Mise au point d'un dépôt de (Cr,Al)N par pulvérisation cathodique en vue d'applications en fonderie de l'aluminium

P. D'Ans^a, M. Bakrim^b, M. Brizuela^c, A. García-Luis^d, L. Segers^e, M. Degrez^f

^a Université Libre de Bruxelles, 50, avenue F.D. Roosevelt, 1050 Bruxelles, Belgique, <u>pdans@ulb.ac.be</u> ^b ALM s.a., 25, avenue de Lambusart, 6220 Fleurus, Belgique, <u>mba@almsa.be</u>

^c Inasmet, Mikeletegi pasealekua, 2, 20 009 Donostia-Saint-Sebastien, Espagne, <u>mbrizuel@inasmet.es</u> ^d Inasmet, Mikeletegi pasealekua, 2, 20 009 Donostia-Saint-Sebastien, Espagne, <u>agarcia@inasmet.es</u> ^e Université Libre de Bruxelles, avenue F.D. Roosevelt, 50, 1050 Bruxelles, Belgique, <u>lsegers@ulb.ac.be</u> ^f Université Libre de Bruxelles, avenue F.D. Roosevelt, 50, 1050 Bruxelles, Belgique, <u>mdegrez@ulb.ac.be</u>

RESUME:

La formation d'intermétalliques entre l'aluminium fondu et l'acier constitue un des obstacles rencontrés lors du moulage de l'aluminium, avec le faïençage. A ce titre, de nombreux dépôts protecteurs ont été proposés dans la littérature, avec des résultats mitigés et, souvent, contradictoires. Dans cette étude, des dépôts de (Cr,AI)N ont été réalisés par pulvérisation cathodique magnétron. Leur tenue à l'aluminium fondu a été évaluée au moyen d'essais dynamiques d'immersion dans ce milieu. Ce travail traite des mécanismes de l'attaque de l'acier par l'aluminium en présence de ces couches, l'influence de la dilatation thermique du substrat sur leur intégrité et les améliorations qu'elles peuvent apporter dans le domaine de la fonderie. D'autre part, pour améliorer les propriétés tribomécaniques des nitrures, il est fréquent de les doper par des éléments métalliques, mais l'effet de cette opération sur la tenue en corrosion n'est pas connu. Cette étude aborde également cet aspect, par un dopage de (Cr,AI)N à l'yttrium et au zirconium.

MOTS-CLES : physical vapour deposition, aluminium foundry, soldering, corrosion, thermal mismatch.

Introduction

L'industrie de la fonderie de l'aluminium a généralement recours à des moules en acier à outil pour travail à chaud. Ce choix s'explique par les fortes oscillations thermiques ressenties par la surface du moule, du fait du cycle du moulage. A ce titre, ces aciers doivent subir un traitement thermique ou thermochimique adéquat, visant à augmenter leur tenue à la fatigue superficielle, en préservant leur ténacité à cœur. Cependant, les aciers réagissent avec l'aluminium fondu, en vertu du diagramme de phases Fe-Al [1], ce qui limite la durée de vie des pièces. Celles-ci peuvent se dissoudre et des intermétalliques apparaissent, donnant lieu au « soldering ».

Pour faire face à cette forme de corrosion, des couches protectrices ont été envisagées. Dans le cas des moules des dispositifs par gravité, la pratique industrielle est d'utiliser un poteyage. Il s'agit d'un revêtement temporaire, dont le rôle premier est de régler les échanges de chaleur à la surface du moule, mais qui, aussi, inhibe le « soldering » [2,3].

