

Récents progrès en traitements et revêtements de surface destinés aux dispositifs de fonderie de l'aluminium, y compris les multicouches (review).

Pierre D'Ans^a, Mohamed Bakrim^b, Marc Degrez^c

^a Université Libre de Bruxelles (ULB), Service Matières et Matériaux, 50, avenue F.D. Roosevelt, CP 194/3, 1050 Bruxelles, Belgique, pdans@ulb.ac.be

^b ALM Industry s.a., 72, rue de Seneffe, 6181 Courcelles, Belgique, mba@almsa.be

^c Université Libre de Bruxelles (ULB), Service Matières et Matériaux, 50, avenue F.D. Roosevelt, CP 194/3, 1050 Bruxelles, Belgique, mdegrez@ulb.ac.be

RESUME:

Les dispositifs de fonderie de l'aluminium sont exposés à des environnements agressifs : 1) la présence d'aluminium fondu, qui corrode l'acier (corrosion par « soldering »), 2) des températures élevées et des variations rapides de température, menant à des ruptures par fatigue thermique. Des traitements de surface et des revêtements ont été proposés dans la littérature pour les contrer, mais l'industrie a encore besoin de guides pour sélectionner la solution adaptée à chaque cas. Cette publication fait une synthèse raisonnée des modes de défaillance significatifs et des développements de traitements de surface « sur mesure » proposés ces dernières années par le monde scientifique. Les solutions étudiées incluent des traitements aussi variés que les dépôts physiques en phase vapeur, les traitements par thermodiffusion, les projections thermiques ou les transformations structurales. L'article envisage les solutions incluant plusieurs traitements successifs, en précisant les propriétés apportées par chacun d'entre eux.

MOTS-CLES : *fatigue thermique, corrosion par les métaux fondus, fonderie de l'aluminium, multi-traitements de surface.*

1 Introduction

Les industriels ont recours, de plus en plus souvent, à l'aluminium et à ses alliages. De nombreux domaines sont concernés, de l'automobile à l'aéronautique, en passant par l'électroménager. Ses avantages principaux sont sa faible densité et sa bonne tenue à la corrosion ; en outre, les propriétés mécaniques des alliages d'aluminium sont en constante amélioration. Selon le type de pièces et l'importance de la série, les dispositifs utilisés pour son moulage diffèrent (tableau 1).

Ces pièces et les moules subissent d'importantes sollicitations thermomécaniques et/ou thermochimiques. Il s'agit, par exemple, des contraintes thermiques répétées, dues aux cycles thermiques du moulage, pour les moules, ou des réactions chimiques entre l'aluminium fondu et les matières constitutives, combinées à des effets érosifs [3].

Une première étape des recherches a été

Procédés	Gravité (g.) et basse pression (b.p.)	Moulage par injection (haute pression)
Exemples de pièces	Culasses automobiles (b.p.) Têtes de cylindres (g.)	Carters, traverses de suspension, éléments de carrosserie. Tolérances faibles.
Espérance de vie souhaitée	1.000 à 100.000 pièces moulées [1]	100.000-300.000 pièces [1, 2]
Cadence	12 à 15 pièces/h (roues automobiles, b.p. [1])	Max. 40 s par pièce (pièces de 500 g) [1]
Pression appliquée	20 à 100 kPa (b.p.) [1] 120 à 200 kPa (g.) [1]	10 à > 100 MPa [1]

Tableau 1 : conditions opératoires des procédés de moulage de l'aluminium.

l'élaboration d'aciers à outil pour travail à chaud, dont la composition et les traitements thermiques ont été optimisés pour la résistance aux chocs thermiques [2, 4-11] (documentation technique de l'acier H13 dans : [12]). L'acier H13 est habituellement livré à l'état de ferrite dans laquelle des carbures ont précipité, mais on l'utilise souvent à l'état de martensite revenue.

Les cadences élevées de moulage, de même que le besoin de maintenir en vie ces pièces très coûteuses, ont nécessité l'apport de traitements de surface. Dans un premier temps, on a eu recours (et c'est encore très souvent le cas) à des poteyages, ou traitements de surface à recharger, qui peuvent être conçus pour moduler les transferts thermiques lors de la solidification, faciliter le démoulage, protéger le substrat contre les chocs thermiques et, dans une moindre mesure, réduire la corrosion par l'aluminium [1, 13, 14].

Une tendance récente a été de mouler des pièces aux parois de plus en plus fines, par exemple en industrie automobile, dans un souci de réduction de la consommation en carburant [15], avec, pour conséquence, une plus grande vitesse d'entrée de l'aluminium et un délavement du poteyage [16, 17]. De plus, la recharge du poteyage engendre des arrêts improductifs [17, 18]. Les traitements de surface permanents ont alors été proposés en remplacement, ils sont l'objet de cet article.

D'autres composants pour lesquels des traitements de surface sont aussi justifiés, sont les creusets. Ils ne subissent pas les mêmes variations thermiques : contrairement aux moules, un acier faiblement allié (99% Fe) est permis, ce qui autorise d'autres traitements de surface. La propriété visée n'est ici que la résistance à la corrosion [19].

Après une description des contraintes auxquelles doivent faire face les différents composants en acier des dispositifs de fonderie de l'aluminium (§2), cet article, qui clôture une recherche récente [20], inventorie les traitements de surface proposées dans la littérature (§3), en montrant comment des traitements multiples peuvent être construits (§4).

