



HAL
open science

Effet de l'addition de TiB₂ sur les propriétés mécaniques et tribologiques de revêtements NiCrBSi déposés par projection thermique

Norbert Kazamer, Stephania Kossman, István Baranyi, Didier Chicot, Viorel-Aurel Serban, Zoltán Rajnai, Mircea Voda

► To cite this version:

Norbert Kazamer, Stephania Kossman, István Baranyi, Didier Chicot, Viorel-Aurel Serban, et al.. Effet de l'addition de TiB₂ sur les propriétés mécaniques et tribologiques de revêtements NiCrBSi déposés par projection thermique. *Matériaux et Techniques*, 2018, 106 (2), pp.202. 10.1051/mat-tech/2018026 . hal-02554760

HAL Id: hal-02554760

<https://hal.science/hal-02554760v1>

Submitted on 7 Oct 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Effet de l'addition de TiB_2 sur les propriétés mécaniques et tribologiques de revêtements NiCrBSi déposés par projection thermique

Norbert Kazamer¹, Stephania Kossman², István Baranyi³, Didier Chicot^{4,*}, Viorel-Aurel Serban¹, Zoltán Rajnai⁴, and Mircea Voda¹

¹ Université Politehnica de Timisoara, 300006 Timisoara, Roumanie

² Université de Lille, FRE 3723 LML Lab. de mécanique de Lille, 59000 Lille, France

³ Université Óbuda, 1034 Budapest, Hongrie

⁴ Université de Lille, LGCgE Lab. de génie civil et géo-environnement, EA4515, 59000 Lille, France

Reçu le 28 septembre 2017 / Accepté le 16 mai 2018

Résumé. L'influence de TiB_2 dans des revêtements à base nickel est étudiée du point de vue microstructurale (identification des phases et mesure de la porosité), mécanique (dureté et module d'élasticité par indentation instrumentée) et du comportement mécanique (résistance au frottement par usure pion/disque). Dans les deux revêtements à 2,5 et 10 % de TiB_2 , on note la présence de siliciures, carbures et borures mais uniquement la présence d'oxyde de titane pour la teneur à 10 %. La porosité est plus élevée (6 %) lorsque la teneur en TiB_2 est plus petite, elle est de 1,2 % pour l'autre revêtement. Après une discussion sur l'effet de taille et l'influence de la porosité sur la mesure des propriétés par indentation, la dureté est trouvée sensiblement la même dans les deux cas, autour de 3 GPa, alors que le module d'élasticité semble plus élevé (175 GPa au lieu de 150 GPa) pour la teneur la plus élevée en TiB_2 . Enfin, le coefficient de frottement est plus grand dans la zone de transition ou de rodage avant d'atteindre la même valeur moyenne de 0,6 dans le régime stationnaire.

Mots clés : revêtement NiCrBSi / microstructure / dureté / module d'élasticité / résistance au frottement

Abstract. Influence of TiB_2 addition on the mechanical and tribological properties of NiCrBSi deposited by flame spraying. Influence of TiB_2 addition in nickel-based coatings is studied from different point of views, microstructural (phases identification and porosity rate), mechanical (hardness and elastic modulus by instrumented indentation) and mechanical behavior (wear resistance by pin-on-disk system). In the two coatings containing 2.5 and 10% of TiB_2 , we note the presence of silicide, carbide and boride but only the presence of titanium oxide for 10% of TiB_2 . The porosity rate is higher (6%) when TiB_2 amount is lower, it is of 1.2% for the other coating. After discussing about the indentation size effect and the influence of porosity on the mechanical properties measurement by indentation, hardness is found to be similar in the two cases, around 3 GPa, whereas the elastic modulus seems to be slightly higher (175 GPa against 150 GPa) for the highest content in TiB_2 . Finally, the friction coefficient is higher in the transition or running zone before reaching the same mean value of 0.6 in the stationary stage.

Keywords: NiCrBSi coating / microstructure / hardness / elastic modulus / wear resistance

1 Introduction

La projection thermique est une technologie largement employée pour la production de revêtements utilisés pour réduire la dégradation des composants dans divers équipements mécaniques et, par conséquent, pour augmenter leur durée de vie. Parmi toutes les techniques

envisageables, la projection à la flamme est sans doute la plus fréquente car elle est relativement facile à mettre en œuvre, et elle permet de recouvrir des géométries complexes. Le matériau à déposer se présente sous forme de tige, de fil ou de poudre. Il est partiellement ou totalement fondu avant d'être projeté sur la surface du substrat [1]. Les particules qui sont accélérées atteignent ensuite le substrat et s'étalent à sa surface. Un processus d'accrochage mécanique se produit ainsi entre le substrat et les gouttelettes de projection. Toutefois, les revêtements

* e-mail : didier.chicot@univ-lille1.fr.

ont généralement une morphologie irrégulière et présente une relative grande porosité avec des pores interconnectés [2]. C'est pourquoi le processus est souvent suivi d'un traitement thermique de refusion pour diminuer cette porosité [3] néfaste pour que le comportement mécanique soit acceptable selon les conditions d'utilisation en service de la pièce revêtue.

Certains alliages à base de Ni ont des propriétés qui leur permettent d'être utilisés dans plusieurs applications comme pour des chaudières, des échangeurs de chaleur, des turbines, des extrudeuses et des machines agricoles [4]. Parmi ces alliages, les alliages autofondants de NiCrBSi sont utilisés grâce à leur dureté élevée, leur bonne adhésion par des liens métallurgiques avec le substrat et une bonne résistance à la corrosion et à l'usure à haute température [5,6]. En effet, la formation de borures et de carbures enrobés dans la microstructure de l'alliage NiCrBSi améliore leur résistance à l'abrasion et à l'usure [6].

D'autre part, le diborure de titane (TiB_2) peut être utilisé comme renfort pour les alliages autofondants à base de Ni, parce qu'ils présentent une dureté (18–35 GPa) et une température de fusion (3225 °C) très élevées [7]. L'addition de TiB_2 aux revêtements de NiCrBSi doit donc améliorer leur résistance à l'usure. C'est ce qu'ont montré Umanskyi et al. [8] par la formation d'un film protecteur d'oxyde à la surface grâce à une concentration en masse de 20 % de TiB_2 dans les revêtements NiCrBSi. Cependant, une trop forte composition entraîne une dégradation du revêtement en le fragilisant [9].

Dans ce travail, des revêtements de NiCrBSi avec ajout de TiB_2 sont déposés par projection à la flamme suivie d'un traitement thermique de refusion. Les propriétés mécaniques sont étudiées par macroindentation instrumentée et le comportement tribologique par essai d'usure pion/disque pour évaluer l'impact de l'addition de TiB_2 .

2 Matériaux et procédure expérimentale

2.1 Fabrication des revêtements et caractérisation microstructurale

Les revêtements de NiCrBSi avec différentes compositions de TiB_2 ont été déposés par projection à la flamme pendant approximativement 5 minutes. Le détail des conditions de déposition par projection thermique est présenté dans le [Tableau 1](#).

L'atomisation à l'eau a été utilisée pour la fabrication des poudres d'alliage autofondants de NiCrBSi, laquelle produit des particules avec des énergies stockées élevées qui participent grandement au processus de pulvérisation. La granulométrie des particules varie autour de $105 \pm 60 \mu m$ et pour les particules de TiB_2 , beaucoup plus petites, la granulométrie est voisine de $9 \pm 3 \mu m$. La composition chimique des poudres est présentée dans le [Tableau 2](#). Deux compositions différentes en volume de TiB_2 ont été utilisées, 2,5 % et 10 %, elles sont référencées respectivement NTB2,5 et NTB10 dans ce travail.

Parmi les technologies les plus fréquemment utilisées pour le processus de fusion, on trouve les procédés à la flamme, au four et la refusion laser [4,10]. La technologie la plus utilisée est sans doute le traitement thermique de

Tableau 1. Conditions de déposition par projection thermique.

Table 1. Flame spraying conditions for coating deposition.