La tendance actuelle est de mouler des pièces aux parois de plus en plus fines, par exemple en industrie automobile, dans un souci de réduction du poids des véhicules et, donc, de la consommation en carburant [4]. Cela s'est traduit par le besoin de faire entrer l'aluminium à une vitesse plus grande dans les moules [5,6]. Le potevage devient donc parfois obsolète : il est délavé par les flux d'aluminium liguide, ce qui met localement l'acier à nu et engendre des arrêts improductifs et des rejets de pièces [6,7]. Des traitements ou multitraitements de surface permanents ont alors été proposés en remplacement, parmi lesquels : les traitements de conversion (nitruration [8-10], boruration [7,11,12]), les revêtements projetés [13,14] et les revêtements par dépôt chimique (CVD) ou physique (PVD) en phase vapeur. De ces derniers, les plus étudiés sont ceux à base de TiN ou de CrN. Une synthèse bibliographique détaillée plus complète sera publiée prochainement [15]. Les couches minces obtenues par PVD offrent un ralentissement notable de l'attaque de l'acier par l'aluminium fondu [16-20]. Cependant, une attaque est toujours observée, sans que les mécanismes ne soient clairement identifiés. Des attaques localisées prenant la forme de calottes sphériques sont souvent observées mais les auteurs avancent différentes hypothèses quant à leur origine. Par exemple. Negrea invoque les défauts des couches, initiateurs de l'attaque [16]. Par contre, en présence d'importantes oscillations de température. Pellizzari met en cause la différence de coefficient de dilatation thermique entre le substrat et la couche. Cette dernière serait mise en traction à la température du moulage, ce qui engendrerait sa rupture et l'attaque observée [17].

Dans cette étude, le rôle de la différence de dilatation thermique de la couche et du substrat est discuté pour des couches de (Cr,Al)N obtenues par pulvérisation cathodique magnétron. Le substrat retenu est l'acier inoxydable AISI 309, qui a pour particularité de posséder un coefficient de dilatation thermique plus élevé que les aciers à outil pour travail à chaud. Le but recherché est d'exagérer le rôle potentiel de la dilatation thermique pour mieux le mettre en évidence.

Enfin, le recours à des couches à trois, voire quatre éléments est de plus en plus fréquent en tribologie [21-24]. Ces couches sont cependant peu étudiées par rapport à la corrosion par l'aluminium fondu : dans cette étude, la corrosion par l'aluminium fondu de (Cr,AI)N est également étudiée en fonction de la concentration en un quatrième élément, Y ou Zr.

Dispositif expérimental

Les dépôts de (Cr,AI,X)N ont été réalisés dans une installation de pulvérisation cathodique magnétron dc CEMECON, modèle CC800/8, au moyen de deux cathodes de chrome, d'une d'aluminium et, s'il y a lieu, d'une de dopant, Zr ou Y, dont la composition varie entre les dépôts. Les échantillons sont des cylindres d'acier AISI 309, dont la rugosité arithmétique, évaluée par un dispositif Perthometer C5D®, vaut 0,35 µm. Ils ont été préalablement chauffés sous vide et décapés sous plasma d'argon. Les paramètres suivants ont été maintenus constants : puissance aux cathodes de Cr et AI ; débit d'argon / débit d'azote (1,5) ; pression totale (1 Pa) ; potentiel appliqué à l'anode (105 V). L'épaisseur des couches est de 5 µm environ, mesurée par Calotest.

La corrosion de l'acier nu ou revêtu dans l'aluminium fondu a été évaluée au moyen d'un four à résistance électrique étanche, préalablement mis sous vide partiel, placé sous flux d'argon lors des expériences, afin d'éviter l'oxydation du bain. L'aluminium (Alcan, pureté 99,5 %) est placé dans un creuset en plombagine. Après fusion des barres d'aluminium, les échantillons sont insérés et mis en rotation (180 tours par minute) pendant une heure dans le bain d'aluminium ; après quoi, ils sont prélevés pour analyse. Le bain, uniforme en température, est porté à 700°C.

La caractérisation des échantillons avant et après immersion s'est faite par microscopies optique et électronique à balayage (SEM) par électrons secondaires (modèle Jeol JSM-820, muni d'un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie pour les analyses chimiques (EDX)). Les échantillons ont été découpés et enrobés à chaud dans une résine phénolique conductrice électrique (Polyfast®, Struers). Le polissage s'est fait au moyen de papier abrasif de SiC jusqu'aux grains de 4000 grit.