2 Contraintes liées à la fonderie de l'aluminium

2.1 Sollicitations thermo-chimiques : « soldering » de l'acier

L'aluminium est un métal réactif : il forme des intermétalliques avec le fer de l'acier [21], au même titre que le zinc lors de la galvanisation. Ce phénomène est baptisé « soldering ». Il est associé à un collage des pièces sur le moule. Il se produit dès que l'acier est mis à nu devant l'aluminium, quand le film protecteur d'oxyde de fer est rompu [5]. Il est souvent accompagné de dissolution de l'acier. Ses conséquences sont diverses : outre l'usure des moules, les forces nécessaires pour extraire les pièces augmentent, avec des risques de déformation. Leur état de surface se voit également dégradé. Des données sur la cinétique de formation des intermétalliques dans le couple fer – aluminium, en la quasi absence d'éléments tiers, sont données dans [19, 22, 23]. D'autres études, portant sur la diffusion dans des couples constitués d'acier et d'intermétalliques Fe-Al existent, mais elles concernent des conditions très différentes de celles de la fonderie, notamment pour la température [24-28].

L'essai le plus classique pour étudier le « soldering » est celui dit du « doigt plongeant », dans lequel un barreau du matériau à étudier est immergé et mis en rotation dans un bain de métal fondu. Il est très souvent utilisé pour évaluer les échantillons traités en surface [18, 19, 29-41]. La principale précaution à prendre est liée à la grande réactivité de l'aluminium fondu avec l'air, ce qui peut être résolu, par exemple, en travaillant sous atmosphère contrôlée. Une autre approche est de disposer un échantillon dans une chambre et de l'exposer à un jet frontal d'aluminium pénétrant à grande vitesse [41-45]. Pour étudier l'effet de l'angle d'impact de l'aluminium fondu sur la vitesse de corrosion, il est possible de travailler avec des doigts plongeants en rotation de forme prismatique [46].

Le contact entre le métal fondu et son contenant est un paramètre important dans la cinétique de corrosion. Aussi, le test du doigt plongeant est parfois complété par des essais de mouillage, où l'angle de contact d'une goutte d'aluminium fondu sur le matériau est mesuré (tes de la « goutte posée » ou « sessile »). Dans le cadre de l'étude de céramiques, ce test est détaillé dans [47-49]. Il est parfois invoqué dans le cas des revêtements en céramiques.

Le « soldering » est influencé par les paramètres suivants :

- La composition de l'alliage d'aluminium : un aluminium allié pourra donner lieu à d'autres intermétalliques que ceux du diagramme d'équilibre Fe-Al [50, 51]. Fe, Mn, Si et Ti auraient un effet inhibiteur sur le « soldering ». Toutefois, d'autres sources indiqueraient un effet bénéfique du Si (disparition des intermétalliques en sa présence [52]). Ni a un effet aggravant [53]. Zn a un effet inhibiteur : en particulier, les alliages Al-Zn ne génèrent pas d'intermétalliques en pratique [43].
- La température de l'interface acier – aluminium fondu, fonction de la vitesse du métal fondu et des pressions appliquées [5].
- La présence d'un écoulement rapide dans le moule, qui facilite les transferts de matière en tant que tels (apport de métal fondu frais) ou détruits les composés formés en surface [43, 44, 51, 53-55].

Zhu a écrit un modèle phénoménologique du « soldering », prenant en compte la température de la surface de l'acier et la fraction de celle-ci réellement exposée à l'aluminium fondu. Cette température prend indirectement en compte la pression appliquée et la vitesse du métal fondu [44].

A défaut d'utiliser des traitements de surface permanents, il a été proposé d'agir sur ces paramètres pour réduire le « soldering », par exemple, en ajoutant un peu de fer dans le bain d'aluminium ou en limitant la présence de points chauds et de chocs frontaux du métal fondu contre les parois [5, 53].

Changer de substrat, en remplaçant l'acier des moules, apparaît difficile pour des raisons de coût, même si des tentatives ont été faites : une meilleure tenue à la corrosion a été observée sur des alliages à base de molybdène, sur certains cermets [53] et sur des alliages Ti-Al [56]. Diverses céramiques résistent à l'aluminium fondu [1, 19, 47, 48]. Un critère thermodynamique a d'ailleurs été établi par Depussay [47]. Toutefois, aucune céramique massive ne présente des caractéristiques mécaniques suffisantes pour être utilisées dans le cas des moules. Leur usage est limité à des équipements tels que les thermoplongeurs.

2.2 Fatigue thermique et « heat checking » (faïençage)

Le « heat checking » est, de toutes les causes d'arrêt, la plus fréquente en moulage par injection, suivie par le « soldering », décrit ci-avant [1, 9]. Considérons un moule par injection non traité en surface. L'alliage d'aluminium a une température d'environ 700°C. La surface du moule n'est qu'à environ 250°C avant le début de l'injection [1], mais augmente brutalement au contact de l'aluminium. Les parties du moule les plus proches de l'aluminium tendent à se dilater thermiquement, mais leur expansion est empêchée par le cœur du moule. Il y a distorsion thermique, la surface du moule étant mise en compression. Lorsque la pièce est solidifiée, elle est éjectée et du lubrifiant peut être aspergé. La surface du moule est alors refroidie brutalement, mais sa contraction thermique est empêchée par le cœur, qui reste chaud ; elle est donc mise en traction. La situation est rendue plus complexe en présence des circuits de refroidissement (habituellement à l'huile) des moules. D'autre part, du fait du caractère répétitif de la sollicitation, les propriétés du matériau se dégradent progressivement. On parle de fatigue oligocyclique (« low-cycle fatigue »), car le nombre de cycles menant à la rupture est généralement réduit [2, 5]. Le dommage engendré par ces cycles est baptisé « heat checking » ou faïençage. Il se caractérise par un réseau de fissures fines, en surface des moules (figure 1) [1, 3] ou des cylindres d'injection (« shot sleeves ») [34].

