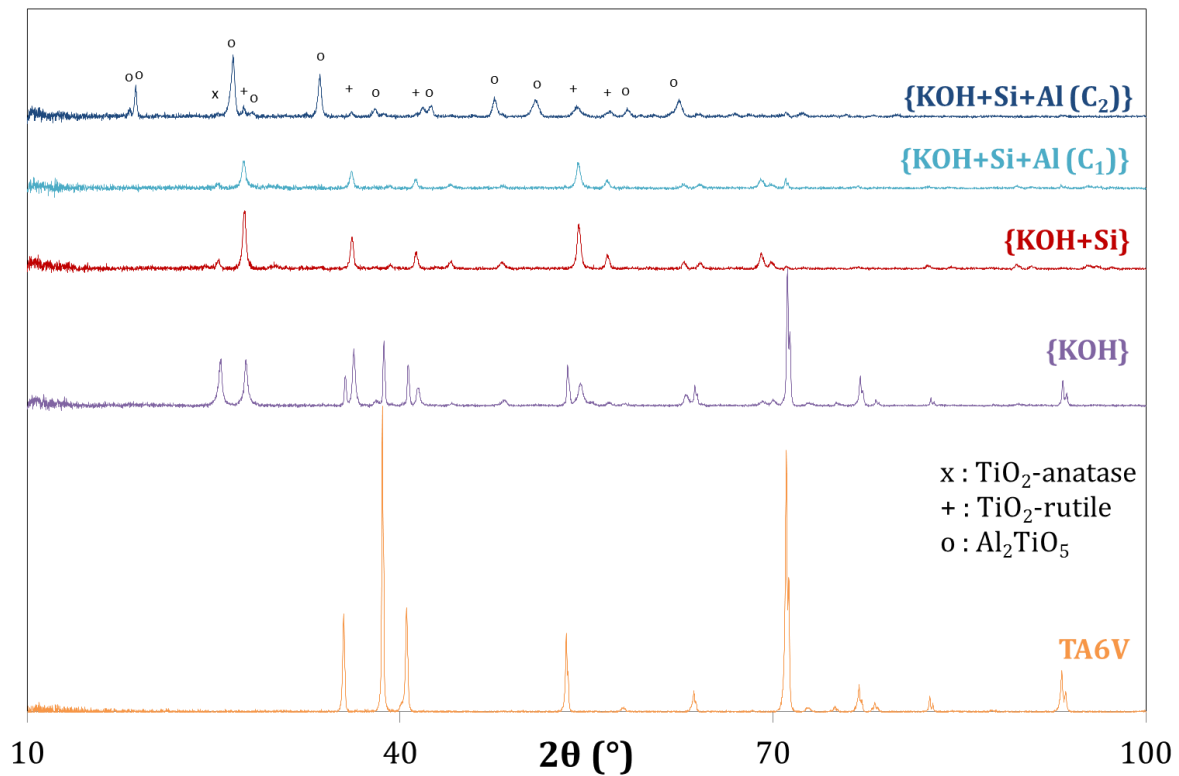


Figure III-25 : Diffractogrammes du substrat non revêtu (TA6V, en orange) et de revêtements élaborés dans les électrolytes {KOH} (violet), {KOH+Si} (rouge), {KOH+Al+Si (C₁)} (bleu clair) et {KOH+Al+Si (C₂)} (bleu foncé) pendant 50 minutes

Les espèces en solution déterminées par simulation sont à présent répertoriées dans le Tableau III-7.

Tableau III-7 : Espèces en solution dans l'électrolyte {KOH+Al+Si (C₂)} d'après la simulation

Espèces en solution (mol.kg ⁻¹ = mol.L ⁻¹)							
K ⁺	KOH	OH ⁻	Na ⁺	NaOH	HSiO ₃ ⁻	H ₂ SiO ₄ ²⁻	AlO ₂ ⁻
2,60.10 ⁻²	2,91.10 ⁻⁴	4,17.10 ⁻²	6,45.10 ⁻²	3,79.10 ⁻⁴	8,33.10 ⁻⁷	2,51.10 ⁻⁷	3,66.10 ⁻²

En comparant ces données avec l'électrolyte {KOH+Al+Si (C₁)} fortement concentré en silicates de sodium (Tableau III-5), les concentrations en ions HSiO₃⁻ et H₂SiO₄²⁻ en solution ont été divisées par environ 12 000 et 5 000 respectivement, alors que la concentration en AlO₂⁻ est plus de 500 fois supérieure. Le composé Si₂O₃(OH)₄²⁻ a quant à lui totalement disparu. Par ailleurs, contrairement à ce qui a été modélisé dans l'électrolyte précédent (Tableau III-6), un seul précipité est identifié dans ce nouvel électrolyte {KOH+Al+Si (C₂)}. Il s'agit de la β-Kalsilite (KAlSiO₄), dont la quantité précipitée est divisée par 4 (1,49 au lieu de 4,86 g par litre de solution) lorsque la concentration en silicates est diminuée par un facteur de dix dans le bain.

La diminution de la concentration de silicium dans le bain électrolytique permet donc d'éviter la formation et la précipitation du gel alumino-silicaté au sein du bain, mais également de prévenir l'incorporation de silicium dans le revêtement. A l'encontre, l'incorporation d'aluminium à partir des ions AlO₂⁻ abondants en solution, mène à la formation de l'oxyde mixte Al₂TiO₅. D'après le diagramme de phase TiO₂-Al₂O₃ [49], cet oxyde se forme à 1 846 °C environ suivant la réaction :



Dans cette étude, les aluminates disponibles dans le bain ont permis la formation du composé Al₂TiO₅ (Equation III.13) par combinaison entre l'élément titane provenant du substrat TA6V (Equations III.1 à 3) et les éléments issus de l'électrolyte, c-à-d. l'oxygène et l'aluminium. Nos résultats ont montré que la formation d'Al₂TiO₅ ne semble pas possible à partir du seul aluminium contenu dans le substrat TA6V, probablement en raison d'une teneur trop faible (6% massique). En effet, pour un alliage TiAl, pour lequel la proportion d'aluminium dans le substrat est de 48% atomique environ, Li et al. [50] ont identifié la phase cristallisée Al₂TiO₅. Par contre, l'alumine Al₂O₃ ne semble pas se former, sa température de cristallisation étant élevée (environ 2 000 °C).

III. 6. Conclusions

Ce troisième chapitre a confirmé l'influence fondamentale de la composition de l'électrolyte sur les caractéristiques morphologiques et de composition des revêtements élaborés par Oxydation Micro-Arcs.

A même signal électrique imposé, différentes conclusions peuvent être tirées concernant l'influence de l'électrolyte sur l'épaisseur et la rugosité des revêtements (Figure III-22) :

- Les revêtements ont des épaisseurs comprises entre 7 et 56 μm . En particulier, des revêtements très fins (7-9 μm) et peu rugueux ($S_a = 2 \mu\text{m}$) peuvent être élaborés dans un électrolyte sans silicates ni aluminates.
- La présence de silicates dans l'électrolyte induit la formation de revêtements plus épais et plus rugueux.
- La composition de l'électrolyte ne semble pas avoir d'influence notable sur la porosité des revêtements élaborés, aussi bien en surface que dans l'épaisseur (Figure III-26).

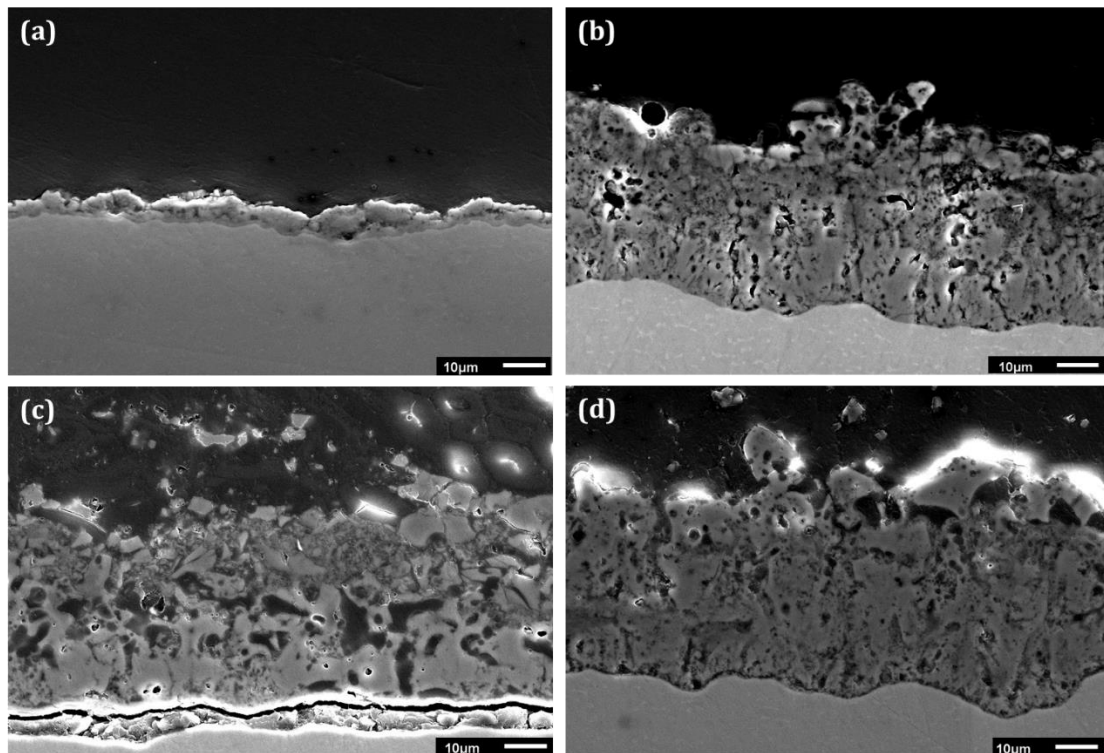


Figure III-26 : Clichés MEB des coupes transversales des revêtements élaborés dans les électrolytes (a) {KOH}, (b) {KOH+Si}, (c) {KOH+Al+Si (C₁)} et (d) {KOH+Al+Si (C₂)}

Concernant la composition des différents revêtements, il est apparu que :

- L'anatase et le rutile, les deux phases cristallisées de l'oxyde de titane TiO_2 , sont présentes dans les revêtements quelle que soit la composition de l'électrolyte (Figure III-25).

- Un fort rapport C_{Si}/C_{Al} dans l'électrolyte mène à la formation d'un gel aluminosilicaté précipitant en solution et en surface des revêtements. La nature de ce gel a été confirmée par une simulation de la spéciation dans les différents électrolytes.
- La précipitation-décantation du gel aluminosilicaté induit une déstabilisation de l'électrolyte fortement silicaté $\{KOH+Al+Si (C_1)\}$, phénomène qui n'est pas admissible industriellement.
- A faible rapport C_{Si}/C_{Al} , les ions aluminates AlO_2^- mènent à la formation d'un oxyde mixte Al_2TiO_5 par combinaison avec les ions titane résultant de l'oxydation du substrat.
- La proportion de phase amorphe dans le revêtement est d'autant plus importante que la concentration de silicates est élevée en solution. L'incorporation de l'élément silicium s'accompagne de celle du contre-ion Na^+ .

A l'issue de ce troisième chapitre, il paraît préférable d'une part de supprimer les silicates en solution afin de limiter la présence de phase amorphe, potentiellement molle, dans le revêtement et d'autre part d'y inclure des aluminates afin de favoriser la formation de phases cristallisées dures, telles que Al_2TiO_5 ou Al_2O_3 . Dans cette optique, un nouvel électrolyte $\{KOH+Al\}$ (Tableau III-8) va être mis en œuvre dans le chapitre IV, électrolyte qui permettra par la suite d'optimiser les paramètres électriques du procédé (densité de courant, forme du signal électrique...) en vue de répondre au mieux aux exigences industrielles.

Tableau III-8 : Composition du bain optimal

Composés	Concentration (g.L ⁻¹)	Concentration (mol.L ⁻¹)
KOH	2	0,036
NaAlO ₂	2	0,047

CHAPITRE IV

INFLUENCE DES PARAMÈTRES

ÉLECTRIQUES

CHAPITRE IV INFLUENCE DES PARAMETRES ELECTRIQUES.....	73
IV. 1. Electrolyte bi-composants {KOH+Al}.....	77
IV. 2. Etude bibliographique	82
IV. 2. a) Mode et régime électrique imposé.....	82
IV. 2. b) Temps de traitement.....	84
IV. 2. c) Rapport des courants cathodique et anodique.....	84
IV. 2. d) Rapport cyclique	85
IV. 3. Influence du temps de traitement.....	87
IV. 4. Influence de la fréquence du signal.....	89
IV. 5. Influence du courant anodique (I_a)	91
IV. 6. Conclusion	97

Le Chapitre IV va débiter par l'étude des caractéristiques physico-chimiques des revêtements élaborés avec un signal électrique standard dans un nouvel électrolyte bi-composants {KOH + Al}, résultant des conclusions du chapitre précédent (Chapitre III). L'étude se poursuivra avec ce même électrolyte, mais en modifiant cette fois les grandeurs caractéristiques du signal électrique, notamment la durée totale du traitement, l'intensité de courant anodique, la fréquence du signal, la forme du signal.

IV. 1. Electrolyte bi-composants {KOH+Al}

Concernant les composants des électrolytes, le Chapitre III a permis d'établir qu'un bain mono-composant {KOH} mène à l'oxyde de titane (TiO_2) sous forme d'anatase et de rutile, et que la présence d'aluminate de sodium (NaAlO_2) favorise la formation de la phase cristallisée Al_2TiO_5 , tandis que celle de silicate induirait plutôt une phase amorphe. Afin d'éviter les phases amorphes et favoriser les phases cristallisées, un nouveau bain (Tableau IV-1) composé d'aluminate de sodium (NaAlO_2) et d'hydroxyde de potassium (KOH) va être à présent étudié.

Tableau IV-1 : Compositions massiques et molaires de l'électrolyte {KOH+Al} optimisé

Composés	Concentration massique (g.L ⁻¹)	Concentration molaire (mol.L ⁻¹)
KOH	2	$3,6.10^{-2}$
NaAlO ₂	4	$4,7.10^{-2}$

Les valeurs expérimentales de la conductivité électrique et du pH sont respectivement de 11 mS.cm^{-1} et de 12,6 pour cet électrolyte bi-composants {KOH + Al}, le pH simulé étant de 12,44.

Lorsqu'est appliqué le signal électrique standard (Figure III-4), les étincelles ou micro-arcs apparaissent après 10 minutes de traitement, puis perdurent durant toute la durée du traitement. L'augmentation du temps de traitement de 10 à 50 minutes mène à des épaisseurs de revêtements allant de 3 à $32 \mu\text{m}$, la rugosité (S_a) augmentant de 2 à $5 \mu\text{m}$ simultanément (Figure IV-1). Les épaisseurs et rugosités obtenues avec cet électrolyte sont donc supérieures à celles correspondant au bain mono-composant {KOH}, mais inférieures à celles de tous les autres électrolytes testés, qu'ils soient bi- ou tri-composants.

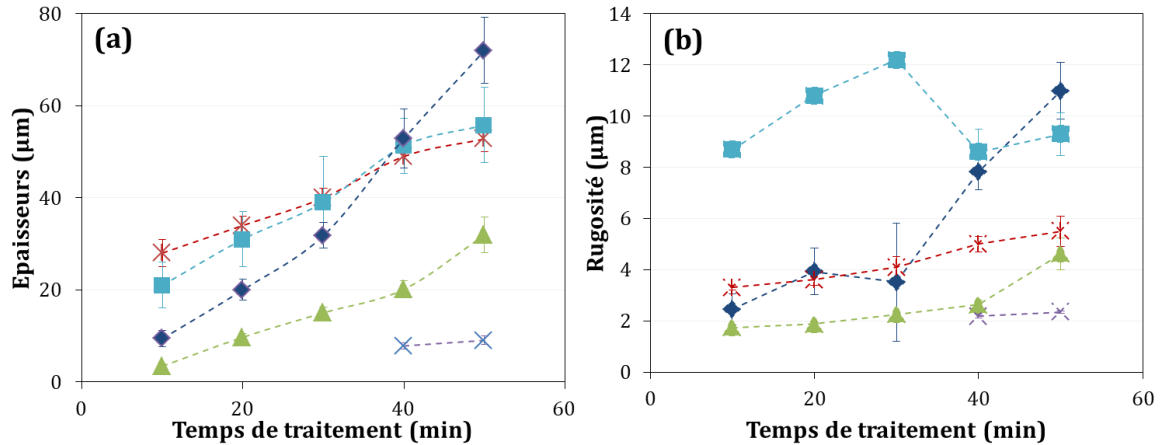


Figure IV-1 : Evolutions de (a) l'épaisseur et (b) la rugosité des revêtements élaborés dans les électrolytes {KOH} (violet), {KOH+Si} (rouge), {KOH+Si+Al C₁} (bleu clair), {KOH+Si+Al (C₂)} (bleu foncé) et {KOH+Al} (vert) en fonction du temps de traitement

Par ailleurs, les clichés MEB surfacique et de la coupe transversale (Figure IV-2) mettent en évidence d'une part la porosité surfacique et d'autre part la rugosité du revêtement élaboré pour une durée de 40 minutes.

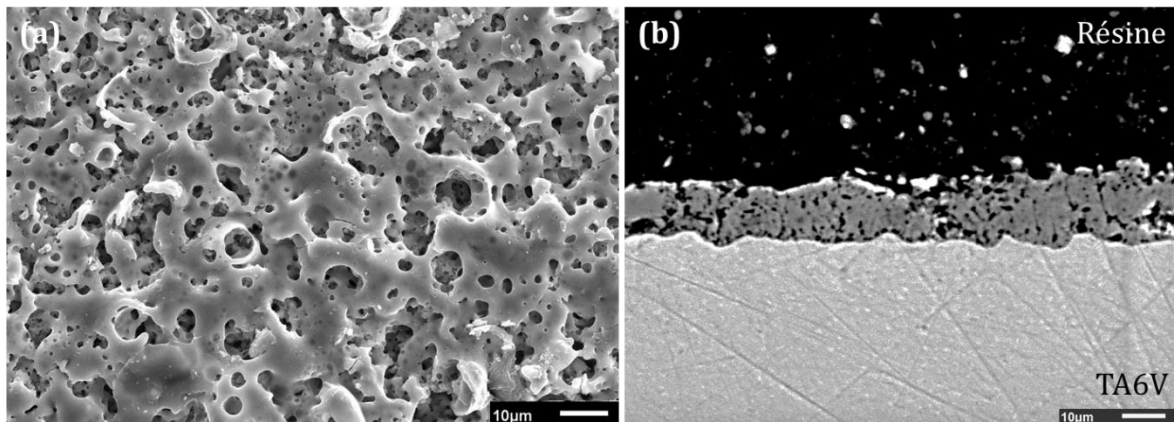


Figure IV-2 : Clichés en microscopie à balayage (a) de la surface et (b) en tranche d'un revêtement élaboré dans l'électrolyte {KOH+Al} pendant 40 minutes

La cartographie EDX en coupe transversale (Figure IV-3) montre en outre que l'aluminium est incorporé de façon importante et homogène dans toute l'épaisseur du revêtement.

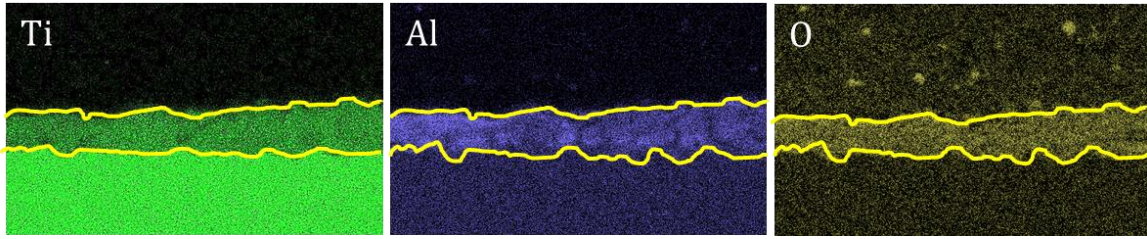


Figure IV-3 : Cartographies EDX du revêtement élaboré dans l'électrolyte {KOH+Al} pendant 40 minutes

Les profils SDL des différents éléments (Figure IV-4) sont globalement similaires à ceux obtenus précédemment pour le revêtement élaboré dans l'électrolyte {KOH+Al+Si (C₂)} (Figure III-24). Les différences majeures sont d'une part une interface revêtement/substrat associée cette fois à un temps d'érosion un peu plus faible (500 à 700 s) en raison d'une moindre épaisseur, et d'autre part une localisation du sodium plus en surface du revêtement que précédemment.

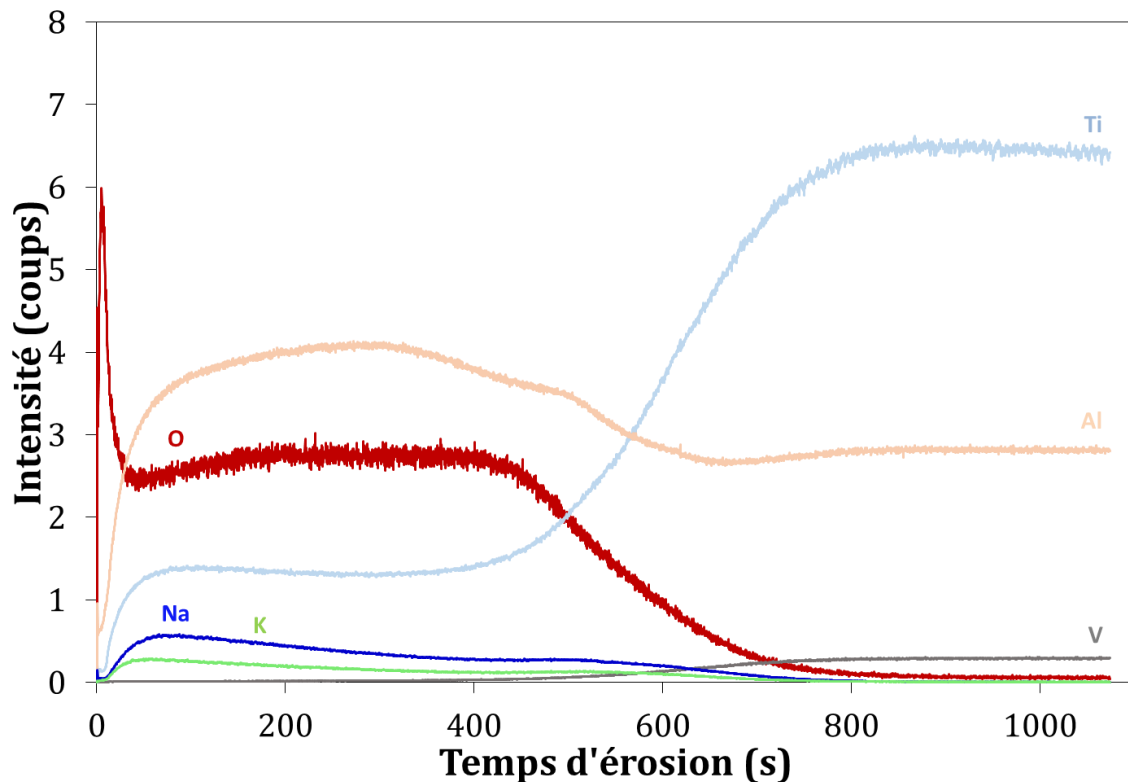


Figure IV-4 : Profils SDL de différents éléments en fonction du temps d'érosion du revêtement élaboré dans l'électrolyte {KOH+Al} pendant 50 minutes

Par ailleurs, le diffractogramme RX brut associé au nouvel électrolyte {KOH+Al} ne présente qu'un faible écart à la ligne de base (Figure IV-5), contrairement à ceux correspondants aux revêtements élaborés dans les électrolytes contenant du silicate de

potassium. Ce faible écart suggère une présence limitée de phase amorphe dans le revêtement.

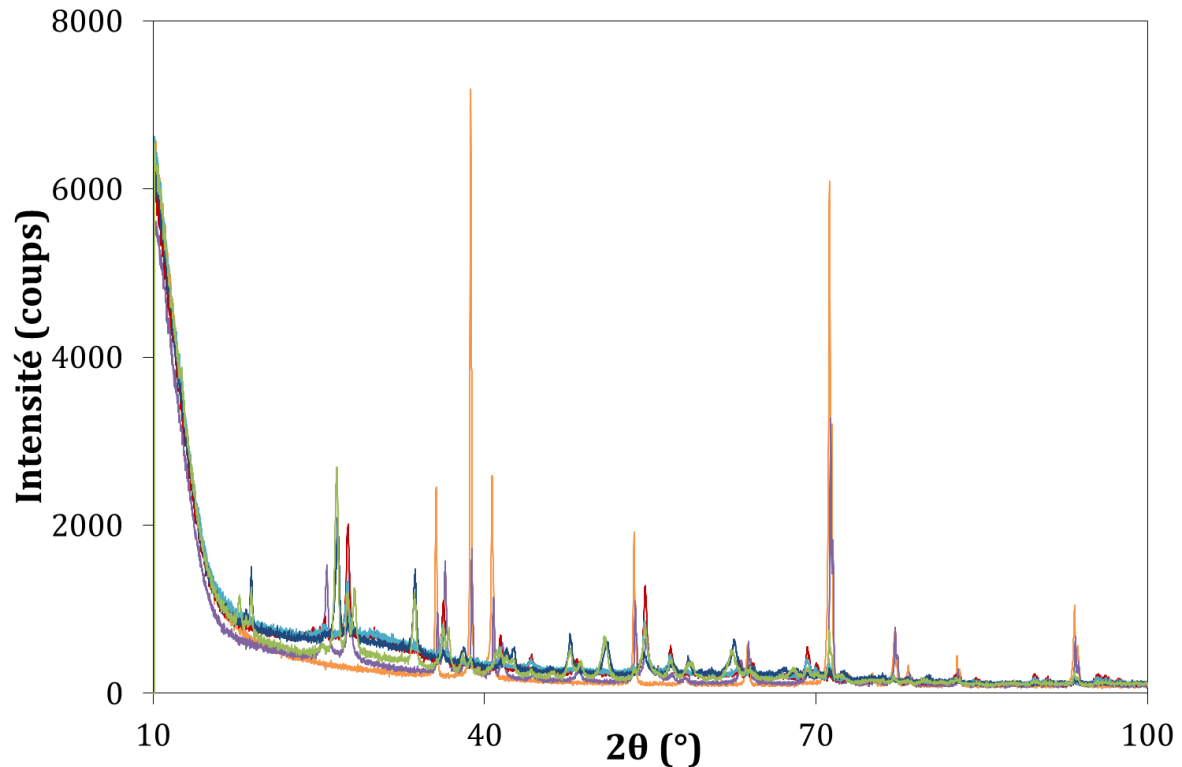


Figure IV-5 : Diffractogrammes RX bruts du TA6V (orange) et de revêtements élaborés dans les électrolytes {KOH} (violet), {KOH+Si} (rouge), {KOH+Si+Al (C₁)} (bleu clair), {KOH+Si+Al (C₂)} (bleu foncé) et {KOH+Al} (vert)

L'analyse du diffractogramme RX (Figure IV-6) met en évidence la présence de trois phases cristallines (TiO₂-anatase, TiO₂-rutile et Al₂TiO₅) dans le revêtement élaboré dans cet électrolyte durant 50 minutes avec le signal électrique standard.

Le diffractogramme RX (Figure IV-6) permet en outre de calculer les proportions des différentes phases cristallines de TiO₂ et Al₂TiO₅. Pour des durées de traitement variant entre 40 et 50 min, les proportions de phases cristallines varient entre :

- 4 et 5 % de phase TiO₂-anatase,
- 55 et 75% de phase TiO₂-rutile,
- 20 à 41% de Al₂TiO₅

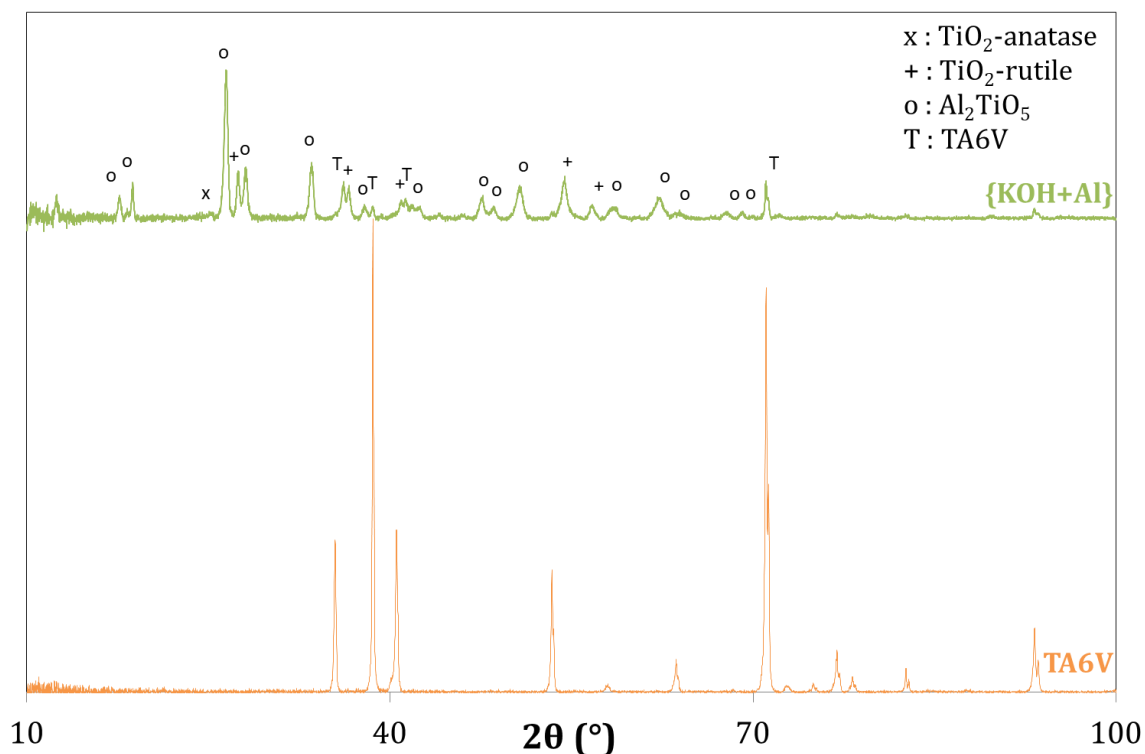


Figure IV-6 : Diffractogrammes du substrat non revêtu (TA6V, en orange) et du revêtement élaboré dans l'électrolyte {KOH+Al} (vert) avec un courant de palier positif I_a de 40 A pendant 50 minutes

En résumé, les revêtements élaborés dans cet électrolyte {KOH+Al}, sont épais (entre 3 et 32 μm d'épaisseur suivant le temps de traitement) mais leurs rugosités restent plutôt faibles (1,7 à 4,6 μm en fonction du temps de traitement) comparées aux rugosités des revêtements élaborés dans des bains silicatés.

Tous ces résultats ont par ailleurs mis en évidence que :

- l'absence de silicates dans l'électrolyte {KOH+Al} limite beaucoup la présence d'une phase amorphe dans le revêtement,
- la présence en solution d'une teneur élevée ($4,61 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (Tableau IV-2)) en ions aluminates permet la formation de l'oxyde mixte Al_2TiO_5 , sans toutefois mener à celle d'un oxyde d'aluminium cristallin, à l'exemple de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- Les phases anatase et rutile de TiO_2 sont toutes deux présentes, la seconde étant toutefois en quantité nettement plus importante.

Tableau IV-2 : Espèces en solution dans l'électrolyte {KOH+Al} d'après la simulation

Espèces en solution ($\text{mol.kg}^{-1} = \text{mol.L}^{-1}$)					
K^+	KOH	OH^-	Na^+	NaAlO_2	AlO_2^-
$3,55 \cdot 10^{-2}$	$2,65 \cdot 10^{-4}$	$2,75 \cdot 10^{-2}$	$4,60 \cdot 10^{-2}$	$2,30 \cdot 10^{-4}$	$4,61 \cdot 10^{-2}$

Les composés cristallins identifiés et la faible proportion de phase amorphe sont des éléments intéressants du point de vue de l'amélioration des propriétés mécaniques du matériau et des futures applications industrielles visées. C'est pour cette raison que cette composition de bain électrolytique a été sélectionnée pour la poursuite de l'étude. Cependant, le procédé OMA étant un procédé multi-paramètres, il peut être intéressant d'obtenir des revêtements possédant de meilleures propriétés en optimisant ses nombreux paramètres électriques. Ce chapitre va se poursuivre tout d'abord par une revue bibliographique à propos de l'influence des paramètres électriques, puis par les résultats expérimentaux correspondant à des variations de la durée totale du traitement, de la fréquence du signal, de l'intensité de courant anodique et de la forme du signal.

IV. 2. Etude bibliographique

IV. 2. a) Mode et régime électrique imposé

Trois modes électriques distincts peuvent être mis en œuvre afin de réaliser un revêtement par OMA, que le pilotage (régime) soit effectué en courant ou en tension :

- mode continu (peu usité)
- mode alternatif
- mode pulsé mono- ou bipolaire

Wang et al. [51] ont essayé d'optimiser l'élaboration de films par OMA sur TA6V dans un électrolyte silicaté et phosphaté en comparant les épaisseurs de films élaborés soit à tension (U) soit à densité de courant (j) imposées en mode alternatif (respectivement, $U = 500 \text{ V}$ et $j = 6 \text{ A.dm}^{-2}$). La Figure IV-7 présente l'évolution de l'épaisseur du film, de la tension et de la densité de courant (respectivement (a) et (b)), en fonction du temps de traitement.