Le module de Young des couches a été mesuré par un ultramicroduromètre (Fisherscope H100, pointe Vickers) avec une charge maximale de 10 mN, par la méthode d'Oliver et Pharr [25]. Les contraintes interne aux dépôts ont été évaluées au moyen d'un profilomètre optique UBM, sur des éprouvettes de silicium d'orientation (1 0 0) revêtues, selon la procédure de Stoney [26,27] et ce, après leur avoir fait ou non subir un traitement thermique d'une heure à 500°C.

Résultats expérimentaux

Formation d'intermétalliques sur l'acier inoxydable AISI 309

Après une heure d'immersion dans l'aluminium, l'échantillon non revêtu présente un dépôt brillant sur toute sa surface (figure 1 a) et une importante perte de masse (282 g/m² immergé), suggérant une dissolution de l'acier.

Deux vues en coupe de l'acier AISI 309 après émersion sont données aux figures 1 b et 1 c. La micrographie 1 b laisse apparaître quatre zones :

- La zone inférieure droite, la plus foncée : il s'agit de la résine d'enrobage (1).
- Une « zone granulaire », située juste au-dessus de la précédente (2). Son épaisseur est d'environ 300 µm : il s'agit d'aluminium accroché.
- La zone la plus claire, qui recouvre la moitié supérieure gauche : il s'agit du substrat (3), qui a été attaqué par l'aluminium.
- Une zone de clarté intermédiaire, que nous appellerons « zone lisse », comprise entre le substrat et la « zone granulaire » (4). Elle est agrandie sur la micrographie de la figure 1 c. Elle présente une interface nette avec le substrat. L'interface avec la « zone granulaire » est diffuse. On peut estimer son épaisseur maximale à 40 µm, mais elle ne semble compacte que sur une distance de 15 µm.

Le trait pointillé (5) indique approximativement la position initiale de la surface de l'acier.



La « zone lisse » fait penser à un possible intermétallique entre les composants de l'acier et l'aluminium. Pour le confirmer, elle a été mise en images au SEM et a fait l'objet d'une analyse chimique via l'analyseur. Le profil de composition dans cette zone est consigné à la figure 2. L'origine de l'abscisse correspond au point le plus proche de l'interface substrat – « zone lisse ». La région analysée apparaît en arrière-plan du graphique. Sur cette micrographie, trois zones apparaissent : de gauche à droite : le substrat, la « zone lisse » et une région menant progressivement de la « zone lisse » à la « zone granulaire » (en noir). Les éléments suivants ont été observés : le fer, l'aluminium, le chrome, le nickel et le silicium. Les trois zones apparaissent également dans les profils du fer et de l'aluminium. Le passage de l'une à l'autre s'accompagne d'un changement de pente des profils.

Le point situé le plus à gauche correspond approximativement à la composition du substrat à cœur. Un déficit en Cr et en Ni est toujours observé par rapport à la composition théorique de l'acier AISI 309. Entre ce point et la première interface, les mesures indiquent une forte augmentation de la teneur en aluminium, au détriment des autres éléments. Ceci semble indiquer une diffusion de l'aluminium dans le substrat. Une telle diffusion est inévitable pour expliquer une attaque du substrat ; cependant, il faut rester prudent quant à l'interprétation de ce gradient : la distance entre deux points de mesure est proche de la résolution latérale de l'analyseur.

Au premier point à partir de l'interface, on observe par ailleurs que :

$$\frac{N(Fe) + N(Cr)}{N(AI)} \approx \frac{1}{3},$$
(1)

où N(X) représente la fraction molaire de l'élément X. Un intermétallique s'est formé ; nous le noterons donc (Fe,Cr)Al_x, pour tenir compte de la présence de Cr.