La fatigue thermique peut être testée en laboratoire :

- Le test d'immersion dans de l'aluminium fondu – émergence et refroidissement brutal (eau, air pressurisé). Ce cycle est répété plusieurs milliers de fois sur l'échantillon à étudier. Les résultats peuvent prendre la forme d'un dénombrement des fissures apparues en surface ou de leur profondeur [1, 3, 5].
- Le même test, mais où l'échantillon est un cylindre muni d'une cavité interne refroidie à l'eau. La surface extérieure est soumise en alternance à de l'aluminium fondu, à de l'eau contenant du lubrifiant et à de l'air [8]. La différence d'exposition entre les deux surfaces est représentative des installations de moulage avec canaux de refroidissement.
- Le test de fatigue thermique pure (c'est-à-dire, l'application de gradients thermiques dans le matériau sans l'intervention du milieu corrosif qu'est l'aluminium fondu), où le chauffage se fait sans contact avec de l'aluminium fondu, par exemple, par une bobine d'induction. En augmentant la fréquence, on concentre l'effet de chauffage en surface [2, 11, 17, 57].

Une première formalisation de la fatigue thermique des aciers pour moules de fonderie a été réalisée par Malm et Norström, en considérant un matériau de longueur fixée, chauffé et refroidi uniformément, de manière cyclique, et en calculant les composantes élastique et plastique de ses déformations [58].

Des travaux plus récents ont concerné l'évaluation de ces contraintes d'origine thermique dues à des gradients thermiques, dans le cas de géométries complexes [2, 17, 59, 60]. Ils se basent sur la modélisation des profils thermiques en résolvant l'équation de Fourier avec les conditions aux bords adéquates. Une modélisation similaire est aussi utile pour comprendre l'action des poteyages [14]. Il faut noter que la grande difficulté de la modélisation de la thermique du problème provient de l'évaluation des conditions au bord, l'aluminium étant successivement liquide et en mouvement, puis solide, avec un profil de pression appliquée. Dans [61], une telle simulation est accompagnée d'un ajustement paramétrique des coefficients de transfert thermique de l'aluminium aux parois.

Partant des cycles de déformation obtenus, des lois du type de celle de Coffin-Manson donnent une estimation de la durée de vie, dans les domaines des fatigues polycyclique et oligocyclique [62, 63] :

$$\Delta \varepsilon = M.N_f^Z + \frac{G}{E}.N_f^\gamma . \quad (1)$$

Les coefficients M, G, Z et γ ne doivent pas être mesurés pour tous les matériaux : ils sont corrélés empiriquement aux propriétés remarquables issues des essais de traction simple ([63], chapitre 4). Des modèles du même type ont été utilisés dans [59, 60].

Un exemple de cycle des déformations thermiques en surface est donné à la figure 2, où :

- ϵ_{th} est la dilatation attendue sur base des coefficients de dilatation thermique et de la variation de température,
- ϵ_{tot} , la déformation de surface effectivement mesurée,
- ϵ_{mech} , la déformation que subit la surface par rapport à l'état où elle serait libre (différence des deux précédentes).

2.3 Autres sollicitations tribologiques

Lors du démoulage, la pièce à enlever et le moule sont en frottement, pouvant mener à une usure adhésive. De même, certains alliages fondus (Al-Si) peuvent contenir des particules abrasives. Les essais standard sont parfois utilisés pour étudier ces matériaux en frottement [65-67], mais il existe des tests plus représentatifs, où le corps antagoniste est l'aluminium : mesure de la force d'éjection en démoulage [32, 34], essai de moulage en présence d'une quantité progressivement réduite de lubrifiant [68].

Une usure érosive des moules est également parfois invoquée. Toutefois, il semble exister assez peu de preuves qu'il s'agisse d'une érosion au sens classique du terme. Il faudrait, pour cela, connaître la vitesse et l'angle d'impact du liquide sur les parois, alors qu'on ne connaît bien que la vitesse d'entrée. Il n'y a, en pratique, ni impact liquide suffisant, ni cavitation, jusqu'à 50 m/s [69]. On note toutefois un meilleur apport des réactifs de corrosion par « soldering » de 10 à 50 m/s [45]. Au-delà de 50 m/s, une érosion « mécanique » commence à apparaître, d'après les essais accélérés à 136 m/s [44], mais cette vitesse n'est pas régulièrement atteinte.

2.4 Récapitulatif des sollicitations

Le tableau 2 résume les sollicitations subies par les différents équipements des systèmes de fonderie. Le choix des traitements de surface en dépendra.

Pièces	Fatigue thermique	Erosion	Dissolution – « soldering »	Abrasion – usure adhésive
Moules par injection	X	X	Exposition périodique	X
Autres moules	X			X
Noyaux	X	X		X
Cylindres d'injection	X	X		
Creusets, becs verseurs			Exposition prolongée	
Thermoplongeurs				

Tableau 2 : récapitulatif des sollicitations rencontrées en fonderie de l'aluminium, en fonction des pièces concernées.

3 Monotraitement de surface

Cette section traite successivement des transformations structurales, des couches de conversion diffuse et des revêtements proposés pour les dispositifs de fonderie de l'aluminium. Sauf mention particulière, le substrat est supposé être un acier à outil pour travail à chaud traité thermiquement selon les spécifications usuelles.

3.1 Transformations structurales : traitements mécaniques

Un traitement de grenailage est parfois proposé pour les moules par injection [5, 70]. L'intérêt est de placer la surface en compression, ce qui bloque les fissures, en particulier celles dues aux contraintes de fatigue thermique. Une limitation possible est liée aux températures élevées rencontrées lors du cycle thermique, qui risquent d'amoinir ces contraintes de compression.