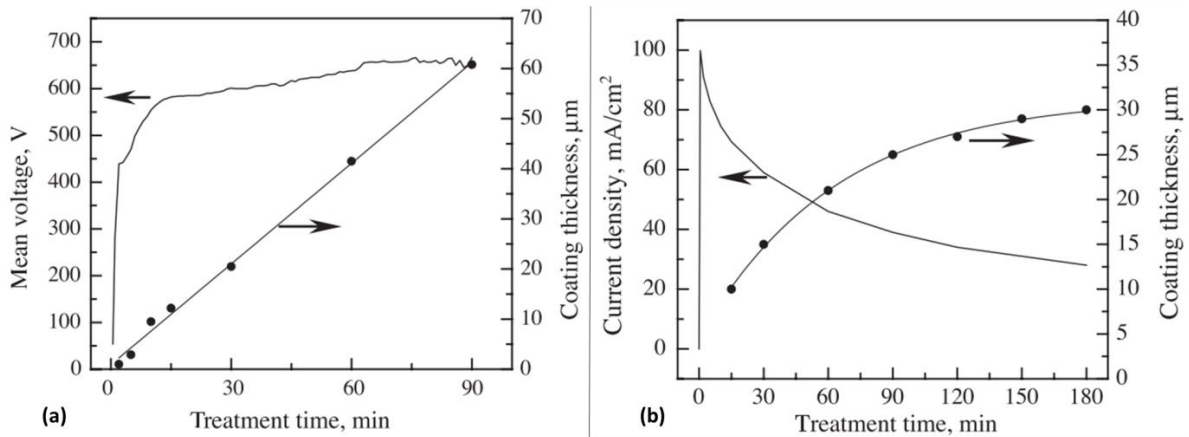


Figure IV-7 : Evolution de la tension, de la densité de courant et de l'épaisseur suivant le temps de traitement en régime (a) de courant imposé, (b) de tension imposée [51]

En régime de courant imposé (Figure IV-7 (a)), l'épaisseur du film augmente linéairement ($0,63 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$) avec le temps de traitement. La tension augmente aussi quasi-linéairement au cours des premières minutes de traitement et elle se stabilise ensuite [51], en raison de la formation progressive du film d'oxydes sur le substrat.

En régime de tension imposée (Figure IV-7 (b)), l'épaisseur a une évolution plus asymptotique, la vitesse de croissance du film diminuant au cours du traitement. Après 90 minutes de traitement, la croissance du film est même quasi-nulle. Globalement, la croissance du film est plus rapide avec une densité de courant imposée ($20 \mu\text{m}$ après 90 minutes en tension imposée contre $60 \mu\text{m}$ en courant imposé). En ce qui concerne la densité de courant, elle diminue très rapidement sur les 15 premières minutes du traitement, puis plus graduellement par la suite, coïncidant avec la diminution de la vitesse de croissance. L'épaisseur du film obtenu est donc plus difficilement contrôlable en régime de tension imposée, contrairement au régime de courant imposé.

La majorité des études concernant l'élaboration de revêtements par OMA sont réalisées en mode alternatif ou pulsé, en contrôlant soit le courant [52,53], soit la tension [29,35,54] ou plus rarement la puissance électrique [53]. De plus, ces deux modes nécessitent de fixer de nombreux paramètres additionnels tel que la fréquence, le rapport cyclique ou encore le rapport $\frac{I_c}{I_a}$, rendant difficile une comparaison exhaustive de la littérature.

IV. 2. b) Temps de traitement

Le temps de traitement est l'un des paramètres clés du procédé d'Oxydation Micro-Arcs. Wang et al. [55] ont étudié son influence sur la microstructure et les propriétés mécaniques des films élaborés sur TA6V, à densité de courant imposée (6 A.dm^{-2}) en mode alternatif, dans un électrolyte composé de $(\text{NaPO}_3)_6$, NaF et NaAlO_2 . L'épaisseur du film augmente linéairement durant les dix premières minutes de traitement (Figure IV-8), avec une vitesse d'environ $3 \text{ }\mu\text{m.min}^{-1}$. Puis survient une diminution de cette vitesse jusqu'à une stabilisation de l'épaisseur autour de $40 \text{ }\mu\text{m}$ après 25 minutes, la tension atteignant simultanément une valeur maximale.

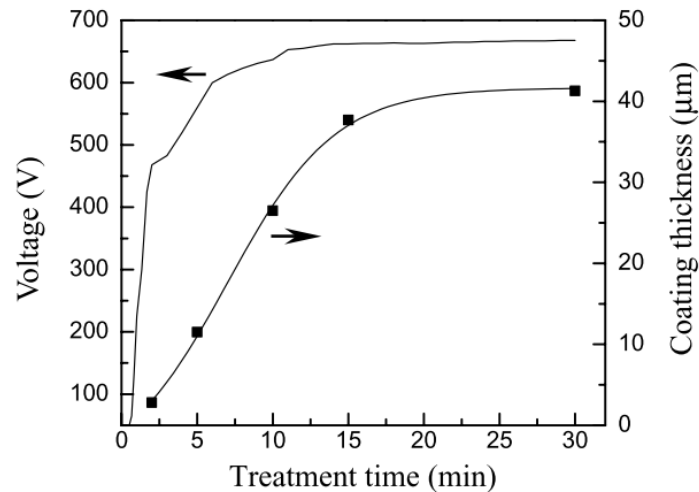


Figure IV-8 : Evolution de la tension et de l'épaisseur du film au cours du traitement par OMA [55]

La porosité du film évolue également au cours du temps de traitement ; elle triple entre 2 et 27 minutes. En particulier, au début du procédé, les pores sont nombreux mais de petite taille (inférieurs à $1 \text{ }\mu\text{m}$ de diamètre), alors qu'en cours de traitement, le nombre de pores diminue (le nombre de décharges diminue) tandis que leur taille augmente considérablement, c-à-d. jusqu'à $15 \text{ }\mu\text{m}$ de diamètre [55].

Dans leurs conditions opératoires, Wang et al. [55] ont montré que les films sont composés de l'oxyde mixte AlPO_3 , ainsi que d'anatase et de rutile, la proportion de cette dernière phase augmentant avec le temps de traitement.

IV. 2. c) Rapport des courants cathodique et anodique

Le courant cathodique (I_c) et le courant anodique (I_a) sont deux paramètres électriques importants du procédé d'OMA en mode pulsé bipolaire. Sun et al. [43] ont observé

l'influence du quotient $\frac{I_c}{I_a}$ sur la composition chimique et les propriétés tribologiques de films élaborés sur TA6V, dans un électrolyte contenant des aluminates ($0,05-0,20 \text{ mol.l}^{-1}$) et des phosphates ($0,01 \text{ mol.l}^{-1}$). Tout d'abord, l'augmentation du rapport $\frac{I_c}{I_a}$ induit celle de l'épaisseur du film, et *a contrario* la diminution de sa rugosité. De plus, les tests d'arrachement montrent que la cohésion du film est accrue grâce à l'augmentation du quotient $\frac{I_c}{I_a}$, la structure du film étant alors compacte et uniforme [43]. Enfin, le rapport $\frac{I_c}{I_a}$ impacte très fortement la composition du film en surface du substrat. La Figure IV-9 met ainsi en évidence que la proportion de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ diminue par rapport à celle de Al_2TiO_5 lorsque le rapport $\frac{I_c}{I_a}$ augmente. Il est en particulier intéressant d'observer que, pour un rapport $\frac{I_c}{I_a}$ égal à 2, une proportion significative de rutile (TiO_2) est présente dans le film ce qui n'était pas le cas pour des rapports plus faibles.

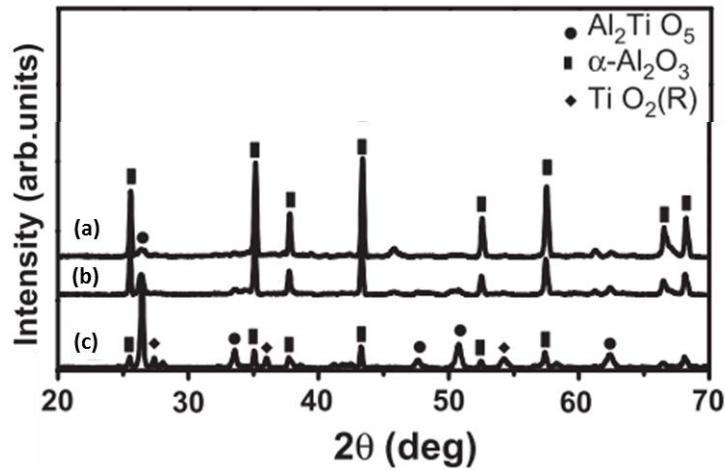


Figure IV-9: Diffractogrammes RX des films OMA élaborés à différents $\frac{I_c}{I_a}$: (a) 1/3; (b) 1; (c) 2 [43]

IV. 2. d) Rapport cyclique

En mode pulsé monopolaire, le rapport cyclique τ (*duty cycle*) peut être défini par :

$$\tau = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} * 100\%$$

t_{on} est l'intervalle de temps durant lequel le pulse électrique est effectif et t_{off} l'intervalle de temps pendant lequel il est nul [22]. Ce rapport peut être considéré comme le taux de fonctionnement du pulse.

Wang et al [22] ont étudié l'évolution en fonction des valeurs de rapport cyclique (Figure IV-10), de l'épaisseur et de la morphologie de surface de revêtements élaborés

en 60 minutes sur substrat TA6V, dans un électrolyte composé de Na_2SiO_3 , KOH et $(\text{NaPO}_3)_6$.

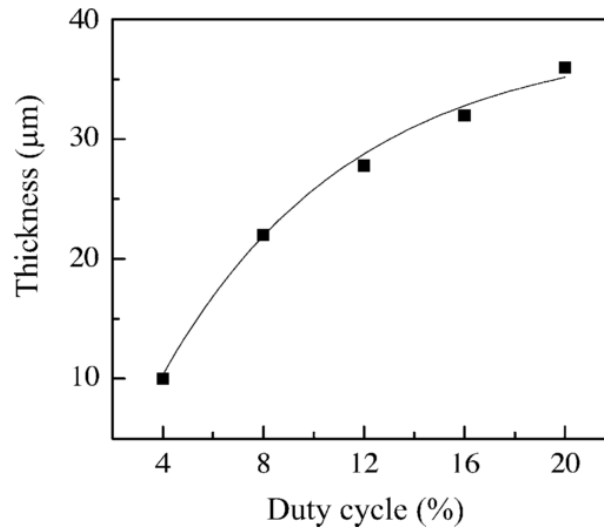


Figure IV-10 : Evolution de l'épaisseur du film en fonction du rapport cyclique (duty cycle) [22]

L'augmentation du rapport cyclique induit celle de l'épaisseur du film formé, la vitesse de dépôt diminuant cependant fortement lorsque le rapport cyclique dépasse 12%. Par ailleurs, plus le rapport cyclique est important, plus la taille des pores augmente et plus la surface devient rugueuse. Au-delà d'un rapport cyclique de 12%, des microfissures sont même observées. Ces auteurs [22] ont montré que, dans les conditions opératoires de leur étude, le rapport cyclique de 8% est optimal vis-à-vis de l'épaisseur et de la porosité.

Quant à la composition chimique du revêtement, les analyses par diffraction des rayons X ont révélé [22] que la proportion de rutile (par rapport à celle d'anatase) augmente avec le rapport cyclique, jusqu'à devenir majoritaire pour un rapport cyclique supérieur à 8%.

Wang et al. [22] ont même étudié un signal électrique comportant une succession de différents rapports cycliques, et ont montré que la séquence optimale consiste à imposer successivement un rapport cyclique de 8% pendant 15 minutes, puis 4% pendant 5 minutes et enfin 2% pendant 10 minutes. Cette séquence a permis de diminuer significativement la taille des pores et d'empêcher l'apparition de microfissures.

En résumé, la bibliographie montre donc que les différents paramètres et modes électriques du procédé d'OMA ont des influences significatives sur les caractéristiques physico-chimiques des revêtements élaborés, et peuvent donc influencer sur les propriétés mécaniques finales recherchées. Dans le cadre de la présente thèse, l'influence de différents paramètres électriques a été étudiée en utilisant le même électrolyte {KOH+Al}. Les paramètres étudiés seront successivement la durée totale du traitement, la fréquence du signal, l'intensité de courant anodique, la forme du signal.

IV. 3. Influence du temps de traitement

Le premier paramètre étudié est la durée totale du traitement, le signal électrique imposé étant le signal standard (400 Hz, $I_a = 40A$, $T_2 = 39\%$, $R = 100\%$) (cf Figure III.4.). La Figure IV-11 (a) présente l'évolution de l'épaisseur des revêtements élaborés dans cet électrolyte {KOH+Al} en fonction du temps de traitement, une durée plus longue induisant un revêtement plus épais. Le temps de traitement a également une influence sur la rugosité (Figure IV-11 (b)), celle-ci est d'autant plus importante que les temps de traitement sont longs, jusqu'à atteindre une rugosité de $4,6 \pm 0,6 \mu m$ après 50 minutes de traitement. L'intensité des arcs allant *crescendo* avec le temps de traitement, les canaux de décharges deviennent de plus en plus larges, ce qui engendrerait donc une rugosité plus importante.

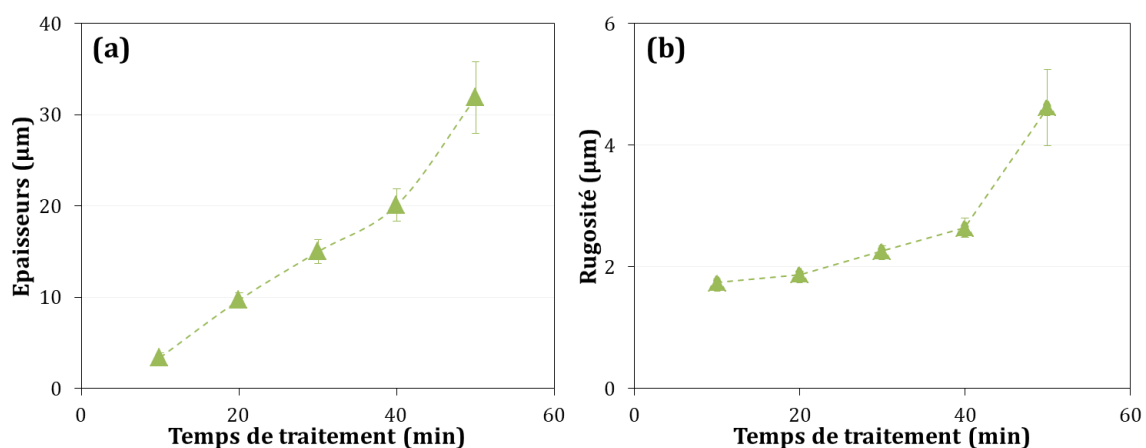


Figure IV-11 : Evolutions de (a) l'épaisseur et (b) la rugosité des revêtements élaborés dans l'électrolyte {KOH+Al} en fonction du temps de traitement

Quant à la porosité et la morphologie des revêtements, les clichés MEB surfaciques (Figure IV-12) montrent que le temps de traitement n'aurait qu'une influence légère, les

pores après 50 minutes semblant peut-être plus larges ($3\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre) qu'après 40 minutes.

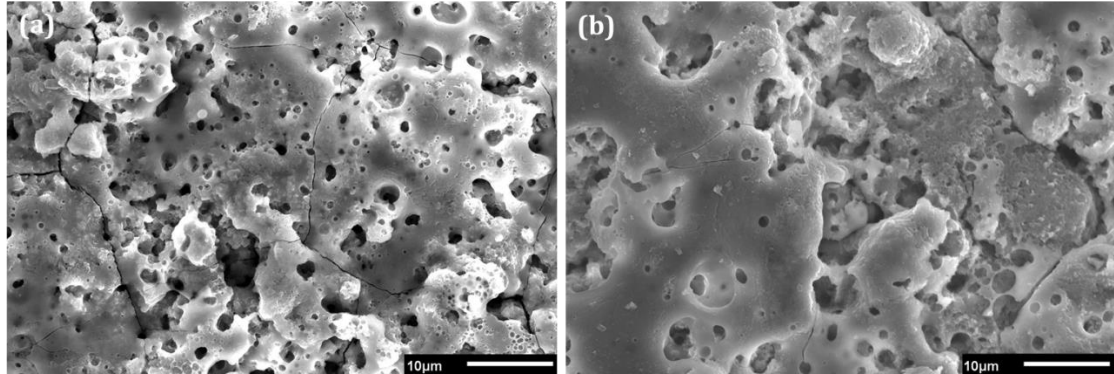


Figure IV-12 : Clichés MEB de la surface de revêtements élaborés dans l'électrolyte {KOH+ Al} après (a) 40 minutes et (b) 50 minutes de traitement

Les diffractogrammes RX correspondants à des revêtements élaborés après 40 et 50 minutes de traitement ($I_a = 40\text{ A}$) sont présentés en Figure IV-13. A l'instar de la Figure IV-6, les trois phases cristallines TiO_2 -anatase, TiO_2 -rutile et Al_2TiO_5 , sont à nouveau identifiées, la composition cristalline ne semblant pas être globalement influencée par la durée du temps de traitement.

Par contre, alors que la proportion de TiO_2 -anatase demeure inchangée et faible (environ 5% de la phase cristalline), les proportions de TiO_2 -rutile et Al_2TiO_5 sont modifiées au cours du traitement OMA : une augmentation de sa durée semble favoriser la phase TiO_2 -rutile, au détriment de la phase Al_2TiO_5 . Les proportions passent de 20% à 41% de la phase cristalline pour le TiO_2 -rutile, et de 75% à 55% pour Al_2TiO_5 , après respectivement 40 et 50 minutes de traitement. Ce résultat pourrait s'expliquer par l'appauvrissement progressif de la quantité d'aluminium (sous forme d'aluminate) disponible à l'interface électrolyte/revêtement, empêchant ainsi progressivement la réaction de formation de l'oxyde mixte Al_2TiO_5 . La réaction d'oxydation électrochimique permettant la formation de TiO_2 n'est quant à elle pas limitée, le titane étant disponible en grande quantité au niveau du substrat.

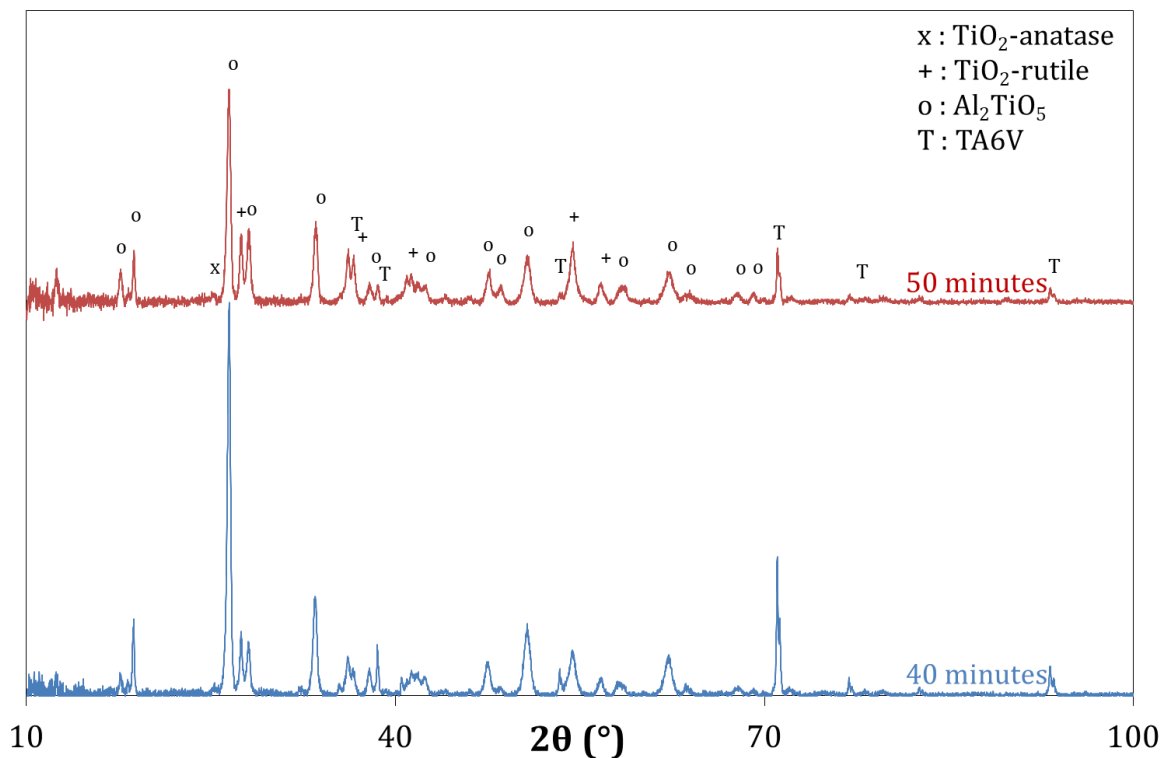


Figure IV-13 : Diffractogrammes RX de revêtements élaborés dans l'électrolyte {KOH+Al}, après 40 minutes (bleu) et 50 minutes (rouge)

IV. 4. Influence de la fréquence du signal

Outre la durée totale de traitement, le signal électrique imposé (Figure III.4) comprend de nombreux autres paramètres, l'un d'entre eux étant la fréquence du signal, c'est-à-dire le nombre de répétition d'une période en une seconde. La gamme possible de variation de la fréquence du générateur est ici de 100 à 400 Hz, les valeurs de I_a , T_2 , R et temps de traitement (cf. Figure III.4.) étant par ailleurs égales à 40 A, 39%, 100% et 40 minutes respectivement.

La Figure IV-14 montre que la fréquence du signal n'a pas d'influence sur la rugosité ($3\text{ }\mu\text{m}$ de rugosité sur la gamme de fréquence 100-400 Hz), mais qu'à l'encontre elle a une incidence majeure sur l'épaisseur des revêtements.

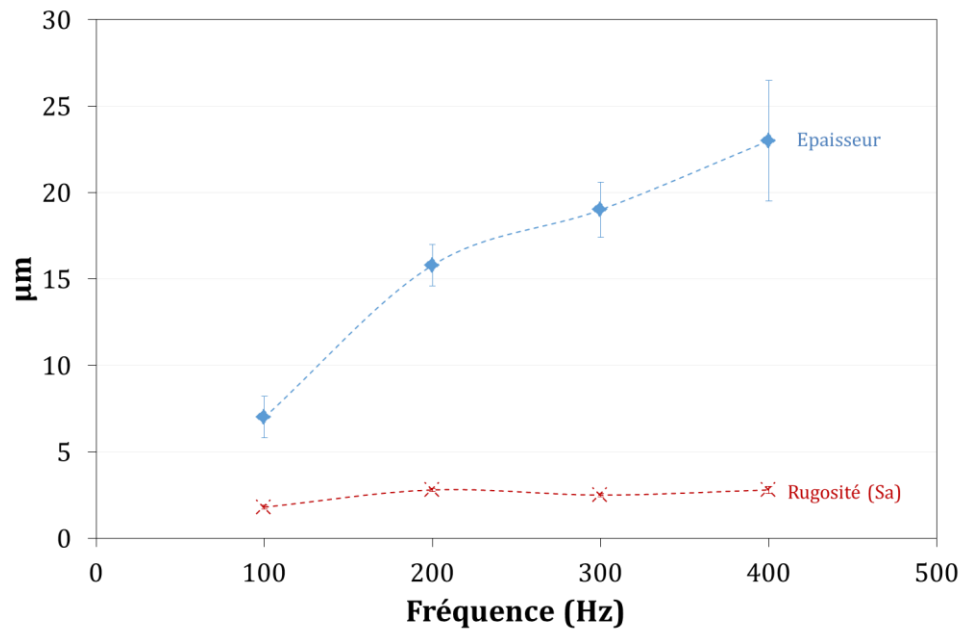


Figure IV-14 : Evolutions de l'épaisseur (bleu) et la rugosité (rouge) des revêtements élaborés ($I_a=40$ A ; 40 min.) dans l'électrolyte {KOH+Al} en fonction de la fréquence

Cette évolution d'épaisseur avec la fréquence est en fait à corrélérer avec l'évolution des micro-arcs. A 100 Hz, les arcs ne deviennent intenses qu'après 35 minutes de traitement, tandis qu'à 200 Hz, cette même intensité d'arcs est atteinte à partir de 20 minutes. Pour les échantillons à 300 et 400 Hz, les arcs intenses se manifestent dès 15 minutes de traitement et perdurent jusqu'à l'arrêt du traitement. Il est donc cohérent d'observer, à même durée de traitement, une augmentation d'épaisseur en fonction de la fréquence.

Les diffractogrammes RX des revêtements élaborés à différentes fréquences (Figure IV-15) montrent qu'ils sont constitués de TiO_2 -anatase, TiO_2 -rutile et Al_2TiO_5 , c.à.d. les mêmes phases cristallines que précédemment. Par contre, les proportions respectives de ces phases diffèrent suivant la fréquence appliquée (Tableau IV-3). En l'occurrence, quelle que soit la fréquence, la phase TiO_2 -anatase reste minoritaire, variant entre 0 et 6%. Concernant les phases TiO_2 -rutile et Al_2TiO_5 , une évolution similaire à celle observée avec le temps de traitement est identifiée : plus la fréquence est importante, plus la phase rutile est privilégiée, au détriment de la phase Al_2TiO_5 .

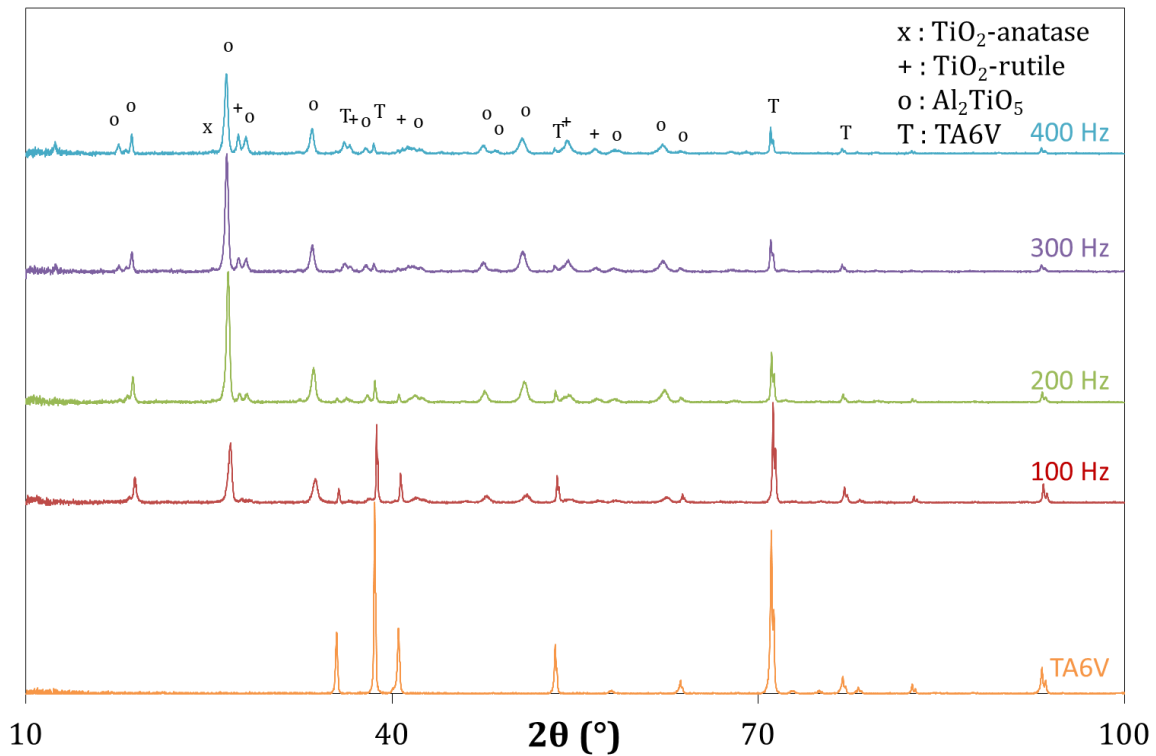


Figure IV-15 : Diffractogrammes RX du substrat non revêtu (TA6V, en orange) et de revêtements élaborés dans l'électrolyte {KOH+Al} pendant 40 minutes à différentes fréquences

Tableau IV-3 : Composition (en %) de la phase cristalline de revêtements élaborés à différentes fréquences (Hz)

	f = 100 Hz	f = 200 Hz	f = 300 Hz	f = 400 Hz
TiO₂-Anatase	0	5	5	6
TiO₂-Rutile	14	13	21	34
Al₂TiO₅	86	82	74	60

IV. 5. Influence du courant anodique (I_a)

L'influence de la valeur du courant de palier positif I_a (Figure IV-16) va être à présent étudiée, la surface de traitement, la fréquence, le rapport cyclique anodique ($\alpha_a = \frac{T_2}{T}$), le rapport $R = \frac{-I_c}{I_a}$ et le temps de traitement restant inchangés, respectivement $S = 0,839 \text{ dm}^2$, 400 Hz, 39%, 100% et 40 minutes.

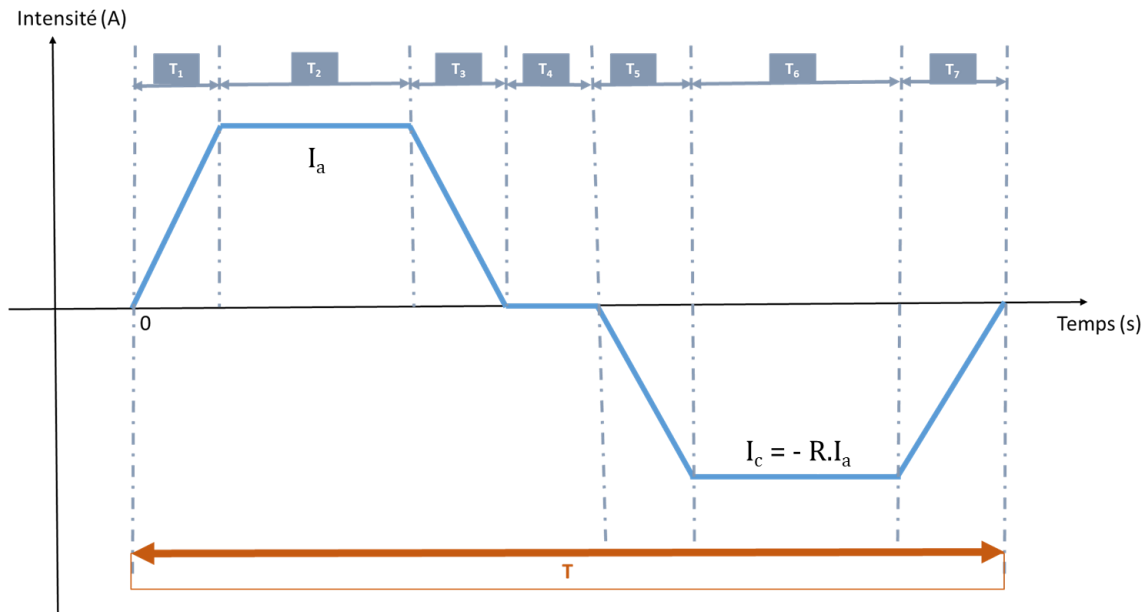


Figure IV-16 : Représentation schématique du signal électrique imposé

La Figure IV-17 présente l'évolution de l'épaisseur et de la rugosité des revêtements en fonction de la valeur du courant anodique I_a . La vitesse de croissance des revêtements est sensiblement la même (entre 0,3 et 0,5 $\mu\text{m}.\text{min}^{-1}$) quelle que soit la densité de courant. La rugosité des revêtements n'est quant à elle pas modifiée par l'augmentation de I_a ; elle demeure constante à une valeur de 2,7 μm .

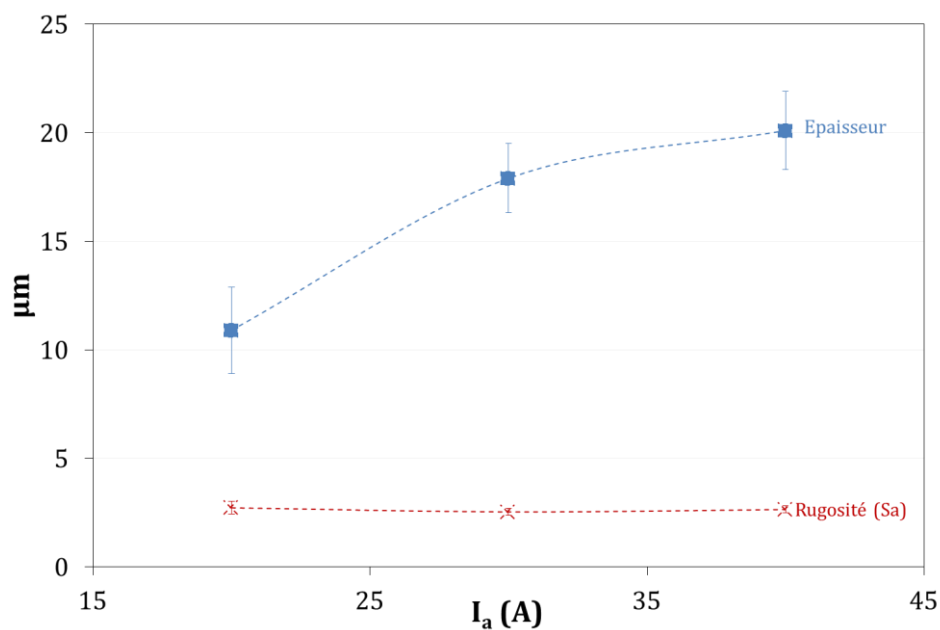


Figure IV-17 : Evolutions de l'épaisseur (bleu) et de la rugosité (rouge) des revêtements élaborés dans l'électrolyte {KOH+Al} en fonction du courant de palier positif I_a

Malgré la variation de I_a , la morphologie des revêtements ne semble pas significativement modifiée (Figure IV-18), leur porosité restant importante.