Les six premiers points à partir de l'interface ont été obtenus sur une région bien lisse, qui s'accompagne :

- D'une concentration en aluminium et en fer variant moins que dans les autres régions. La stœchiométrie dans (Fe,Cr)Al_x varie de telle sorte que $3 \le x \le 5$, environ.
- D'une légère baisse des concentrations en fer, chrome et nickel, au profit de l'aluminium : ceci suggère un échange des éléments constitutifs de l'acier par de l'aluminium. Cet échange se fait par diffusion via la « zone lisse ». Il y a bien présence d'une attaque.

Entre les points situés à 15 et 30 µm du substrat vierge, la teneur en aluminium augmente jusqu'à la composition théorique des lingots, soit presque exclusivement de l'aluminium (la « zone granulaire » est donc de l'aluminium fondu). Cette région présente au moins deux phases : l'intermétallique (Fe,Cr)Al_x et l'aluminium fondu, qui semblent entrelacés. Les proportions mesurées de fer et d'aluminium sont vraisemblablement une pondération des compositions de l'aluminium liquide et de cet intermétallique. Aux points compris entre 24 et 30 µm, le chrome est plus abondant que le fer. Il représente jusqu'à 7 % en masse. Or, la consultation du diagramme de phase Cr-Al indique qu'une telle concentration de chrome dans l'aluminium à 700°C engendre la formation d'un intermétallique, dit « β » (12 % atomique de chrome) [1].



Comportement des échantillons revêtus dans l'aluminium fondu

Les éprouvettes revêtues ne présentent apparemment pas une attaque aussi forte que le « blanc ». En particulier, il n'y a pas de creusement visible de l'extérieur au niveau de la limite supérieure du bain (figure 3).



Un collage d'aluminium est observé sur une partie de la surface des éprouvettes ; des amas noir s'y sont également accrochés. Malgré les précautions prises, il pourrait s'agir d'oxydes surnageant le bain, dus à la présence résiduelle d'oxygène dans la chambre. Dans tous les cas, et contrairement au « blanc », il y a augmentation de la masse de l'échantillon.

Pour savoir si l'aluminium a pénétré dans le substrat, une coupe des échantillons revêtus est nécessaire (figure 4). La préparation est identique à celle utilisée pour le « blanc ». Pour chaque échantillon, deux situations ont été observées, selon les régions considérées :

- La première situation est l'absence d'attaque et de collage de l'aluminium. Elle concerne la majeure partie de la circonférence des éprouvettes.
- La deuxième situation est la formation d'un intermétallique dans le substrat, à l'intérieur par rapport à la couche. Cette attaque, localisée, possède un front en calotte sphérique, habituel des couches « barrières chimiques » présentant des ruptures locales. La zone attaquée est délimitée, sur le côté extérieur, par des vestiges du revêtement, qui ont été détachés par le gonflement du substrat. De l'aluminium collé est également observé sur les échantillons revêtus. Généralement, mais pas toujours, ce collage n'a lieu qu'au voisinage des attaques. Des analyses chimiques complémentaires par EDX de l'intermétallique observé ici ont montré des profils de concentration en les éléments Fe, Cr, Ni et Al comparables au cas non revêtu.

Dans le premier cas, des analyses par EDX n'ont pas détecté de concentration d'aluminium dans l'acier au voisinage des couches, ce qui suggère de bonnes propriétés barrière de celles-ci, en dehors des attaques.

MATERIAUX 2006 13-17 Novembre 2006 - Dijon, France



Figure 4 : détails d'une attaque par l'aluminium, vus au SEM (a-c) et au microscope optique (d). Même échantillon que sur la figure 3 (la répartition des éléments métalliques de cette couche est : 85 % Cr – 6 % Al – 9 % Zr). 1 = enrobage, 2 = aluminium, 3 = substrat, 4 = intermétallique, 5 = vestiges de la couche.