3.2 Couches de conversion diffuse

3.2.1 Nitruration

La nitruration a souvent été proposée pour les moules par injection de l'aluminium, tant par bain de sels [71], que par voie gazeuse, à partir d'ammoniac [72], ou par voie ionique [32, 34, 73]. De l'azote est mis en solution dans l'acier, typiquement sur quelques centaines de micromètres d'épaisseur (« case depth »). Selon la manière dont est mené le procédé, il y a formation ou non de composés fer-azote de surface, sur

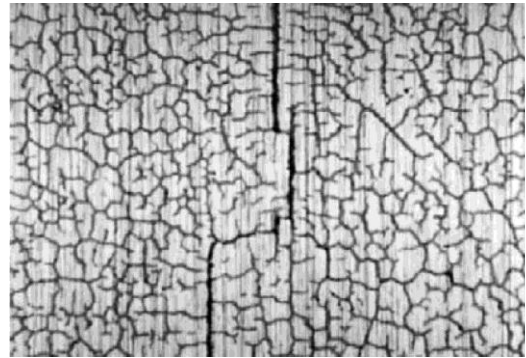


Figure 1 : exemple de faïençage [60].

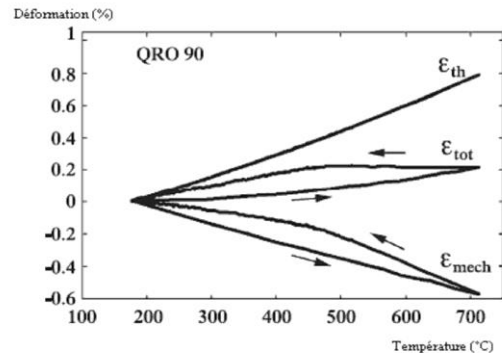


Figure 2 : hystérèse du cycle thermique [64].

quelques micromètres (« couche blanche ») [71-73]. Dans le cas des aciers pour travail à chaud, il s'agit de couches de phase γ' (Fe_4N) ou ε (Fe_{2-3}N), ou d'un mélange de ces phases. La nitruration en bains de sels apporte éventuellement du carbone, avec formation de Fe_3C [71]. L'ajustement des paramètres, en nitruration ionique, permet de moduler l'importance de la couche blanche [74].

La couche blanche limiterait le « soldering ». Pour cette raison, de nombreux chercheurs ont essayé de l'obtenir [34, 51, 53, 71, 73]. En réalité, la couche de composé fer-azote subit certes une corrosion généralisée par l'aluminium, mais cette corrosion est plus lente que sur l'acier nu [38]. La protection est néanmoins assez faible : la nitruration est souvent citée à titre de comparaison avec d'autres techniques plus efficaces [32, 38, 73, 75, 76].

La nitruration est aussi susceptible de diminuer la force nécessaire à l'éjection de pièces bloquées dans l'aluminium, comme les noyaux, comme l'attestent les courbes de force d'éjection prises par Joshi [32, 51].

Mais la nitruration est surtout réputée conférer une meilleure résistance à la fatigue superficielle aux aciers, grâce à l'augmentation de la dureté superficielle et à la création de contraintes de compression superficielles. Kulkarni a effectué des essais répétés d'immersion-émersion-refroidissement sur des échantillons de H13 nitruré. Par rapport à l'acier nu, les fissures sont plus profondes, mais moins nombreuses : la nitruration inhibe l'initiation des fissures, grâce à la dureté superficielle qu'elle confère. Mais elle diminue la ténacité sur la profondeur concernée par la diffusion d'azote, d'où la recommandation de limiter la profondeur de la nitruration [77]. Par contre, Persson trouve des résultats moins favorables, puisque, dans ses essais sur aciers Orvar® et Hotvar® (aciers de la famille H13), la taille maximale et le nombre des fissures augmentent en présence d'une nitruration [64], en bon accord avec les résultats de Pellizzari [78]. Cette apparente contradiction doit être nuancée : la tenue à la fatigue thermique de la couche blanche dépend fortement de sa qualité. Son épaisseur, sa fragilité et son caractère dense sont déterminants ; ces facteurs dépendent du procédé choisi (nitruration gazeuse ou plasma) [78]. Un milieu fortement oxydant réduit la tenue à la fatigue thermique, les nitrures de fer risquant d'être attaqués. Il est alors recommandé d'enlever la couche blanche [79].

3.2.2 Boruration

On peut réaliser une boruration à partir d'une phase solide, de sels fondus ou d'un gaz précurseur [80]. La boruration ionique, qui n'a jamais été proposée pour les applications de fonderie, permet de ne pas exposer le substrat à des températures de plus de 500°C et, donc, de préserver les propriétés découlant des traitements thermiques antérieurs [80]. Selon les cas, on forme des couches de FeB et/ou de Fe_2B . L'interface Fe_2B – acier présente une structure dentée caractéristique [39, 81]. FeB étant plus fragile que Fe_2B , on peut procéder à un post-traitement de recuit, afin d'éliminer FeB par diffusion du bore [81].

Voici trente ans, la boruration était déjà connue pour conférer à l'acier une résistance aux métaux fondus [82]. En conditions statiques, des durées de vie en immersion remarquables sont atteintes [18], pouvant dépasser 120 heures [39]. Récemment, une étude comparative de la boruration sur différents substrats a mis en évidence une moindre corrosion lorsque le substrat est un alliage Ti-Al ou un acier fortement allié (22 % Cr – 5 % Ni) boruré plutôt qu'un acier H13 classique [56]. Bref, la boruration de l'acier semble être une alternative de choix aux céramiques massives pour le « stockage » de longue durée de l'aluminium fondu.