Matériau projeté	NiCrBSi – TiB_2
Matériau du substrat	Acier
Rugosité de surface	
Méthode	Grenaillage
Matériau	Bille d'acier refroidie
Rugosité de surface	min. $75 \mu m$
Marque du pistolet de déposition	Metatherm
Génération de la flamme	
Combustible	Acétylène (C_2H_2)
Gaz secondaire	Oxygène (O_2)
Flamme stœchiométrique $C_2H_2:O_2$	1:2
Température du substrat	105 °C
Température de pulvérisation	2650 °C
Température de fusion	1050 °C
Vitesse des particules	100 m.s ⁻¹
Condition de déposition	
Taux d'alimentation en poudre	2.5 kg.h ⁻¹
Distance de stand-off	120 mm
Gaz propulseur	Air purifié
Mouvement relative du pistolet	Translation sur les échantillons

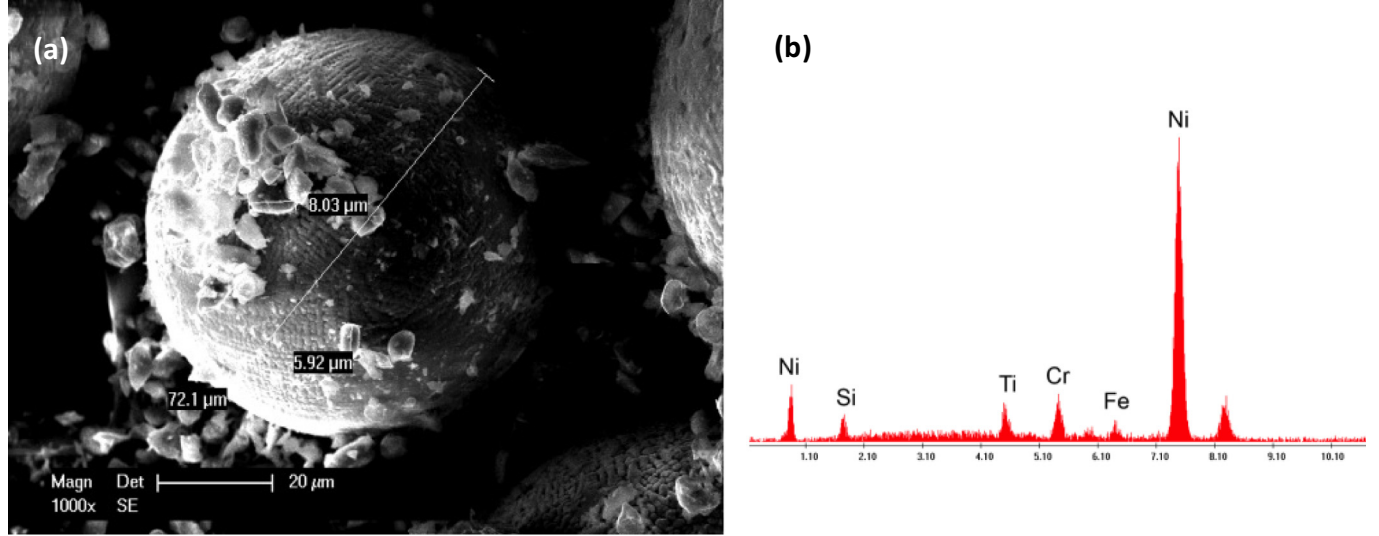
refusion à la flamme en raison de son faible coût, de la facilité de prise en main et l'absence d'investissements futurs pour ce type d'équipement. Ainsi, le traitement thermique de refusion a été réalisé pour les deux revêtements dans les mêmes conditions en utilisant l'énergie d'une flamme d'oxy-acétylène portée à 1050 °C pour diminuer la porosité des revêtements en s'appuyant sur des données issues de la littérature [5].

Pour améliorer l'adhérence du film sur son substrat, le substrat a été dégraissé, puis sablé avant d'être immédiatement recouvert pour éviter toute modification chimique de la surface du substrat pouvant être néfaste à l'adhérence du revêtement [11]. Le grenaillage a été effectué à l'aide de particules de fer refroidies pour rectifier la surface de l'échantillon et ne pas laisser de particules sur le substrat. Nous avons obtenu une valeur minimale de $75 \mu m$ pour la rugosité, créant ainsi les conditions d'un bon accrochage mécanique. La valeur obtenue pour Ra est de $39 \mu m$ pour les NTB2,5 et de $25 \mu m$ pour l'échantillon NTB10. Les valeurs ont été déterminées en calculant la moyenne arithmétique de six zones différentes du revêtement en utilisant le logiciel de traitement d'image du microscope confocal à balayage laser.

La caractérisation microstructurale des poudres et des revêtements a été faite avec un microscope à balayage laser confocal (Keyence VK-X) et un microscope électronique à balayage (MEB) avec dispersion d'énergie à rayons X (Philips XL-30 ESEM). La composition des phases a été estimée par diffraction des rayons X (Philips X'Pert).

Tableau 2. Composition chimique des poudres NiCrBSi et TiB₂.**Table 2.** Chemical composition of NiCrBSi and TiB₂ powders.

Powder	Ni	Ti	Cr	B	Si	Fe	C
NiCrBSi	Bal		6	1	4	1,5	0,3
TiB ₂		Bal		30		0,1	0,5

**Fig. 1.** (a) Morphologie obtenue par MEB des poudres de NiCrBSi et TiB₂. (b) Analyse EDS des poudres.**Fig 1.** (a) SEM observation and (b) EDS analysis of the NiCrBSi and TiB₂ powders.

La morphologie obtenue par MEB et l'analyse spectroscopique à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) des poudres sont montrées sur la Figure 1. Les poudres de NiCrBSi révèlent une morphologie sphéroïdale et les particules de TiB₂ plus petites sont collées à leurs surfaces. La présence des éléments nickel, chrome et silicium est confirmée par analyse EDS (Fig. 1b). Noter que l'élément bore n'est pas visible par analyse EDX du fait que son faible numéro atomique qui le rend détectable que s'il est présent en grande quantité, ce qui n'est pas le cas pour les revêtements étudiés ici (environ 1 % en masse de bore).

2.2 Caractérisation mécanique et tribologique

Pour les essais d'indentation, les échantillons ont été polis mécaniquement avec des papiers abrasifs de SiC (du grade 500 au grade 4000), en finissant avec un polissage mécano-chimique avec suspension de silice colloïdale. Les essais en macro-indentation instrumentée ont été réalisés avec l'instrument Zwick ZHU 2,5 en utilisant un indenteur Vickers présentant un défaut de pointe (h_b) approximatif de 100 nm représentant la distance entre le bout de la pointe émoussée et la pyramide théorique idéale. Cette valeur intervient dans le calcul de l'aire de contact entre l'indenteur et le matériau [12]. Au moins 5 essais ont été réalisés à la charge de 20 N de manière à ce que la réponse globale du matériau se situe à des profondeurs comprises entre 15 et

20 μ m. Les vitesses de chargement et de déchargement sont de 40 N/min de manière à respecter les conditions standards d'indentation [13], à savoir 30 s à la fois pour les périodes de chargement et de déchargement. Le temps de maintien à la charge maximale (P_{max}) est fixé à 15 s. L'espacement entre les empreintes est au moins trois fois supérieur à la longueur des diagonales de manière à ce que le champ de déformation plastique d'une empreinte n'affecte pas la mesure de la suivante.

À partir des essais d'indentation instrumentée, le module d'élasticité et la dureté sont calculés en utilisant les relations suivantes [14] :

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A_c}}; \frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (1)$$

où E_r est le module d'élasticité réduit ; S la pente calculée à la courbe de décharge (dP/dh) en considérant la profondeur maximale ; β est un facteur géométrique de correction égal à 1,05 pour un indenteur Vickers [15] ; A_c est l'aire de contact ; E , ν et E_i , ν_i sont respectivement les modules d'élasticité et les coefficients de Poisson du matériau et de l'indenteur (1140 GPa et 0,07, respectivement pour le diamant).

L'aire de contact est donnée par l'équation :

$$A_c = 24,5(h_c + h_b)^2 \quad (2)$$

où h_c est la profondeur de contact calculée à partir de la relation proposée par Oliver et Pharr [12], h_b le défaut de pointe estimé par observation au MEB (pour notre pointe, $h_b = 100$ nm) :

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (3)$$

où h_{\max} est la profondeur maximale atteinte par l'indenteur sous la charge maximale et où ε est une constante égale à 0,75 pour un indenteur pyramidal [14].

La dureté représente une contrainte et s'obtient par le rapport de la charge (P_{\max}) sur une surface. Cette surface, ou aire de contact, peut être calculée en prenant en compte ou non la déformation autour de l'empreinte. La prise en compte se fait en considérant la profondeur de contact dite hc qui tient compte de la formation d'un bourrelet ou de la déflexion des faces de l'empreinte selon le comportement mécanique du matériau [16]. On peut aussi considérer la profondeur maximale pour son calcul ce qui revient à négliger les déformations autour de l'empreinte.