L'attaque étant associée à un collage de matière, il semble pertinent de comparer les échantillons entre eux sur base du gain de masse après immersion en fonction de la teneur en agent dopant dans la couche (figure 5). Parmi les échantillons revêtus, ceux revêtus avec du (Cr,Al)N dopé au zirconium présentent tous un gain de masse plus important que celui revêtu de (Cr,Al)N non dopé. En ce qui concerne le dopage de (Cr,Al)N à l'yttrium, il y a, aux faibles puissances de la cathode d'yttrium, une diminution du gain de masse. L'effet inverse se produit à plus de 1 % en masse d'yttrium dans la couche. La cause exacte de l'augmentation du collage en fonction de la teneur en dopant n'est pas encore clarifiée. Des comparaisons systématiques à l'EDX des compositions des couches avant et après l'essai ont été réalisées. Concernant les revêtements les plus dopés en Zr (9,3 % des éléments métalliques) et en Y (8,4 %), une baisse sensible de la teneur en Cr a été observée, au profit des autres éléments a été mesurée. La teneur en chrome descend, respectivement, de 87,5 \pm 0,4 à 82,5 \pm 0,3 % et de 84,2 \pm 0,6 à 80,7 \pm 0,7 %. Ceci indiquerait une stabilité chimique moindre face à l'aluminium.



Origine des attaques observées

Nous venons de voir que le chrome de certains revêtements étudiés se dissolvaient en partie dans l'aluminium fondu. Cela pourrait être un des mécanismes d'initiation de l'attaque pour ces éprouvettes. Cependant, si la majorité des éprouvettes n'est pas concernée, une attaque du substrat est toujours observée. Les deux mécanismes suivants sont vraisemblables :

- Une attaque due à des défauts initialement présents dans la couche, celle-ci n'étant pas complètement étanche sur ce substrat.
- Une dilatation thermique différentielle substrat-couche, avec rupture de la couche et pénétration de l'aluminium.

Pour départager ces mécanismes, on visualise, au microscope électronique :

- Un échantillon après déposition : figure 6.
 - Un échantillon revêtu et exposé à 700°C pendant une heure, mais sans immersion dans l'aluminium : figures 7 et 8.

Sur la figure 6, on observe des crevasses sur la surface, malgré l'absence d'exposition à 700°C.

La figure 7 reprend volontairement une zone située à la frontière entre le substrat non-revêtu et le substrat revêtu, exposé à 700°C. La limite est indiquée d'un trait noir oblique. Des rayures similaires apparaissent de part et d'autre de celui-ci. Elles sont dues au procédé de mise en forme de l'acier ; la topologie du traitement de surface reproduit donc les défauts du substrat. Ces anfractuosités donnent bien lieu à des crevasses mal revêtues. En effet, une analyse chimique menée à l'emplacement de la croix « X » sur la figure 8 ne laisse apparaître que des éléments du substrat (Fe, Cr, Ni), et non de la couche (Cr, Al, Zr). On n'observe pas de différence claire de densité de crevasses avant et après le traitement thermique à 700°C.



Les échantillons des figures 6 et 7 ont, tous deux, été immergés dans un milieu corrosif pour l'acier AISI 309, mais pas pour les couches étudiées, et permettant de travailler à température ambiante. Le milieu retenu est l'eau régale (3/4 de HCI et ¼ de HNO₃). Sur les deux échantillons, des piqûres de corrosion apparaissent, avec une densité similaire à celle des attaques par l'aluminium fondu signalées plus haut. Certaines observations confirment le rôle des crevasses dans l'initiation de la piqûration (figure 9). Ceci suggère donc que ces crevasses étaient déjà présentes avant les essais dans l'aluminium et que la distorsion thermique couche-substrat ne joue pas un rôle prépondérant lors de l'essai d'immersion.