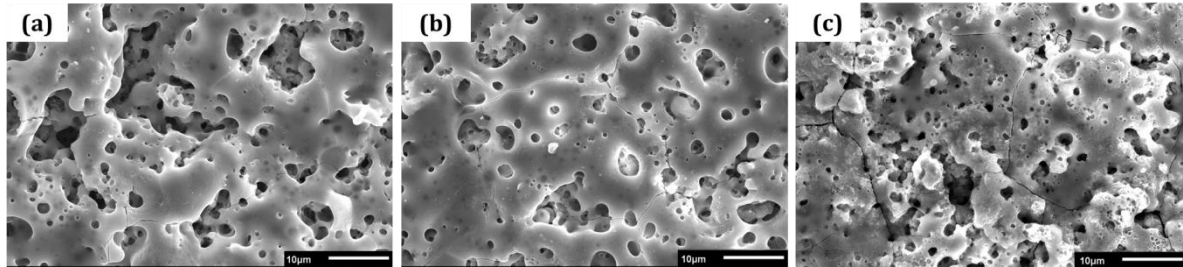


Figure IV-18 : Clichés MEB de la surface de revêtements élaborés dans l'électrolyte {KOH+ Al} avec (a) $I_a = 20A$, (b) $I_a = 30A$ et (c) $I_a = 40 A$

L'analyse DRX (Figure IV-19) met en évidence que la composition globale est inchangée quelle que soit la valeur du courant de palier positif I_a , les phases TiO_2 -rutile, TiO_2 -anatase et Al_2TiO_5 étant toujours identifiées. Cependant leurs proportions respectives varient suivant les valeurs du courant anodique (Tableau IV-4).

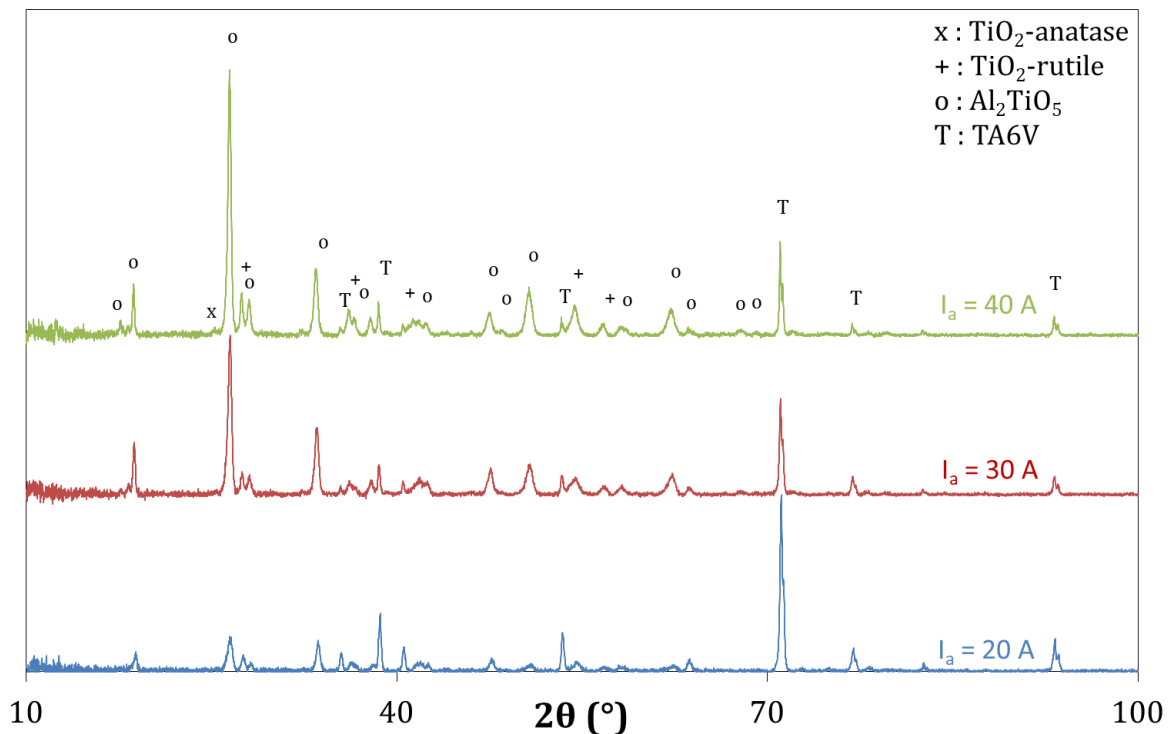


Figure IV-19 : Diffractogrammes RX de revêtements élaborés dans l'électrolyte {KOH+Al} avec différents I_a

Tableau IV-4 : Composition (en %) de la phase cristalline de revêtements élaborés à différentes valeurs de I_a

	$I_a = 20 \text{ A}$	$I_a = 30 \text{ A}$	$I_a = 40 \text{ A}$
TiO₂-Anatase	11	5	5
TiO₂-Rutile	46	21	20
Al₂TiO₅	43	74	75

Le Tableau IV-4 révèle en particulier qu'au-delà de 30 A, aucune différence notable n'est détectée entre les proportions des phases cristallines dans le revêtement, ce qui signifie qu'à partir de cette valeur d'intensité anodique, le film augmente en épaisseur mais les mécanismes réactionnels ne sont pas modifiés. A l'inverse, à une valeur plus faible de I_a (20 A), les proportions de phases TiO₂-anatase et TiO₂-rutile sont deux fois plus importantes qu'à 30 A, et ce au détriment de la phase Al₂TiO₅, dont la proportion passe de 75% à 30 A à moins de 45% à 20 A, cette tendance étant opposée à celle observée pour le temps de traitement et la fréquence. Ce résultat ne peut pas être expliqué uniquement par une différence de température puisque les températures de cristallisation de l'oxyde de titane et de l'oxyde mixte sont proches (1 860 et 1 846°C respectivement). Ce résultat pourrait être expliqué par une migration accrue de l'anion aluminate pour les plus forts courants anodiques, induisant la formation plus importante de Al₂TiO₅, au détriment de TiO₂.

IV. 6. Conclusion

Ce quatrième chapitre a permis d'étudier l'influence de différents paramètres électriques opératoires sur les propriétés de revêtements élaborés par OMA dans l'électrolyte bi-composants {KOH+Al}. Certains de ces paramètres ont une influence avérée sur la morphologie et/ou la composition des revêtements. Ainsi, la morphologie va principalement être influencée par le temps de traitement et la fréquence.

La composition cristalline sera également impactée par les paramètres électriques. En effet, le revêtement comporte seulement les phases cristallines TiO_2 -anatase, TiO_2 -rutile et Al_2TiO_5 ou bien apparaissent en supplément deux formes allotropiques de l'alumine ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) et un oxyde de titane non stœchiométrique $\text{TiO}_{0,89}$. Certains de ces composés peuvent présenter des propriétés de dureté potentiellement intéressantes pour des applications tribologiques et ainsi permettre une amélioration des propriétés mécaniques superficielles du TA6V, qui est la finalité industrielle de ce travail de thèse. Le chapitre V va présenter les différents tests réalisés sur les revêtements élaborés dans les différents électrolytes, en mettant en évidence les corrélations entre leurs compositions et leurs propriétés mécaniques, c.-à-d. leurs dureté et coefficient de frottement notamment.

CHAPITRE V

CARACTÉRISATIONS MÉCANIQUES

DES REVÊTEMENTS

CHAPITRE V CARACTERISATIONS MECANQUES DES REVETEMENTS	970
V. 1. Objectif et méthodologie.....	101
V. 2. Etat de l'art : propriétés mécaniques et revêtements OMA.....	102
V. 2. a) Dureté des revêtements OMA.....	102
V. 2. b) Comportement tribologique des revêtements OMA.....	103
V. 3. Mesure de la dureté	106
V. 3. a) Dureté du TA6V non revêtu.....	106
V. 3. b) Dureté des phases cristallines pures.....	106
V. 3. c) Influence des phases cristallines	107
V. 3. d) Influence de la phase amorphe	111
V. 4. Evaluation du comportement tribologique.....	119
V. 4. a) TA6V non revêtu.....	119
V. 4. b) Comportement des revêtements bruts pendant 1 000 cycles.....	122
V. 4. c) Influence d'un polissage mécanique	125
V. 4. d) Comportement pendant 100 000 cycles de revêtements polis.....	127
V. 5. Conclusions.....	131

Le Chapitre V aura pour but l'évaluation des propriétés mécaniques des revêtements élaborés par Oxydation Micro-Arcs sur substrat TA6V. Une première partie détaillera l'objectif exact de cette évaluation et la méthodologie utilisée pour y parvenir. Ensuite, un état de l'art ciblera les propriétés mécaniques pouvant être obtenues suite à un traitement d'OMA sur TA6V. La troisième partie exposera les résultats expérimentaux concernant les duretés des revêtements OMA élaborés, en comparaison de celle du substrat de TA6V non revêtu. Enfin, la quatrième et dernière partie effectuera la comparaison des comportements tribologiques du TA6V nu et des revêtements.

V. 1. Objectif et méthodologie

L'objectif final de ces travaux de thèse est d'améliorer les propriétés tribologiques du TA6V via l'élaboration de revêtements céramiques par Oxydation Micro-Arcs. Le comportement tribologique des revêtements dépendra de leurs caractéristiques intrinsèques, chimiques (composition) et physiques (rugosité, porosité) et pourra être évalué de manière rigoureuse au travers de trois paramètres mécaniques complémentaires : la dureté, ainsi que le coefficient de frottement et le volume usé lors des tests tribologiques.

Tout d'abord, plus un revêtement est dur, moins *a priori* il s'usera. De plus, son coefficient de frottement doit être le plus faible possible afin de ne pas modifier sa structure et sa composition. Enfin, il faut également minimiser le volume de matière perdue (volume usé) du revêtement au cours du test de tribologique.

En conséquence, un matériau, et dans notre cas un revêtement, sera considéré comme ayant un comportement tribologique intéressant s'il présente :

- une dureté élevée
- un coefficient de frottement faible
- un volume usé faible

Les méthodes de mesures expérimentales de ces trois grandeurs sont détaillées en Annexe 1. L'obtention du coefficient de frottement et du volume usé permet en particulier de placer les points expérimentaux dans un diagramme (Figure V-1), la zone d'intérêt en termes d'application industrielle correspondant à des valeurs faibles de ces deux paramètres.

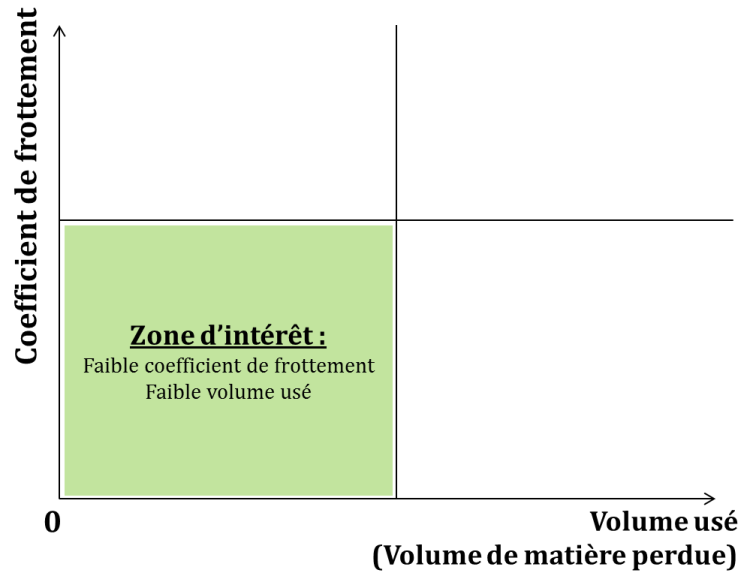


Figure V-1 : Critère de sélection d'un matériau au comportement tribologique intéressant

V. 2. Etat de l'art : propriétés mécaniques et revêtements OMA

Dans cette partie, sera présentée une revue bibliographique des propriétés mécaniques de dureté et les comportements tribologiques de revêtements élaborés par OMA sur titane ou alliage de titane.

V. 2. a) Dureté des revêtements OMA

De nombreux auteurs ont étudié l'influence de la composition de l'électrolyte sur la dureté des revêtements OMA. Yerokhin et al. [30] ont ainsi élaboré des revêtements, composés de TiO_2 (anatase et rutile), Al_2TiO_5 , Al_2O_3 , Ti_3O_5 et Ti_3Al et possédant des duretés comprises entre 386 et 614 HV, valeurs supérieures à celle du TA6V (300 HV). Dans un électrolyte original $\{\text{NaCl} + \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{amidon}\}$, Khorasanian et al. [42] ont pour leur part élaboré des revêtements « $\text{TiO}_2\text{-TiO}$ » qui présentent une valeur de dureté élevée, c.à.d. de 1 050 HV, tandis que Xue et al. [40] ont étudié l'évolution de la dureté dans la profondeur d'un revêtement d'OMA élaboré dans un électrolyte $\{\text{Al}\}$ (Figure V-2).

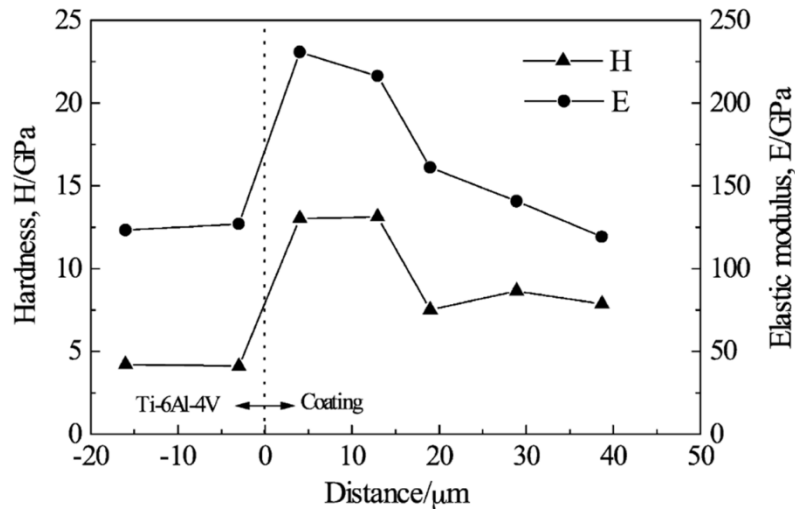


Figure V-2 : Evolution transversale de la microdureté dans un revêtement OMA, sur un substrat TA6V [40]

Ces revêtements obtenus par Xue et al. [40], sont composés de TiO_2 -rutile, Al_2TiO_5 et $\text{TiO}_{1,9}$ (forme non stœchiométrique du TiO_2) et possèdent des duretés comprises entre 8 et 13 GPa, soit 800 à 1 300 HV. D'autres auteurs ont étudié les propriétés de dureté en utilisant des électrolytes phosphatés, à l'instar de Martini et al. [44] qui ont obtenu des duretés d'environ 5-6 GPa (soit 500-600 HV) pour des revêtements composés de Al_2O_3 , TiO_2 -rutile (composés durs), Al_2TiO_5 et AlPO_4 (qui possèdent une dureté moins élevée). Quant à Lin et al. [62], ils obtiennent des duretés de 712 HV pour des revêtements « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ » élaborés dans un électrolyte composé de phosphate et silicate de sodium et d'additifs.

Toutes ces études antérieures montrent donc sans ambiguïté que la composition du revêtement joue un rôle déterminant sur les propriétés de dureté. En particulier, la formation de phases dures et cristallines serait à favoriser afin d'obtenir des revêtements présentant des propriétés de dureté intéressantes au regard de l'application industrielle finale.

V. 2. b) Comportement tribologique des revêtements OMA

V. 2. b. (i) *Température de l'électrolyte*

Habazaki et al. [36] ont étudié l'influence de la température (5, 15, 25 et 35 °C) de l'électrolyte $\{\text{NaAlO}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4\}$ sur le comportement tribologique d'un revêtement OMA élaboré sur un alliage de titane Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn. La Figure V-3 présente des clichés MEB des traces d'usure observées sur les revêtements suivant la température du bain et la force appliquée lors du test d'usure en configuration bille/plan.

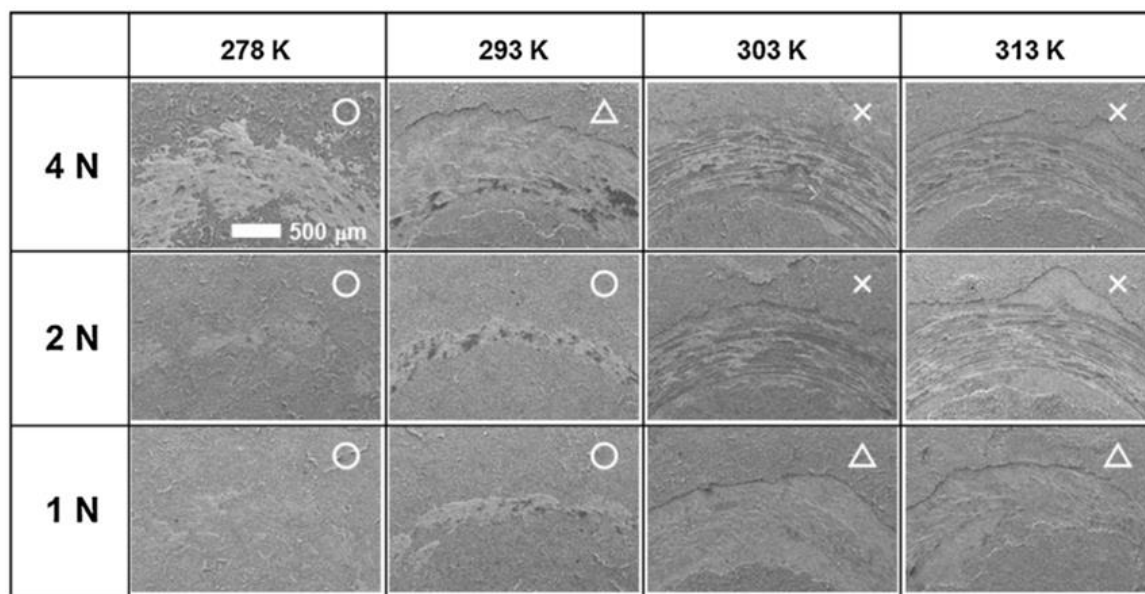


Figure V-3 : Clichés MEB des traces d'usure sur films OMA sur Ti-15-3 effectués à différentes températures de bain électrolytique suivant la force appliquée lors du test [36]

Le revêtement élaboré à 5 °C ne présente pas d'endommagement dû à l'usure, même sous une charge de 4 N, contrairement aux films élaborés à plus hautes températures. Un transfert de matière de la bille en acier (environ 200 HV) sur le film est même observé par EDX, suite à l'usure de la bille au cours du test. Cette bonne résistance tribologique peut être expliquée par la faible porosité du film et la présence d'une phase corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), dont la dureté est élevée (environ 2 000 HV [63]). Pour les films formés à plus hautes températures, l'usure apparaît sous la forme de détachement de débris (usure abrasive), le substrat pouvant même être atteint lorsque la charge augmente. En particulier, avec l'augmentation de la température du bain, les auteurs ont mis en évidence la diminution de la phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et l'apparition de la phase TiO_2 -rutile, moins dure (934 HV [64]) ce qui expliquerait la modification de comportement tribologique.

V. 2. b. (ii) Durée du traitement OMA

Durdu et Usta [53] ont étudié l'impact du temps de traitement OMA sur la vitesse d'usure d'un revêtement obtenu sur un substrat de TA6V, l'électrolyte étant composé d'acétate et de phosphate de calcium. La Figure V-4 présente les clichés des traces d'usure observées après un test d'usure de configuration bille/plan. La vitesse d'usure R

($\frac{\text{volume usé (mm}^3\text{)}}{\text{distance parcourue (m)}}$, pondérée de la charge appliquée), qui est indiquée sur chaque cliché, varie entre $0,48.10^{-4}$ et $18,8.10^{-4} \text{ mm}^3.(\text{N.m})^{-1}$. Cette vitesse diminue tandis que la durée du traitement augmente jusqu'à 60 minutes. Les auteurs expliquent l'augmentation de l'usure après 90 minutes par une morphologie de revêtement plus poreuse.

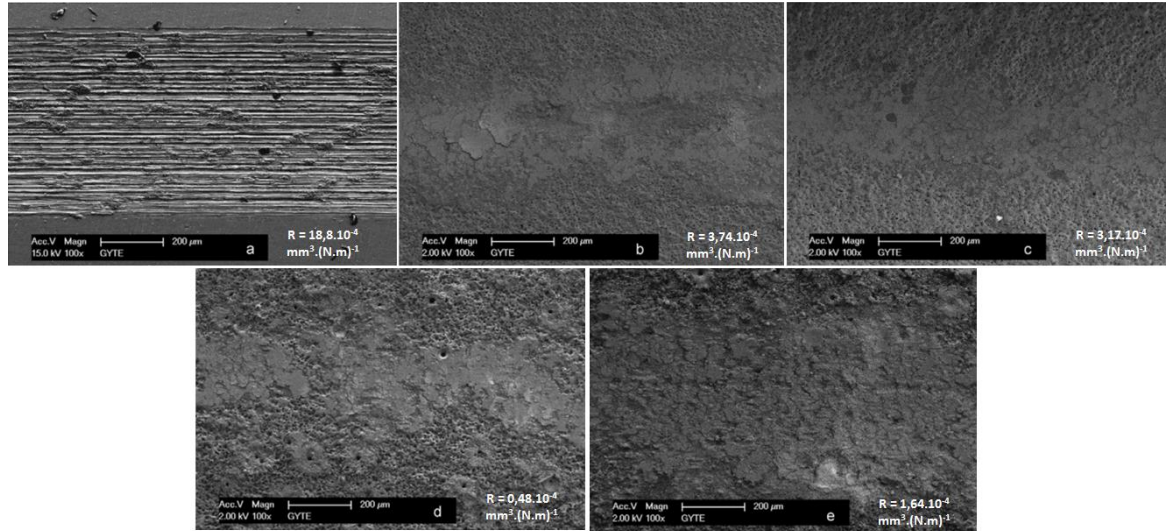


Figure V-4 : Clichés MEB des traces d'usure et vitesse d'usure R sur (a) substrat TA6V et des films par OMA de (b) 20 min, (c) 40 min, (d) 60 min, (e) 90 min [53]

Par ailleurs, la rugosité du film augmente avec la durée de traitement OMA. Cette rugosité peut avoir un effet positif. En effet, lors du test tribologique, les particules pouvant se détacher du substrat (usure abrasive) suite à la contrainte exercée par la contreface, peuvent être stockées dans les pores ou servir de lubrifiant pour le contact. Cependant, au-delà de 60 minutes de traitement, l'augmentation de porosité devient défavorable, puisqu'elle provoque des microfissures dans le revêtement, qui détériorent le comportement tribologique [53].

L'étude bibliographique a montré qu'il est possible d'améliorer les propriétés de dureté et le comportement tribologique du TA6V via l'ajustement des paramètres d'élaboration de revêtements OMA. Dans la suite de ce chapitre, les propriétés (dureté, coefficient de frottement, volume usé) de différents types de revêtements (c.à.d. comportant différents composés) vont être étudiées afin d'élaborer un revêtement présentant des propriétés optimales vis-à-vis de l'application industrielle finale.

V. 3. Mesure de la dureté

Le paragraphe à suivre concerne l'influence de la composition des revêtements OMA sur leurs duretés Vickers respectives, comparées à celle du substrat TA6V non revêtu.

V. 3. a) Dureté du TA6V non revêtu

La Figure V-5 présente un exemple d'empreinte résultant d'une mesure de dureté sur le substrat de TA6V.

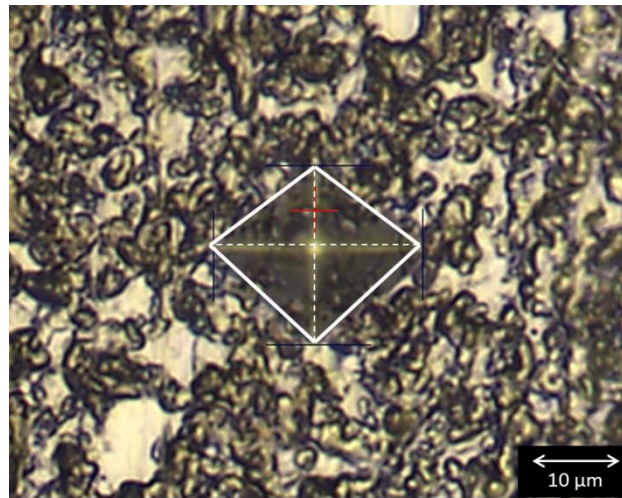


Figure V-5 : Exemple d'une empreinte résultant d'une mesure de dureté Vickers avec une charge de 10 g sur la surface du TA6V non revêtu

Les mesures de dureté ont été réalisées dans la tranche et en surface d'un échantillon de TA6V afin de déterminer une valeur de dureté moyenne dans l'ensemble des directions du matériau, dix mesures ayant été effectuées sur un même échantillon. Expérimentalement, les valeurs de dureté mesurées en surface (389 ± 21 HV) et sur la tranche (361 ± 20 HV) ne sont pas significativement différentes. Par la suite, l'ensemble des mesures de dureté des revêtements seront effectuées dans la tranche de ceux-ci ; en conséquence, la valeur-référence de dureté du TA6V non revêtu qui est choisie est celle mesurée dans la tranche, c.à.d. 361 ± 20 HV.

V. 3. b) Dureté des phases cristallines pures

Les propriétés mécaniques d'un revêtement (et notamment la dureté) sont directement liées à la composition chimique et la porosité de celui-ci. Dans les chapitres précédents, la composition du bain électrolytique semblait avoir peu d'influence sur la porosité des

revêtements OMA élaborés. Par contre, différentes phases amorphes et/ou cristallines (Al_2O_3 , TiO_2 -rutile, TiO_2 -anatase, Al_2TiO_5) avaient été obtenues en fonction de la composition du bain électrolytique. Les duretés de ces composés purs n'ont pas fait l'objet de mesures expérimentales dans la présente étude, mais sont répertoriées dans le Tableau V-1 avec les références bibliographiques originelles.

Tableau V-1 : Valeurs de duretés des composés cristallins purs

Composé cristallin pur	Dureté Vickers (HV)	Référence
TiO_2 -anatase	657	[65]
TiO_2 -rutile	934	[64]
Al_2TiO_5	509	[66]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	2 085	[63]

L'étude de l'influence de la composition des revêtements sur leurs propriétés de dureté est présentée dans la suite de ce chapitre.

V. 3. c) Influence des phases cristallines

V. 3. c. (i) Revêtements « TiO_2 »

Le premier type de revêtements élaboré dans le cadre de ces travaux concerne des revêtements comportant des phases cristallines d'oxyde de titane TiO_2 (anatase et/ou rutile), ces revêtements ayant été obtenus dans les électrolytes mono-composant {KOH}, ou à forte teneur en silicates {KOH+Si}, {KOH+Al+Si (C_1)} (cf. Chapitre III). La Figure V-6 permet de comparer les duretés Vickers expérimentales de ces différents revêtements pour différentes intensités de palier anodique (cf. Chapitre IV) aux duretés-références du substrat et des composés cristallins purs [63–66].

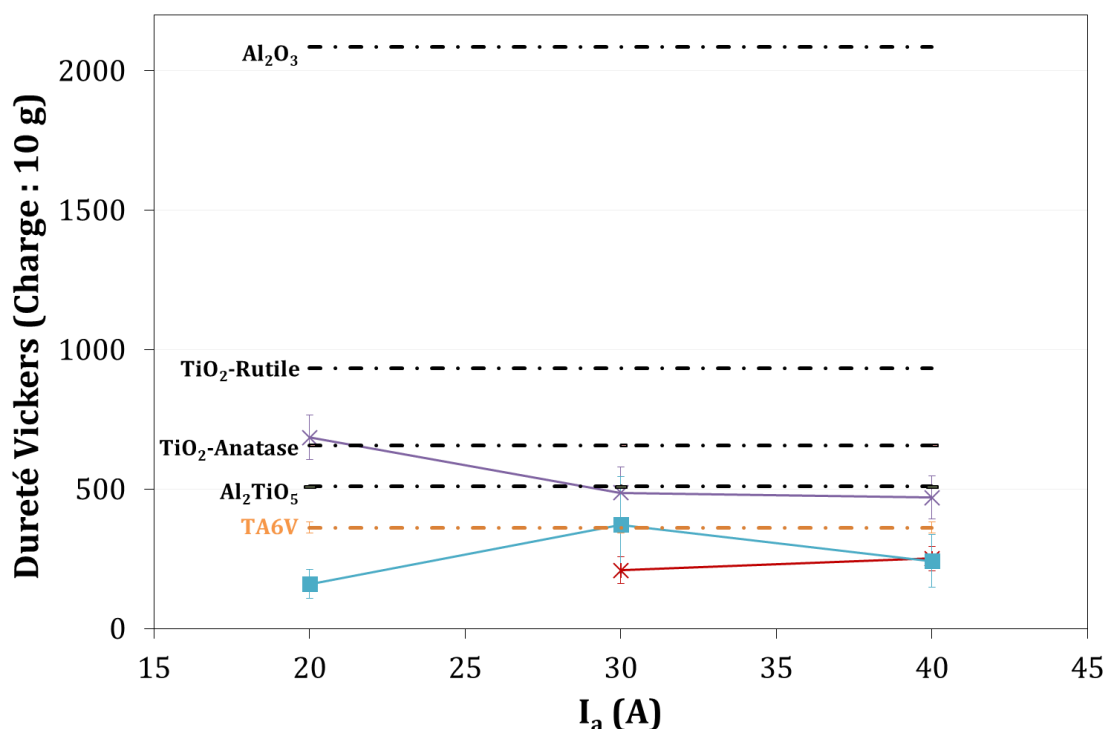


Figure V-6 : Evolution de la dureté en fonction du courant de palier positif I_p des revêtements « TiO_2 » élaborés dans les électrolytes {KOH} (violet), {KOH+Si} (rouge), {KOH+Al+Si (C_1)} (bleu clair) et le TA6V non revêtu (orange)

Les revêtements « TiO_2 » élaborés dans les électrolytes {KOH}, {KOH+Si}, {KOH+Al+Si (C_1)}, composés des phases cristallines TiO_2 -rutile et TiO_2 -anatase (cf. Chapitre III) présentent des duretés comprises entre 200 et 750 HV suivant les valeurs de courant de palier anodique (I_a) et l'électrolyte employé. Ces valeurs sont supérieures au TA6V non revêtu (361 ± 20 HV dans la tranche) mais également aux revêtements élaborés dans les électrolytes fortement concentrés en silicates de sodium (entre 200 et 400 HV). La présence d'une phase amorphe dans ces revêtements « TiO_2 », induite par la présence de silicates dans le bain, entraîne donc la diminution de la dureté du revêtement. Cette phase amorphe ne serait donc pas à privilégier pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques.

V. 3. c. (ii) Revêtements « $TiO_2-Al_2TiO_5$ »

La Figure V-7 permet de comparer les duretés expérimentales des revêtements « $TiO_2-Al_2TiO_5$ » pour différentes valeurs d'intensités de palier anodique aux duretés-références des composés cristallins purs [63–66].

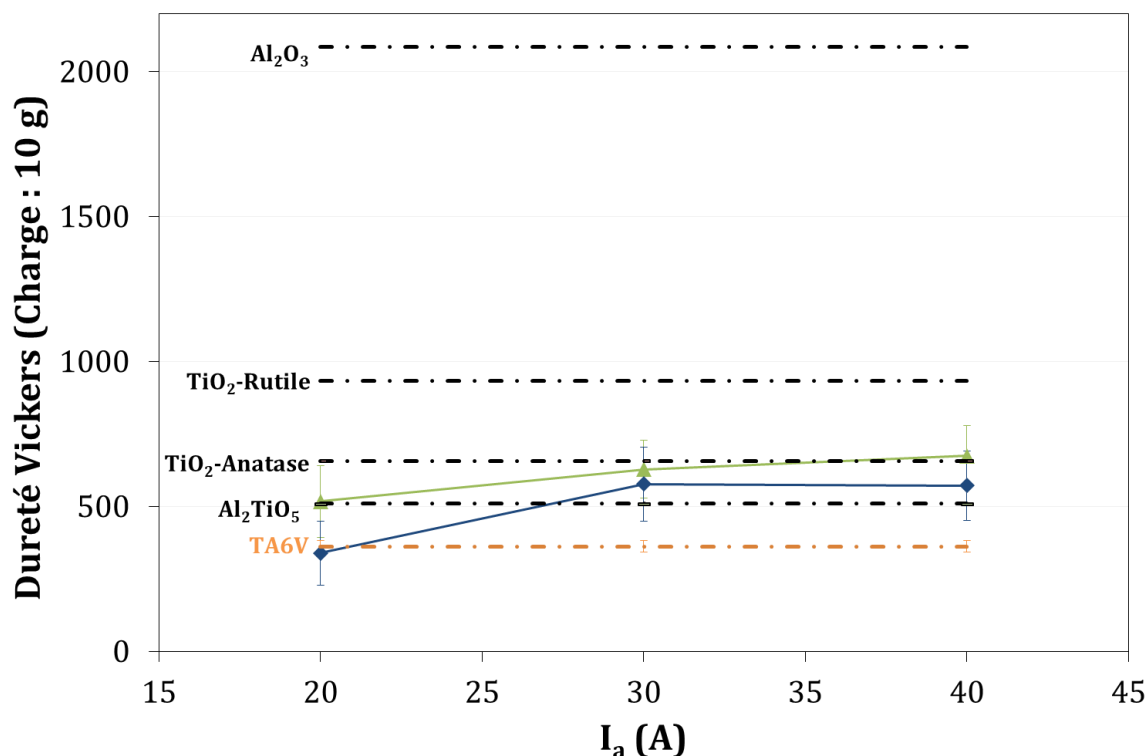


Figure V-7 : Evolution de la dureté en fonction du courant de palier positif I_a des revêtements « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » élaborés dans les électrolytes $\{\text{KOH}+\text{Al}\}$ (vert), $\{\text{KOH}+\text{Al}+\text{Si (C}_2)\}$ (bleu foncé) et le TA6V non revêtu (orange)

Les duretés des revêtements « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » sont à nouveau globalement supérieures à la dureté du TA6V non revêtu. Cependant, la présence dans ces revêtements d'une phase amorphe (notamment dans l'électrolyte $\{\text{KOH}+\text{Al}+\text{Si (C}_2)\}$) et la faible proportion de TiO_2 comparé au composé Al_2TiO_5 , (cf. Chapitre IV.1) peuvent expliquer les valeurs encore faibles de dureté comparées à la dureté du TiO_2 -rutile pur (934 HV [64]).