En conditions thermiques dynamiques, cependant, la haute température du procédé lui-même rend difficile de lutter contre la fatigue thermique de l'acier, en rendant inopérants des traitements thermiques préalables. Ainsi, Hairy a montré l'inadéquation du procédé pour les moules, par la présence de collage de l'aluminium, ainsi que de fissures en conditions industrielles [18]. Réaliser le traitement thermique « classique » de trempe après la boruration ne semble pas être un remède suffisant [64].

3.2.3 Autres couches de conversion diffuse

Il est possible d'augmenter de plus d'un facteur 10 la durée de vie de pièces en immersion statique, en procédant à un aluminage, suivi d'une oxydation, avec formation d'alumine [19, 83].

Des couches de carbure de vanadium peuvent être obtenues par procédé thermo-chimique. Elles sont capables d'inhiber le « soldering », comme démontré par Chen en sollicitations de moulage par injection accéléré [43]. Les performances en conditions de moulage par injection sont comparables à celles des monocouches obtenus par PVD, détaillés ci-après [30, 32].

D'autres couches de conversion ont été citées dans la littérature, notamment la carbonituration [18, 29, 32] et l'oxy-nituration [38], mais sans résultat concluant.

3.3 Revêtements

3.3.1 Revêtement minces par PVD ou par CVD (déposition physique / chimique en phase vapeur)

Les matériaux « céramiques » proposés pour ce type de revêtement en fonderie de l'aluminium sont : **TiN** [3, 4, 29-32, 42, 65, 68, 73, 85-88], **(Ti,Al)N** [4, 18, 64, 65, 89, 90], **CrN** [4, 30, 31, 42, 64, 65, 67, 86, 88, 89, 91, 92], **Cr₂N** [65], **(Cr,Al)N** [20, 67, 84, 93], **Ti(C,N)** [3, 30, 42, 85, 87], **CrC** [30, 64, 67], **Cr(C,O)** [40, 94], **Cr(C,N)** [95], **B₄C** [30], **(Ti,Al,Cr)N** [18], **(Ti,Al)(C,N)** [3, 85, 87], **TiB₂** [18, 65], **TiCNO** [18], **ZrN** [18], **Ti(B,N)** [3, 68, 85, 87], **SiC** [48], **Si₃N₄** [48], sous la forme de revêtements barrière ne dépassant pas quelques μm . **W** et **Pt** [96] ont également été proposés dans les premiers travaux, mais contre la fatigue thermique. Comme ils pourraient se dissoudre dans l'aluminium, ils ont été abandonnés.

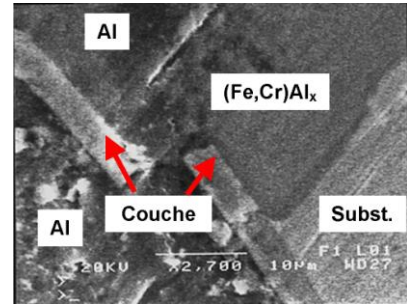


Figure 3 : soulèvement local d'une couche de (Cr,Al)N après attaque du substrat par l'aluminium fondu [20, 84].

Ces revêtements améliorent la tenue au « soldering », comme le montrent les essais de dissolution [20, 31, 40, 84, 90], sans qu'il ne soit aisé de les départager. Ces composés semblent, pour la plupart, peu réactifs en présence d'aluminium. Certains, comme TiN, ont une propriété « barrière de diffusion » avérée vis-à-vis de l'aluminium fondu [97]. D'autres sont peu mouillés par l'aluminium fondu. C'est le cas de : (Cr,Al)N [67], de Cr(C,O) [94], de (Ti,Al)N [90], et de B₄C [40].

Cependant, des piqûres de corrosion localisée due à l'aluminium sont rapportées : l'aluminium au contact de l'acier donne lieu au « soldering » [31, 84](figure 3), qui peut avoir deux causes :

- Soit la différence de coefficient de dilatation thermique entre les couches et le substrat génère des contraintes internes telles qu'elles engendrent la rupture [3, 79]. Des calculs simples, présentés dans [84], suggèrent qu'une contrainte de déposition en compression permet d'éviter ce mécanisme pour des couches en (Cr,Al)N.
- Soit des défauts de surface préexistants permettent d'initier le contact acier-aluminium. Des intermétalliques du système fer-aluminium se forment, créant des cellules de corrosion localisée. Le revêtement se déchausse alors progressivement à partir de ces points, comme suggéré dans [31, 92]. Un bombardement ionique plus intense mène à une structure plus dense, à moins de défauts du revêtement, à l'absence de structure en colonnes, donc à un meilleur résultat [31]. Cela pourrait être l'explication de l'effet néfaste d'une augmentation de la rugosité du substrat sur le « soldering », rapportée [42].

Des couches de ce type sont également parfois indiquées dans les applications où une usure par frottement est possible, c'est le cas de (Ti,Al)N, CrN [98], (Cr,Al)N [67] ainsi que, par PACVD, TiN ou Ti(B,N) [68].

L'effet d'un revêtement mince obtenu par PVD sur la tenue à la fatigue thermique ne semble pas faire l'objet d'un consensus. Baragetti observe, en fatigue « pure » (non-thermique), une augmentation de 15 % de la limite en fatigue, en présence de contraintes de compression en surface [91].

L'effet du substrat est illustré par Wang, qui compare la fatigue thermique de revêtements sur différents substrats [4]. Ceci suggère un effet des différences de coefficient de dilatation thermique couche-substrat.