D'autre part, on peut considérer l'aire de contact projetée à la surface du matériau ou alors la surface de contact dite réelle entre l'indenteur et le matériau, à savoir les quatre faces de la pyramide dans le cas de l'indenteur Vickers. Selon donc la définition de la dureté choisie, il est possible de calculer deux valeurs de dureté, soit la dureté Martens (HM) qui considère l'aire de contact réelle avec la profondeur maximale et soit la dureté dite instrumentée (HIT) qui prend en compte l'aire de contact projetée avec la profondeur de contact. Bien évidemment, les deux nombres obtenus ne sont pas comparables. Mais le premier nombre de dureté s'apparente plutôt à la dureté Vickers (HV) plus connue, et la seconde à la dureté mesurée en nanoindentation. Les expressions pour HM , HIT et HV sont respectivement les suivantes :

$$\begin{aligned} HM &= \frac{P_{\max}}{26,43(h_{\max} + h_b)^2}; \\ HIT &= \frac{P_{\max}}{24,5(h_c + h_b)^2}; \\ HV &= 1,8544 \frac{P_{\max}}{(d)^2} \end{aligned} \quad (4)$$

où d est la diagonale de l'empreinte.

Des essais de microindentation Vickers ont également été réalisés à la surface des échantillons en utilisant la machine Zwick ZHV μ -S avec une charge appliquée de 2,9 N. La distance entre les empreintes a été fixée à 200 μ m pour les mêmes raisons que celles décrites précédemment. À partir des données obtenues, la dureté Vickers (HV) a été calculée à l'aide de la relation 4.

Enfin, des essais tribologiques en contact plan-plan ont été réalisés pour comparer la résistance à l'usure des deux revêtements étudiés. Les essais ont été réalisés dans un tribomètre non-commercial en appliquant un effort perpendiculairement à la contrepartie avec un mouvement alternatif. Les conditions expérimentales sont une force appliquée de 500 N, une vitesse de glissement de 25 mm.s⁻¹, la contrepartie est une plaque en acier normalisé G23Mn6,

l'aire de contact est de 15 par 15 mm² et la distance de glissement est de 48 m. La plaque en acier a été polie avec du papier SiC jusqu'au grade 1200. La dureté moyenne de la plaque est de 420 HBW en dureté Brinell avec une bille en carbure de tungstène.

3 Résultats et discussion

3.1 Caractérisation microstructurale des revêtements NTB

La Figure 2 montre la section transversale du revêtement NTB2,5 observé par MEB, et montre que l'épaisseur est approximativement de 650 μ m avec une surface extérieure relativement lisse.

Nous n'avons pas observé de fissures ou de particules d'oxydes à l'interface substrat/revêtement. On peut donc raisonnablement supposer que le revêtement a une bonne adhérence sur le substrat [17]. Les analyses EDS des régions 1 et 2 montrées sur la Figure 2b correspondant à un agrandissement de la Figure 2a, sont présentées respectivement sur les Figure 2c et d. La présence du chrome, du carbone et du silicium a été mise en évidence dans la région 1. Ils existent probablement des composés binaires comme des siliciures et des carbures de différentes stœchiométries. Dans la région 2, on note la présence de titane, de silicium et de chrome, laissant supposer une possible formation de siliciures.

La section transversale du revêtement NTB10 observée par MEB est montrée sur la Figure 3a. L'épaisseur du dépôt est approximativement de 700 μ m avec une surface externe plus rugueuse que pour l'échantillon NTB2,5. De la manière similaire, nous n'avons pas observé de fissures à l'intérieur du dépôt ni de délamination à l'interface. Les analyses EDS des régions 1 et 2 signalées sur un agrandissement de la microstructure (Fig. 3b) sont présentées sur les Figure 3c et d. Dans la région 1 (Fig. 3c), les éléments Cr, Ni, Si, O et C ont été identifiés avec la possibilité de former des composés stables selon l'énergie libre de formation [18]. L'analyse EDS de la région 2 (Fig. 3d) a montré la présence des éléments Ti, O et Ni. La présence d'oxygène associé au titane laisse entrevoir la possibilité de formation d'oxyde TiO₂. En effet aux températures supérieures à 700 °C, Aniolek *et al.* [19] ont trouvé la formation d'un film constitué de particules d'oxydes.

Une analyse complémentaire par diffraction des rayons X a été réalisée pour vérifier la présence de ce type de phases dans les deux revêtements. La phase majoritaire correspond au Ni dans les deux revêtements avec un taux de 52,5 % pour le NTB2,5 et de 48 % pour le NTB10. D'autres phases ont été identifiées également dans les deux revêtements, il s'agit du borure de nickel (Ni₃B), du siliciure de titane chrome (Ti₂Cr_{2,98}Si_{1,02}) et du siliciure de fer (Fe₅Si₃). Les quantités respectives de ces phases, indiquées sur la Figure 4, sont de 24,2 ; 10,1 et 3 % pour le NTB2,5 et de 21 ; 9 et 3 % pour le NTB10 qui sont des valeurs très voisines dans les deux cas.

Pour le revêtement NTB2,5, l'analyse a également montré la présence de carbure de chrome lié au bore (Cr₃B_{0,4}C_{1,6}). Par contre, ce sont les phases borure de chrome (Cr₅B₃) et oxyde de titane (Ti_{2,5}O₃) qui ont été identifiées dans

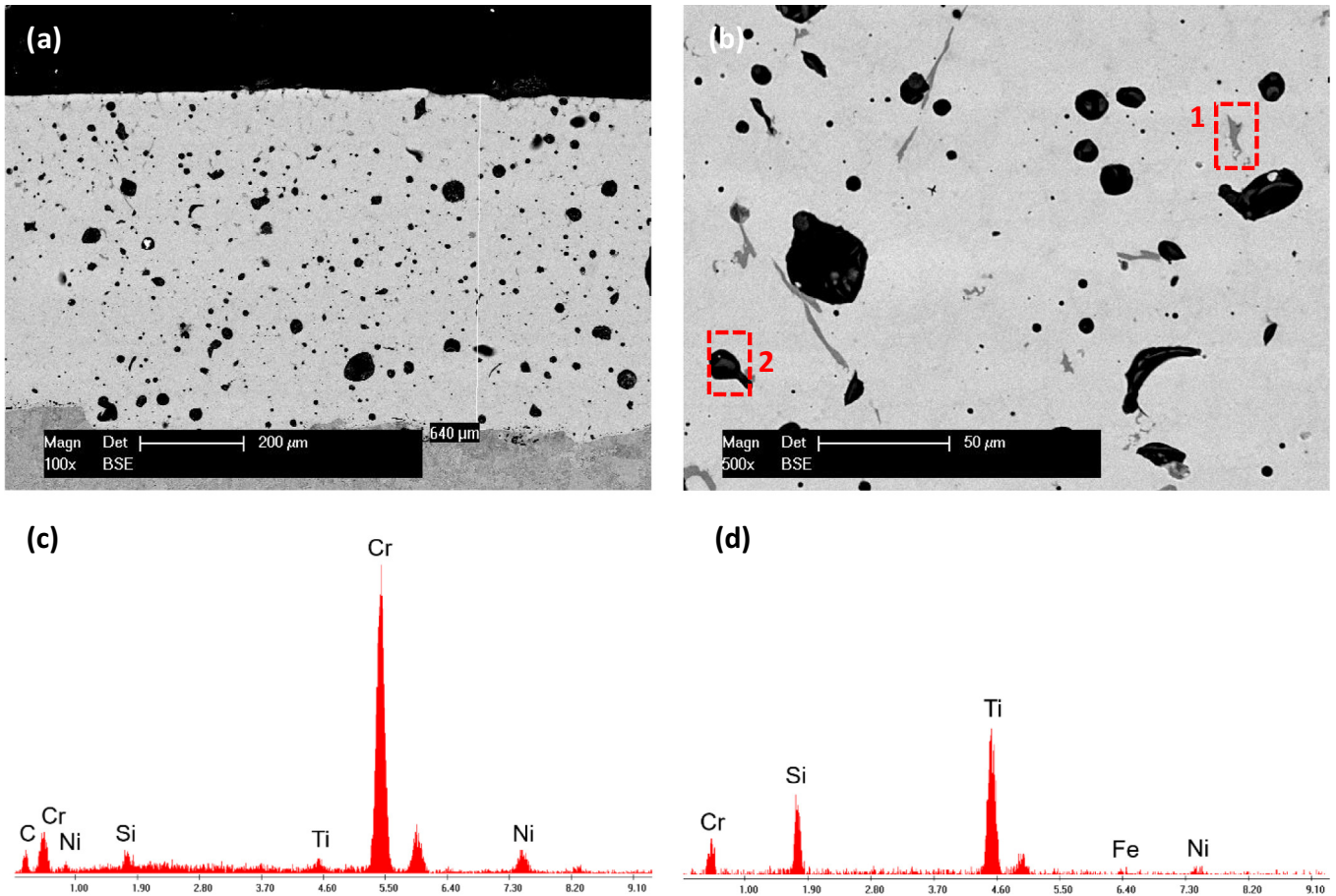


Fig. 2. Observation du revêtement NTB2,5 (a) Micrographie par MEB de la section transversale. (b) Détail de la section transversale. (c) Analyse EDS de la région 1 signalée en (b) et (d) Analyse EDS de la région 2 signalée en (b).