V. 3. c. (iii) Revêtements « $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5\text{-TiO}_2$ »

La Figure V-8 permet de comparer les duretés expérimentales des différents revêtements dont la phase cristalline principale est le corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) mais comprenant également, dans une plus faible mesure, les phases Al_2TiO_5 et TiO_2 (moins de 50% de la phase cristalline quels que soient les paramètres d'élaboration). Ces revêtements ont été élaborés dans un électrolyte $\{\text{KOH}+\text{Al}\}$ en faisant varier la forme du signal électrique, c'est-à-dire pour différentes valeurs de rapports $R = \frac{-I_c}{I_a}$ et rapport cyclique anodique α_a (39, 64, 77% de la période T, cf. Chapitre IV).

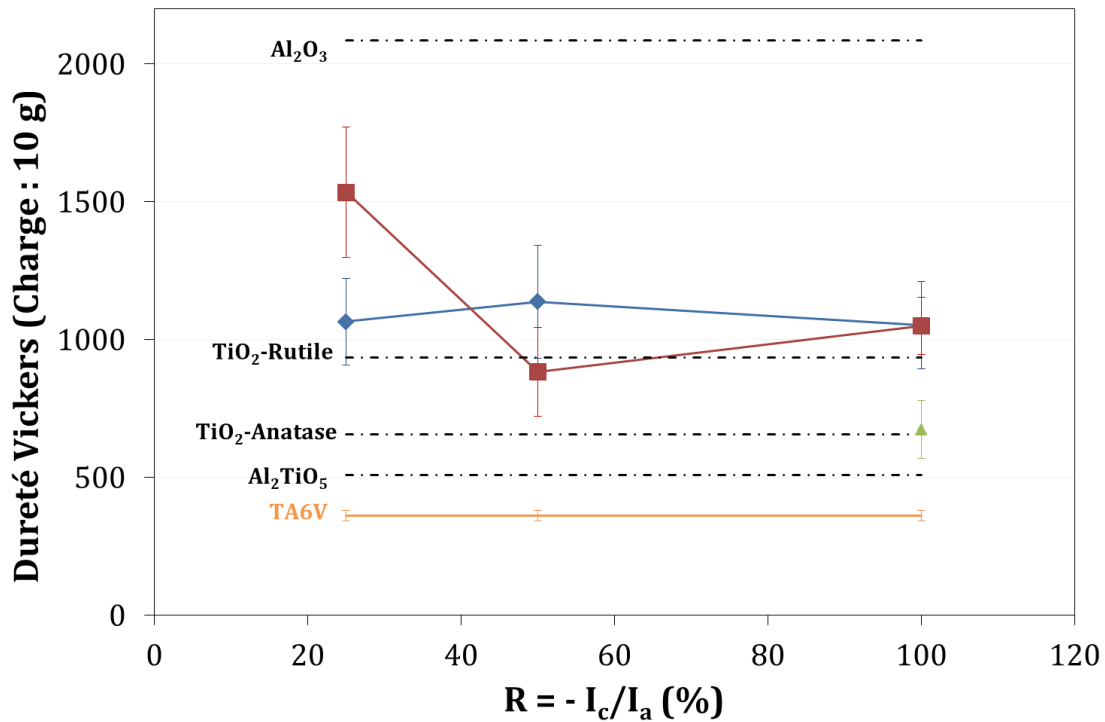


Figure V-8 : Evolution de la dureté en fonction du rapport d'intensités ($R = \frac{-I_c}{I_a}$) des revêtements

« Al₂O₃-Al₂TiO₅-TiO₂ » élaborés avec différents rapports cycliques anodiques :

$\alpha_a = 39\%$ (vert), 64% (rouge) et 77% (bleu)

La forte proportion de corindon (de 30 à 84% de la phase cristalline suivant les paramètres opératoires) contenue dans ces revêtements permet d'obtenir des duretés (comprises entre 800 et 1 700 HV) beaucoup plus élevées que celle du TA6V non revêtu. Cela apporte donc une amélioration significative des propriétés mécaniques du TA6V et semblerait être une composition de revêtement à privilégier. Cependant, il est important de rappeler que l'adhérence de ces revêtements n'est pas optimale (cf. Chapitre IV). Il n'est donc pas possible, pour l'instant, de considérer ces revêtements comme des potentielles solutions à la problématique industrielle rencontrée.

Les résultats et interprétations précédentes reposent uniquement sur les phases cristallines contenues dans les différents revêtements, alors qu'il a été avéré (cf. Chapitre III) que ces derniers contiennent des proportions plus ou moins importantes de phase amorphe, dont l'influence sur la dureté moyenne va être étudiée ensuite.

V. 3. d) Influence de la phase amorphe

V. 3. d. (i) *Loi des mélanges et hypothèses*

L'étude de l'influence de la phase amorphe sur la dureté des revêtements va reposer sur une loi des mélanges appliquée aux calculs des duretés des revêtements [67,68]. La dureté moyenne d'un revêtement H_{rev} peut être calculée en moyennant la dureté (H_i) de chacune des phases (i), pondérées de leur fraction volumique respective v_i (Equation V.3.) ;

$$H_{rev} = \sum_i H_i * v_i^{\%} \quad \{Equation V.3.\}$$

Considérant toutes les phases identifiées dans les différents revêtements élaborés, la loi de mélange peut alors ainsi être écrite :

$$\begin{aligned} H_{rev} &= H_c + H_{amorphe} * v_{amorphe} \\ &= (H_{anatase} * v_{anatase} + H_{rutile} * v_{rutile} + H_{Al_2TiO_5} * v_{Al_2TiO_5} \\ &\quad + H_{\alpha-Al_2O_3} * v_{\alpha-Al_2O_3}) + H_{amorphe} * v_{amorphe} \end{aligned} \quad \{Equation V.4.\}$$

La fraction volumique de chacune des phases peut être calculée à partir des volumes molaires V_i^m (en $m^3.mol^{-1}$) de chacune des phases (Equation V.5.), M_i étant la masse molaire de la phase i et ρ_i sa masse volumique.

$$V_i^m = \frac{M_i}{\rho_i} \quad \{Equation V.5.\}$$

Le volume molaire permet ensuite de remonter à la fraction volumique $v_i^{\%}$ de l'ensemble des phases (Equation V.6.), n_i étant la fraction molaire.

$$v_i^{\%} = \frac{n_i^{\%} * V_i^m}{\sum_i n_i^{\%} * V_i^m} \quad \{Equation V.6.\}$$

Cependant, plusieurs hypothèses de calcul ont été émises :

- La porosité des revêtements par OMA étant difficile à déterminer de façon fiable, les revêtements sont ici considérés comme denses.
- La dureté ($H_{amorphe}$) et la fraction volumique ($v_{amorphe}$) de la phase amorphe ne sont pas accessibles expérimentalement ou dans la bibliographie. En conséquence, seule sera calculée la dureté moyenne d'un revêtement H_c (Equation V.4) qui serait composé uniquement des phases cristallines. La comparaison entre la dureté des revêtements mesurée expérimentalement et la dureté moyenne H_c , permettra de connaître l'influence de la phase amorphe sur la valeur moyenne de dureté des différents revêtements.

- La fraction molaire (n_i) des phases cristallines peut être déterminée à partir des diffractogrammes de rayons X.
- Les revêtements « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » élaborés dans l'électrolyte $\{\text{KOH}+\text{Al}\}$ sont pris comme référence, leur fraction volumique de phase amorphe étant considérée nulle.

• Revêtements-références « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ »

La Figure V-9 présente la comparaison entre les duretés expérimentales et les duretés H_c calculées pour les revêtements considérés comme totalement cristallins, élaborés dans l'électrolyte $\{\text{KOH}+\text{Al}\}$ à différents temps d'élaboration, donc ayant différentes épaisseurs.

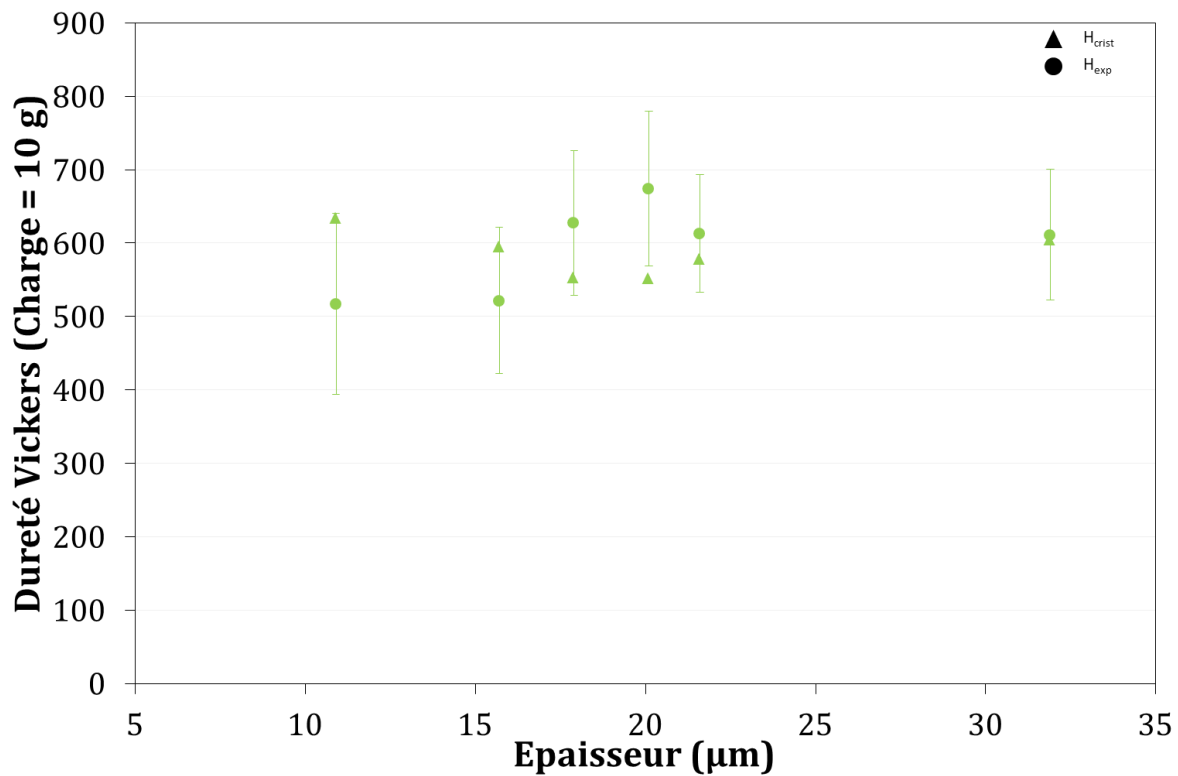


Figure V-9 : Comparaison des duretés expérimentales (●) et cristallines calculées (▲) des revêtements « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » élaborés dans l'électrolyte $\{\text{KOH}+\text{Al}\}$

Il apparaît, qu'aux incertitudes près, les valeurs de dureté sont identiques, validant ainsi le choix du modèle et les hypothèses émises précédemment, en particulier celle selon laquelle les revêtements « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » élaborés dans l'électrolyte $\{\text{KOH}+\text{Al}\}$ contiennent peu ou pas de phase amorphe. La présente méthode va permettre à présent

d'étudier qualitativement l'influence de la phase amorphe sur les propriétés de dureté des autres revêtements « TiO_2 », « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » et « $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5\text{-TiO}_2$ ».

- Revêtements « TiO_2 »

La Figure V-10 permet de comparer les valeurs de dureté expérimentales des revêtements « TiO_2 », élaborés dans les électrolytes $\{\text{KOH}+\text{Si}\}$ et $\{\text{KOH}+\text{Al}+\text{Si} (\text{C}_1)\}$, avec les valeurs calculées de dureté moyenne des phases cristallines H_c .

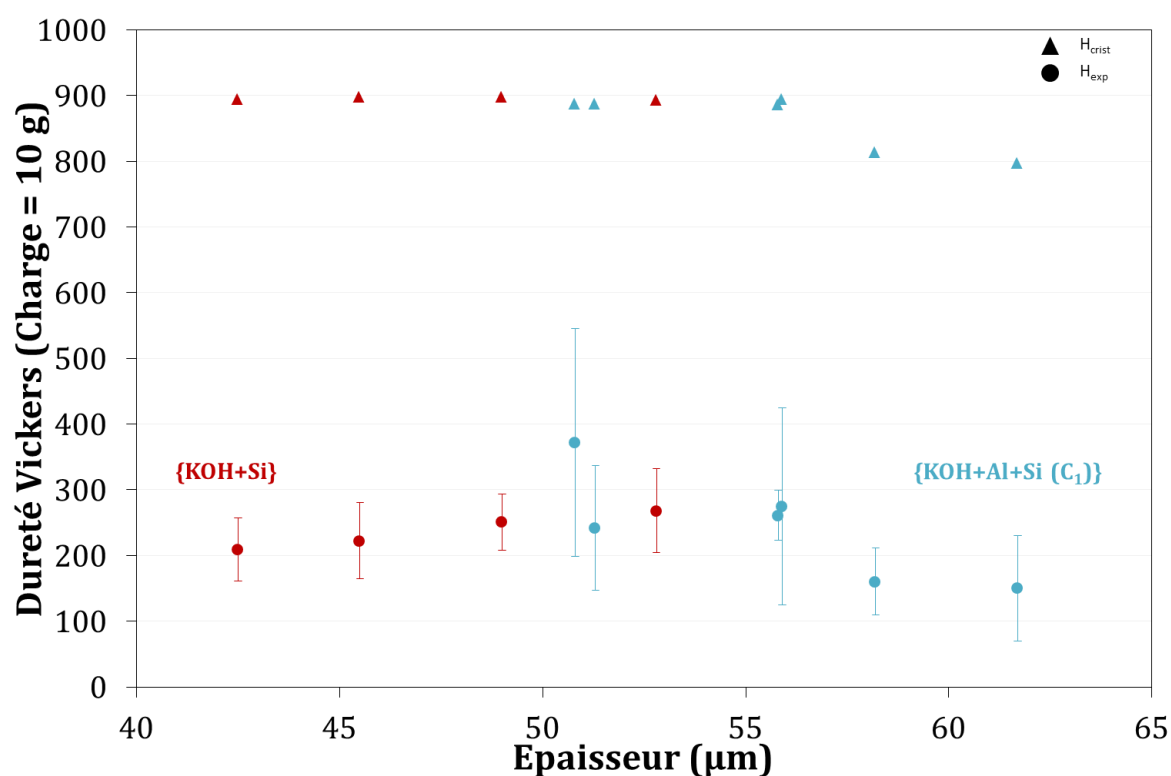


Figure V-10 : Comparaison des duretés expérimentales (•) et cristallines calculées (▲) des revêtements « TiO_2 » élaborés dans les électrolytes $\{\text{KOH}+\text{Al}+\text{Si} (\text{C}_1)\}$ (bleu clair) et $\{\text{KOH}+\text{Si}\}$ (rouge)

Les duretés expérimentales des revêtements « TiO_2 » sont comprises entre 100 et 400 HV environ, tandis que les duretés H_c sont proches de 800-900 HV, valeurs comparables à la dureté du TiO_2 -rutile, composant principal de la phase cristalline. La Figure V-10 illustre donc clairement l'influence de la phase amorphe sur la dureté des revêtements OMA : plus la proportion de phase amorphe est importante dans les revêtements, plus leur dureté est réduite.

- Revêtements « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ »

La Figure V-11 permet à présent de comparer les valeurs de dureté expérimentales des revêtements « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » élaborés dans l'électrolyte $\{\text{KOH}+\text{Al}+\text{Si} (\text{C}_2)\}$ avec les valeurs de dureté H_c correspondantes.

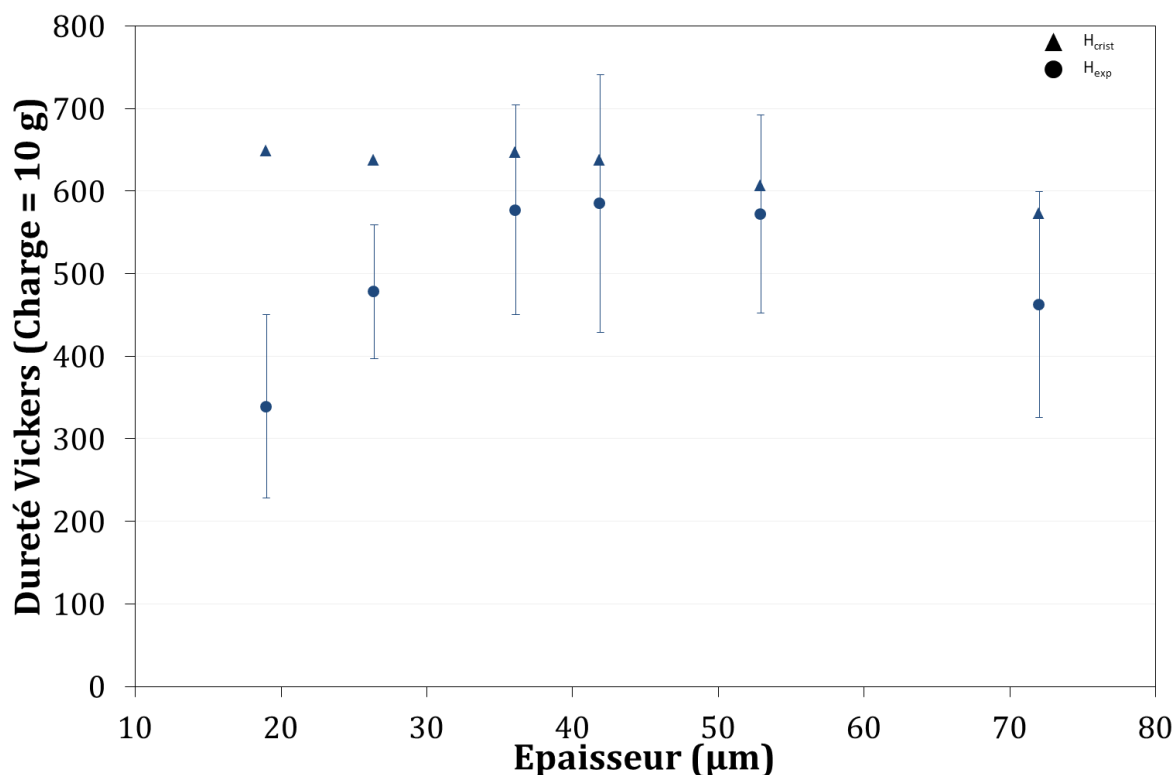


Figure V-11 : Comparaison des duretés expérimentales (•) et cristallines calculées (▲) des revêtements « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » élaborés dans l'électrolyte $\{\text{KOH}+\text{Al}+\text{Si} (\text{C}_2)\}$

A partir de 40 μm d'épaisseur, les valeurs de dureté H_c calculées ne sont pas significativement différentes de celles obtenues expérimentalement. Pour les épaisseurs plus faibles (19 et 26 μm), la dureté Vickers expérimentale apparaît plus faible que la dureté calculée. En comparaison avec les revêtements « TiO_2 » élaborés dans un électrolyte $\{\text{KOH}+\text{Al}+\text{Si} (\text{C}_1)\}$ (Figure V-10), les revêtements « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » élaborés dans l'électrolyte $\{\text{KOH}+\text{Al}+\text{Si} (\text{C}_2)\}$ (Figure V-11) contiennent sans ambiguïté moins de phase amorphe. Ce résultat s'explique par la différence de concentration en silicates ($\text{C}_1 = 20 \text{ g.L}^{-1}$ et $\text{C}_2 = 2 \text{ g.L}^{-1}$) dans des électrolytes par ailleurs identiques. Moins de silicates dans l'électrolyte induit moins d'incorporation dans le revêtement OMA et donc moins de phase amorphe à base de silicates.

Par ailleurs, la valeur de dureté expérimentale fluctue entre 300 et 600 HV, c'est-à-dire entre les valeurs-références des composés cristallins purs Al_2TiO_5 (509 HV), TiO_2 -anatase (657 HV) et TiO_2 -rutile (934 HV). Ce résultat s'explique par le fait que les revêtements élaborés dans cet électrolyte sont majoritairement composés de la phase Al_2TiO_5 (50% de la phase cristalline), mais également de TiO_2 -anatase (10%) et de TiO_2 -rutile (40%).

- Revêtements « Al_2O_3 - Al_2TiO_5 - TiO_2 »

Sur la Figure V-12, sont présentés les valeurs calculées de dureté moyenne cristalline H_c et les valeurs expérimentales de dureté des revêtements « Al_2O_3 - Al_2TiO_5 - TiO_2 » élaborés dans l'électrolyte {KOH+Al}, en fonction du rapport $R = \frac{-I_c}{I_a}$, pour deux valeurs de rapport cyclique anodique α_a (64 et 77% de la période T).

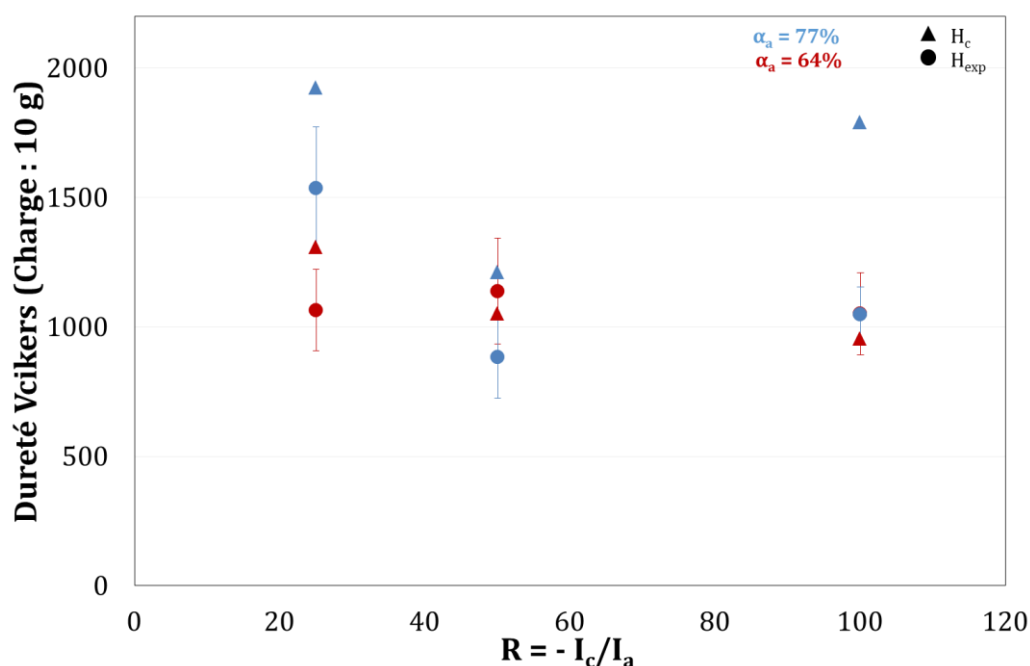


Figure V-12 : Comparaison des duretés expérimentales (●) et cristallines calculées (▲) des revêtements « Al_2O_3 - Al_2TiO_5 - TiO_2 » avec $\alpha_a = 64\%$ (rouge) et $\alpha_a = 77\%$ (bleu)

A faible valeur de R ($R = 25$ et 50%), les duretés expérimentales et calculées sont relativement proches, signifiant que la phase amorphe est limitée dans ces conditions électriques. A l'inverse, lorsque l'intensité du palier cathodique est égale à celle du palier anodique ($R = 100\%$), les valeurs expérimentales et calculées divergent significativement pour $\alpha_a = 77\%$. Ce résultat peut s'expliquer par la faible adhérence du

revêtement, qui se manifeste par un phénomène d'écaillage, qui perturbe la mesure expérimentale de dureté.

- Evaluation de $H_{amorphe}$ et de $v_{amorphe}$

Une phase amorphe conséquente a été identifiée dans les revêtements « TiO_2 » et « $TiO_2-Al_2TiO_5$ » élaborés, respectivement, dans les électrolytes $\{KOH+Si\}$, $\{KOH+Al+Si (C_1)\}$ et $\{KOH+Al+Si (C_2)\}$. Pour ces trois types de revêtements, les équations de loi des mélanges sont respectivement :

Dans $\{KOH+Si\}$:

$$H_{rev} = H_{rutile} * v_{rutile} + H_{anatase} * v_{anatase} + H_{amorphe} * v_{amorphe} \quad \{Equation V.7\}$$

Dans $\{KOH+Al+Si (C_1)\}$:

$$H_{rev} = H_{rutile} * v_{rutile} + H_{anatase} * v_{anatase} + H_{amorphe} * v_{amorphe} \quad \{Equation V.8\}$$

Dans $\{KOH+Al+Si (C_2)\}$:

$$H_{rev} = H_{rutile} * v_{rutile} + H_{anatase} * v_{anatase} + H_{Al_2TiO_5} * v_{Al_2TiO_5} + H_{amorphe} * v_{amorphe} \quad \{Equation V.9\}$$

Comme décrit précédemment, les duretés des composés cristallins purs sont connues dans la bibliographie, tandis que les proportions volumiques des phases cristallines (v_{rutile} par exemple) sont déterminées à partir des diffractogrammes RX des revêtements. Dans ces équations, seuls deux facteurs sont donc inconnus : $H_{amorphe}$ et $v_{amorphe}$.

Sans connaître la composition de la phase amorphe, il est difficile de déterminer la valeur exacte de dureté de celle-ci ($H_{amorphe}$). Cependant, dans le chapitre III, il a été vu que la phase amorphe est présente lorsque des silicates sont introduits dans l'électrolyte. Il paraît donc acceptable de considérer cette phase comme étant principalement constituée de composés à base de silicium. D'autre part, les revêtements comportant cette phase amorphe présentent systématiquement une dureté expérimentale significativement inférieure à H_c (Figure V-10 et Figure V-11). Ceci implique que cette phase amorphe possède une dureté significativement inférieure à celle de la phase cristalline la moins dure donc $H_{amorphe} \ll H_{Al_2TiO_5}$ (509 HV). Le produit $H_{amorphe} * v_{amorphe}$ peut être alors déterminé à partir de l'équation V.7 :

$$H_{amorphe} * v_{amorphe} = H_{rev} - (H_{rutile} * v_{rutile} + H_{anatase} * v_{anatase})$$

En faisant l'hypothèse que la phase amorphe est peu modifiée par les différentes compositions de bains électrolytiques, il peut être alors considéré que la dureté $H_{amorphe}$ reste sensiblement identique pour les trois types de revêtements étudiés ici, rendant ainsi possible la comparaison entre les proportions volumiques v_i des phases amorphes des revêtements (Tableau V-2). L'évolution de la quantité de phase amorphe en fonction de la composition de l'électrolyte est d'ailleurs en accord avec les premières conclusions établies dans le Chapitre III.

Tableau V-2 : Comparaison de la fraction volumique de phase amorphe pour les 3 revêtements « TiO₂ » et « TiO₂-Al₂TiO₅ » présentant une phase amorphe importante

Electrolytes comparés	Rapport des concentrations en Na ₂ SiO ₃ au sein des électrolytes considérés	Rapport des fractions volumiques de phase amorphe
{KOH+Al+Si (C ₁)} / {KOH+Si}	1	0,8-1
{KOH+Si} / {KOH+Al+Si (C ₂)}	10	6-19
{KOH+Al+Si (C ₁)} / {KOH+Al+Si (C ₂)}	10	2-19

Les plages étendues des rapports de fractions volumiques de phase amorphe sont dues au fait que les calculs sont effectués sur des revêtements élaborés avec différents paramètres électriques (courant de palier positif, temps de traitement) et induisant donc différentes proportions des phases cristalline et amorphe.

L'autre méthode utilisée pour évaluer la contribution de la phase amorphe a été de calculer le rapport $\frac{\|H_c - H_{rev}\|}{H_c}$, qui représenterait l'influence de la phase amorphe sur la dureté d'un revêtement, considéré comme entièrement composé de phases cristallines. Les résultats de ces calculs sont présentés dans le Tableau V-3.

Tableau V-3 : Evolution de l'influence de a phase amorphe sur la dureté en fonction de la concentration en [Na₂SiO₃] dans le bain électrolytique

Electrolyte	[Na ₂ SiO ₃] (g.L ⁻¹)	$\frac{\ H_c - H_{rev}\ }{H_c}$ (%)
{KOH+Al}	0	5-22
{KOH+Al+Si (C ₂)}	2	5-48
{KOH+Al+Si (C ₁)}	20	58-81

De même que pour le Tableau V-2, la variété de paramètres électriques testés explique les plages étendues de résultats du Tableau V-3.

Il peut être conclu des résultats de ces deux méthodes que la proportion de phase amorphe est directement liée à la composition du bain et notamment à la concentration de silicates de sodium (Na_2SiO_3). Plus cette concentration est élevée, plus la fraction volumique de phase amorphe dans le revêtement est élevée. De plus, la présence importante de cette phase amorphe va impacter de manière non négligeable la dureté du revêtement mesurée expérimentalement. Dans des électrolytes où la concentration en Na_2SiO_3 est nulle, la phase amorphe est limitée et la dureté mesurée du revêtement est proche de H_c , la valeur calculée en considérant uniquement les phases cristallines. *A contrario*, si la concentration en Na_2SiO_3 est importante, le revêtement présente une quantité de phase amorphe importante et la dureté est fortement réduite, parfois jusqu'à 81%.

V. 3. d. (ii) Conclusions

La loi de mélange appliquée à la dureté des revêtements OMA a permis, sous certaines hypothèses, d'évaluer l'influence de la phase amorphe sur leurs duretés respectives. Il est apparu que la présence importante de silicates de sodium dans le bain électrolytique mène à une quantité importante de phase amorphe dans les revêtements qui entraîne la diminution significative de la dureté moyenne des revêtements. Il semble donc nécessaire de limiter la phase amorphe dans les revêtements pour obtenir des propriétés de dureté intéressantes. Par ailleurs, il paraît opportun de favoriser dans la phase cristalline du revêtement des composés durs, tels que $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et TiO_2 -rutile, plutôt que TiO_2 -anatase ou Al_2TiO_5 , notamment par la modification du paramétrage du signal électrique. En effet, les revêtements « $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5\text{-TiO}_2$ » sont ceux qui présentent les valeurs de dureté Vickers les plus élevées et une phase amorphe limitée. Cependant leur manque d'adhérence sur le substrat de TA6V les rend difficiles à exploiter pour des analyses complémentaires.

Enfin, dans ce chapitre, pour la première fois à notre connaissance, a été proposée une méthode d'évaluation de la proportion volumique de la phase amorphe dans un revêtement élaboré par OMA, permettant de relier la composition chimique du bain, et en particulier la concentration des espèces présentes en solution, à la proportion de phase amorphe dans le revêtement OMA.

Le comportement tribologique d'un revêtement ne dépendant pas uniquement de sa dureté, le présent chapitre va se poursuivre par l'étude du coefficient de friction et du volume usé lors des tests tribologiques pour différents revêtements élaborés par OMA.

V. 4. Evaluation du comportement tribologique

La partie précédente a mis en évidence que la plupart des revêtements élaborés apportaient des améliorations en termes de dureté vis-à-vis du TA6V nu. Cependant, une étude plus approfondie est nécessaire pour déterminer le comportement tribologique des revêtements OMA au regard du substrat TA6V. Dans cette optique, le coefficient de frottement et le volume usé vont être évalués pour chacun des types de revêtements, en comparaison du TA6V non revêtu qui sera pris comme référence.

Les coefficients de frottement ont été déterminés par un test de tribométrie classique en géométrie bille/plan avec des couples céramique-métal pour le TA6V, et céramique-céramique pour les revêtements OMA, la contreface étant en alumine (Al_2O_3). Les paramètres opératoires du test sont détaillés en Annexe 1, tandis que le choix de la nature de la contreface est argumenté en Annexe 3.

V. 4. a) TA6V non revêtu

L'évolution du coefficient de frottement du TA6V est présentée en Figure V-13 en fonction du nombre de cycles.