Starling a étudié la fatigue thermique avec TiN et CrN. Ces deux couches se comportent différemment : TiN diminue la densité des fissures et leur profondeur maximale. CrN est moins favorable. L'auteur explique cette différence de la façon suivante : les contraintes de compression sont plus élevées dans la couche de TiN et CrN connaît des transformations structurales. Il propose, sans la réaliser complètement, une modélisation sur base de lois de la forme de l'équation (1), où les propriétés des couches sont introduites comme coefficients [86]. Une telle approche est mise en œuvre dans [99], en prenant en compte l'effet de la contrainte moyenne et les différences de coefficient de dilatation thermique couche-substrat. Il y est montré l'effet critique de celle-ci (avec les données d'un matériau de la famille de TiN), l'endommagement maximal étant atteint en premier soit dans la couche, soit dans le substrat [99].

3.3.2 Revêtement « barrière » épais, obtenu par projection thermique

Du WC-Co projeté thermiquement joue un rôle de barrière contre l'aluminium. Cependant, la fissuration de la couche, en présence de cycles thermiques, mène à du « soldering » [44]. D'après Mizuno, des performances supérieures à celles de ces carbures cémentés sont obtenues avec des couches à base de borures, telles que le composite MoB-CoCr. Il relate des durées de vie plus élevées, pouvant atteindre plusieurs centaines d'heures en conditions aussi bien statiques que lors de cycles thermiques [76, 100]. Ces performances sont fortement réduites si l'on passe d'un substrat en acier à outils pour travail à chaud (H13) à un acier inoxydable, à forte dilatation thermique [100]. Un composite similaire fait également l'objet d'un brevet [101], de même que CrB₂ + Cr₂NiB₄ (étui pour thermocouples immergés)[102].

4 Multitraitements de surface

Dans le paragraphe précédent, il est montré qu'il est difficile de trouver une couche unique conciliant bonne tenue à la fatigue thermique, résistance prolongée au « soldering » et résistance au frottement. Dans cette section, sont présentées des combinaisons de ces traitements conçues dans cette optique.

4.1 Exemple 1 : emploi d'une couche d'accrochage

On peut améliorer les performances en fonderie du TiN monocouche par l'insertion préalable d'une couche d'accrochage en titane, toutes deux pouvant être déposées dans la même chambre de pulvérisation cathodique [32]. Une approche similaire est proposée avant de déposer des couches épaisses en MoB/CoCr sur de l'acier inoxydable, à haut coefficient de dilatation thermique (α). On peut améliorer la tenue à la fatigue thermique en insérant un revêtement possédant un α intermédiaire à celui de la couche finale et du substrat [103]. L'idée peut être étendue en rendant progressive la transition entre les deux couches. On peut espérer une adhérence encore meilleure [104, 105]. Il s'agit alors d'une couche à gradient de composition.

4.2 Exemple 2: couche « barrière chimique » sur couche de conversion diffuse (« duplex »)

Cette structure est schématisée à la figure 4 : il s'agit d'une nitruration du substrat en acier, suivie :

- soit d'un dépôt mince, parmi ceux du § 3.3.1 [3, 18, 36-38, 65, 73-75, 77, 85, 87, 106-108].
- soit deux revêtements de ce type, par exemple ZrN / CrN / nitruration [38].
- soit un « motif » alterné, répété n fois, par exemple : {CrN/TiN}_n / nitruration [36, 37].

La résistance à la fatigue est assurée par la nitruration, tandis que la ou les couches externes assurent l'essentiel de la tenue à la corrosion. Lin affirme que la structure alternée retient mieux les piqûres de corrosion par l'aluminium, par rapport au duplex simple CrN / nitruration / acier [37]. La nitruration, quant à elle, peut, en outre :

- Diminuer la fatigue thermique, spécialement en l'absence de précipitation de nitrures de fer [87].
- Offrir un meilleur support mécanique à la couche dure, et, ainsi, limiter l'effet « coquille d'œuf » [74].
- Augmenter l'adhérence de la couche dure, spécialement si elle s'accompagne de Fe₄N, ou en l'absence de couche blanche [74]. Une charge critique d'adhérence particulièrement élevée est rapportée par Klimek *et al.* Si, en outre, la couche externe présente un gradient de composition, allant du nitrure de titane sur la face intérieure, au borure de titane sur la face extérieure [108].

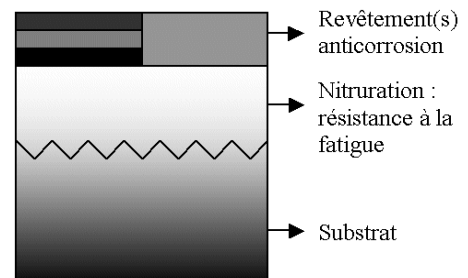


Figure 4 : procédé « duplex ».

Cette structure est indiquée pour les moules et les noyaux de moulage par injection, car elle donne de meilleurs résultats en conditions de moulage que les couches minces et la nitruration seules. Elle présente en outre un avantage logistique, ces deux procédés pouvant être réalisés dans la même enceinte [73].

4.3 Exemple 3 : emploi d'une couche « barrière thermique »

L'approche précédente consistait à augmenter la tenue à la fatigue du substrat, sans chercher à réduire la sollicitation thermique qu'il subit. L'approche qui suit consiste à réduire les températures de crête lors du cycle thermique dans le substrat, en lui appliquant une couche isolante thermique.

Ainsi, Srivastava a suggéré de placer une couche isolante thermique en « top coat » par rapport à une barrière de diffusion en (Ti,Al)N, pour diminuer les chocs thermiques ressentis par les couches sous-jacentes (figure 5)[16].