Discussion théorique du rôle des contraintes d'origine thermique

Considérons une couche déposée sur un substrat supposé épais. Le processus de déposition engendre l'apparition de contraintes intrinsèques (σ_i) liées au choix du procédé et à ses paramètres. Le fait de placer l'ensemble à une température T différente de la température de déposition $T_{dép}$ engendre l'apparition de contraintes d'origine thermique σ_{th} , valant approximativement, si les matériaux sont portés dans leur domaine élastique :

$$\sigma_{\rm th}(T) = \int_{T_{\rm dep}}^{T} \frac{\mathsf{E}(\tau)}{1 - \upsilon(\tau)} (\alpha_{\rm s}(\tau) - \alpha_{\rm c}(\tau)) \mathrm{d}\tau , \qquad (2)$$

où E, α_c et υ sont le module de Young, le coefficient de dilatation thermique linéaire et le module de Poisson de la couche et α_s , le coefficient de dilatation thermique linéaire du substrat. Les contraintes totales σ sont alors données par :

$$\sigma(T) = \sigma_{i} + \int_{T_{dép}}^{I} \frac{E(\tau)}{1 - \upsilon(\tau)} (\alpha_{s}(\tau) - \alpha_{c}(\tau)) d\tau$$
(3)

La méthode d'Oliver et Pharr [25], utilisée ici, livre $\frac{E}{1-\upsilon^2}$, et non $\frac{E}{1-\upsilon}$. Il sera supposé que $\frac{E}{1-\upsilon^2} \approx \frac{E}{1-\upsilon}$. Pour la plupart des matériaux céramiques, une telle approximation conduit généralement à une erreur de 20 % environ. Les mesures de déflection par profilométrie optique ont permis de calculer la contrainte σ à la température ambiante (25°C) des mêmes couches, sur les éprouvettes de silicium ($\alpha_s = \alpha_{Si}$). σ_i a été déduit, en l'isolant de l'équation (3). Pour l'éprouvette des figures 3 et 4, on trouve $\sigma = -0,24$ GPa (25°C) et $\sigma_i \approx -0,67$ GPa (les valeurs prises pour le calcul figurent au tableau 1).

 $σ_i$ est supposé conservé sur tout l'intervalle de température. D'ailleurs, les valeurs calculées le sont sur des éprouvettes recuites 1 heure à 500°C, ce qui permet de soustraire l'éventuelle contribution de la relaxation. On peut évaluer σ dans le cas d'un substrat en acier AISI 309 ($α_s = α_{AISI309}$), à 700°C, température des essais présentés plus haut, toujours par l'équation (3). On trouve, toujours pour le même échantillon, que σ = -0,003 GPa (700°C). Ceci correspond à une déformation élastique ε de l'ordre de -0,04 %.

E	218 GPa
$1-\upsilon^2$	
$\alpha_{\rm Si}$	$(0,5132 \ln T + 0,7716) 10^{-6} \circ C^{-1}$
$\alpha_{AISI309}$	18 10 ⁻⁶ °C ⁻¹
α_{c}	12 10 ⁻⁶ °C ⁻¹
T _{dép}	250°C

Tableau 1 : valeurs numériques du calcul des tensions internes

Ce calcul est approché : notamment, il ne tient pas compte de l'effet de la rugosité du substrat et suppose σ_i identique sur l'acier et sur le silicium. Il a été réitéré pour la plupart des échantillons de la figure 5, avec, à 700°C, -0,061 GPa $\leq \sigma \leq 0,022$ GPa et -0,5% $\leq \epsilon \leq 0,022$ %. La majorité des couches testées est encore en compression à 700°C sur le substrat choisi. La contrainte de distorsion thermique, de traction, est généralement compensée par la contrainte de déposition des couches. Les contraintes calculées ne sont pas assez élevées pour expliquer la rupture de couches de ce type (par exemple, Ji évalue la limite de rupture du nitrure de titane à 4 – 5 GPa [28]).

Dans le cas présent, donc, la distorsion thermique couche-substrat ne semble pas pouvoir être invoquée pour expliquer les attaques observées en présence d'une température constante de 700°C pendant une heure. Celles-ci proviennent donc, dans le cas présent, des défauts initialement présents sur le substrat.