Fig. 2. Observation of the coating NTB2,5 (a) SEM micrograph of the cross section; (b) detail of (a); (c, d) EDS analysis of region 1 and region 2 shown in (b), respectively.

le revêtement NTB10. La formation de la phase $Ti_{2,5}O_3$ est possible parce que le titane peut s'oxyder facilement même à température ambiante. Umanskyi *et al.* [9] ont trouvé que, dans des revêtements déposés par plasma, les phases de nickel, borure de chrome et oxyde de chrome participaient avantagement à la résistance à la corrosion. Une étude précédente a montré que l'addition de TiB_2 favorisait la formation de films d'oxyde qui aident à la résistance à l'usure [9]. Enfin, des nitrures de Ni ou de Cr ne sont pas observables, ce qui est souhaitable car ils sont reconnus pour avoir un effet négatif sur la résistance à la corrosion [20].

Dans les revêtements céramiques déposés par projection à la flamme, la porosité peut varier dans une large gamme entre 1 % et 20 %. C'est un paramètre critique sur la qualité du revêtement [21]. La porosité a une influence importante dans la formation de microfissures qui est un défaut bien évidemment non désiré pour ce type d'application [22]. Nous avons mesuré la porosité dans les revêtements NTB2,5 et NTB10 par analyse d'image en utilisant le logiciel ImageJ. La porosité mesurée est de 6 % pour le NTB2,5 et de 1,2 % pour le NTB10.

Le traitement thermique de refusion est justement réalisé pour réduire la porosité dans les revêtements NiCrBSi, pour lesquels les éléments B et Si diminuent la

température de fusion ($1030\text{ °C} - 1130\text{ °C}$) [2]. Lors de ce traitement, un phénomène métallurgique et chimique dans le revêtement provoque des réactions de désoxydation et d'extraction de gaz. La formation d'un liquide eutectique à basse température permet de remplir les vides dans la matrice solide, ce qui conduit à la réduction de la porosité du revêtement [2]. Dans ces conditions, la microstructure est plus dense, l'adhérence est renforcée et la dureté ainsi que la résistance à la corrosion sont améliorées.

La différence de porosité entre les deux échantillons peut être liée à la différence de vitesse de solidification [16], probablement dû au fait que les conductivités thermiques du NiCrBSi et le TiB_2 à 1000 °C soient différentes. Elles prennent respectivement les valeurs de $13,6$ et de $78,1\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [7,23].

3.2 Essais d'indentation

La Figure 5 montre les courbes force déplacement obtenues avec la charge d'indentation de 20 N appliquées aux échantillons NTB2,5 et NTB10. Le point du zéro contact des courbes a été approximé à partir du premier incrément de force.

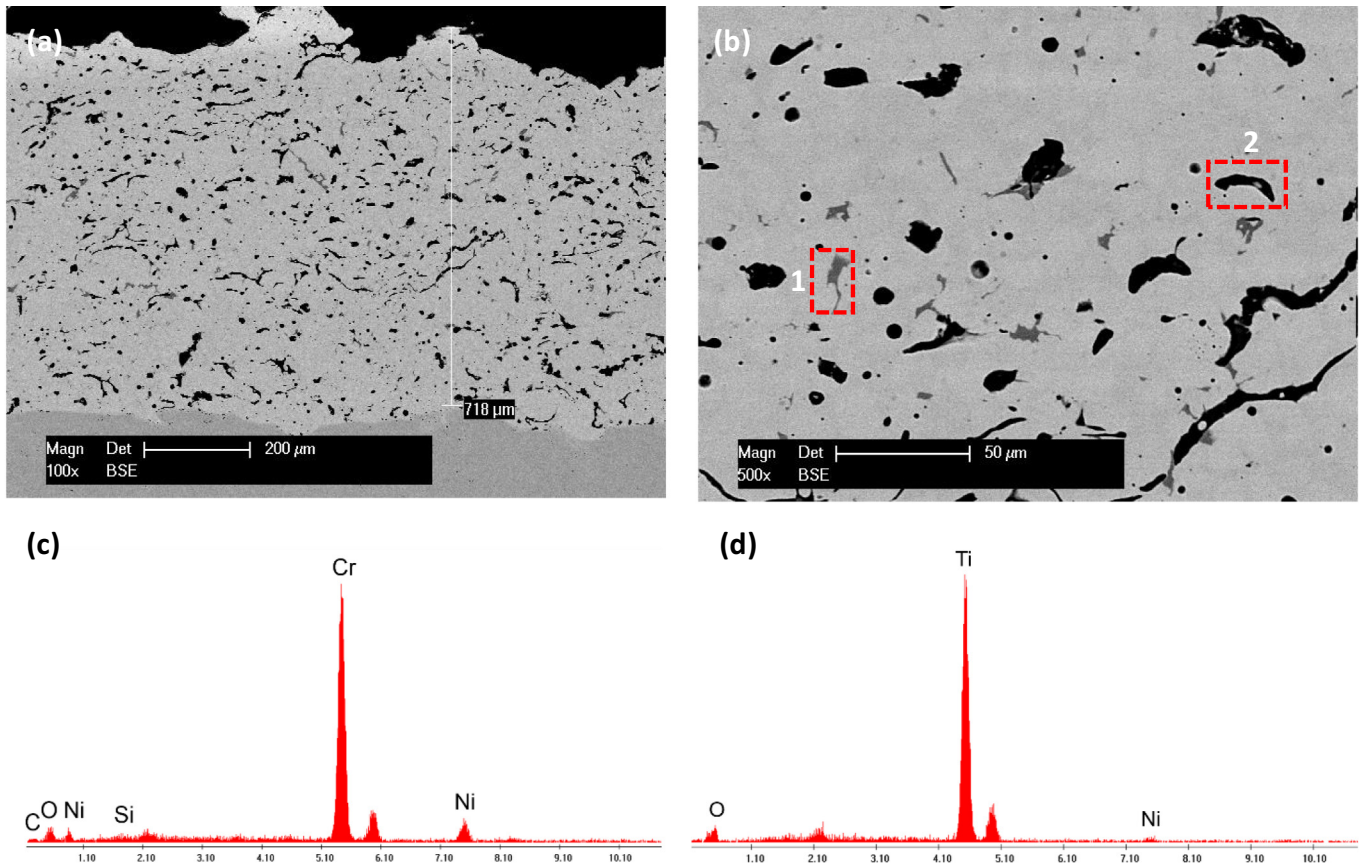


Fig. 3. (a) Micrographie par MEB de la section transversale du revêtement du NTB10. (b) Détail section transversal NTB10. (c) Analyse EDS de la région 1 signalé en (b). (d) Analyse EDS de la région 2 signalé en (b).

Fig 3. Observation of the coating NTB10 ((a) SEM micrograph of the cross section; (b) detail of (a); (c, d) EDS analysis of region 1 and region 2 shown in (b), respectively).

Pour les deux échantillons, les courbes sont pratiquement superposées, ce qui laisse supposer que la réponse des revêtements à cette charge d'indentation peut être représentative du comportement global des matériaux. Toutefois, les petites variations qui sont observées sont attribuées à l'influence de la porosité sur les propriétés des matériaux. À partir de ces courbes, nous avons calculé les duretés Martens (HM) et instrumentée (HIT), ainsi que le module d'élasticité en utilisant la méthode développée par Oliver et Pharr (Eq. (1)) [14]. Pour les calculs, nous avons pris un coefficient de Poisson ν de 0,3 pour le matériau. Les résultats sont rassemblés dans le [Tableau 3](#). Nous avons également collecté dans ce tableau les valeurs de dureté obtenues par microindentation Vickers classique calculées à partir de l'équation 4.