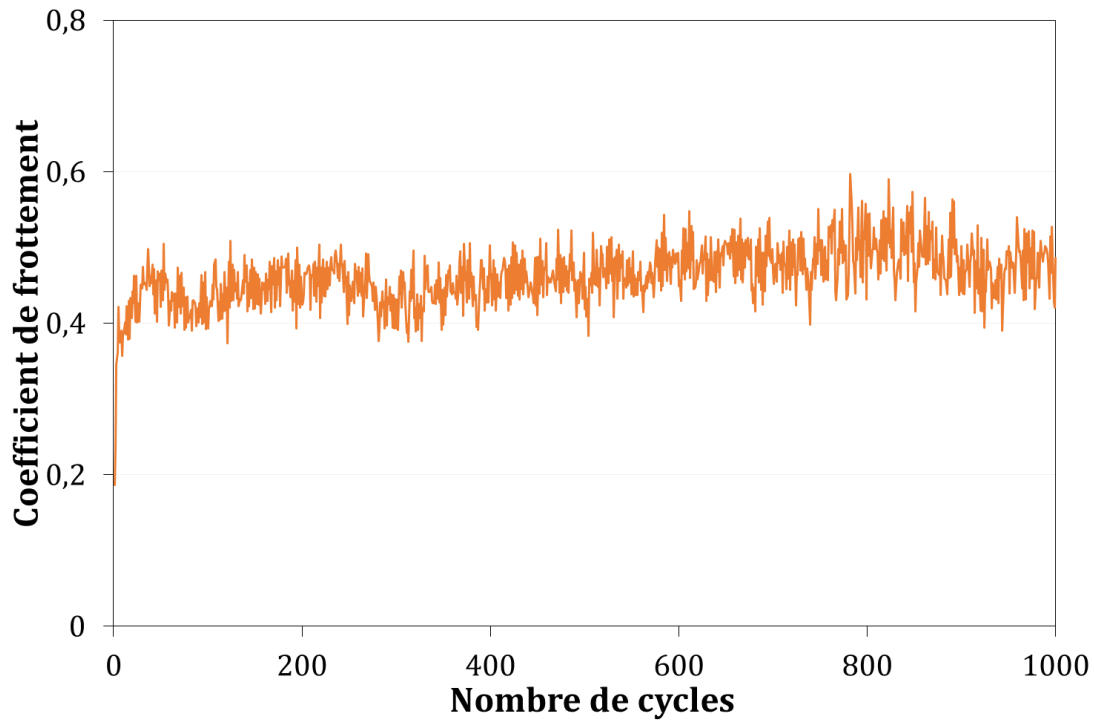


Figure V-13 : Evolution du coefficient de frottement moyen du TA6V sur 1 000 cycles

Le coefficient de frottement du TA6V augmente rapidement (à partir de 0,19) et se stabilise après 10 cycles autour d'une valeur moyenne de 0,48, et ce jusqu'à la fin du test, c'est-à-dire 1 000 cycles. Les oscillations observées sont attribuées à l'usure progressive de l'échantillon, les clichés optiques de la trace (Figure V-14 (b)) confirmant qu'il s'agit d'usure abrasive et adhésive. Dans ce cas, les débris d'usure sont éjectés en dehors de la trace au cours du test et restent, soit en périphérie de celle-ci, soit se transfèrent sur la bille.

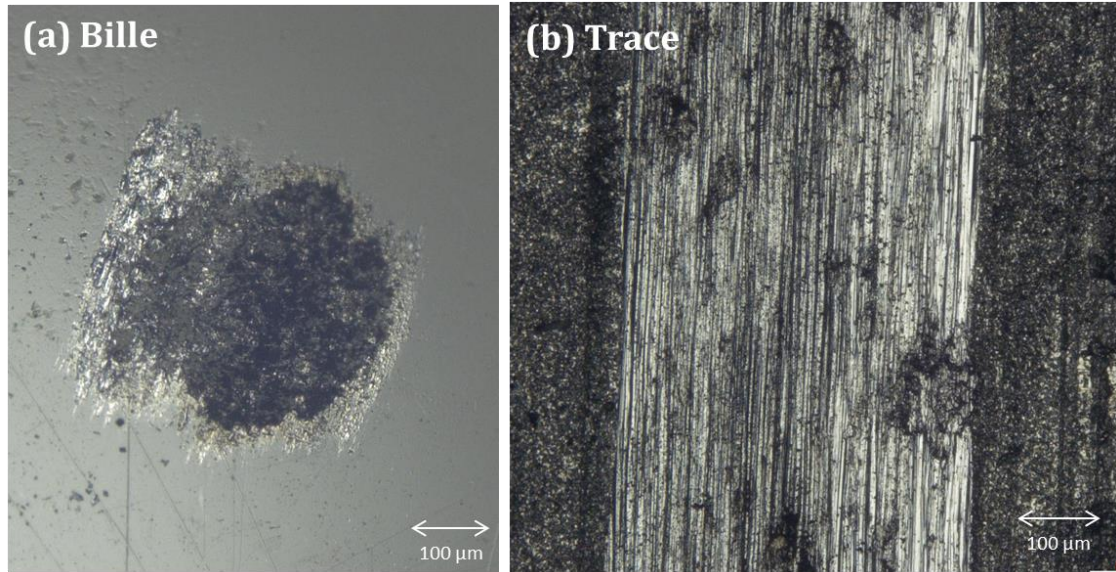


Figure V-14 : Clichés de microscopie optique (a) des résidus d'usure sur la bille en alumine (b) de la trace d'usure sur TA6V après 1 000 cycles

La Figure V-15 présente la trace d'usure sur le TA6V après 1 000 cycles, ainsi que la reconstitution en 3D réalisée à l'aide du profilomètre optique, qui a servi à déterminer le volume de matière perdue (volume usé).

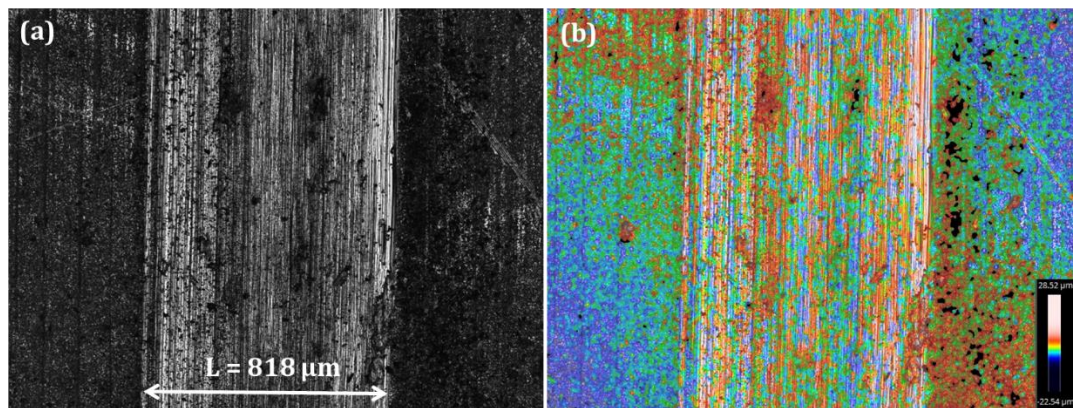


Figure V-15 : (a) Cliché au profilomètre optique et (b) reconstitution 3D de la trace d'usure sur TA6V nu après 1 000 cycles

Dans le cas du TA6V non revêtu, le volume usé est estimé à $0,03 \text{ mm}^3$ après 1 000 cycles de test, ce qui correspond à une distance de glissement de 25 m. Pour une distance de 1 000 m le volume usé serait de $1,2 \text{ mm}^3$, valeur proche de celle déterminée par Martini et al. [44] qui avaient caractérisé le comportement tribologique du TA6V sur une distance de 1 000 m, le volume usé variant entre 1 et 7 mm^3 suivant les charges appliquées (de 5 à 120 N). Ces valeurs élevées confortent la nécessité d'améliorer le

comportement tribologique de cet alliage de titane, en élaborant à sa surface des revêtements OMA.

V. 4. b) Comportement des revêtements bruts pendant 1 000 cycles

La Figure V-16 présente les coefficients de frottement en fonction des volumes usés, après un test de 1 000 cycles, sur les revêtements bruts « TiO_2 » et « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ », élaborés dans les électrolytes étudiés aux Chapitres III et IV : {KOH}, {KOH+Si}, {KOH+Al+Si (C_1)}, {KOH+Al+Si (C_2)} et {KOH+Al}.

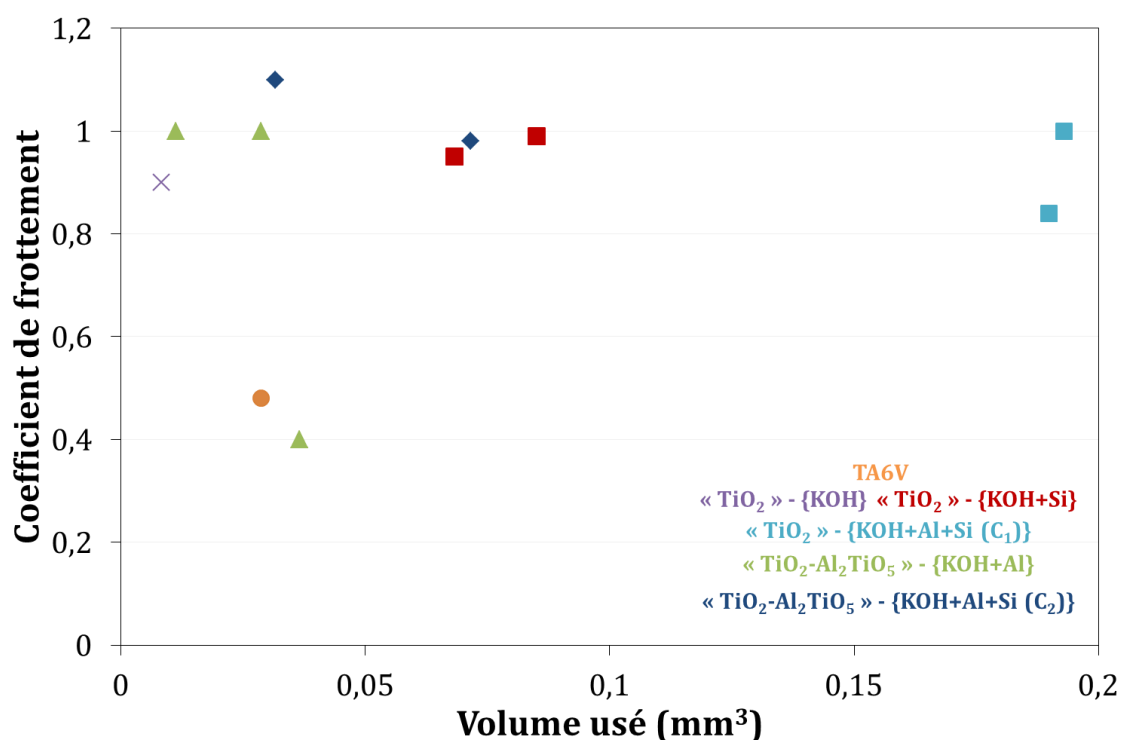


Figure V-16 : Coefficient de frottement et volume utilisé après 1 000 cycles de revêtements bruts « TiO_2 » et « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ », élaborés dans les électrolytes {KOH} (violet), {KOH+Si} (rouge), {KOH+Al+Si (C_1)} (bleu clair), {KOH+Al+Si (C_2)} (bleu foncé) et {KOH+Al} (vert)

En préambule, il est à noter qu'aucune trace d'usure ou de résidus n'est observée sur la bille après chacun de ces essais.

Les coefficients de frottement des différents revêtements « TiO_2 » et « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » élaborés sont compris entre 0,9 et 1,1. Le volume de matière perdue au cours du test est relativement faible (inférieur à $0,05 \text{ mm}^3$) pour les revêtements « TiO_2 » et « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » élaborés, respectivement, dans les électrolytes {KOH} et {KOH+Al}. A l'encontre, les volumes usés sont plus importants (entre $0,07$ et $0,08 \text{ mm}^3$) pour les

revêtements « TiO_2 » et « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » élaborés, respectivement, dans les électrolytes contenant des silicates de sodium $\{\text{KOH}+\text{Si}\}$ et $\{\text{KOH}+\text{Al}+\text{Si} (\text{C}_2)\}$. Pour le revêtement « TiO_2 » élaboré dans l'électrolyte $\{\text{KOH}+\text{Al}+\text{Si} (\text{C}_1)\}$, le coefficient de frottement est aussi élevé que les autres mais le volume de matière perdue est par contre presque 10 fois plus important, c.à.d. environ $0,19 \text{ mm}^3$. Enfin, un revêtement « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » (obtenu dans l'électrolyte $\{\text{KOH}+\text{Al}\}$ après 50 minutes de traitement) se distingue par son comportement proche du TA6V non revêtu. Après 1 000 cycles, son coefficient de frottement est de 0,4 et le volume usé s'élève à $0,04 \text{ mm}^3$.

Tous ces résultats tendent à montrer que les revêtements « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » élaborés dans l'électrolyte $\{\text{KOH}+\text{Al}\}$ sont les plus durs et présentent les plus faibles volumes d'usure. Les revêtements présentant le plus important volume usé sont les revêtements « TiO_2 » possédant les duretés les plus faibles et incluant une phase amorphe importante, principalement composée de silicates localisés en surface du revêtement. Lors du passage de la bille sur la surface du revêtement, l'alumine (constituant la contreface) frotte contre cette phase amorphe, donc peu dure, entraînant l'usure rapide du revêtement et menant à un volume de matière perdue important. Autrement dit, les revêtements qui s'usent le plus (volume usé important) sont ceux incorporant une quantité de phase amorphe élevée.

La Figure V-17 illustre à présent l'évolution des coefficients de frottement en fonction des volumes usés, après 1 000 cycles, des revêtements « $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5\text{-TiO}_2$ » élaborés dans l'électrolyte $\{\text{KOH}+\text{Al}\}$ avec différents rapports cycliques anodiques.

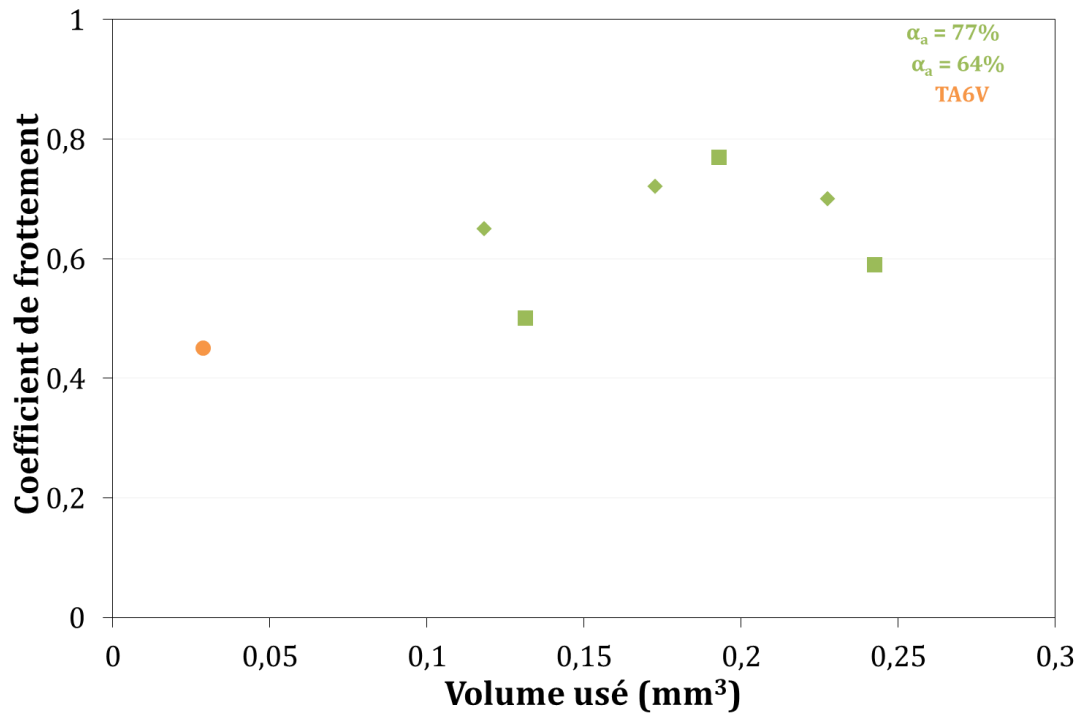


Figure V-17 : Coefficient de frottement et volume utilisé après 1 000 cycles du TA6V non revêtu et de revêtements « $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5\text{-TiO}_2$ » élaborés dans $\{\text{KOH}+\text{Al}\}$ avec des rapports cycliques $\alpha_a = 77\%$ et $\alpha_a = 64\%$ et des rapports R de 25, 50 et 100%

A nouveau, aucune trace d'usure ou de transfert n'est observée sur la bille après les tests, attestant de nouveau que seul le revêtement s'use, sa dureté étant légèrement inférieure à la bille (Figure V-8). Bien qu'étant plus faibles que ceux des revêtements « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » (Figure V-16), les coefficients de frottements (de 0,5 à 0,8) des revêtements « $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5\text{-TiO}_2$ » sont encore supérieurs à celui du TA6V non revêtu (0,48), tandis que le volume usé est également important (supérieur à 0,1 mm³). Il est important de rappeler que les revêtements élaborés dans ces conditions opératoires sont très rugueux, leur S_a allant jusqu'à 20 μm . Dans cette configuration de forte rugosité, la bille frotte tout d'abord sur les pics de rugosité et lisse la surface. La hauteur des pics étant importante, la profondeur de la trace est elle aussi conséquente ce qui mène à un volume usé élevé (supérieur à 0,1 mm³). L'augmentation rapide du coefficient de frottement est due à la formation de nombreux débris à l'interface bille/revêtement, qui vont ensuite être progressivement éjectés, concomitamment à la formation de nouveaux débris. Ce faible comportement tribologique apparent des revêtements élaborés par OMA peut donc être dû à la forte rugosité du revêtement OMA.

La réduire permettrait donc de mettre en évidence l'apport réel consécutif au traitement OMA, donc à la présence d'un revêtement et non à l'influence de sa rugosité.

V. 4. c) Influence d'un polissage mécanique

Une étape de post-traitement de diminution de la rugosité des revêtements est effectuée par polissage mécanique manuel des échantillons sur des disques SiC de grade 1 200. Cette étape est d'autant plus pertinente et justifiée qu'à l'échelle industrielle, les revêtements sont en fait déjà systématiquement rectifiés, par tournage-fraisage ou meulage par exemple, afin de réduire leur rugosité de surface et ainsi éviter le détachement de débris d'usure au cours du fonctionnement des pièces. A l'issue de ce post-traitement, la rugosité (S_a) des revêtements a été abaissée à $0,8 \mu\text{m}$, valeur identique à la rugosité initiale du substrat de TA6V non revêtu.

Les revêtements « $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5\text{-TiO}_2$ » présentaient les propriétés mécaniques les plus intéressantes. Cependant le manque d'adhérence observée (Chapitre IV) du revêtement sur le substrat de TA6V a empêché son post-traitement par polissage mécanique et donc l'étude du comportement tribologique du revêtement une fois sa rugosité réduite.

La Figure V-18 compare donc les coefficients de frottement et volumes usés, mesurés pour des revêtements « TiO_2 » et « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ », élaborés dans les électrolytes {KOH+Si}, {KOH+Al+Si (C_1)}, {KOH+Al+Si (C_2)} et {KOH+Al} respectivement, après polissage mécanique et après 1 000 cycles de test tribologique.

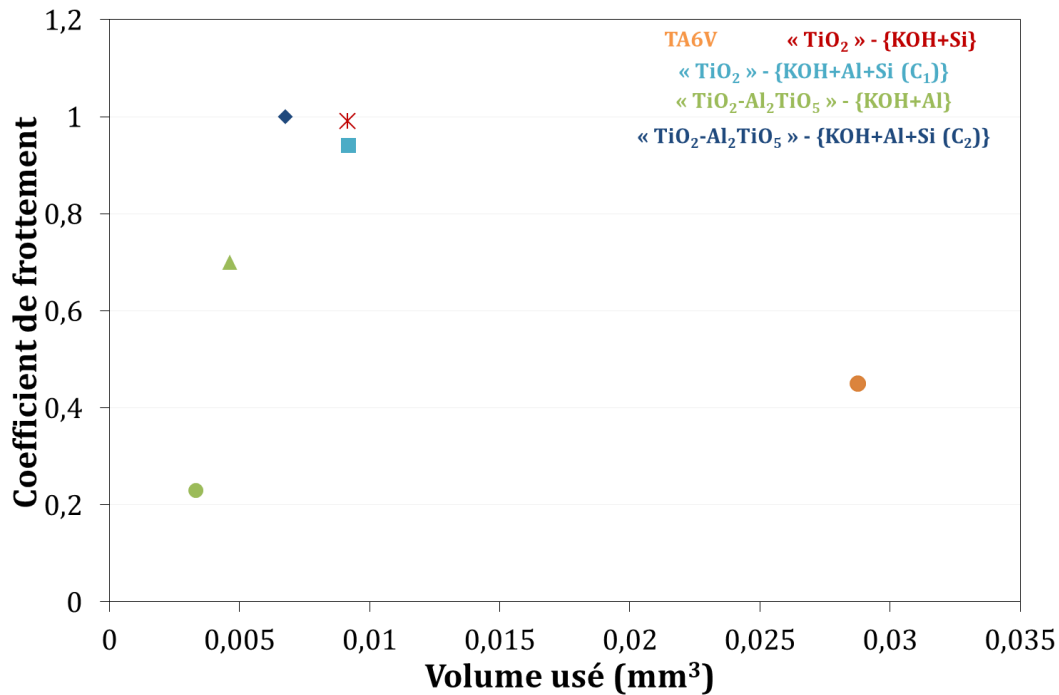


Figure V-18 : Coefficient de frottement et volume utilisé après 1 000 cycles du TA6V non revêtu (orange) et des revêtements « TiO₂ », « TiO₂-Al₂TiO₅ » et « Al₂O₃-Al₂TiO₅-TiO₂ » mécaniquement polis, élaborés dans les électrolytes {KOH+Si} (rouge), {KOH+Al+Si (C₁)} (bleu clair), {KOH+Al+Si (C₂)} (bleu foncé) et {KOH+Al} (vert)

Pour les deux revêtements « TiO₂ » et le revêtement « TiO₂-Al₂TiO₅ », élaborés respectivement dans les électrolytes {KOH+Si}, {KOH+Al+Si (C₁)} et {KOH+Al+Si (C₂)}, le coefficient de frottement reste en fait élevé, c'est-à-dire proche de 1. Par contre, l'étape de polissage mécanique a permis de diminuer de manière non négligeable le volume utilisé de ces revêtements (jusqu'à 0,01 mm³).

Dans ce cas, le polissage mécanique permet de diminuer la rugosité de surface des échantillons. La surface étant plus lisse, le volume utilisé est alors plus faible car la profondeur de la trace est diminuée. Par contre, le coefficient de frottement demeure toujours élevé (Figure V-18).

Quant aux deux revêtements « TiO₂-Al₂TiO₅ » élaborés dans le bain {KOH+Al}, ils présentent des coefficients de frottement (après 1 000 cycles) significativement plus faibles : 0,7 pour l'échantillon traité pendant 40 minutes et 0,2 pour l'échantillon traité pendant 50 minutes (Figure V-18). De même, leurs volumes utilisés atteignent des valeurs particulièrement basses : 0,005 et 0,003 mm³ respectivement. Les faibles valeurs de coefficient de frottement et de volume utilisé du revêtement « TiO₂-Al₂TiO₅ » traité pendant 50 minutes en font de nouveau un candidat intéressant pour l'amélioration des

propriétés tribologiques du TA6V par OMA. Cependant un test tribologique sur une plus longue durée (10^5 cycles au lieu de 10^3 cycles) serait intéressant pour étudier le comportement tribologique en fonction de la profondeur d'usure et pour estimer la durée de vie du revêtement, dont la fin est actée par la pénétration de la contreface dans le substrat sous-jacent au revêtement.

V. 4. d) Comportement pendant 100 000 cycles de revêtements polis

Sur la Figure V-19 est représentée l'évolution du coefficient de frottement de trois revêtements étudiés au cours de 100 000 cycles de test tribologique. Il s'agit d'un revêtement « TiO_2 », élaboré dans le bain $\{\text{KOH}+\text{Al}+\text{Si} (\text{C}_1)\}$ et de deux revêtements « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ », élaborés dans $\{\text{KOH}+\text{Al}\}$ pendant 40 et 50 minutes, polis mécaniquement afin d'abaisser leur rugosité ($S_a = 0,7 \mu\text{m}$).

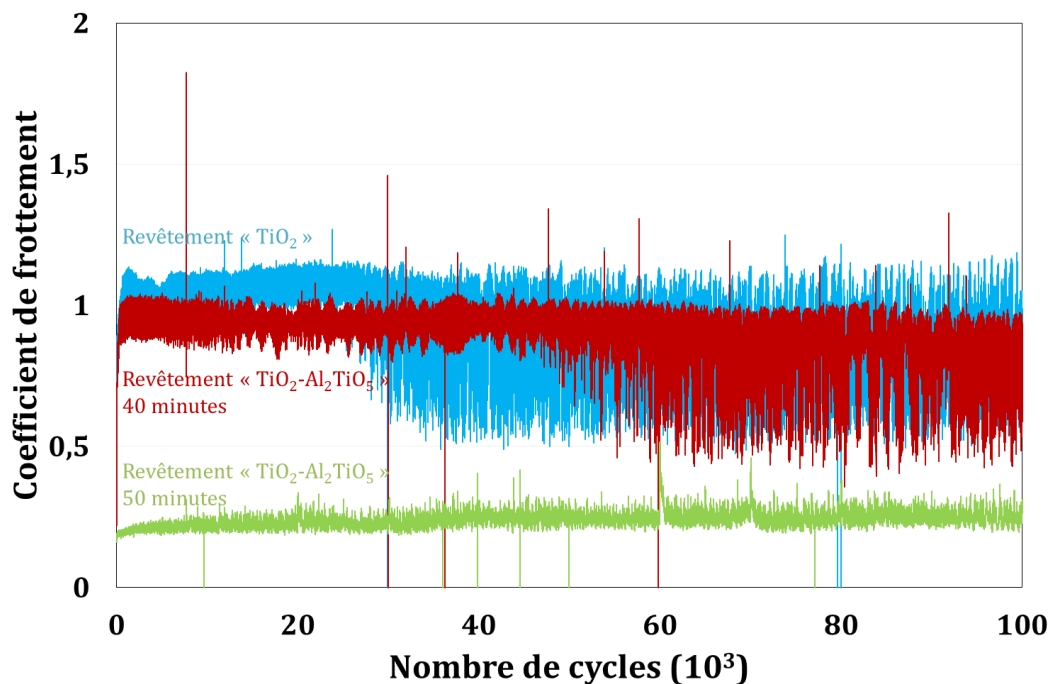


Figure V-19 : Evolution du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour des revêtements « TiO_2 » (bleu clair) et « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » élaborés pendant des traitements de 40 (rouge) et 50 minutes (vert)

Pour le revêtement « TiO_2 », le coefficient de frottement se stabilise tout d'abord à 1,1 environ, jusqu'à 30 000 cycles, puis il oscille entre 0,5 et 1,1 jusqu'à la fin du test. L'instabilité du coefficient de frottement s'explique par le fait que le revêtement a été totalement usé, la contreface atteignant le substrat TA6V. Ce résultat est d'ailleurs attesté par la présence de l'élément titane sur les billes (Figure V-20 (a)).

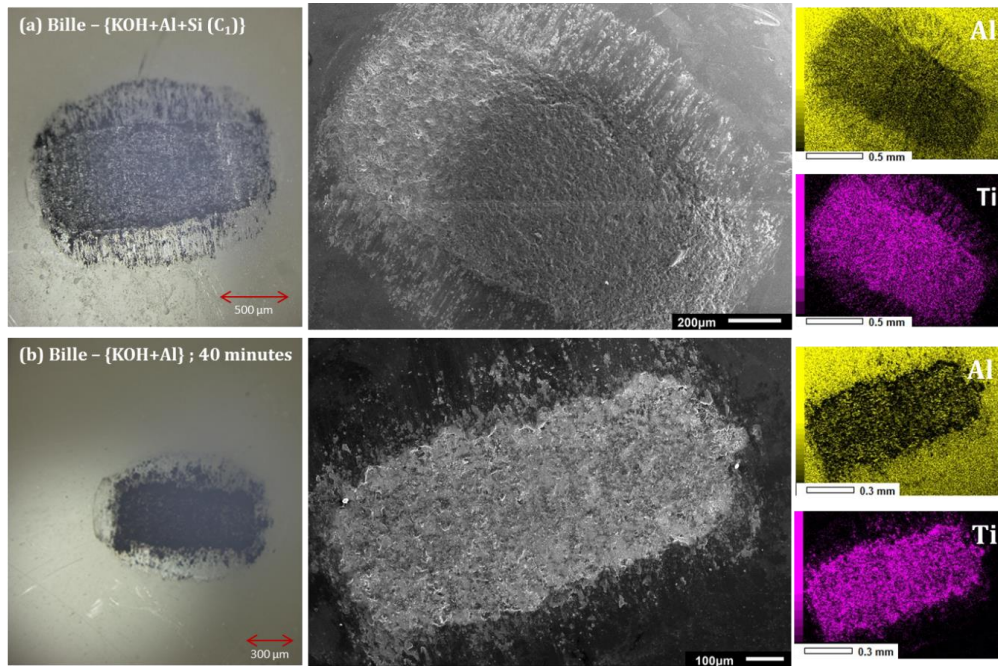


Figure V-20 : Clichés en microscopie optique, MEB et cartographies EDX de la bille d'alumine après 100 000 cycles pour les revêtements (a) « TiO_2 » et (b) « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » élaboré pendant 40 minutes

Pour les revêtements « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ », deux comportements ont été observés suivant la durée de traitement OMA, 40 et 50 minutes respectivement.

Concernant le revêtement « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » élaboré en 40 minutes, le coefficient de frottement est toujours élevé, avoisinant environ 0,95. Le revêtement est alors usé dans sa totalité après 60 000 cycles (Figure V-19) et des résidus d'usure sont visibles sur la bille (Figure V-20 (b)). Il est important de souligner que les épaisseurs des revêtements « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » et « TiO_2 » considérées après l'étape de polissage mécanique, étaient de 15 ± 2 et 14 ± 2 μm respectivement. Pour le revêtement « TiO_2 », le substrat est atteint après 30 000 cycles de test alors que pour le revêtement « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » considéré ici il est atteint après 60 000 cycles. Le revêtement « TiO_2 » a donc été usé deux fois plus vite que le revêtement « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ ». La présence importante d'une phase amorphe au sein du revêtement « TiO_2 », et même si une partie des composés incorporés en surface ont été éliminés par le polissage mécanique, rend le revêtement fragile et accélère son usure.

En revanche, le revêtement « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » élaboré en 50 minutes conserve son comportement singulier. Le coefficient de frottement reste faible (entre 0,2 et 0,3) tout au long des 100 000 cycles de test tribologique. Après 100 000 cycles (Figure V-19 et Figure V-21), le revêtement n'est quasiment pas usé et aucun débris d'usure n'est détecté (Figure V-22).

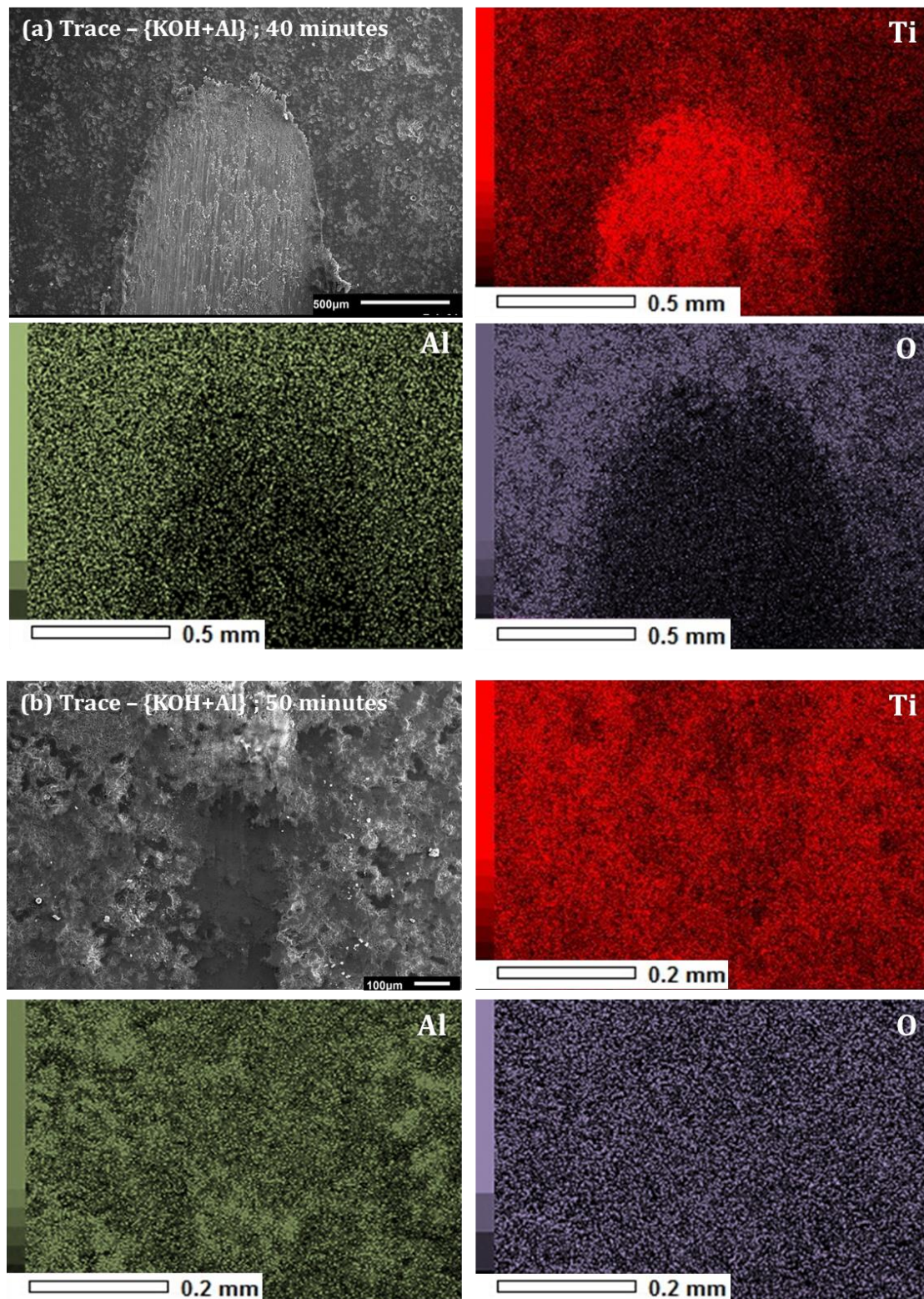


Figure V-21 : Clichés MEB et cartographies EDX des traces d'usure sur des revêtements « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » pendant (a) 40 minutes et (b) 50 minutes

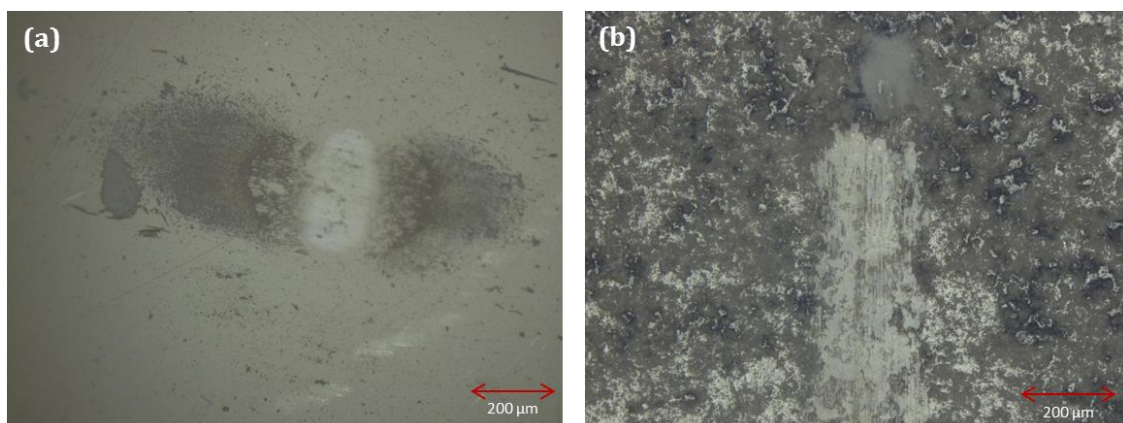


Figure V-22 : Clichés en microscopie optique de (a) la bille d'alumine et (b) la trace d'usure sur le revêtement « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » élaboré en 50 minutes après 100 000 cycles

La Figure V-23 regroupe les coefficients de frottement et volumes usés, après polissage mécanique et après 100 000 cycles de test tribologique, pour les trois différents revêtements considérés.