Conclusions

Les éléments suivants ressortent de cette étude :

- L'acier inoxydable AISI 309 réagit avec l'aluminium fondu à 700°C, pour se dissoudre et pour former des intermétalliques (Fe,Cr)Al_x avec $3 \le x \le 5$. Cette corrosion est de type généralisée.
- Les couches de (Cr,AI,X)N (X = Y ou Zr) présentent de bonnes propriétés barrière de diffusion vis-àvis de l'aluminium fondu. Elles pourraient donc être envisagées comme couches de protection dans l'industrie de la fonderie. Cependant, la présence de dopant ne semble pas apporter, dans l'état actuel, d'amélioration significative de la protection.
- Ces couches, déposées sur de l'acier AISI 309, présentent des crevasses, qui expliquent les attaques localisées observées après immersion dans de l'aluminium fondu.
- La différence de coefficient de dilatation thermique entre la couche et le substrat ne joue pas un rôle prépondérant dans l'attaque localisée observée à température constante. Cette observation a été étayée par un calcul approché des contraintes présentes dans la couche. Les contraintes de compression, intrinsèques à la couche et à son mode de déposition, jouent un rôle favorable, en s'opposant aux contraintes de traction liées à la distorsion thermique.

Les questions suivantes restent en suspens :

- Le fait de passer à une sollicitation thermique cyclique change-t-elle le résultat ? Les conditions de cycles thermiques rencontrées en fonderie de l'aluminium sont-elles suffisamment agressives pour expliquer une fatigue thermique de la couche elle-même ?

L'acier ne utilisé ne s'est pas recouvert de manière uniforme, du fait de son état de surface imparfait.
 Le fait de précéder l'un des dépôts utilisés ici d'une couche de conversion (boruration, par exemple),
 permettrait sans doute de corriger cette faiblesse, tout en ouvrant d'autres voies.

Cette étude a été cofinancée par la Région Wallonne et le Fond Social Européen, dans le cadre d'une convention First Europe.

References:

[1] T.B. Massalski, Binary alloys phase diagrams, vol. I, p 112, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1986

[2] J. R. Brown, Foseco International, The Foseco's Foundryman's handbook (10ème edition), pp 258-271, Butterworth-Heinemann, Oxford – Boston, 1994

[3] R. Irmann (traduit par J. Moiroud), La Fonderie de l'Aluminium en Sable et en Coquille, p 178, Dunod, Paris, 1957

[4] G. Mortari, A. Palma, C. Mus, A review about new machines and equipments for diecasting, Proceedings of the High Tech Diecasting conference, pp 87-95, Asociazone Italiana di metallurgia, Vicenza, 2002

[5] A. Srivastava , V. Joshi , R. Shivpuri, R. Bhattacharya, S. Dixit, A multilayer coating architecture to reduce heat checking of die surfaces, Surface and Coatings Technology, vol. 163-164, pp 631-636, 2003

[6] A. Persson, S. Hogmark, J. Bergström, Simulation and evaluation of thermal fatigue cracking of hot work tool steels, International Journal of Fatigue, vol. 26 (10), pp 1095-1107, 2004

[7] P. Hairy, R. Dussaussois, Performances comparées de douze nouveaux traitements de surface anticollage sous pression, Fonderie Fondeur d'Aujourd'hui, vol. 227, pp 30-41, 2003

[8] V. Joshi, K. Kulkarni, R. Shivpuri, R. S. Bhattacharya, S. J. Dikshit, D. Bhat, Dissolution and soldering behavior of nitrided hot working steel with multilayer LAFAD PVD coatings, Surface and Coatings Technology, vol. 146-147, pp 338-343, 2001

[9] V. Joshi, A. Srivastava, R. Shivpuri, E. Rolinski, Investigating ion nitriding for the reduction of dissolution and soldering in die-casting shot sleeves, Surface and Coatings Technology, vol. 163-164, pp 668-673, 2003