Dans le même esprit, D'Ans et al. ont suggéré d'utiliser une couche en zirconite yttrée épaisse, obtenue par projection par plasma, sur de l'acier boruré. L'accrochage est assuré par une couche en NiCrAlY intermédiaire (figure 5). Le test utilisé indique une tenue médiocre de la couche en zirconite à la fatigue thermique. Cependant, dans la géométrie simple étudiée, une modélisation physique du système montre qu'une modification minimale des propriétés mécaniques ou des contraintes de déposition du dépôt pourrait influencer considérablement le résultat. Ceci a été obtenu en appliquant des relations de la forme de (1) à des cycles de déformation calculés (exemple : figure 6). Ces cycles prennent en compte à la fois la dilatation thermique des couches, la dilatation thermique du substrat, les flux thermiques appliqués et l'état de contrainte / déformation initial des couches (effet des contraintes de déposition)[20].

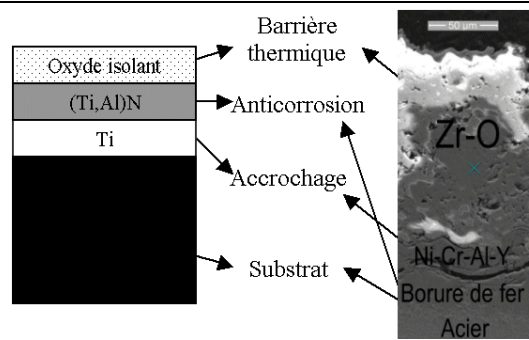


Figure 5 : emploi d'une barrière thermique [16, 20].

4.4 Exemple 4 : prise en compte simultanée de l'usure adhésive et de la corrosion

Il est possible d'améliorer les traitements précédents en les complétant d'une dernière couche, destinée à améliorer la tenue au frottement. Par exemple, Cr_2O_3 , qui peut réduire les coefficients de frottement, peut être déposée sur CrN, qui peut être une barrière contre l'aluminium fondu [36]. Une alternative est d'utiliser TiAlCN comme couche auto-lubrifiante et TiN comme couche barrière [29]. Le multicouche breveté par Yasuda *et al.* a été construit dans le même esprit, mais la couche externe, en zirconite yttrée imprégnée de polymétallocarbosilane pour la lubrification, est également une bonne barrière thermique. La couche anticorrosion est un composite contenant du MoB, du CrB_2 , du chrome et du nickel ou du cobalt. L'ensemble adhère grâce à une sous-couche en MCrAlY ($Y = Ni$ ou Co), qui possède un α intermédiaire [101].

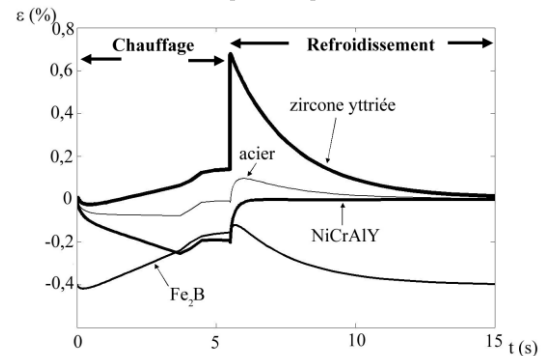


Figure 6 : cycle de déformation thermique, face extérieure de chaque matériau [20].

Il a été proposé de superposer de tels édifices sur un acier nitruré. On obtient une couche de lubrification, une couche anticorrosion et un traitement améliorant la tenue à la fatigue : figure 7, où (WC/a-C:H) est un composite constitué de carbure de tungstène et de carbone amorphe, obtenu par PACVD [109].

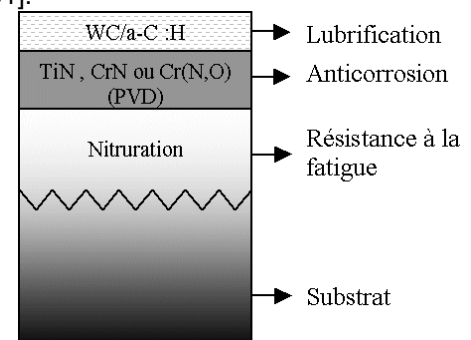


Figure 7 : prise en compte de l'usure par frottement dans la conception d'un multicouche, d'après [109].

Enfin, Lin *et al.* proposent l'architecture générique suivante (de l'extérieur vers l'intérieur) :

- Une couche fonctionnelle, qui assure l'inertie chimique, la non mouillabilité par l'aluminium fondu, la résistance à l'usure et la résistance à l'oxydation, telle qu'un oxyde de chrome et d'aluminium : $(Al,Cr)_2O_3$.
- Une couche intermédiaire à gradient de composition, qui accommode les contraintes superficielles d'origine thermique, par exemple : CrN sur la face intérieure et $(Cr,Al)N$ sur la face extérieure.
- Une couche d'accrochage mince (100 à 200 nm), par exemple, en chrome.
- Une nitruration ionique, qui apporte un support mécanique aux couches susmentionnées [110].

5 Conclusions

La seule résistance à long terme de l'acier à l'aluminium fondu peut être assurée par une boruration ou certains revêtements épais obtenus par projection thermique, à base de borure de molybdène. Les nitrures semblent assurer également une inertie chimique satisfaisante, mais ils sont généralement obtenus par des procédés pour couches minces, ce qui réduit leur potentiel pour les longues expositions.