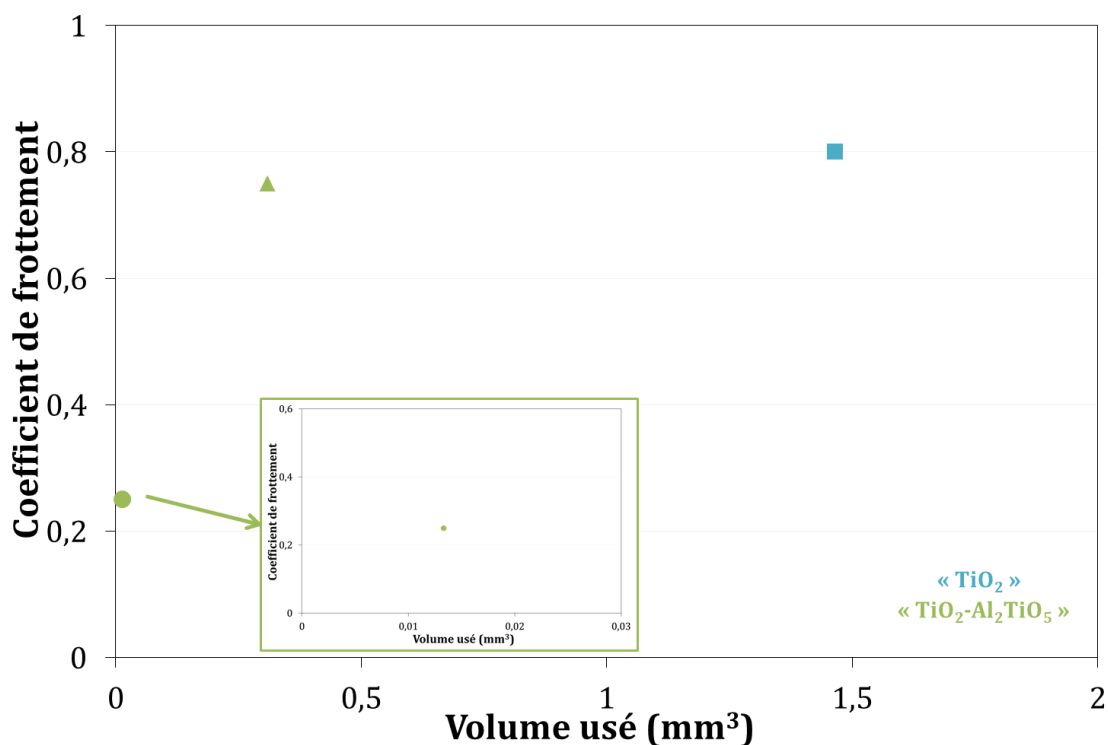


Figure V-23 : Coefficient de frottement et volume usé après 100 000 cycles de revêtements (mécaniquement polis) « TiO_2 » (■) et « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » élaborés en 40 (▲) et 50 (●) minutes

En résumé, le revêtement « TiO_2 » possède un coefficient de frottement élevé (0,8) et un volume usé important (1,5 mm³) après 100 000 cycles.

Les revêtements « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » ont des comportements différents. En effet, le revêtement obtenu après 40 minutes de traitement présente un coefficient de frottement élevé (0,75) et un volume d'usure d'environ $0,3 \text{ mm}^3$. Le revêtement obtenu après 50 minutes de traitement possède, quant à lui, un volume usé très faible ($0,01 \text{ mm}^3$) et un coefficient de frottement qui reste également faible (0,25) même après 100 000 cycles. Comme cela a été montré dans le chapitre III, les revêtements « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » sont majoritairement composés de phases cristallines et d'une faible proportion de phase amorphe. En revanche, pour les deux revêtements, les proportions de phases Al_2TiO_5 et TiO_2 -rutile au sein de la phase cristalline diffèrent. Ainsi, le revêtement obtenu après 40 minutes de traitement est principalement composé d' Al_2TiO_5 (87% de la phase cristalline) mais également de TiO_2 -rutile (10% de la phase cristalline). L'autre revêtement, aux conditions d'élaboration semblables hormis la durée de traitement (50 minutes au lieu de 40), présente une composition légèrement différente. Al_2TiO_5 est toujours le composé majoritaire (73% de la phase cristalline), mais le TiO_2 -rutile est présent en quantité plus importante (24% de la phase cristalline). Ainsi, il semblerait que ce soit la présence de TiO_2 -rutile qui favoriserait l'obtention de bonnes propriétés tribologiques. Cela justifierait l'importance de favoriser les phases cristallines dures dans les revêtements.

V. 5. Conclusions

Le Tableau V-4 récapitule les résultats de dureté, volume usé et coefficient de frottement des différents types de revêtements OMA élaborés sur substrat TA6V, en fonction du nombre de cycles et de la présence d'une éventuelle étape de post-traitement, c.à.d. de polissage mécanique.

Tableau V-4 : Dureté, volume usé et coefficient de frottement des différents types de revêtements élaborés, suivant le nombre de cycles et la présence d'une étape éventuelle de polissage

	Nature de l'électrolyte	Dureté Vickers dans la tranche (HV)	Volume usé (mm ³)			Coefficient de frottement		
			Revêtement brut (10 ³ cycles)	Revêtement poli (10 ³ cycles)	Revêtement poli (10 ⁶ cycles)	Revêtement brut (10 ³ cycles)	Revêtement poli (10 ³ cycles)	Revêtement poli (10 ⁶ cycles)
TA6V		361 ± 20	0,03	-	-	0,48	-	-
« TiO₂ »	{KOH}	685 ± 80	0,01	-	-	0,90	-	-
	{KOH + Si}	268 ± 64	0,08	0,009	-	0,99	0,99	-
		251 ± 43	0,07	-	-	0,95	-	-
	{KOH + Al + Si (C ₁)}	372 ± 173	0,19	0,009	1,46	0,84	0,94	0,8
		242 ± 95	0,19	-	-	1,00	-	-
« TiO₂-Al₂TiO₅ »	{KOH + Al + Si (C ₂)}	572 ± 120	0,07	0,007	-	0,98	1	-
		339 ± 111	0,03	-	-	1,10	-	-
	{KOH + Al}	674 ± 105	0,03	0,005	0,31	1,00	0,7	0,75
		611 ± 89	0,04	0,003	0,01	0,40	0,23	0,25
		628 ± 99	0,01	-	-	1,00	-	-
« Al₂O₃-Al₂TiO₅-TiO₂ »	{KOH + Al}	1051 ± 158	0,12	-	-	0,65	-	-
		1138 ± 204	0,17	-	-	0,72	-	-
		1065 ± 157	0,23	-	-	0,70	-	-
		1050 ± 103	0,24	-	-	0,59	-	-
		884 ± 161	0,19	-	-	0,77	-	-
		1536 ± 236	0,13	-	-	0,50	-	-

En résumé, les revêtements OMA induisent une augmentation significative de la dureté surfacique en comparaison de celle du substrat TA6V. La valeur de dureté dépend de la composition chimique du revêtement, et en particulier de la proportion et de la nature des phases cristallines. Quant à la phase amorphe, elle est directement associée à l'incorporation dans le revêtement des silicates provenant du bain, et provoque une diminution significative de la dureté des revêtements. Cette étude a en particulier, et ce pour la première fois, proposé une évaluation de la proportion de cette phase amorphe. Concernant à présent le coefficient de frottement (entre revêtement et bille alumine), il est élevé, après seulement 1 000 cycles de test tribologique, si aucun post-traitement spécifique n'est appliqué au revêtement OMA. De même, les volumes usés sont également plus importants que pour le substrat TA6V non revêtu. Ces valeurs élevées de coefficient de frottement et de volume usé ont été expliquées par la rugosité initiale des revêtements, importante après traitement OMA. En conséquence, a été mis en œuvre un post-traitement de polissage mécanique, d'autant plus intéressant que, dans l'ensemble des applications industrielles actuelles, une étape de rectification mécanique des revêtements rugueux est systématiquement effectuée sur pièces réelles. Cette diminution de la rugosité de surface des revêtements a permis de réduire significativement le volume usé dans tous les cas, et en particulier pour un revêtement « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ » élaboré pendant 50 minutes, pour lequel ont été obtenus un faible coefficient de frottement (inférieur à 0,3 après 100 000 cycles) et un faible volume usé (inférieur à $0,01 \text{ mm}^3$ après 100 000 cycles). Pour ce dernier résultat, le plus intéressant du point de vue industriel, il conviendrait d'en éprouver la répétabilité et de confirmer les différentes hypothèses émises sur les raisons de cette amélioration significative des propriétés. Il pourrait être également intéressant d'améliorer l'adhérence des revêtements majoritairement composé d'alumine Al_2O_3 , qui présentent des duretés Vickers très élevées, afin de permettre leur post-traitement (par polissage mécanique) et d'évaluer au final leurs performances en terme de comportement tribologique.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La présente étude a tout d'abord mis en évidence les enjeux scientifiques, techniques et économiques de la maîtrise du frottement et de l'usure de pièces de titane, en particulier pour des applications dans le domaine de l'aéronautique. La revue bibliographique (Chapitre I) a mis notamment en évidence que l'alliage de titane TA6V possède d'excellentes propriétés de résistances mécanique et thermique. Cependant son utilisation est limitée par une usure rapide et critique de celui-ci. L'Oxydation Micro-Arcs (OMA) a été identifiée comme un procédé innovant et prometteur, puisque permettant potentiellement d'élaborer des revêtements relativement denses, adhérents et cristallins en surface du TA6V. Il a été conclu que les travaux antérieurs témoignaient de la multitude de paramètres opératoires inhérents au procédé d'OMA, et par conséquent de la nécessité d'en optimiser finement les paramètres-clés, afin d'obtenir des revêtements aux caractéristiques physico-chimiques (morphologie, composition...) contrôlées et donc aux propriétés mécaniques optimales. Les trois objectifs de ces travaux ont donc été :

- 1) **Elaborer par Oxydation Micro-Arcs des revêtements adhérents sur l'alliage de titane TA6V,**
- 2) **Etudier l'influence des différents paramètres** du procédé (en particulier la **composition du bain électrolytique** et les **paramètres électriques**) afin d'obtenir un revêtement aux caractéristiques maîtrisées et optimisées,
- 3) **Evaluer l'influence de ces caractéristiques sur les propriétés mécaniques surfaciques du TA6V, c-à-d. sa dureté et son comportement tribologique.**

L'influence de la composition de l'électrolyte (Chapitre III) sur les caractéristiques des revêtements élaborés par OMA a été étudiée, aussi bien vis-à-vis de leurs épaisseurs et rugosités, que de leurs compositions. Pour cela, cinq électrolytes ont été mis en œuvre : {KOH}, {KOH+Si}, {KOH+Al+Si (C₁)}, {KOH+Al+Si (C₂)} et {KOH+Al}, les espèces présentes dans chacune de ces solutions ayant été modélisées. Pour chacune de ces expérimentations, a été utilisé un unique signal électrique, à la fois pulsé, bipolaire et symétrique.

Des revêtements adhérents, relativement fins et peu rugueux ont tout d'abord été obtenus dans l'électrolyte {KOH}. L'ajout de composés à base de silicium (silicates) dans l'électrolyte a permis de faire croître des revêtements plus épais et plus rugueux. Les

épaisseurs de revêtements variaient alors entre 7 et 56 μm alors que les rugosités obtenues étaient comprises entre 2 et 20 μm , suivant la composition de l'électrolyte.

Si elle conditionne l'épaisseur et la rugosité, la composition de l'électrolyte n'a pas, à première vue, d'influence notable sur la porosité des revêtements élaborés, aussi bien en surface que dans l'épaisseur. Par contre, la composition de l'électrolyte a une importance fondamentale sur la composition chimique du revêtement élaboré, et ce aussi bien sur la composition de la phase cristalline que celle de la phase amorphe. Il a été notamment mis en évidence qu'une forte concentration de silicate dans le bain électrolytique mène à la formation d'une phase amorphe importante dans le revêtement. Quant à la phase cristalline, deux formes polymorphes du TiO_2 (anatase et rutile) sont identifiées quelle que soit la composition de l'électrolyte, l'oxydation électrochimique du substrat ayant toujours lieu au cours du traitement OMA. La présence des ions aluminates dans le bain, lorsqu'ils ne sont pas complexés en solution avec des silicates, favorise la formation au sein du revêtement d'un oxyde mixte (Al_2TiO_5). Cette étude concernant l'influence de la composition de l'électrolyte a permis au final de sélectionner l'électrolyte $\{\text{KOH}+\text{Al}\}$, dans lequel ont été obtenus des revêtements relativement épais (entre 3 et 100 μm suivant les paramètres opératoires) et ayant des rugosités comprises entre 2 et 20 μm . Les composés cristallins identifiés dans ce cas et la faible proportion de phase amorphe permettaient d'envisager une amélioration des propriétés tribologiques du matériau et ainsi répondre aux problématiques industrielles.

C'est dans cet électrolyte qu'a été ensuite étudiée **l'influence des paramètres électriques du signal imposé** (Chapitre IV). L'épaisseur et la rugosité des revêtements ont été fortement influencées par le temps de traitement, la fréquence du signal et le rapport d'intensités cathodique et anodique ($R = \frac{-I_c}{I_a}$). Quant au rapport cyclique anodique, il a drastiquement conditionné la composition cristalline des revêtements. En effet, dans le même électrolyte, des revêtements de compositions très différentes ont été obtenus avec des rapports cycliques anodiques variant entre 39 et 77%. En particulier, lorsque le rapport cyclique anodique est élevé ($\geq 64\%$), de nouveaux composés cristallins durs, tels le corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (de dureté 2 085 HV), ont pu être formés au sein du revêtement, mais toutefois au détriment de son adhérence.

L'évaluation des propriétés mécaniques des différents types de revêtements (Chapitre V) a tout d'abord mis en évidence que les revêtements OMA induisent une augmentation systématique de la dureté surfacique en comparaison de celle du substrat TA6V non revêtu. La valeur de dureté dépend de la composition chimique du revêtement, et en particulier de la proportion et de la nature des phases cristallines. Quant à la phase amorphe, elle provoque systématiquement une diminution significative de la dureté des revêtements. Cette étude a en outre, et ce pour la première fois à notre connaissance, proposé une évaluation de la proportion de cette phase amorphe via ces mesures de dureté.

Des tests tribologiques simples ont ensuite montré que le coefficient de frottement (entre revêtement et bille alumine) est supérieur à celui du TA6V non revêtu, après seulement 1 000 cycles de test tribologique. Ce constat est valable pour les différents types de revêtements ; il en va de même, pour les volumes usés. Ces valeurs élevées de coefficient de frottement et de volume usé ont été expliquées pour partie par la rugosité initiale des revêtements, importante après traitement OMA. En conséquence, un post-traitement de polissage mécanique a été mis en œuvre, la diminution de la rugosité de surface des revêtements permettant de réduire significativement le volume usé dans tous les cas. En particulier, pour un revêtement « $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ », un faible coefficient de frottement (inférieur à 0,3 après 100 000 cycles) et un faible volume usé (inférieur à $0,01 \text{ mm}^3$ après 100 000 cycles) ont été obtenus. Pour ce dernier résultat, le plus intéressant du point de vue industriel, il conviendrait d'en éprouver la répétabilité et de confirmer les différentes hypothèses émises quant aux raisons de ses performances, notamment le vieillissement du bain et une composition particulière du revêtement. Enfin, il serait intéressant de tester ce revêtement identifié comme le plus performant, dans les conditions d'étude de ces travaux, avec un essai sur banc représentatif de l'application industrielle visée, c.-à-d. avec sollicitation en température, et avec modification de la nature de la contreface.

Outre les perspectives évoquées précédemment, d'autres axes d'études pourraient être intéressants pour optimiser les paramètres opératoires et obtenir des revêtements répondant aux exigences industrielles.

Premièrement, la composition de l'électrolyte pourrait être modifiée afin de permettre la formation d'autres composés dans le revêtement, ou bien afin d'incorporer des particules lubrifiantes dispersées dans le bain.

Un deuxième axe possible consisterait en une amélioration significative de l'adhérence des revêtements « $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5\text{-TiO}_2$ » majoritairement composés d'alumine, qui présentent des duretés Vickers très élevées ; l'augmentation de leur adhérence permettrait de plus leur post-traitement et ainsi faciliterait l'évaluation de leurs performances tribologiques. Différentes pistes de travail sont envisageables pour améliorer l'adhérence de ce type de revêtements. Un pré-traitement du substrat, par sablage par exemple, pourrait être ainsi envisagé afin d'améliorer l'accroche mécanique du revêtement sur le TA6V. La conception d'un système OMA bicouche pourrait également être une solution : tout d'abord, une couche fortement adhérente pourrait être élaborée en surface du substrat. Ensuite, une seconde phase de traitement avec les paramètres opératoires adéquats, permettrait la formation d'une couche riche en composés cristallins et durs.

Troisièmement, pour améliorer le comportement tribologique d'un revêtement OMA, plusieurs autres approches sont possibles. Par exemple, utiliser la porosité intrinsèque des revêtements OMA comme réservoirs de matériaux lubrifiants solides (comme des particules) pourrait être une solution, comme Liu et al. [69] l'ont étudié récemment. Il peut également être intéressant de réaliser un post-traitement pour déposer, par pulvérisation par exemple, une couche lubrifiante (à base de graphite ou de MoS_2 par exemple [70–74]) sur le revêtement OMA, améliorant là encore ses propriétés tribologiques.

ANNEXE 1

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

ANNEXE 1 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	14144
1. 1. Etude des bains électrolytiques.....	14547
1. 1. a) Simulation numérique des bains électrolytiques.....	14547
1. 1. b) Conductivité et pH.....	14547
1. 1. c) Spectroscopie de masse plasma induit (ICP-OES/MS).....	14547
1. 1. d) Turbidité	14547
1. 1. e) Résonance Magnétique nucléaire (RMN)	14648
1. 2. Caractérisations morphologiques	14648
1. 2. a) Préparation des échantillons pour caractérisations	14648
1. 2. b) Epaisseurs et rugosité	14648
1. 2. c) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	14749
1. 3. Caractérisations chimiques et cristallographiques.....	14749
1. 3. a) Spectroscopie de rayons X Dispersive en Energie (EDS ou EDX)	14749
1. 3. b) Diffraction par Rayons X (DRX)	14749
1. 3. c) Fluorescence X	14951
1. 3. d) Spectrométrie à décharge lumineuse (SDL)	14951
1. 4. Caractérisations mécaniques	15052
1. 4. a) Microdureté Vickers	15052
1. 4. b) Tribologie	15153

1. 1. Etude des bains électrolytiques

1. 1. a) Simulation numérique des bains électrolytiques

Les équilibres chimiques entre espèces des différents bains électrolytiques testés au cours de ces travaux de thèse, ont été modélisés avec l'aide de Laurent Cassayre, chercheur au CNRS au sein du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse. Cette approche a ainsi permis d'appréhender le vieillissement du bain et d'expliquer la formation de différents précipités et suspensions au cours des expériences.

1. 1. b) Conductivité et pH

Des prélèvements dans le bain ont été effectués avant et après chaque expérience. La conductivité des bains a été mesurée à l'aide d'un conductimètre ECCON 1103K d'Eutech Instruments. Le pH des bains a été mesuré par un pHmètre Cyberscan pH6000 d'Eutech Instruments. Les mesures ont été effectuées à température ambiante.

1. 1. c) Spectroscopie de masse plasma induit (ICP-OES/MS)

Afin de suivre l'évolution de la composition des bains de traitement, des prélèvements réguliers ont été effectués au cours des campagnes d'essais. Certains de ces prélèvements ont été analysés par Spectroscopie de masse à plasma induit (ICP) pour suivre la concentration d'éléments (aluminium, titane, silicium...) intéressants.

Une partie des analyses d'ICP a été réalisée en sous-traitance auprès de l'entreprise CREALINS sur un ICP-AES modèle ICAP 6000 Series de la marque Thermofisher. En présence de précipités au sein des prélèvements, les échantillons sont minéralisés dans un milieu acide puis remis en volume dans une fiole de 25 mL.

1. 1. d) Turbidité

Suivant leur composition chimique, les bains électrolytiques avaient des aspects différents. Afin de mieux caractériser cet aspect, l'évolution de la turbidité des solutions a été observée pendant une heure à l'aide d'un Turbiscan LAB™ de Formulacion et du logiciel Turbisoft.

1. 1. e) Résonance Magnétique nucléaire (RMN)

Afin d'expliquer au mieux le comportement d'un bain électrolytique, des analyses ont été effectuées par RMN du solide après évaporation du solvant au sein du Laboratoire de Chimie de Coordination à Toulouse. Un spectromètre Bruker Avance 400 a permis d'établir les spectres du carbone (^{13}C), de l'aluminium (^{27}Al) et du silicium (^{29}Si) présents dans les échantillons. Le traitement des données a été ensuite effectué sur le logiciel MNova.

1. 2. Caractérisations morphologiques

1. 2. a) Préparation des échantillons pour caractérisations

Suite au traitement d'Oxydation Micro-Arcs (OMA), les éprouvettes sont découpées à l'aide d'un disque de découpe adapté au matériau (disque BOD015) monté sur une microtrancheuse (SECOTOM 50) afin de réaliser l'ensemble des caractérisations nécessaires.

Pour certaines observations de microscopie et mesures de microdureté notamment, les échantillons sont enrobés dans de la résine époxy (Epofix Kit de Struers) ou phénolique (résine à chaud de Prezi) afin de pouvoir caractériser un revêtement dans sa tranche. Ces enrobages sont ensuite polis miroir à l'aide d'une polisseuse Struers TegraPol-15 et d'une gamme de polissage définie au cours de la thèse.

1. 2. b) Epaisseurs et rugosité

L'épaisseur des revêtements a été, dans un premier temps, mesurée par Courants de Foucault (Dualscope FMP20 de Fisher). La sonde FTA 3.3 a été utilisée afin de mesurer l'épaisseur d'un revêtement non magnétique et non conducteur sur un substrat conducteur. Après calibration systématique sur substrat non revêtu, 10 x 10 mesures sont effectuées de manière aléatoire sur l'ensemble de l'éprouvette afin d'obtenir une valeur d'épaisseur représentative.

Les clichés en microscopie électronique en tranche permettent par la suite de vérifier la mesure d'épaisseurs des revêtements élaborés.

La rugosité des revêtements a été déterminée à l'aide d'un profilomètre optique selon la norme ISO 25178. L'équipement utilisé est un microscope S-Neox (Sensofar) et possède 3 mesures permettant de déterminer la morphologie de surfaces avec 3 méthodes différentes, suivant la rugosité de la surface étudiée : interférométrie, confocale et

variation de focus. Au vu de la forte rugosité des revêtements, inhérente au procédé d'OMA, la méthode de *Variation de focus* a été jugée comme la plus adaptée pour les mesures. La détermination de la valeur de S_a , moyenne arithmétique de rugosité sur une surface, sur 5 zones de l'éprouvette a permis d'obtenir une valeur de rugosité moyenne pour chaque échantillon.

1. 2. c) Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Pour caractériser la morphologie des revêtements élaborés, des observations par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont été réalisées. La surface et la tranche des revêtements ont été observées afin de déterminer, entre autres, leur morphologie et leur épaisseur. Le MEB utilisé est un Microscope JEOL JSM-6510LV. Les échantillons sont métallisés préalablement à l'observation avec le métalliseur JEOL JFC 1200 FINE COATER. Cela permet de déposer une fine couche d'argent (quelques nanomètres d'épaisseur) en surface des revêtements ou des enrobages afin de rendre conductrice la surface et d'évacuer les charges électroniques et ainsi permettre l'observation.

1. 3. Caractérisations chimiques et cristallographiques

1. 3. a) Spectroscopie de rayons X Dispersive en Energie (EDS ou EDX)

En complément des observations microscopiques de la morphologie des revêtements, leur composition chimique a également été investiguée grâce à des analyses de Spectrométrie de rayons X Dispersive en Energie (EDS ou EDX). Via le logiciel Spirit, la composition chimique d'une zone du revêtement a été déterminée. Des cartographies des différents éléments chimiques présents dans les revêtements ainsi que des pointés ont été réalisés pour caractériser au mieux la composition chimique précise ainsi que l'homogénéité ou l'hétérogénéité des différents revêtements.

1. 3. b) Diffraction par Rayons X (DRX)

La microstructure des revêtements élaborés a été caractérisée par des analyses de Diffraction par Rayons X (DRX). Celles-ci ont été menées sur un équipement Brucker AXS D4 ENDEAVOR avec une anticathode de cuivre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) et en géométrie θ - 2θ de Bragg-Brentano. Les diffractogrammes sont obtenus sur une plage de 20 à 100° en 2θ . Le Tableau A1-1 récapitule les fiches JCPDS utilisées pour identifier les différents composés cristallisés dans les revêtements élaborés, à l'aide du logiciel EVA.

Tableau A1-1 : Récapitulatif des fiches JCPDS utilisées

Formule du composé	Nom du composé	Fiche JCPDS utilisée
TiO₂	Anatase	00-021-1272
TiO₂	Rutile	01-086-0148
Al₂TiO₅	Aluminum Titanate	00-041-0258
α-Al₂O₃	Corindon	01-070-5679
Al₂O₃	Aluminum Oxide	00-046-1215
TiO_{0,89}	Hongquiite	01-072-5812
SiO₂	Silicon Oxide	01-089-1667
KOH	Potassium Hydroxide	01-078-0190
K₂Al₂Si₃O₁₀.2H₂O	Natrolite	00-038-0337
Na₂CO₃	Sodium Carbonate	00-019-1130
Na₂CO₃.H₂O	Thermonatrite, syn	00-008-0448

L'analyse des diffractogrammes obtenus par DRX permet dans un premier temps d'estimer la proportion des différentes phases au sein de la phase cristalline. Grâce à la méthode des « rapports d'intensité de référence ». L'étalon interne de l'équipement est le corindon (α-Al₂O₃). Dans un second temps, en déterminant l'intensité du pic le plus intense de chacune des phases cristallines sur le diffractogramme, les proportions de phases peuvent être estimées selon l'Equation A1.1 après prise en compte du facteur correctif lié à l'étalon interne (ici, corindon) de l'équipement.

$$\% \text{ de phase cristalline } i = \frac{I_i}{\sum I_i} \quad \{Equation A1.1\}$$

Avec I_i , l'intensité corrigée du pic de phase cristalline considérée.

A partir du diffractogramme RX, il est également possible de calculer la taille moyenne de particules cristallines. La méthode de calcul utilisée ici est la méthode Scherrer (Equation A1.2) :

$$\varnothing = \frac{0,89 * \lambda}{FWMH * \cos(\theta)} \quad \{Equation A1.2\}$$

Avec : $\varnothing$, le diamètre des cristallites ; λ , la longueur d'onde de l'anticathode de cuivre (1,541 Å) ; $FWMH$, la largeur à mi-hauteur du pic considéré ; θ , l'angle de diffraction du pic de la phase considérée.

1. 3. c) Fluorescence X

Pour déterminer au mieux les composés présents dans le revêtement et ce quel que soit leur taux de cristallinité, des analyses par Fluorescence X ont été menées sur les revêtements avec un équipement S2 Ranger X-Ray Spectrometer de Brucker AXS et analysées via le logiciel Spectra EDX Launcher.

1. 3. d) Spectrométrie à décharge lumineuse (SDL)

Des analyses de revêtements par la technique de Spectroscopie à Décharge Luminescente (SDL), également appelée Glow Discharge Optical Emission Spectrometry (GD-OES), ont été effectuées. Il s'agit d'une technique d'analyse des solides. De l'argon est admis dans la chambre d'analyse sous basse pression. Un plasma est généré par la création d'une décharge entre l'anode et l'échantillon, qui joue le rôle de cathode. Des atomes sont arrachés à la surface de l'échantillon puis projetés dans le plasma, où ils sont excités. Lorsqu'ils retournent à leur état stable, ils émettent un rayonnement dont les longueurs d'onde sont caractéristiques des atomes d'origine. Le rayonnement est ensuite focalisé sur un polychromateur.

Les analyses SDL permettent d'obtenir des informations sur les concentrations élémentaires en fonction du temps d'érosion (lié à la nature de l'échantillon et à la profondeur d'analyse) de l'échantillon et ainsi de caractériser des couches et des interfaces depuis l'extrême surface jusqu'à une épaisseur de plus de 150 microns avec une résolution allant jusqu'au nm. Outre ces caractéristiques, elle fait également partie des rares techniques à permettre d'analyser les éléments légers (tels que C, N, O et H) dans les solides, elle permet donc d'obtenir des résultats complémentaires à l'EDX.

L'appareil utilisé est accessible au sein du Centre de Micro-Characterisation Raimond Castaing à Toulouse. Le modèle de l'équipement utilisé est GO PROFILER 2 de marque HORIBA Scientific. Une méthode référence de l'appareil a été utilisée en plasma non pulsé. Le Tableau A1-2 détaille les paramètres de test :

Tableau A1-2 : Paramètres expérimentaux de la méthode pour les analyses SDL

Paramètre	Valeur
Temps de balayage	120 s
Mode d'excitation	RF (normal)
Diamètre de l'anode	4 mm
Pression de la source	650 Pa
Puissance de la source	30 W
Module de la source	7,5 V
Phase de la source	5 V
Temps total de mesure	Inférieur à 45 min

1. 4. Caractérisations mécaniques

1. 4. a) Microdureté Vickers

Les mesures de microdureté Vickers des différents revêtements élaborés ont été réalisées à l'aide d'un microduromètre Autovick Pak 20 HM 210 de Mitutoyo. Afin de pouvoir comparer les valeurs de dureté obtenues avec d'autres matériaux de la littérature, la dureté Vickers des revêtements a été déterminée.

Celle-ci se mesure par l'intermédiaire d'un indenteur en diamant, de forme pyramidale normalisée à base carrée et d'angle au sommet entre les faces de 136° , sur lequel est appliquée une force (voir schéma de l'indenteur sur la Figure A1-1).

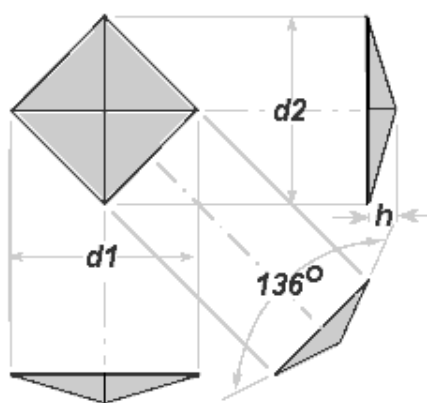


Figure A1-1 : Schéma de l'indenteur indiquant les dimensions normées importantes pour la mesure de microdureté Vickers

La force appliquée et la durée du test sont normalisées. Pour ces travaux, une charge de 10 g a été appliquée. A partir de l'empreinte laissée sur l'échantillon par la pointe, on peut déterminer la dureté Vickers du matériau testé. En effet, l'empreinte est de forme

carrée. A l'aide du logiciel Avpak-20 (2012), la valeur de dureté Vickers du revêtement est ensuite calculée à partir des différentes dimensions de l'empreinte (d_1 et d_2) et de la charge appliquée, comme le montre l'Equation A1.3 ci-dessous :

$$HV = \frac{2F * \sin(\frac{136^\circ}{2})}{9.80665 * d^2} = 0.1891 * \frac{F}{d^2} \quad \{Equation A1.3\}$$

Avec, F la charge appliquée (ici 10 g) et d la moyenne des 2 diagonales (d_1 et d_2) de l'empreinte.

1. 4. b) Tribologie

Afin de tester la résistance à l'usure des différents revêtements élaborés, des tests tribologiques ont été menés sur ces derniers. Le tribomètre CSEM avec un dispositif bille/plan (cf. Figure A1-2) a été utilisé en géométrie linéaire.