[10] N. Dingremont, E. Bergmann, P. Collignon, Application of duplex coatings for metal injection moulding, Surface and Coatings Technology, vol. 72 (3), pp 157-162, 1995

[11] D. N. Tsipas, G. K. Triantafyllidis, J. Kipkemoi Kiplagat, P. Psillaki, Degradation behaviour of boronized carbon and high alloy steels in molten aluminium and zinc, Materials Letters, vol. 37 (3) pp 128-131, 1998

[12] D.C. Lou, O.M. Akselsen, M.I. Onsøien, J.K. Solberg, J. Berget, Surface modification of steel and cast iron to improve corrosion resistance in molten aluminium, Surface & Coatings Technology, vol. 200 (18-19) 5282-5288, 2006

[13] H. Zhu, J. Guo, J. Jia, Experimental study and theoretical analysis on die soldering in aluminum die casting, Journal of Materials Processing Technology, vol. 123 (2), pp 229-235, 2002

[14] H. Mizuno, J. Kitamura, S. Osawa, T. Itsukaichi, Development of durable spray coatings in molten aluminum alloy, Proceedings of the International Thermal Spray Conference (ITSC), pp 80-85, ASM Thermal Spray Society, Bâle, 2005

[15] P. D'Ans, M. Bakrim, M. Degrez, à paraître

[16] G. Negrea, H. Vermesan, V. Rus, Proceedings of the 1st International Conference on Heat Treatment and Surface Engineering of Tools and Dies, pp 119-123, International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering, Pula (Croatie), 2005

[17] M. Pellizzari, A. Molinari, G. Straffelini, Thermal fatigue resistance of plasma duplex-treated tool steel, Surface and Coatings Technology, vol. 142-144, pp 1109-1115, 2001

[18] C. Mitterer, F. Holler, F. Üstel, D. A study of PVD coatings and die materials for extended die-casting die life, Surface and Coatings Technology, vol. 94-95, pp 60-63, 1997

125 (1-3), pp 233-239, 2000

[19] Y. Wang, A study of PVD coatings and die materials for extended die-casting die life, Surface and Coatings Technology, vol. 94-95, pp 60-63, 1997

[20] V. I. Gorokhovsky, D. G. Bhat, R. Shivpuri, K. Kulkarni, R. Bhattacharya, A.K. Rai, Characterization of large area filtered arc deposition technology: part II - coating properties and applications, Surface and Coatings Technology, vol. 140 (3), pp 215-224, 2001

[21] S. Veprek, S. Reiprich, A concept for the design of novel superhard coatings, Thin Solid Films, vol. 268 (1-2), pp 64-71, 1995

[22] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K.H. Nam, J.G. Han, Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends, Thin Solid Films, vol. 475 (1-2), pp 208–218, 2005

[23] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens, Microstructural design of hard coatings, Progress in Materials Science, à paraître

[24] M. Brizuela, A. Garcia-Luis, I. Braceras, J.I. Oñate, J.C. Sánchez-López, D. Martínez-Martínez, C. López-Cartes, A. Fernández, Magnetron sputtering of Cr(Al)N coatings: Mechanical and tribological study, Surface and Coatings Technology, vol. 200 (1-4), pp 192-197, 2005

[25] W. C. Oliver, G. M. Pharr, A new improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and sensing indentation experiments, Journal of Materials Research, vol. 7 (6), pp 1564-1582, 1992

[26] G. G. Stoney, The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis, Proceedings of the Royal Society, London, A 82, p 172, 1909

[27] J. A. Sue, G. S. Schajer, Stress determination for coatings, ASM Handbook, volume 5, <u>http://products.asminternational.org/hbk/index.jsp</u>, American Society for Metals, Materials Park, 2003

[28] V. Ji, Contribution à l'analyse par diffraction des rayons X de l'état microstructural et mécanique des matériaux hétérogènes (Habilitation à Diriger des Recherches), p 81, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2003