Pour des revêtements NiCrBSi de même nature, Serres *et al.* [3] ont trouvé que le module d'élasticité mesuré par nanoindentation jusqu'à 30 mN varie entre 220 et 230 GPa. Il faut préciser qu'à ces échelles de mesure, les résultats du module d'élasticité ne prennent pas en compte la porosité du matériau car il s'agit d'une mesure très localisée. Comme les essais réalisés en macroindentation à 20 N donnent une réponse globale du matériau, il y a prise en compte de ces hétérogénéités. En comparant les valeurs obtenues pour les deux échantillons à la valeur théorique,

nous trouvons une différence dans le module d'élasticité supérieure à 20 %, soit en effet respectivement 33 et 23 % pour les revêtements NTB2,5 et NTB10 comparée à une valeur moyenne de 225 GPa. Il est clair que le module d'élasticité est une propriété très affectée par la porosité du matériau et qu'il est normal de trouver des valeurs de module qui peuvent être très nettement inférieures à celles trouvées dans la littérature pour les matériaux massifs ou présentant d'autres taux de porosité. Pour estimer le module d'élasticité des matériaux poreux, différentes expressions relient le module d'élasticité du matériau poreux au module du matériau massif et au taux de porosité [24] et montrent toutes que plus la porosité est importante plus le module est faible. Ainsi, étant donné les valeurs différentes du taux de porosité, 1,2 % pour l'échantillon NTB10 et 6 % pour le revêtement NTB2,5, il est logique que le module du revêtement NTB2,5 soit inférieure à celui du revêtement NTB10. D'autre part, la concentration supérieure de TiB_2 dans le NTB10 ainsi que la présence de phases différentes comme Cr_5B_3 et $Ti_{2.5}O_3$ peut aussi justifier cet écart dans les modules d'élasticité.

De manière générale, la mesure du module d'élasticité correspond à la réponse élastique du matériau du revêtement seul si la profondeur d'indentation est inférieure à 1 % de l'épaisseur du revêtement, cette valeur

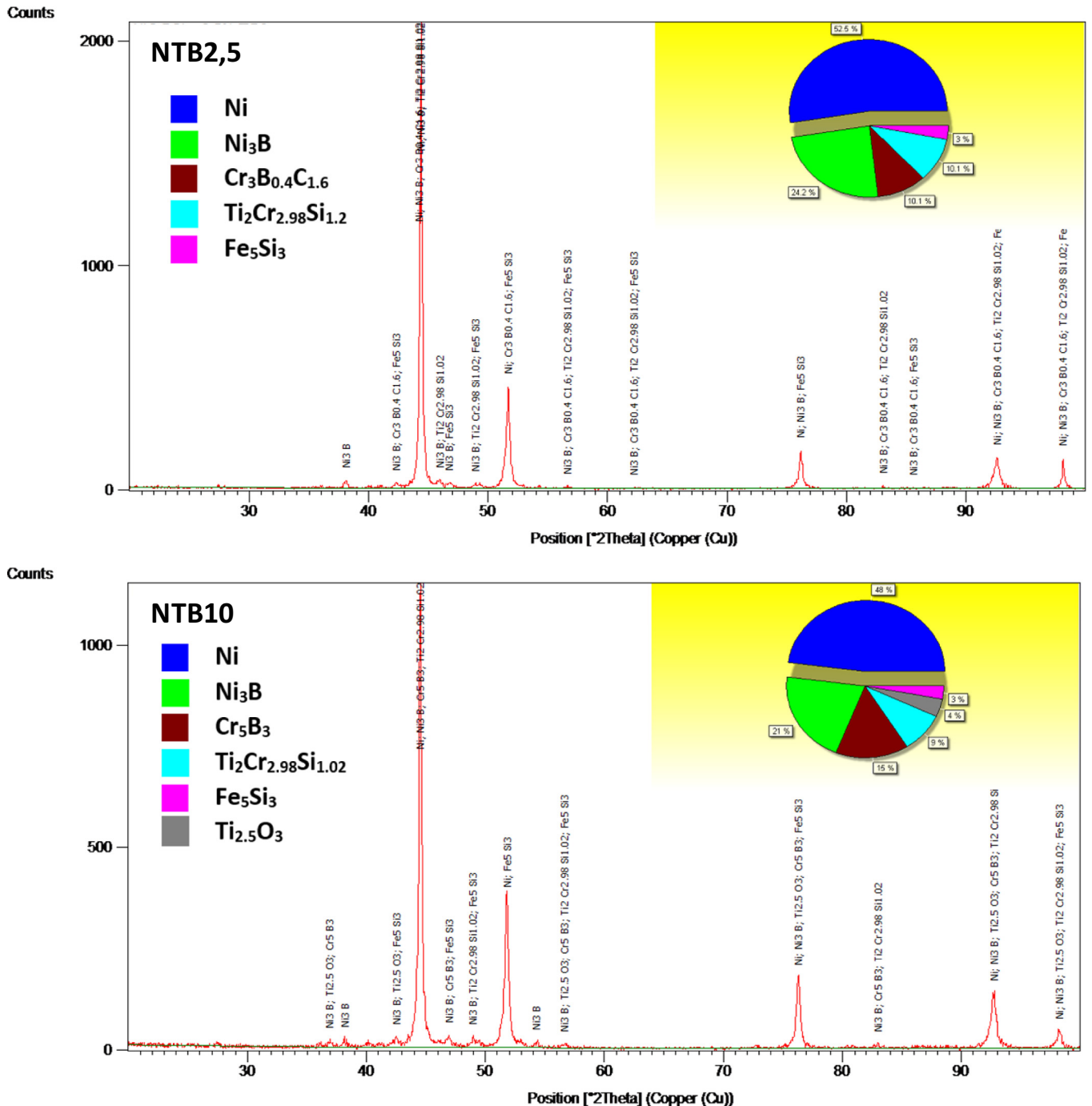


Fig. 4. Analyse par diffraction de rayons X dans les revêtements NTB2,5 et NTB10.

Fig 4. XRD analysis of NTB2,5 and NTB10 coatings.

étant donné à titre très indicatif selon les propriétés mécaniques respectives du revêtement et du substrat. Au-delà, il est possible que le substrat intervienne dans la réponse du matériau revêtu et, par conséquent, le module d'élasticité mesuré peut prendre en compte celui du substrat. C'est pourquoi nous avons réalisé quelques essais à la charge d'indentation de 5 N dans l'échantillon NTB2,5 qui a une épaisseur plus petite ($\sim 650 \mu\text{m}$) que l'échantillon NTB10 ($\sim 700 \mu\text{m}$). Pour le NTB2,5, la profondeur

maximale atteinte était égale à 1,25 % de l'épaisseur du revêtement ($8 \mu\text{m}$). Nous avons malgré tout obtenus des résultats similaires pour le module d'élasticité, soit 160 GPa. Finalement, cela veut dire que l'influence du substrat n'est pas importante dans notre étude. D'autre part, les modules d'élasticité pour les deux revêtements sont proches du module du substrat en acier (200 GPa). On peut alors supposer que les discontinuités des contraintes à l'interface entre le revêtement et le substrat sont

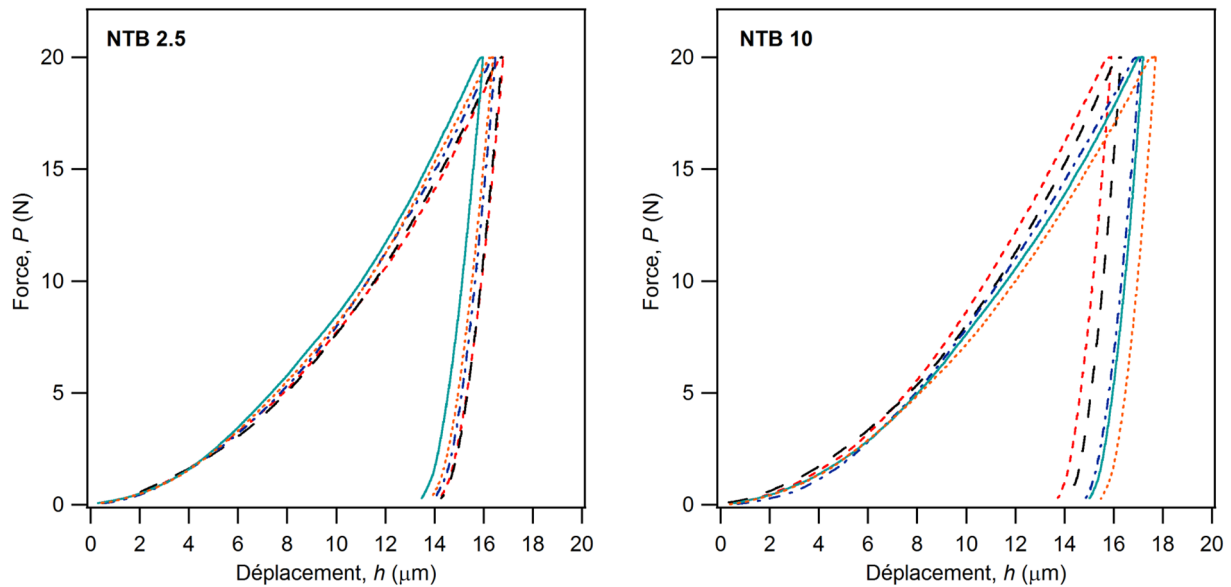


Fig. 5. Courbes force-déplacement avec la charge d'indentation de 20 N appliquée aux revêtements NTB2,5 et NTB10.