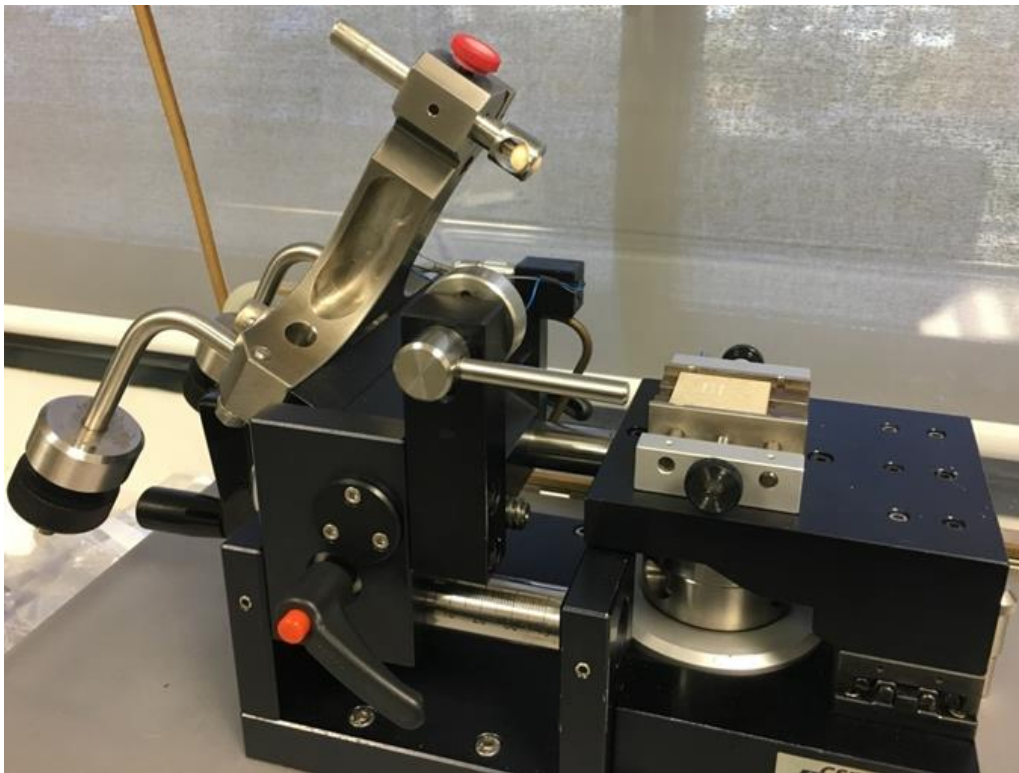


Figure A1-2 : Dispositif de test tribologique en géométrie linéaire bille/plan

Pour ce test, une bille vient frotter sur la surface de l'échantillon à une vitesse contrôlée. Au cours de l'essai, une charge fixe est apposée sur la bille. L'évolution du coefficient de frottement entre la bille et le revêtement est enregistrée en fonction du nombre de cycles effectués par la bille sur le revêtement par le logiciel InstrumX 2.0. L'ensemble des

paramètres des tests est indiqué dans le Tableau A1-3. Trois essais par échantillon sont réalisés afin de vérifier la répétabilité du test de tribologie.

Tableau A1-3 : Paramètres des tests tribologiques

Paramètre	Valeur
Fréquence d'acquisition (Hz)	25
Nombre de cycles	500 ou 1 000 ou 100 000
Longueur de la trace, l (mm)	8
Force appliquée (N)	1
Matériau des billes utilisées	Alumine (Al ₂ O ₃) Acier Inoxydable 100 Cr6
Vitesse de déplacement de la bille (cm/s)	5
Diamètre de la bille (mm)	10

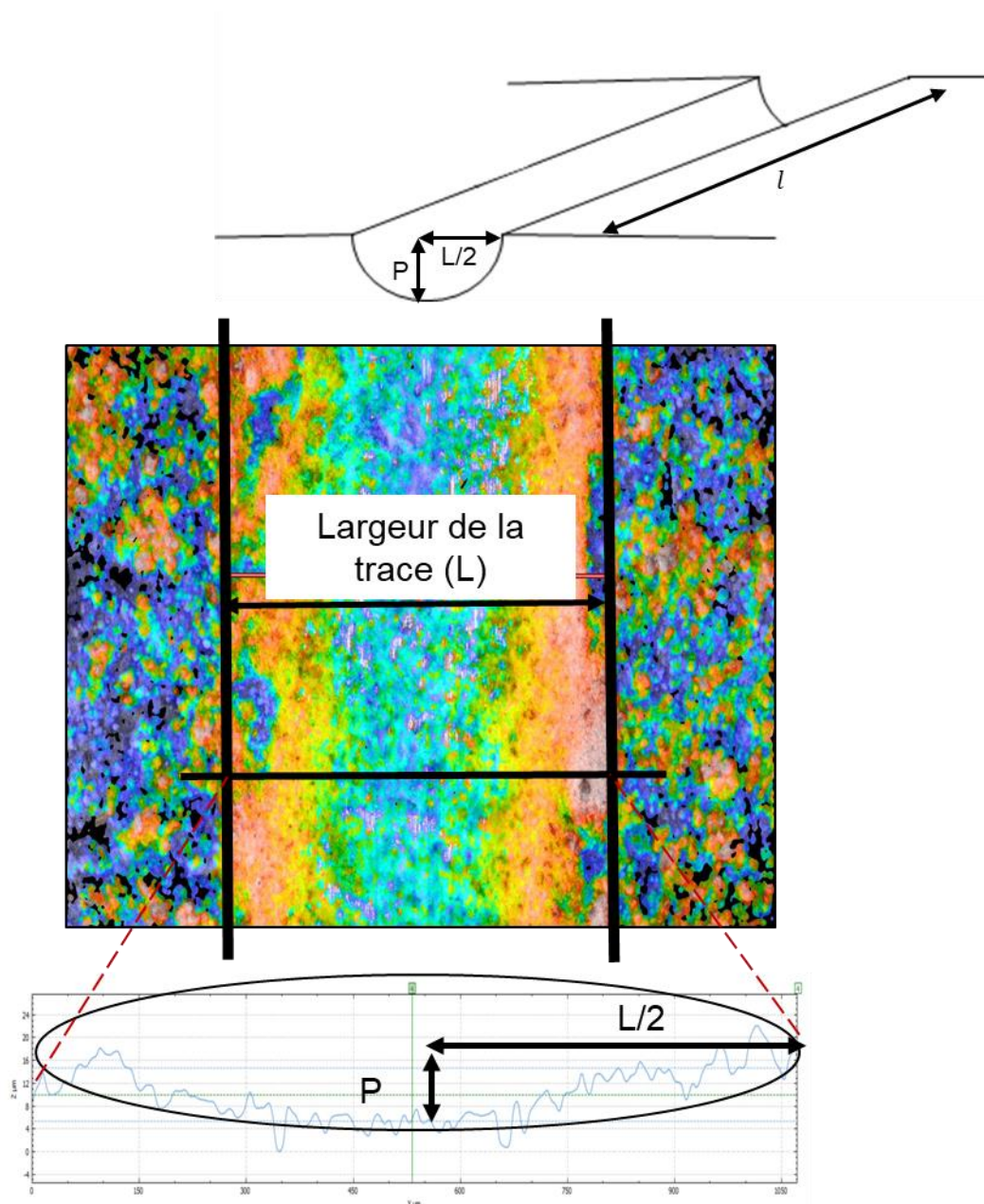
Les traces d'usure sur le revêtement et sur la bille sont ensuite observées par Microscopie Optique Numérique 3D (Keyence VH-Z100R). Etant donné la géométrie du test tribologique, la trace d'usure engendrée par le passage de la bille sur le revêtement est un demi-cylindre à base elliptique. La bille utilisée est en Al₂O₃. Ce matériau, plus dur que le TA6V et les revêtements élaborés, ne va pas s'user au cours du test, contrairement à l'échantillon (Annexe 3). Le volume usé de la bille est donc considéré comme négligeable pour les calculs.

Pour pouvoir déterminer le volume de matière perdue (ou volume usé), des mesures sont effectuées sur les traces d'usure des échantillons (TA6V ou revêtements). Les équations A1.4. et A1.5. permettent de calculer le volume usé, qui est perdu au cours du test de frottement.

$$\text{Aire de la } \frac{1}{2} \text{ ellipse} = \frac{P * \frac{L}{2} * \pi}{2} \quad \{Equation A1.4.\}$$

$$V_{usé} = \frac{P * \frac{L}{2} * \pi * l}{2} \quad \{Equation A1.5.\}$$

Avec P, la profondeur ; L, la largeur et l, la longueur de la trace (Figure A1-3).



Trois mesures de L et P sont effectuées sur chacune des trois traces d'usure afin de déterminer un volume d'usure moyen.

Les traces d'usure, la morphologie des particules formées au cours du frottement et leurs compositions chimiques sont ensuite analysées par MEB-EDX.

ANNEXE 2

INSTABILITÉ DU BAIN

ÉLECTROLYTIQUE

ANNEXE 2 INSTABILITE DU BAIN ELECTROLYTIQUE.....	15557
2. 1. Instabilité du bain électrolytique	1591
2. 2. Caractérisations du gel formé	16062

2. 1. Instabilité du bain électrolytique

Pour mettre en évidence les phénomènes de précipitation ayant lieu dans la solution {KOH+Al+Si (C₁)}, des analyses de turbidité ont été réalisées au cours du temps, la solution étant non agitée. La Figure A2-1 présente ainsi l'évolution de l'intensité de lumière transmise au travers de cet électrolyte, sans traitement OMA, à t_0 et à t_0+60 minutes.

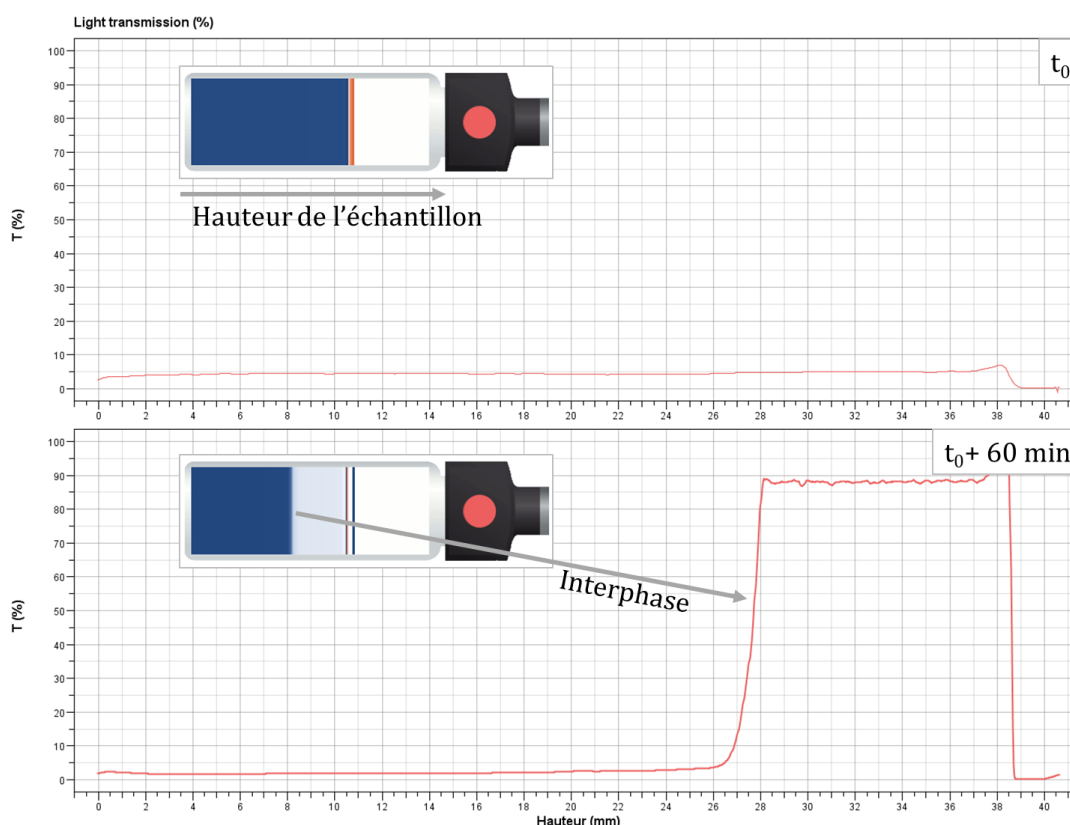


Figure A2-1 : Evolution de la transmission de lumière à travers l'électrolyte {KOH+Al+Si (C₁)}
à t_0 et $t_0 + 60$ minutes

A t_0 , l'ensemble de la solution est trouble et la transmission de lumière ne dépasse pas 5%. Après 60 minutes, seule la partie basse de l'électrolyte demeure toujours opaque (3% de lumière transmise), alors que le haut est devenu limpide (89% de lumière transmise). Pour comparaison, 89% de lumière est transmise dans le cas d'un échantillon-référence d'eau déionisée. Cette variation de transmission de lumière au sein de l'échantillon témoigne d'un phénomène de sédimentation au cours du temps, corrélé à la précipitation des composés alumino-silicatés identifiée par les simulations.

Cependant, ce phénomène de sédimentation n'a pas été observé au cours du traitement OMA car la solution est sous agitation constante et reste donc globalement opaque.

2. 2. Caractérisations du gel formé

En plus de l'opacité du bain électrolytique {KOH+Al+Si (C₁)}, est observée en surface des éprouvettes, une couche de gel, d'autant plus importante que le temps de traitement augmente. Cette couche de gel peut être prélevée ou éliminée après lavage à l'eau déionisée et séchage à l'air.

Des analyses par Résonance Magnétique Nucléaire du solide (RMN) ont été réalisées sur le gel formé au sein du bain électrolytique avant traitement OMA. Ces analyses RMN ont permis de déterminer les espèces présentes au sein du squelette du gel ainsi que l'environnement chimique le plus probable de ces espèces. La Figure A2-2 présente ainsi les spectres RMN obtenus pour les atomes de carbone (¹³C), silicium (²⁹Si) et aluminium (²⁷Al).

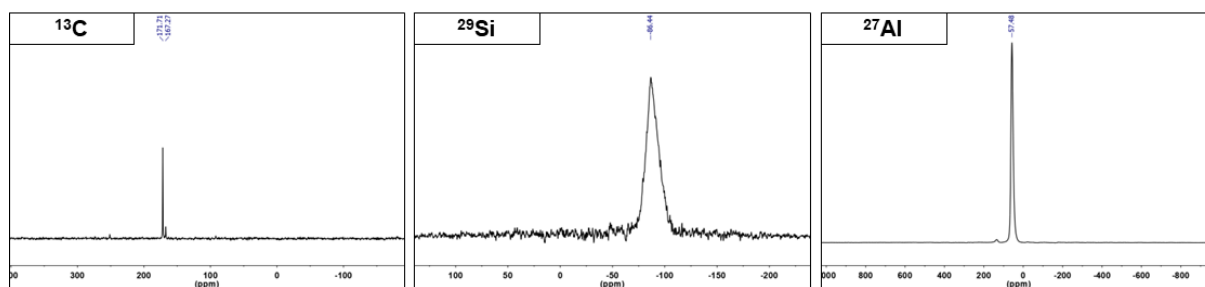


Figure A2-2 : Spectres RMN du ¹³C, ²⁹Si et ²⁷Al dans le gel formé dans l'électrolyte {KOH+Al+Si (C₁)}

D'après la littérature [75], ce spectre RMN du silicium correspond à deux environnements typiques d'un atome de silicium, représentés sur la Figure A2-3. Il n'est en fait pas possible dans notre cas de déterminer avec certitude l'environnement précis des atomes de silicium dans le gel. Il s'agit plus certainement d'un mélange entre :

- Un atome de silicium coordonné avec 4 atomes d'aluminium
- Un atome de silicium coordonné avec 3 atomes d'aluminium et un atome de silicium

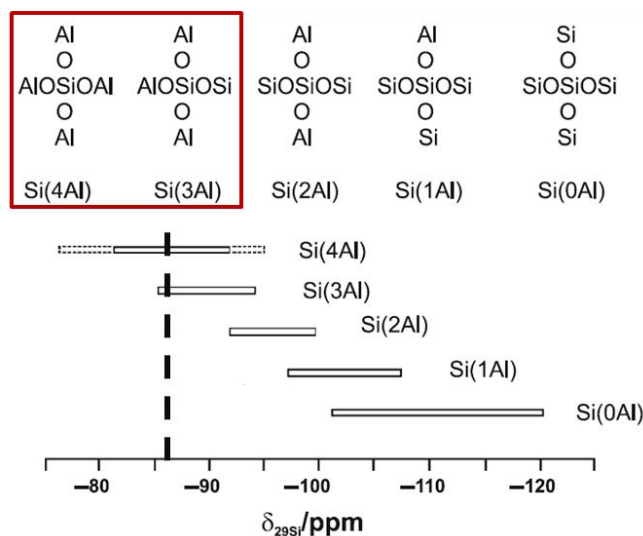


Figure A2-3 : Valeurs de déplacement chimique du ^{29}Si et environnements correspondants pour les zéolites $\text{Si}(n\text{Al})$ [75]

Les pics présents sur le spectre du carbone (Figure A2-2) correspondent eux à des carbonates, qui se forment spontanément au sein du bain suite à l'incorporation de CO_2 provenant de l'air ambiant.

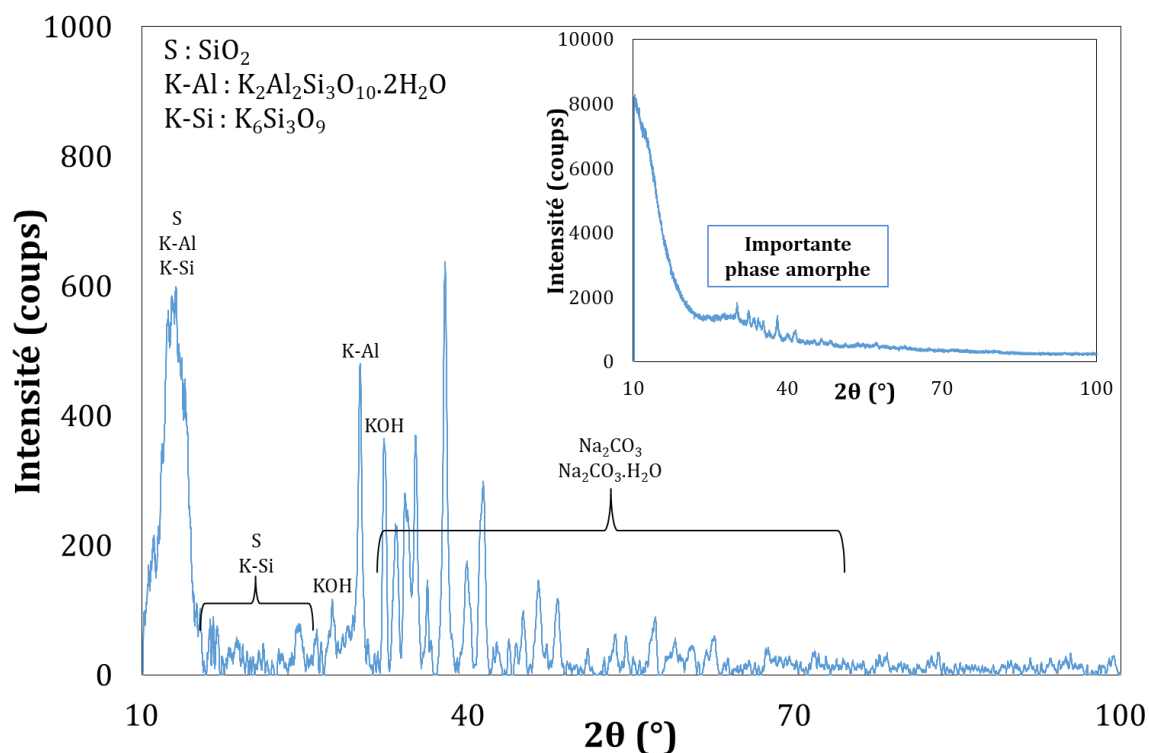


Figure A2-4 : Diffractogramme RX du gel présent dans l'électrolyte $\{\text{KOH}+\text{Al}+\text{Si} (\text{C}_1)\}$ après séchage à 80°C ;
inset : diffractogramme RX brut du gel séché avec mise en évidence de la phase amorphe

Par ailleurs, le diffractogramme RX (Figure A2-4) de la poudre obtenue après séchage du gel (à 80 °C sous air), fait état d'une phase amorphe importante (inset de la Figure A2-4) mais surtout de la présence, sous forme cristallisée, de carbonates (Na_2CO_3), SiO_2 , KOH , $\text{K}_6\text{Si}_3\text{O}_9$, $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$. Ces résultats corroborent bien les précédents obtenus en RMN, mais ne correspondent toutefois pas exactement aux composés simulés en solution, c'est-à-dire β -Kalsilite (KAlSiO_4), Na-Phillipsite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et Analcime ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (cf. Chapitre III, Tableau III-6). Cette différence peut être due aux réactions chimiques ayant lieu au cours du séchage du gel. En effet, la concentration en silicium est modifiée au cours du séchage suite à la précipitation progressive des composés, les mécanismes et donc les composés cristallins résultants étant alors différents.

Au final, ces caractérisations montrent que le gel formé serait probablement constitué d'oxydes de silicium amorphes (SiO_2 ,...) et d'alumino-silicates, formés par des réactions proches de la voie sol-gel à partir de l'électrolyte, composé de potasse, d'aluminates et de silicates. En effet, I. Krznarić et al. [76] ont étudié l'influence des concentrations de silicates et aluminates sur la formation de gels dans des solutions basiques. Ils expliquent qu'une réaction immédiate a lieu entre les anions d'hydroxyde d'aluminium et les trimères $(\text{SiO}_3^{2-})_3$. Les mêmes auteurs proposent par ailleurs [77] une description du mécanisme de formation de ces gels. Lorsqu'il y a excès de $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ dans le bain, leur polycondensation avec $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ est favorisée, les chaînes les plus longues de $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ réagissant en premier. Les dimères et monomères subissent ensuite les mêmes réactions, probablement jusqu'à la disparition totale des ions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. I. Krznarić et al. [77] décrivent le squelette du gel comme un atome d'aluminium en coordinence V (5) au sein d'un réseau complexe de Al, Si et O, la neutralité du solide étant assurée par l'association des ions Na^+ au sein des structures tétraédriques Al-O. Ce système reste stable au sein de l'environnement, même très agressif ($\text{pH} \approx 13$), car les structures tétraédriques sont très résistantes aux attaques hydroxydes. Cela expliquerait qu'aucune variation du système ne soit observée car le pH de la solution reste inchangé (12,99 avant tout traitement, 12,98 après 14 traitements).

ANNEXE 3

CHOIX DE LA CONTREFACE

POUR LES TESTS TRIBOLOGIQUES

ANNEXE 3 CHOIX DE LA CONTREFACE POUR LES TESTS TRIBOLOGIQUES	16365
3. 1. Matériaux et paramètres de test	16769
3. 2. Comportements tribologiques	1680
3. 2. a) TA6V non revêtu	1680
3. 2. b) Revêtements OMA « $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ »	17072
3. 3. Choix du matériau de contreface	17476

Le comportement tribologique d'un matériau dépend en partie du couple « contreface - échantillon » utilisé. Dans notre cas les échantillons sont constitués par les revêtements élaborés par OMA. Reste à choisir la contreface (ici la bille) adaptée pour caractériser le comportement tribologique des échantillons. Dans cette optique, deux types de billes (alumine et acier) ont été utilisés pour réaliser des tests tribologiques d'une part sur substrat TA6V non revêtu et d'autre part sur deux revêtements.

3. 1. Matériaux et paramètres de test

Les contrefaces utilisées ici sont des billes de diamètre 10 mm, constituées soit d'alumine (environ 2 000 HV) soit d'acier 100Cr6 (environ 200 HV). Ce dernier est un acier inoxydable AISI52100, c'est-à-dire un acier martensitique au chrome bas, dont la composition est décrite dans le Tableau A3-1 :

Tableau A3-1 : Composition chimique de la bille 100Cr6 utilisée (RGPballs)

%Cr	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Fe
1,30-1,60	0,95-1,10	0,20-0,50	< 0,35	< 0,025	< 0,025	compl.

Pour rappel (cf. Annexe 1.), les paramètres de test sont présentés dans le Tableau A3-2 :

Tableau A3-2 : Paramètres des tests tribologiques

Paramètre	Valeur
Fréquence d'acquisition (Hz)	25
Nombre de cycles	1 000
Longueur de la trace, l (mm)	8
Force appliquée (N)	1
Vitesse de déplacement de la bille (cm/s)	5
Diamètre de la bille (mm)	10

Trois échantillons vont être étudiés : tout d'abord le substrat de TA6V non revêtu et deux revêtements élaborés dans l'électrolyte {KOH+Al}, avec le signal électrique standard ($\alpha_a = 39\%$) mais pendant 40 et 50 minutes respectivement. Avant le test tribologique, leur rugosité a été ajustée à $S_a = 0,7 \mu\text{m}$, via une étape de polissage mécanique (disques SiC de grade 1200).

3. 2. Comportements tribologiques

3. 2. a) TA6V non revêtu

La Figure A3-1 présente les évolutions du coefficient de frottement du TA6V avec une contreface en alumine et une autre en acier inoxydable (100Cr6).

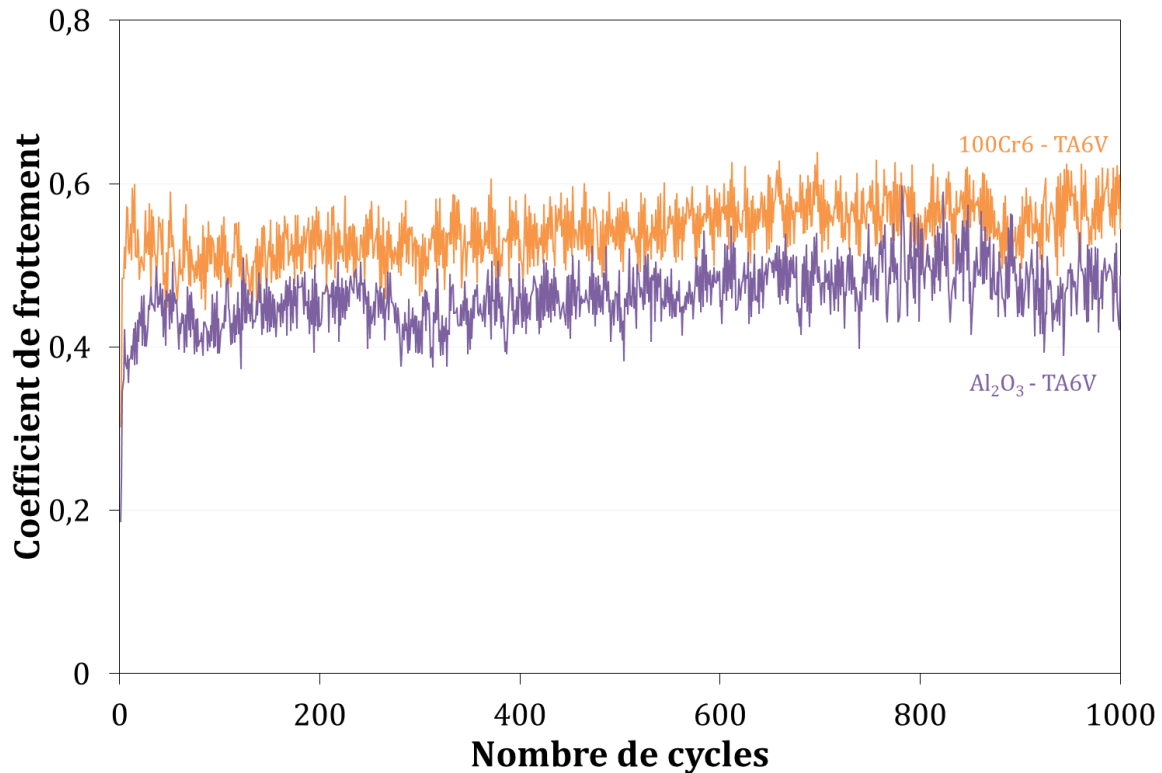


Figure A3-1 : Evolution du coefficient de frottement sur 1 000 cycles du TA6V suivant le matériau de la contreface : (orange) bille en alumine ; (violet) bille en acier

Une différence de comportement est observée. Le coefficient de frottement entre l'acier et le TA6V est de 0,55, c'est-à-dire plus élevé que celui entre l'alumine et le TA6V (0,48). La Figure A3-2 montre en outre les clichés en microscopie optique des contrefaces en acier et alumine après tests, ainsi que les traces d'usure résultantes sur le substrat de TA6V.

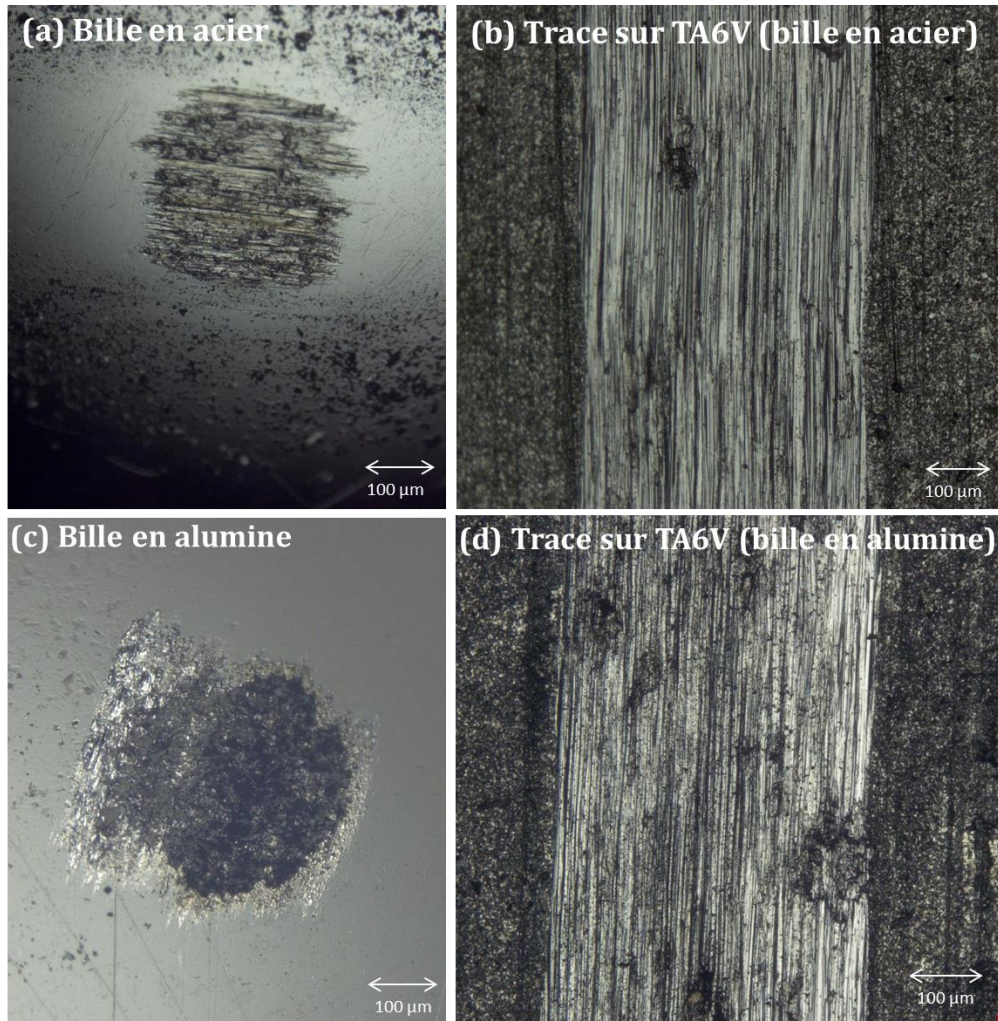


Figure A3-2 : Clichés en microscope optique des résidus sur la contre face et la trace d'usure sur le TA6V non revêtu pour une bille en acier (a et b) et en alumine (c et d)

Quel que soit le matériau de la contreface, l'usure du TA6V est de type adhésive et abrasive. Des résidus sont en effet transférés au cours du test tribologique depuis le substrat de TA6V sur la bille. En effet, les résidus sont mis en évidence par cartographies EDX sur la bille en acier (Figure A3-3) et sont principalement composés de titane, provenant du TA6V.

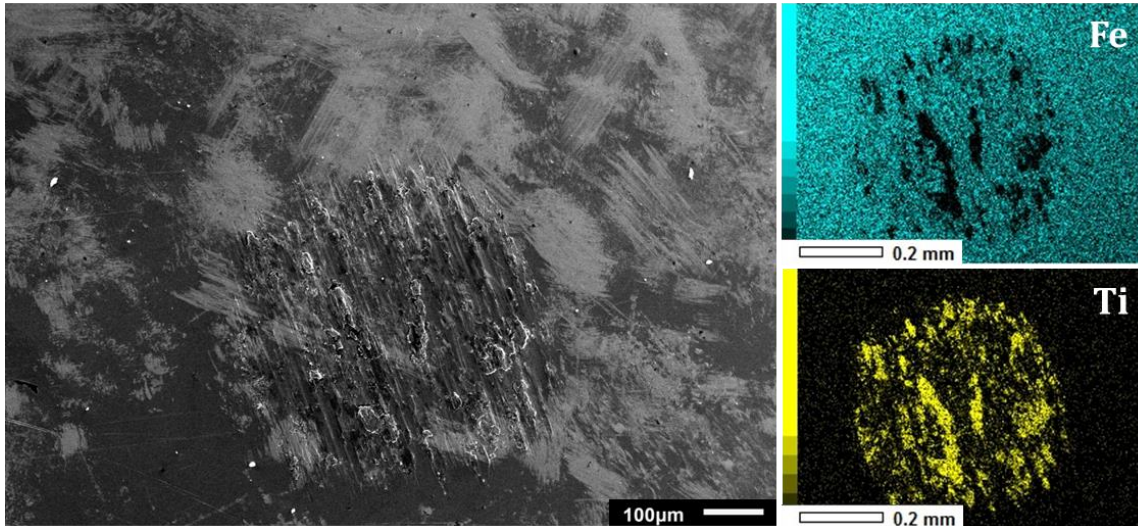


Figure A3-3 : Cliché MEB et cartographies EDX des résidus d'usure détectés sur la bille en acier après 1 000 cycles sur TA6V non revêtu

Sur le TA6V non revêtu, le comportement tribologique dépend donc peu du matériau de la contreface, des résidus de titane y sont transférés, quel que soit le matériau de celle-ci. Par contre, le coefficient de frottement est plus élevé (0,55 au lieu de 0,48) avec une bille en acier en comparaison de l'alumine.