Fig 5. Load-displacement curves using the indentation load of 20 N into NTB2,5 and NTB10 coatings.

Tableau 3. Propriétés mécaniques obtenues par macro-indentation instrumentée.

Table 3. Mechanical properties deduced from instrumented macro-indentation test.

Propriété	NTB2,5	NTB10
Module d'élasticité (GPa)	150 ± 9	174 ± 11
<i>HM</i> (GPa)	$2,8 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,2$
<i>HIT</i> (GPa)	$3,5 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,3$
<i>HV</i> (GPa)	$3,2 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,2$
<i>HM/E</i>	0,019	0,015

minimisées, ce qui permet une adaptation par flexion du revêtement sans fissuration ou décohésion [25].

Le calcul de la dureté prend en compte la zone de déformation plastique du matériau plusieurs fois plus grande que la taille de l'empreinte. Dans le cas d'un revêtement, il faut donc que cette zone n'affecte pas le substrat pour que la dureté représente uniquement celle du revêtement. Il existe plusieurs approches mais généralement, on peut admettre que la profondeur maximale ne doit pas dépasser 7–10 % de l'épaisseur du revêtement pour éviter l'influence du substrat dans la mesure [26]. Pour les conditions d'essais d'indentation appliquées dans notre étude, cette règle est respectée et la dureté mesurée n'est donc pas affectée par le substrat.

D'autre part, les valeurs de dureté Martens (*HM*), instrumentée (*HIT*) et Vickers (*HV*) sont très similaires pour les deux échantillons testés. Nous montrons ainsi que l'addition de TiB_2 n'affecte pas de manière significative cette propriété. Toutefois, des études ont montré que, de manière similaire au module d'élasticité, la dureté diminue avec la porosité [24,27]. Les résultats obtenus sont donc apparemment contradictoires mais, il faut tenir en compte que le matériau est complexe (e.g. microstructure et

morphologie) et que sa réponse ne dépend pas exclusivement de la porosité du matériau et de la teneur en TiB_2 , mais aussi des mécanismes développés durant le processus de déformation pendant l'essai d'indentation. Par exemple, on peut citer la compaction de particules situées juste en-dessous de l'indenteur [28] et la présence des différentes phases identifiées dans l'analyse microstructurale (Fig. 5). Cariou *et al.* [29] ont trouvé que dans un matériau présentant une porosité importante, le matériau massif qui contribue à la déformation est concentré dans une région étroite parallèle à l'interface indenteur-matériau, où le matériau présente un comportement plastique contractant.

La Figure 6 montre deux exemples d'empreintes obtenues dans les deux revêtements. Nous pouvons observer des petites fissures formées autour des empreintes, ceci de manière plus évidente pour le NTB10. On peut alors raisonnablement supposer que la dureté mesurée peut être légèrement affectée par la libération d'énergie par fissuration, ce qui conduirait alors à des valeurs similaires pour les deux échantillons [30,31].

Pour une étude plus fine de l'influence de la profondeur d'empreinte sur la dureté du matériau, soit du volume de matériau considéré ou soit encore d'un effet possible de

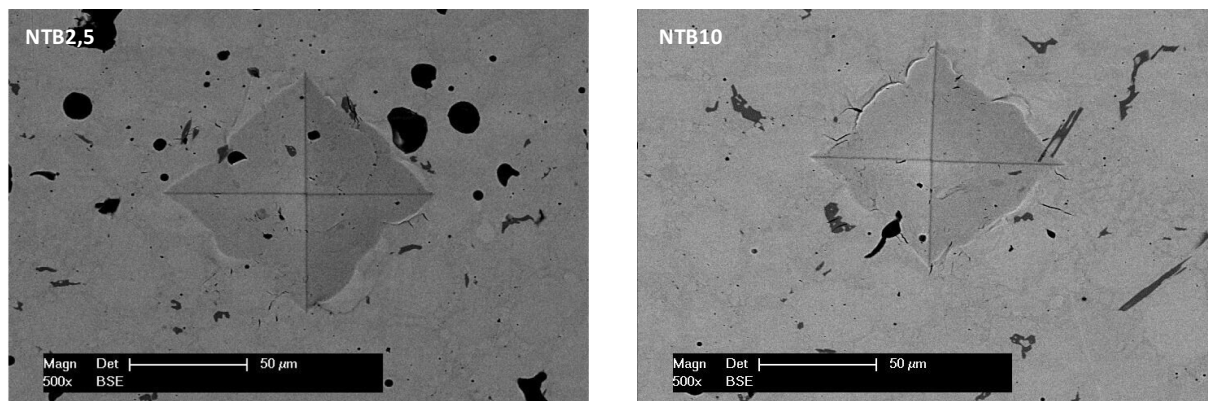


Fig. 6. Empreintes résiduelles après essais de macroindentation instrumentée dans les revêtements NTB2,5 et NTB10.

Fig. 6. Residual indents obtained after instrumented macroindentation in the NTB2,5 and NTB10 coatings.

l'hétérogénéité, nous traçons la variation de la dureté Martens avec le déplacement. Pour cela, nous calculons la dureté point par point à partir des données de la courbe de chargement (h_i, P_i) en appliquant la relation 4. Cette dureté est appelée dureté dynamique et peut différer très légèrement de la dureté classique puisque que le maintien à la charge P_i n'est pas appliqué.

Cette interprétation permet de distinguer la dureté des phases rencontrées pendant l'essai avant que le volume indenté ne soit représentatif du matériau hétérogène. De plus, nous pouvons voir si la dureté est affectée par le substrat à partir d'une profondeur donnée au-delà de laquelle la dureté tendrait vers celle du substrat. La variation de la dureté Martens pour les deux matériaux est montrée pour quelques essais représentatifs sur la [Figure 7](#) qui présente donc la variation de la dureté Martens dynamique en fonction du déplacement, on peut remarquer que sur les 5 premiers micromètres, la variation est très importante puisque les valeurs de dureté peuvent varier entre 2 et 20 GPa. Ceci est dû au fait qu'aux faibles profondeurs d'indentation, la réponse obtenue correspond à un comportement très localisé du revêtement. Ceci traduit à l'évidence une certaine hétérogénéité du matériau en raison de la présence de plusieurs phases. En dessous de 500 nm de déplacement, les valeurs sont à considérer avec prudence car l'influence du défaut de pointe (émoussement) est très prononcée et le calcul de l'aire de contact peut être très différent. C'est pourquoi il est plus raisonnable de considérer uniquement les valeurs de dureté comprises entre 2 et 10 GPa. Pour le revêtement NTB10, on trouve que les valeurs de dureté varient de manière très significative selon l'endroit de la mesure. Par exemple, l'essai 2 donne une dureté Martens constante voisine de 2 GPa alors que les essais 1 et 5 donnent des valeurs proches de 10 GPa. Ceci peut s'expliquer par la nature du matériau que rencontre l'indenteur au cours de son enfoncement. En effet, une particule dure peut être localisée en surface et conduire à des valeurs aussi élevées. Ce résultat a également été trouvé par Serres *et al.* [3] qui ont trouvé des valeurs de dureté entre 8 et 11 GPa dans des revêtements NiCrBSi, mais par nanoindentation avec des charges n'excédant pas 30 mN pour des profondeurs d'empreinte très largement inférieures à 1 μm .

Comme nous l'avons souligné plus haut, la dureté devient presque constante et égale à 2,7 GPa à partir de 5 μm de profondeur pour les deux revêtements NTB2,5 et NTB10. Cette valeur étant bien évidemment similaire à la valeur moyenne trouvée de manière classique à partir de la profondeur maximale. Ce résultat signifie aussi que la zone de déformation plastique étendue au-delà de cette valeur est suffisamment grande pour prendre en compte toutes les phases et hétérogénéités du matériau et conduire à une valeur représentative globale du matériau. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles trouvées dans l'étude faite par Liyanage *et al.* [32] qui donnent des duretés comprises entre 3 et 6 GPa pour des revêtements de NiCrBSi (valeurs obtenues en microindentation classique à 10 N). Nous pouvons donc en déduire, que la dureté est principalement contrôlée par la quantité de particules riches en Cr, et par la formation des phases interdendritiques. L'addition de TiB_2 dans les revêtements de type NiCrBSi aurait donc tendance à réduire légèrement la dureté.

3.3 Essais d'usure

Des essais tribologiques ont été réalisés à sec avec un système pion on plaque et une contrepartie en acier. La force normale appliquée est de 500 N et la distance de glissement de 48 m. Après les essais de frottement, nous avons observé une usure principale sur la contrepartie en acier et aucune trace visible sur les revêtements NiCrBSi- TiB_2 . Pour quantifier et mesurer les différences de comportement des deux revêtements testés, nous avons étudié l'impact du frottement sur la partie acier, l'état de surface de cette partie étant similaire avant chaque essai. La rugosité de la contrepartie frottée a été analysée avec la méthode de Mahr. Le rugosimètre mécanique Perthen FRW750 a été utilisé avec une pointe d'angle au sommet 90° et de rayon de courbure 5 μm . Dix mesures par échantillon ont été réalisées sur une longueur de 15 mm avec un espacement entre chaque mesure de 0,5 μm . Ces essais nous ont permis de mesurer un taux d'usure à partir des points de rugosité et d'un système d'imagerie décrit par Sukumaran *et al.* [33,34], Czifra *et al.* [35] et Palásti-Kovács *et al.* [36].

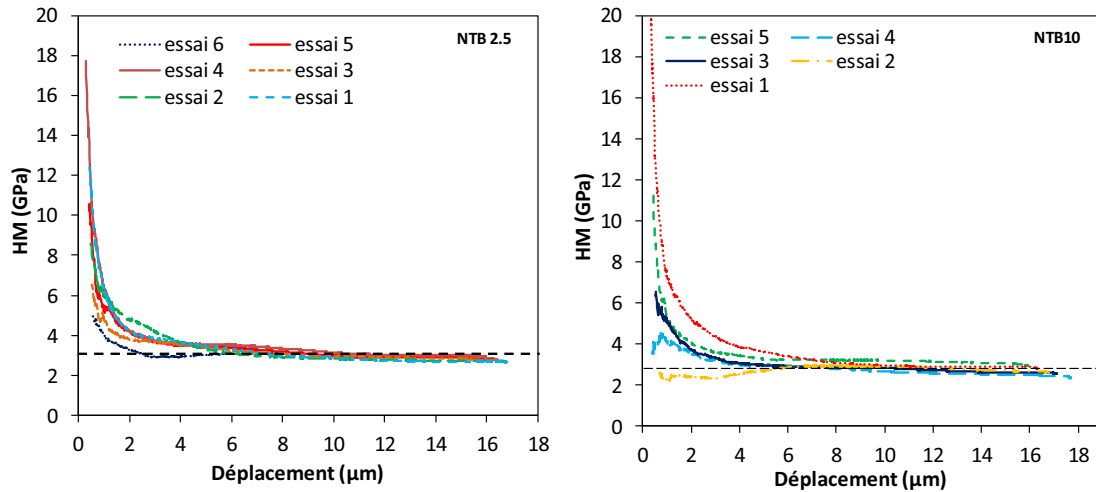


Fig. 7. Dureté Martens dynamique en fonction du déplacement dans le matériau ; la dureté dynamique est calculée à partir de chaque couple de données (h_i , P_i) pendant la courbe de chargement pour les deux revêtements NTB2,5 et NTB10.

Fig 7. Dynamic Martens hardness as a function of the indenter displacement. The dynamic hardness is calculated from each couple of data (h_i , P_i) over the loading curves of the NTB2,5 and NTB10 coatings.

Nous avons obtenu un volume d'usure de la contrepartie en acier égal à $64,2 \times 10^3 \mu\text{m}^3$ en frottant contre le revêtement NTB2,5 et de $163,3 \times 10^3 \mu\text{m}^3$ contre le revêtement NTB10. Les coefficients d'usure ont été calculés par l'équation d'Archard [37], ils valent respectivement pour les revêtements NTB2,5 et NTB10, $k_{G23Mn6} = 2,67 \times 10^{-9} [\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}]$ et $k_{G23Mn6b} = 6,8 \times 10^{-9} \text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. La valeur supérieure du coefficient d'usure dans le cas du revêtement NTB10 peut être expliquée par la différence de composition en phases entre les deux revêtements. En effet, le revêtement NTB10 présente une quantité plus importante de phases dures (borures et siliciures) lesquels favorisent l'usure de la contrepartie en acier, par conséquent, le coefficient d'usure est augmenté. Par contre, pour le couple tribologique étudié, la détermination du coefficient d'usure global n'est pas possible, car les particules d'acier s'attachent aux revêtements du fait de la forte charge appliquée, ce qui rend difficile la mesure. Nous supposons que les mécanismes prédominants sont du type abrasif et oxydatif. De même, des études récentes [8] ont montré que la combinaison de ces deux mécanismes, abrasif et oxydatif, est caractéristique des revêtements NiCrBSi-TiB₂ et que, pendant les essais, ils peuvent se recouvrir d'un film d'oxyde protecteur. La Figure 8 présente la variation du coefficient de frottement en fonction de la distance de contact parcourue pour chaque revêtement étudié.

Sur cette figure, on peut voir que le coefficient de frottement est inférieur à 0,2 au début de l'essai avant d'atteindre une valeur proche de 0,6 à l'état dit stationnaire dans les deux cas. Par contre, le stade transitoire apparaît beaucoup plus long pour le revêtement NTB2,5 que pour le revêtement NTB10. En effet, le coefficient de frottement est inférieur à 0,6 pour le NTB2,5 sur les 30 premiers mètres de distance de glissement. Cette différence suppose une variation dans le comportement tribologique des deux revêtements, une modification à l'interface acier-revêtement, laquelle peut être liée à la différence de rugosité entre

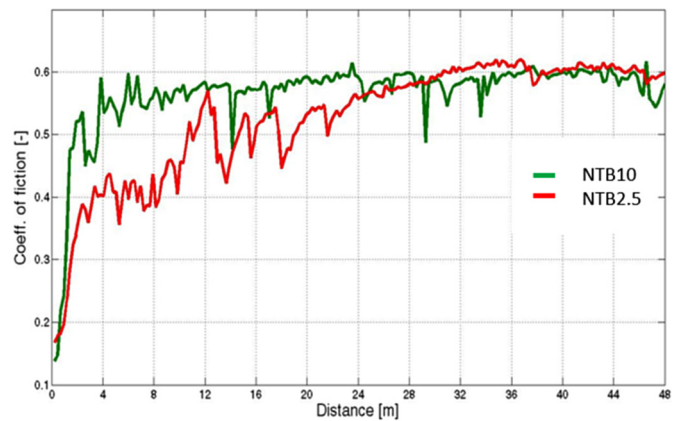


Fig. 8. Variation du coefficient de frottement au cours de l'essai d'usure pour les deux revêtements testés.

Fig 8. Variation of the friction coefficient during wear test for the two coatings.

les revêtements NTB2,5 et NTB10 et aux caractéristiques mécaniques de chaque revêtement.

4 Conclusions

La comparaison des revêtements NTB2,5 et NTB10 montre que l'addition de TiB₂ conduit à une augmentation du module d'élasticité alors que la dureté semble diminuer légèrement. On observe également une réduction de la porosité. Toutefois, la formation de petites fissures autour de l'empreinte est plus marquée dans le cas du revêtement NTB10, ce qui pourrait avoir une influence sur la résistance du revêtement. Cependant, l'état de contrainte-déformation pendant l'essai d'indentation est très critique par rapport aux conditions en service. Il est possible qu'une addition plus importante de TiB₂ dans le revêtement NiCrBSi réduise encore la porosité, ce qui par conséquent

améliorerait les propriétés globales du matériau revêtu. Le coefficient d'usure est le plus élevé dans le cas du frottement de la contrepartie en acier contre le revêtement NTB10. Ceci est sans doute lié à la différence de composition et des propriétés mécaniques. L'étude tribologique effectuée n'a pas permis de quantifier l'usure du couple tribologique, contrepartie/revêtement, à cause en partie de la force appliquée élevée. Toutefois, l'étude tribologique a permis de vérifier les différences de comportement entre les deux revêtements.