3. 2. b) Revêtements OMA « $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{TiO}_5$ »

La Figure A3-4 présente l'évolution du coefficient de frottement d'un revêtement, élaboré durant 40 minutes, en présence d'une contreface en acier ou en alumine.

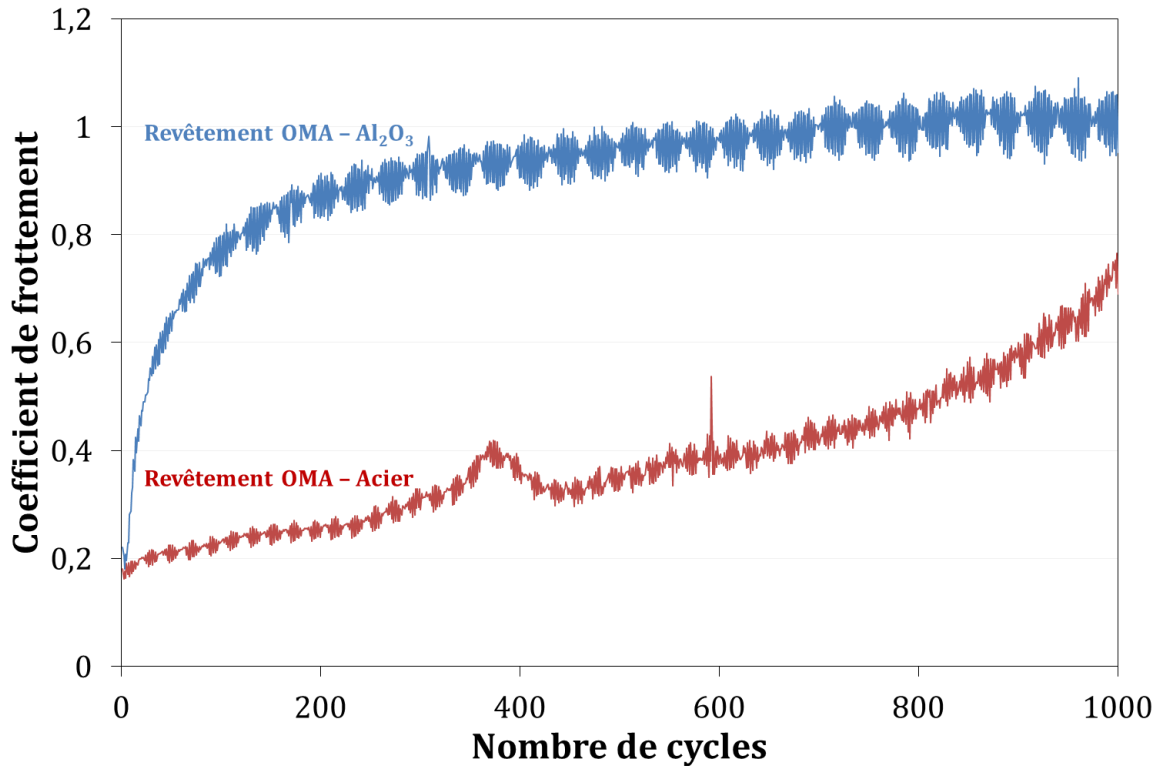


Figure A3-4 : Evolution du coefficient de frottement au cours du test tribologique du revêtement OMA étudié avec soit une bille en acier (rouge) soit en Al₂O₃ (bleu)

Le coefficient de frottement de la bille en acier sur le revêtement OMA augmente graduellement au cours des cycles, d'une valeur de 0,18 jusqu'à atteindre 0,69 après 1 000 cycles. A l'encontre, le comportement est totalement différent si la contreface est en alumine. En effet, le coefficient de frottement augmente très rapidement, passant de 0,22 à 0,72 après seulement 100 cycles. Il continue ensuite d'augmenter, mais plus progressivement jusqu'à l'arrêt du test. Au final, à l'issue des 1 000 cycles, le coefficient de frottement entre le revêtement et la bille en alumine est de 0,95.

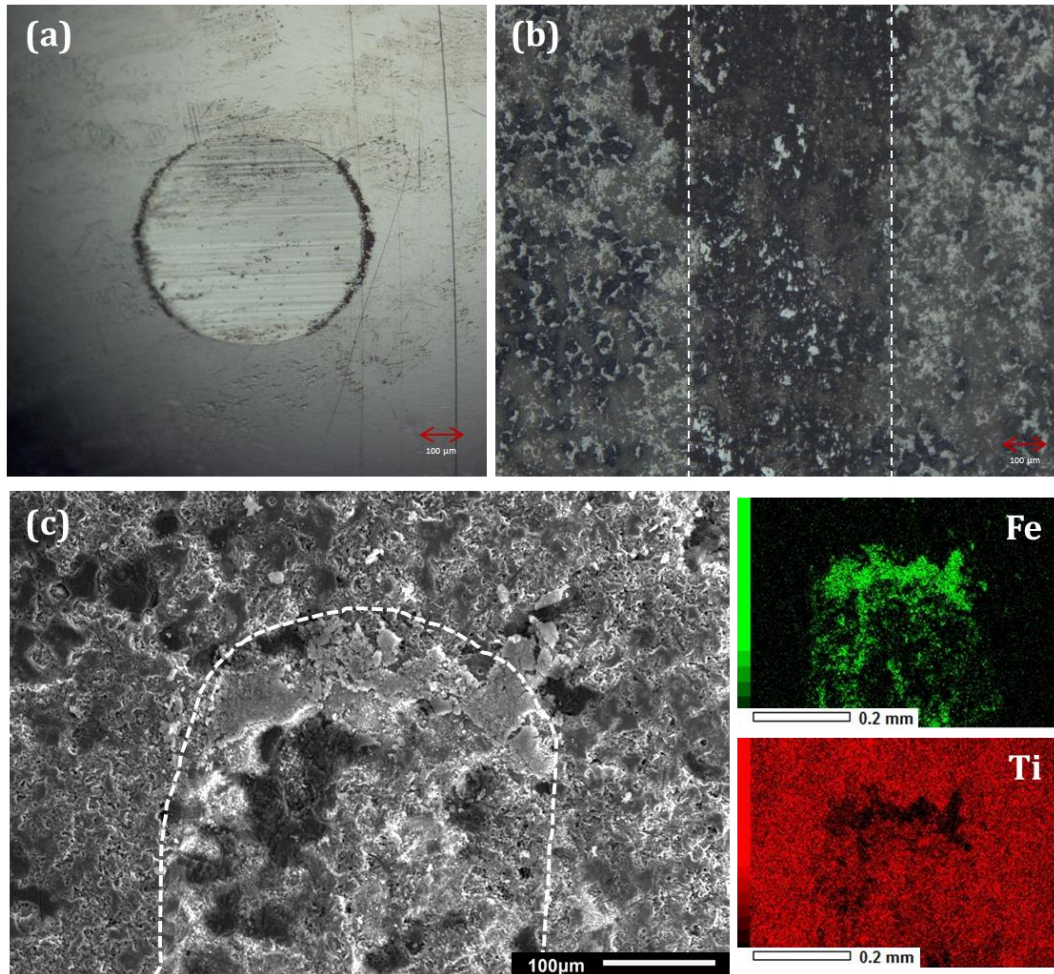


Figure A3-5 : Clichés en microscopie (a) d'usure de la bille en acier et (b) la trace d'usure sur le revêtement OMA ; (c) cliché MEB et cartographies EDX de la trace d'usure sur le même revêtement

Les observations MEB et cartographies EDX associées (Figure A3-5) révèlent que le matériau le plus usé est en fait la bille en acier, et non le revêtement. En effet, la trace sur celui-ci est peu marquée, alors qu'une quantité significative de la bille en acier a été usée au cours du test (Figure A3-5). L'action de frottement entre les deux corps a donc provoqué l'usure préférentielle de la bille en acier, comparativement au revêtement. De plus, du fer est détecté par analyses EDX sur la trace du revêtement (Figure A3-5), mettant en évidence le transfert effectif d'éléments de la bille en acier au cours de son usure sur le revêtement. Le coefficient de frottement obtenu n'est donc pas représentatif de la seule usure du revêtement.

Un second revêtement OMA (durée de traitement de 50 minutes) a été étudié. Les observations sont similaires à l'issue des tests de tribologie. Après 1 000 cycles avec une

contreface en acier, le coefficient de frottement reste faible (0,2) sur l'ensemble de la durée du test contre 0,4 avec une contreface en alumine. La Figure A3-6 présente les clichés en microscopies (optique et MEB) et les analyses EDX réalisées sur la bille en acier et sur ce second revêtement.

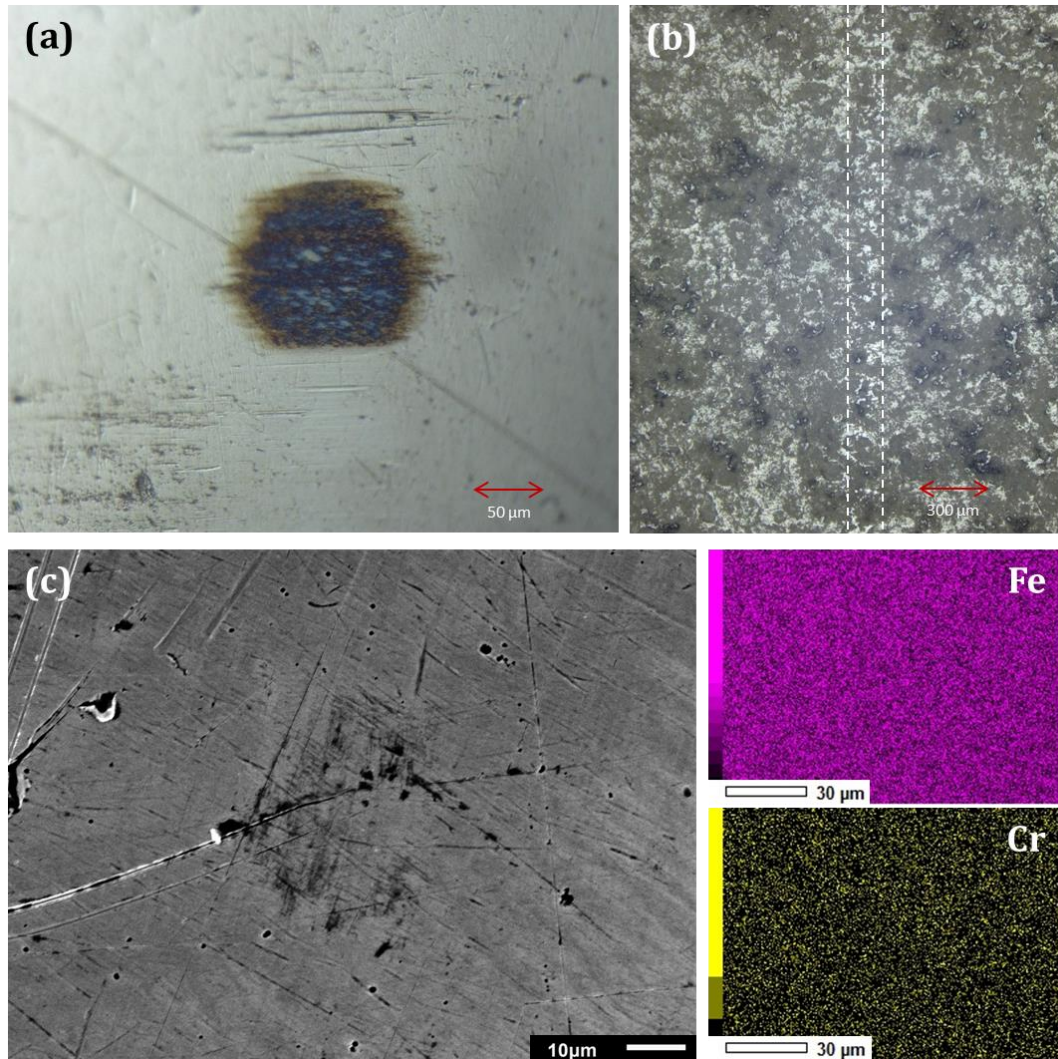


Figure A3-6 : Clichés de microscopie optique (a) d'usure de la bille en acier et (b) de la trace d'usure du second revêtement OMA étudié ; (c) cliché MEB et cartographies EDX de la trace d'usure sur la bille d'acier

A nouveau, le revêtement est très faiblement utilisé, la trace d'usure étant difficilement discernable. Une trace est par contre visible sur la contreface en acier (Figure A3-6). Cependant, d'après les observations MEB et analyses EDX, il ne s'agirait pas d'un transfert du revêtement sur la bille en acier. En effet, l'analyse EDX ne détecte pas de titane sur celle-ci. Il s'agirait simplement d'une trace résultante de l'échauffement de la

surface de la bille en acier, en contact avec le revêtement mais aucune modification chimique n'est détectée.

3. 3. Choix du matériau de contreface

Pour caractériser avec précision le comportement tribologique d'un matériau (un revêtement par exemple), la contreface utilisée ne doit pas perturber la mesure ou interagir avec le matériau testé. Le choix du matériau de celle-ci est donc primordial.

Les études présentées ici montrent que lorsque la bille est en acier inoxydable 100Cr6, elle s'use de manière significative lorsqu'elle vient frotter sur un revêtement OMA, alors que ce dernier ne s'use quasiment pas.

Il est donc préférable de constituer un couple « revêtement - contreface » avec en guise de contreface un matériau plus dur que l'échantillon à tester. Au vu des duretés des revêtements élaborés et du comportement observé avec une bille en acier (moins dure), le choix de la bille en alumine est donc justifié dans notre cas d'étude. Ainsi, avec la bille en alumine, son usure peut être négligée, et seule l'usure du revêtement OMA est alors étudiée.

REFERENCES

- [1] Moussaoui K. *Influence de l'usinage sur la durée de vie en fatigue de pièces aéronautiques en alliage de titane*. Thèse de doctorat : Université de Toulouse, 2013. 196 p.
- [2] ASTM International. *Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Forgings*. ASTM International, 2009. 7 p.
- [3] Combres Y. *Propriétés du titane et de ses alliages - M4780*. Tech. l'Ingénieur. 2010. p. 20.
- [4] Gey N. *Etude des changements de textures par transformation de phase $\beta \Rightarrow \alpha$ dans des produits TA6V laminés à chaud*. Thèse de doctorat : Université de Lorraine, 1997. 173 p.
- [5] Titane-productions. Propriétés du titane [en ligne]. Disponible sur : <www.titane-production.com/proprietes-titane/> (Consulté le : 25/02/2016).
- [6] Aubert & Duval. Fiche de données TA6V [en ligne]. Disponible sur : <www.aubertduval.com> (Consulté le : 05/01/2016).
- [7] Georges J.-M. *Frottement, usure et lubrification: tribologie ou science des surfaces*. Eyrolles éd. 2000. 424 p. ISBN : 2212058233.
- [8] Chen Y. *Tribomètres et essais tribologiques - TRI2010*. Tech. l'Ingénieur. 2011. p. 40.
- [9] Frêne J. et al. *Introduction à la tribologie - TRI100*. Tech. l'Ingénieur. 2011. p. 17.
- [10] Gras R. *Traitements et revêtements de surface à usage tribologique - TRI5100*. Tech. l'Ingénieur. 2011. p. 27.
- [11] Mu M. et al. « Preparation and tribological properties of self-lubricating TiO₂/graphite composite coating on Ti6Al4V alloy ». *Appl. Surf. Sci.* 2012. 258, 22, p. 8570-8576.
- [12] Berni M. et al. « Tribological characterization of zirconia coatings deposited on Ti6Al4V components for orthopedic applications ». *Mater. Sci. Eng. C.* 2016. 62, p. 643-655.
- [13] Raghu K. et al. « Tribological Behavior of WC-Co/NiCrAlY Coatings on Ti-6Al-4V ». *Int. J. Adv. Sci. Technol.* 2013. 57, p. 37-44.
- [14] Din S. H. et al. « Effect of CVD-diamond on the tribological and mechanical performance of titanium alloy (Ti6Al4V) ». *Tribol. Ind.* 2016. 38, 4, p. 530-542.
- [15] Proner A. *Revêtements par projection thermique - M1645*. Tech. l'Ingénieur. 1999. p. 25.
- [16] Anthony J. W. et al. Mineral Data Publishing: Anatase [en ligne]. *Handbook of Mineralogy*.

- Disponible sur : <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/anatase.pdf>>
(Consulté le : 05/01/2016).
- [17] Anthony J. W. et al. Mineral Data Publishing: Brookite [en ligne]. *Handbook of Mineralogy*.
Disponible sur : <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/brookite.pdf>>
(Consulté le : 05/01/2016).
- [18] Anthony J. W. et al. Mineral Data Publishing: Rutile [en ligne]. *Mineral Data Publishing*.
Disponible sur : <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/rutile.pdf>>
(Consulté le : 05/01/2016).
- [19] Keller F. et al. « Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum ». *J. Electrochem. Soc.* 1953. 100, 9, p. 411-419.
- [20] Safrany J. S. *Anodisation de l'aluminium et de ses alliages - M1630. Tech. l'Ingénieur*. 2008. p. 30.
- [21] Walsh F. C. et al. « Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys ». *Trans. Inst. Met. Finish.* 2009. 87, 3, p. 122-135.
- [22] Wang Y. M. et al. « Effect of discharge pulsating on microarc oxidation coatings formed on Ti6Al4V alloy ». *Mater. Chem. Phys.* 2005. 90, 1, p. 128-133.
- [23] Hussein R. O. et al. « The effect of current mode and discharge type on the corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coated magnesium alloy AJ62 ». *Surf. Coatings Technol.* 2011. 206, 7, p. 1990-1997.
- [24] Yerokhin A. L. et al. « Oxide ceramic coatings on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process ». *Surf. Coatings Technol.* 2005. 199, 2-3, p. 150-157.
- [25] Fatkullin A. R. et al. « Effect of positive and negative pulse voltages on surface properties and equivalent circuit of the plasma electrolytic oxidation process ». *Surf. Coatings Technol.* 2015.
- [26] Wood G. C. et al. « The anodizing of aluminum sulphate solutions ». *Electrochem. Acta.* 1970. 15, p. 1865-1876.
- [27] Yerokhin A. L. et al. « Plasma electrolysis for surface engineering ». *Surf. Coatings Technol.* 1999. 122, 2-3, p. 73-93.
- [28] Yao Z. et al. « Growth characteristics of plasma electrolytic oxidation ceramic coatings on Ti-6Al-4V alloy ». *Appl. Surf. Sci.* 2008. 254, p. 4084-4091.

- [29] Wang Y. M. et al. « Controlled synthesis of microarc oxidation coating on Ti6Al4V alloy and its antifriction properties ». *Mater. Sci. Technol.* 2004. 20, 12, p. 1590-1594.
- [30] Yerokhin A. L. et al. « Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti-6Al-4V alloy ». *Surf. Coatings Technol.* 2000. 130, 2-3, p. 195-206.
- [31] Martin J. et al. « Delay in micro-discharges appearance during PEO of Al: Evidence of a mechanism of charge accumulation at the electrolyte/oxide interface ». *Appl. Surf. Sci.* 2017. 410, p. 29-41.
- [32] Wang Y. et al. « Fretting wear behaviour of microarc oxidation coatings formed on titanium alloy against steel in unlubrication and oil lubrication ». *Appl. Surf. Sci.* 2006. 252, 23, p. 8113-8120.
- [33] Wang Y. M. et al. « Microarc oxidation and spraying graphite duplex coating formed on titanium alloy for antifriction purpose ». *Appl. Surf. Sci.* 2005. 246, 1-3, p. 214-221.
- [34] Wang Y. M. et al. « Microstructure and Dry Sliding Tribological Behavior of Microarc Oxidation Coating Formed on Ti6Al4V against Steel ». *Key Eng. Mater.* 2007. 336-338, p. 1734-1736.
- [35] Wang Y. M. et al. « Microarc oxidation coatings formed on Ti6Al4V in Na₂SiO₃ system solution: Microstructure, mechanical and tribological properties ». *Surf. Coat. Technol.* 2006. 201, p. 82-89.
- [36] Habazaki H. et al. « Formation and characterization of wear-resistant PEO coatings formed on β -titanium alloy at different electrolyte temperatures ». *Appl. Surf. Sci.* 2012. 259, p. 711-718.
- [37] Li Q. et al. « Correlations between the growth mechanism and properties of micro-arc oxidation coatings on titanium alloy: Effects of electrolytes ». *Surf. Coatings Technol.* 2017. 316, p. 162-170.
- [38] Aliasghari S. et al. « Plasma electrolytic oxidation of titanium in a phosphate/silicate electrolyte and tribological performance of the coatings ». *Appl. Surf. Sci.* 2014. 316, p. 463-476.
- [39] Sun X. T. et al. « Tribological Behaviour of Ceramic Coatings Formed on Titanium Alloy through Miro-Arc Oxidation Technique ». *Key Eng. Mater.* 2007. 353-358, p. 898-901.
- [40] Xue W. et al. « Structure and properties characterization of ceramic coatings

produced on Ti-6Al-4V alloy by microarc oxidation in aluminate solution ». *Mater. Lett.* 2002.

- [41] Banakh O. et al. « Synthesis by anodic-spark deposition of Ca- and P-containing films on pure titanium and their biological response ». *Appl. Surf. Sci.* 2016. 378, p. 207-215.
- [42] Khorasani M. et al. « Microstructure and wear resistance of oxide coatings on Ti-6Al-4V produced by plasma electrolytic oxidation in an inexpensive electrolyte ». *Surf. Coatings Technol.* 2011. 206, 6, p. 1495-1502.
- [43] Sun X. et al. « Composition and mechanical properties of hard ceramic coating containing α -Al₂O₃ produced by microarc oxidation on Ti-6Al-4V alloy ». *Thin Solid Films.* 2005. 471, 1-2, p. 194-199.
- [44] Martini C. et al. « PEO layers obtained from mixed aluminate-phosphate baths on Ti-6Al-4V: Dry sliding behaviour and influence of a PTFE topcoat ». *Wear.* 2010. 269, 11-12, p. 747-756.
- [45] Pourbaix M. *Atlas of Electrochemical Equilibria National in Aqueous Solution*. Ann Arbor : National Association of Corrosion Engineers, 1974. 644 p.
- [46] Han J. xiang et al. « The black and white coatings on Ti-6Al-4V alloy or pure titanium by plasma electrolytic oxidation in concentrated silicate electrolyte ». *Appl. Surf. Sci.* 2018. 408, p. 684-697.
- [47] Allendorf M. D. et al. « Thermodynamic Analysis of Silica Refractory Corrosion in Glass-Melting Furnaces ». *J. Electrochem. Soc.* 2001. 148, p. B59-B67.
- [48] Greenwood N. N. et al. « Silicon ». In : *Chem. Elem.* Oxford Butterworth-Heinemann, 1997. p. 328-366. ISBN : 0750633654.
- [49] Jung I.-H. et al. « Thermodynamic Modeling of the Al₂O₃-Ti₂O₃-TiO₂ System and its applications to the Fe-Al-Ti-O inclusion diagram ». *ISIJ Int.* 2009. 49, 9, p. 1290-1297.
- [50] Li X.-J. et al. « Wear and corrosion resistant coatings formed by microarc oxidation on TiAl alloy ». *Mater. Chem. Phys.* 2008. 107, 1, p. 148-152.
- [51] Wang Y. et al. « Dependence of growth features of microarc oxidation coatings of titanium alloy on control modes of alternate pulse ». *Mater. Lett.* 2004. 58, 12-13, p. 1907-1911.
- [52] Nominé A. et al. « High-Frequency-Induced Cathodic Breakdown during Plasma Electrolytic Oxidation ». *Phys. Rev. Appl.* 2017. 8, p. 31001-1-31001-5.
- [53] Durdu S. et al. « The tribological properties of bioceramic coatings produced on

- Ti6Al4V alloy by plasma electrolytic oxidation ». *Ceram. Int.* 2014. 40, 2, p. 3627-3635.
- [54] Vangolu Y. et al. « Wear properties of micro arc oxidized and hydrothermally treated Ti6Al4V alloy in simulated body fluid ». *Wear.* 2011. 271, 9-10, p. 2322-2327.
- [55] Wang Y. et al. « Growth, microstructure and mechanical properties of microarc oxidation coatings on titanium alloy in phosphate-containing solution ». *Appl. Surf. Sci.* 2004. 233, 1-4, p. 258-267.
- [56] Souza Santos P. et al. « Standard transition aluminas. Electron microscopy studies ». *Mater. Res.* 2000. 3, 4, p. 104-114.
- [57] Rogov A. B. et al. « The role of cathodic current in plasma electrolytic oxidation of aluminum: Phenomenological concepts of the “soft sparking” mode ». *Langmuir.* 2017.
- [58] Nominé A. et al. « Effect of cathodic micro-discharges on oxide growth during plasma electrolytic oxidation (PEO) ». *Surf. Coatings Technol.* 2015. 269, p. 131-137.
- [59] Mecuson-Jaspard F. *Oxydation des alliages d'aluminium aéronautiques par plasma électrolytique : caractérisation optique du procédé et étude des cinétiques de croissance des couches*. Thèse de doctorat : INP Lorraine, 2005. 215 p.
- [60] Nominé A. *Micro-décharges en milieu électrolytique aqueux et leur interaction avec les matériaux : le cas du procédé d'Oxydation par plasma électrolytique (PEO)*. Thèse de doctorat : Université de Lorraine, 2014. 215 p.
- [61] Troughton S. C. et al. « Cathodic discharges during high frequency plasma electrolytic oxidation ». *Surf. Coatings Technol.* 2018. 352, p. 591-599.
- [62] Lin X. et al. « Fretting wear of micro-arc oxidation coating prepared on Ti6Al4V alloy ». *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2010. 20, 4, p. 537-546.
- [63] Wilfred Taylor E. « Correlation of the Mohs's scale of hardness with the Vickers' s hardness numbers ». *Nature.* 1948. 74, 163, p. 718-721.
- [64] Dawn Markus. Rutile Mineral Information and data [en ligne]. *Hudson Institute of Mineralogy*. Disponible sur : <<https://www.mindat.org/min-3486.html>> (Consulté le : 23/12/2016).
- [65] Robert Rothenberg. Anatase Mineral Information and data [en ligne]. *Hudson Institute of Mineralogy*. Disponible sur : <<https://www.mindat.org/min-213.html>> (Consulté le : 23/12/2016).

- [66] Barrios De Arenas I. « Reactive Sintering of Aluminum Titanate ». In : Lakshmanan A (éd.). *Sinter. Ceram. - New Emerg. Tech.* 2012. p. 501-526. ISBN : 978-953-51-0017-1.
- [67] Busignies V. *Recherche de lois de mélange sur des propriétés mécaniques de systèmes granulaires compactés*. Thèse de doctorat : Université de Paris XI, 2005. 379 p.
- [68] Escobar J. *Elaboration et caractérisations de films anodiques composites lubrifiants à base de PTFE sur substrat d'aluminium*. Thèse de doctorat : Université de Toulouse III - Paul Sabatier, 2013. 219 p.
- [69] Liu Y. F. et al. « Fretting wear behavior of duplex PEO/chameleon coating on Al alloy ». *Surf. Coatings Technol.* 2018.
- [70] Mu M. et al. « One-step preparation of TiO₂/MoS₂ composite coating on Ti6Al4V alloy by plasma electrolytic oxidation and its tribological properties ». *Surf. Coatings Technol.* 2013. 214, p. 124-130.
- [71] Qin Y. et al. « Tribological properties of laser surface textured and plasma electrolytic oxidation duplex-treated Ti6Al4V alloy deposited with MoS₂ film ». 2014.
- [72] Chang F.-C. et al. « Microstructure and mechanical properties evaluation of molybdenum disulfide-titania nanocomposite coatings grown by plasma electrolytic oxidation ». 2016.
- [73] Sinkó K. et al. « Preparation effects on sol-gel aluminosilicate gels ». *J. Non. Cryst. Solids.* 1998. 231, 1, p. 1-9.
- [74] Jin J. et al. « Improving tribological and corrosion resistance of Ti6Al4V alloy by hybrid microarc oxidation/enameling treatments ». *Rare Met.* 2015. p. 1-9.
- [75] Hunger M. « Solid-State NMR Spectroscopy ». In : Chester A.W., Derouane E.G. (éd.). *Zeolite Charact. Catal.* Springer Science, 2009. p. 65-103.
- [76] Krznarić I. et al. « Physical Chemistry of Aluminosilicate Gels. Part 1. Influence of Batch Concentration on Chemical Composition of the Gels ». *Zeolites.* 1997. 19, 1, p. 29-40.
- [77] Krznarić I. et al. « Physical chemistry of aluminosilicate gels. Part 2 Influence of the batch molar ratio SiO₂/Al₂O₃ on chemical composition of the gels ». *Microporous Mesoporous Mater.* 1998. 20, 1, p. 161-175.

Titre : Elaboration et caractérisations de revêtements élaborés par Oxydation Micro-Arcs sur alliage de titane TA6V

Résumé : Les traitements de surface sont souvent nécessaires pour améliorer les performances des matériaux métalliques et élargir les spectres de leurs applications. L'alliage de titane TA6V (ou grade 5) est ainsi utilisé dans de nombreux domaines (du biomédical à l'aéronautique) car il est léger et possède de bonnes propriétés en anticorrosion et de résistance à la température. Cependant, son comportement tribologique est en fait médiocre et doit donc être amélioré à l'aide d'un revêtement.

L'objectif de ces travaux a été d'élaborer par Oxydation Micro-Arcs (OMA), des revêtements sur substrat TA6V, afin d'en améliorer les propriétés tribologiques. L'OMA est un procédé d'oxydation électrochimique innovant et récent, pour lequel restent à clarifier les mécanismes de croissance des revêtements et l'influence exacte de certains paramètres opératoires, en particulier la composition de l'électrolyte ou le signal électrique imposé.

L'étude systématique de différents électrolytes a tout d'abord permis d'élaborer des revêtements adhérents, avec des épaisseurs comprises entre 5 et 60 μm . Ces revêtements résultent de la conversion électrochimique du substrat et de l'incorporation d'espèces depuis l'électrolyte. Ils sont composés d'une phase amorphe, dont la proportion dépend directement de la quantité de silicates dans le bain, et de phases cristallisées formées suite à l'élévation importante de la température surfacique lors du traitement. La compréhension des corrélations entre électrolyte et revêtement a notamment permis de limiter la formation de la phase amorphe molle et de favoriser celle de structures cristallines dures, menant au final à un électrolyte optimisé.

L'étude des paramètres électriques, tels que la fréquence ou le temps de traitement, a mis en évidence par ailleurs leur influence importante sur la composition et la morphologie des revêtements. La modification du rapport cyclique a ainsi permis de modifier la composition chimique du revêtement, en favorisant la formation d'alumine cristallisée au sein de celui-ci.

Enfin, ces revêtements ont été caractérisés du point de vue mécanique. La présence de phases cristallisées dans le revêtement a permis d'en augmenter la dureté, en comparaison du substrat de TA6V. Toutefois, à cause de la rugosité élevée des revêtements élaborés par OMA, il est apparu indispensable d'effectuer un post-traitement de polissage mécanique pour réduire le coefficient de frottement et le volume de matière usée. Au final, la compréhension des corrélations entre paramètres opératoires et propriétés du revêtement a permis d'élaborer avec succès un revêtement aux propriétés tribologiques très prometteuses, c.-à-d. un coefficient de frottement inférieur à 0,3 et un volume usé inférieur à 0,01 mm^3 après 100 000 cycles, démontrant une amélioration significative des propriétés mécaniques surfaciques du substrat TA6V.

Mots-clés: Oxydation micro-arcs, revêtements, électrolyte, titane, alliage TA6V

Title: Elaboration and characterizations of coatings prepared by plasma electrolytic oxidation on TA6V titanium alloy

Abstract: Surface treatments are often needed for metallic materials in order to improve their performances and broaden their scope of applications. TA6V (or grade 5) titanium alloy is used in many fields (going from biomedical to aeronautical parts) because it is light and possesses good anticorrosion and thermal properties. Nevertheless its tribological behavior needs substantial improvements that a coating may provide.

The aim of this work was to prepare, using Plasma Electrolytic Oxidation (PEO), coatings on TA6V in order to improve its tribological properties. PEO is a recent and innovative electrochemical oxidation process for which growth mechanisms and accurate influence of operating parameters such as electrolyte composition or applied electrical signal, still need clarification.

Systematic study of several electrolytes led to the preparation of adherent coatings with thicknesses between 5 and 60 μm . These coatings result from both electrochemical conversion of the substrate and incorporation of compounds from the electrolyte. They are composed of an amorphous phase, its proportion depending directly on the silicates quantity in the bath, and crystalline phases formed after the important rise of surface temperature during treatment. The understanding of correlations between electrolyte and coatings have limited the formation of the soft amorphous phase and favored hard crystalline structures, leading to an optimized electrolyte.

The study of electrical parameters, such as frequency or treatment time, highlighted their strong influence on the coatings composition and morphology. The duty cycle influenced the chemical composition of the coatings, promoting the formation of crystalline alumina.

Finally coatings prepared with PEO were mechanically tested. The presence of crystalline phases allowed the increase of the coatings Vickers hardness compared to the bare TA6V. Nevertheless, due to the PEO coatings roughness, a step of mechanical polishing post-treatment appeared necessary in order to reduce the friction coefficient and wear loss. Finally, the understanding of correlations between process parameters and coatings properties, has successfully led to the preparation of a coating with promising tribological properties, namely a friction coefficient below 0.3 and a wear loss inferior to 0.01 mm^3 after 100,000 cycles, demonstrating a significant improvement in surface mechanical properties of the TA6V substrate.

Keywords: Plasma electrolytic oxidation, coatings, electrolyte, titanium, TA6V alloy