Remerciements. Les auteurs tiennent à remercier l'Agence Universitaire de la Francophonie pour avoir permis des échanges fructueux entre les universités de Lille (France), d'Obuda de Budapest (Hongrie) et Politehnica de Timisoara (Roumanie) ainsi que la participation des doctorants de chaque université dans ce programme.

References

- J.R. Davis, Associates and ASM International, Eds., Handbook of thermal spray technology, ASM International, Materials Park, OH 2004.
- Z. Bergant, J. Grum, Porosity evaluation of flame-sprayed and heat-treated nickel-based coatings using image analysis, *Image Anal. Stereol.* **30**, 53 (2011).
- N. Serres, F. Hlawka, S. Costil, C. Langlade, F. Machi, Microstructures of metallic NiCrBSi coatings manufactured via hybrid plasma spray and in situ laser remelting process, *J. Thermal Spray. Technol.* **20**, 336 (2011).
- C. Navas, R. Colaço, J. de Damborenea, R. Vilar, Abrasive wear behaviour of laser clad and flame sprayed-melted NiCrBSi coatings, *Surf. Coating Technol.* **200**, 6854 (2006).
- S.H. Yao, Tribological behaviour of NiCrBSi-WC(Co) coatings, *Mater. Res. Innovations* **18**, S2 (2014).
- A. Hernández Battez, J.L. Viesca, R. González, D. Blanco, E. Asedegbega, A. Osorio, Friction reduction properties of a CuO nanolubricant used as lubricant for a NiCrBSi coating, *Wear* **268**, 325 (2010).
- R.G. Munro, Material properties of titanium diboride, *J. Res. Natl. Inst. Standards Technol.* **105**, 709 (2000).
- O. Umanskyi, I. Hussainova, M. Storozhenko, O. Terentyev, M. Antonov, Effect of oxidation on sliding wear behavior of NiCrSiB-TiB₂ plasma sprayed coatings, *Key Eng. Mater.* **604**, 16 (2014).
- O. Umanskyi, M. Storozhenko, I. Hussainova, O. Terentjev, A. Kovalchenko, M. Antonov, Effect of TiB₂ additives on wear behavior of NiCrBSi-based plasma-sprayed coatings, *J. Mater. Sci.* **22**, 15 (2016).
- S. Houdovka, E. Smazalov, V. Marek, J. Schubert, Properties of NiCrBSi coatings, as sprayed and remelted by different technologies, *Surf. Coat. Technol.* **253**, 14 (2014).
- N. Kazamer, D.T. Pascal, G. Marginean, V.A. Serban, W. Brandl, P.C. Valean, Aspects concerning the wear and corrosion of WC-CoCr and DLC systems, Nanocon 2016, Brno, Czech Republic, 2016.
- D. Chicot, M. Yetna N'Jock, E.S. Puchi-Cabrera, A. Iost, M. H. Staia, G. Louis, G. Bouscarrat, R. Aumaitre, A contact area function for Berkovich nanoindentation: application to hardness determination of a TiHfCN thin film, *Thin Solid Films* **558**, 259 (2014).
- ISO 1457 7, Metallic materials—Instrumented indentation test for hardness and materials parameters.
- W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology, *J. Mater. Res.* **19**, 3 (2004).
- A.C. Fischer-Cripps, Nanoindentation testing, in *Nanoindentation*, Springer, New York, NY, 2011, pp. 21–37.
- M. Yetna N'jock, D. Chicot, J.M. Ndjaka, J. Lesage, X. Decoopman, F. Roudet, A. Mejias, A criterion to identify sinking-in and piling-up in indentation of materials, *Int. J. Mech. Sci.* **90**, 145 (2015).
- J. Matějček, M. Vilémová, R. Mušálek, P. Sachr, J. Horník, The influence of interface characteristics on the adhesion/cohesion of plasma sprayed tungsten coatings, *Coatings* **3**, 108 (2013).
- D.R. Glasson, J.A. Jones, Formation and reactivity of borides, carbides and silicides. I. Review and introduction *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **19**, 125 (1969).
- K. Aniolek, M. Kupka, A. Barylski, Sliding wear resistance of oxide layers formed on a titanium surface during thermal oxidation, *Wear*, **23**, 356 (2016).
- J.H. Potgieter, P.A. Olubambi, L. Cornish, C.N. Machio, E. S.M. Sherif, Influence of nickel additions on the corrosion behaviour of low nitrogen 22% Cr series duplex stainless steels, *Corrosion Sci.* **50**, 2572 (2008).
- C. Li, A. Ohmori, R. McPherson, The relationship between microstructure and Young's modulus of thermally sprayed ceramic coatings, *J. Mater. Sci.* **32**, 997 (1997).
- C.J. Li, A. Ohmori, Relationships between the microstructure and properties of thermally sprayed deposits, *J. Therm. Spray. Technol.* **11**, 365 (2002).
- J. Liu, Y. Wang, H. Li, S. Costil, R. Bolot, Numerical and experimental analysis of thermal and mechanical behavior of NiCrBSi coatings during the plasma spray process, *J. Mater. Proc. Technol.* **249**, 471 (2017).
- J. Luo, R. Stevens, Porosity-dependence of elastic moduli and hardness of 3Y-TZP ceramics, *Ceram. Int.* **25**, 281 (1999).
- A. Leyland, A. Matthews, On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour, *Wear* **246**, 1 (2000).
- B. Jönsson, S. Hogmark, Hardness measurements of thin films, *Thin Solid Films* **114**, 257 (1984).
- I. Soroka, P.J. Sereda, Interrelation of hardness, modulus of elasticity, and porosity in various gypsum systems, *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 337 (1968).
- A. Gouldstone, N. Chollacoop, M. Dao, J. Li, A. Minor, Y. Shen, Indentation across size scales and disciplines: recent developments in experimentation and modeling, *Acta Mater.* **55**, 4015 (2007).
- S. Cariou, F.J. Ulm, L. Dormieux, Hardness packing density scaling relations for cohesive-frictional porous materials, *J. Mech. Phys. Solids* **56**, 924 (2008).
- G.D. Quinn, P. Green, K. Xu, Cracking and the indentation size effect for Knoop hardness of glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 441 (2003).
- X. Chen, J.W. Hutchinson, A.G. Evans, The mechanics of indentation induced lateral cracking, *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 1233 (2005).

32. T. Liyanage, G. Fisher, A.P. Gerlich, Influence of alloy chemistry on microstructure and properties in NiCrBSi overlay coatings deposited by plasma transferred arc welding (PTAW), *Surf. Coating Technol.* **205**, 759 (2010).
33. J. Sukumaran, M. Ando, P. De Baets, V. Rodriguez, L. Szabadi, G. Kalacska, V. Paepegem, Modelling gear contact with twin-disc setup, *Tribol. Int.* **49**, 1 (2012).
34. J. Sukumaran, S. Soleimani, P. De Baets, V. Rodriguez, K. Douterloigne, W. Philips, M. Ando, High-speed imaging for online micrographs of polymer composites in tribological investigation, *Wear* **296**, 702 (2012).
35. A. Czifra, T. Goda, E. Garbayo, Surface characterisation by parameter-based technique, sliding method and PSD analysis, *Measurement* **44**, 906 (2011).
36. B. Palásti-Kovács, Z. Néder, A. Czifra, K. Váradi, Microtopography changes in wear process, *Acta Polytech. Hungarica* **1**, 108 (2004).
37. J.F. Archard, Contact and rubbing of flat surfaces, *J. Appl. Phys.* **24**, 981 (1953).

Citation de l'article : Norbert Kazamer, Stephania Kossman, István Baranyi, Didier Chicot, Viorel-Aurel Serban, Zoltán Rajnai, Mircea Voda, Effet de l'addition de TiB₂ sur les propriétés mécaniques et tribologiques de revêtements NiCrBSi déposés par projection thermique, *Matériaux & Techniques* **106**, 202 (2018)