L'ajout d'une sollicitation de fatigue thermique complique l'utilisation des dépôts épais, ceux-ci présentant souvent des caractéristiques mécaniques défavorables. La résistance à la fatigue seule est obtenue par une nitruration, qui n'assure toutefois pas réellement la résistance à la corrosion. Elle doit donc être complétée d'un revêtement, typiquement un nitrure obtenu par PVD qui, toutefois, offre une protection moyenne contre la corrosion (« duplex »). L'alternative peut être de diminuer l'amplitude des cycles thermiques ressentis par

l'acier, en appliquant une couche barrière thermique épaisse, mais dont les caractéristiques mécaniques sont critiques. Une solution serait d'ajuster les contraintes de déposition, par un bon réglage de la projection.

Enfin, il est toujours possible d'améliorer la tenue au frottement, lors du démoulage, via l'ajout d'une couche mince autolubrifiante. Si certaines de ces solutions multicouches sont encore trop coûteuses, d'autres trouvent déjà un écho favorable dans l'industrie, comme le « duplex » nitruration + nitrure par PVD.

Références :

- [1] Foseco International, *The Foseco's Foundryman's handbook*. 10th ed. Butterworths-Heinemann, Londres, 1994.
- [2] F. Medjedoub, G. Dour and F. Rézai-Aria, *Damage to die casting dies through crazing by thermal fatigue: origins, mechanisms and approaches*. Fonderie Fondateur d'Aujourd'hui, 244, pp. 22-36, 2005.
- [3] C. Mitterer, F. Holler, F. Üstel and D. Heim, *Application of hard coatings in aluminium die casting—soldering, erosion and thermal fatigue behaviour*. Surf. Coat. Technol., 125, pp. 233-239, 2000.
- [4] Y. Wang, *A study of PVD coatings and die materials for extended die-casting die life*. Surf. Coat. Technol., 94-95, pp. 60-63, 1997.
- [5] D.L. Cocks. *Increasing die life (Conf. n°17)*, dans *14th International Pressure Diecasting Conference*. 1993, Birmingham. Zinc Development Association.
- [6] A. Talamini Minotto, B. Taljat, J. Tusek and D. Klobcar. *Advanced heat and surface treatment processes: improvement of thermal fatigue resistance of hot-work tool steels*, dans *2nd High Tech Diecasting conference*. 2004, Brescia. Associazione Italiana di metallurgia.
- [7] H. Dremel and P. Muhr. *Hot work tool steels for the die casting industry*, dans *2nd High Tech Diecasting conference*. 2004, Brescia. Associazione Italiana di metallurgia.
- [8] K. Klobcar, J. Tusek, B. Taljat and G. Scavino. *Influence of thermal fatigue on materials for die-casting tooling*, dans *7th International Tooling Conference (Tool 06)*. 2006, Turin. Politecnico di Torino.
- [9] B. Klarenfjord, O. Sandberg and A. Magnacca. *The influence of the steel grade in die performance*, dans *High Tech Diecasting conference*. 2002, Vicenza. Associazione Italiana di metallurgia.
- [10] J.F. Soler and F. Piana. *Grade selection for die casting dies of light alloys*, dans *2nd High Tech Diecasting conference*. 2004, Brescia. Associazione Italiana di metallurgia.
- [11] J. Sjöström and J. Bergström, *Thermal fatigue testing of chromium martensitic hot-work tool steel after different austenitizing treatments*. J. Mater. Sci. Technol., 153-154, pp. 1089-1096, 2004.
- [12] Uddeholm, *Orvar Supreme - Hot Work Tool Steel (notice technique)*.
- [13] R. Irmann, *La Fonderie de l'Aluminium en Sable et en Coquille*. Dunod, Paris, 1957.
- [14] S. Broucuret, A. Michrafy and G. Dour, *Heat transfer and thermo-mechanical stresses in a gravity casting die - Influence of process parameters*. J. Mat. Proc. Technol., 110, pp. 211-217, 2001.
- [15] G. Mortari, A. Palma, C. Mus and I. Presse. *A review about new machines and equipments for diecasting*, dans *High Tech Diecasting conference*. 2002, Vicenza. Associazione Italiana di metallurgia.
- [16] A. Srivastava, V. Joshi, R. Shivpuri, R. Bhattacharya and S. Dixit, *A multilayer coating architecture to reduce heat checking of die surfaces*. Surf. Coat. Technol., 163-164, pp. 631-636, 2003.
- [17] A. Persson, S. Hogmark and J. Bergström, *Simulation and evaluation of thermal fatigue cracking of hot work tool steels*. Int. J. Fatigue, 26, pp. 1095-1107, 2004.
- [18] P. Hairry and R. Dussaussois, *Performance comparison of twelve new anti-soldering surface treatments for high pressure die casting*. Fonderie Fondateur d'Aujourd'hui, 227, pp. 30-41, 2003.
- [19] D. Wang, Z. Shi and L. Zou, *A liquid aluminum corrosion resistance surface on steel substrate*. Appl. Surf. Sci., 214, pp. 304-311, 2003.
- [20] P. D'Ans, *Contribution à la mise au point d'une démarche rationnelle de sélection des traitements de surface, illustrée dans le cas des dispositifs de fonderie de l'aluminium (thèse de doctorat)*, Université Libre de Bruxelles (ULB), Bruxelles, 2008.
- [21] T.B. Massalski, *Binary alloys phase diagrams*. American Society for Metals, Metals Park, 1986.
- [22] V. Jindal, V.C. Srivastava, A. Das and R.N. Ghosh, *Reactive diffusion in the roll bonded iron-aluminum system*. Mater. Lett., 60, pp. 1758-1761, 2006.
- [23] H.R. Shahverdi, M.R. Ghomashchi, S. Shabestari and J. Hejazi, *Kinetics of interfacial reaction between solid iron and molten aluminium*. J. Mater. Sci., 37, pp. 1061-1066, 2002.
- [24] H. Skoglund, M. Knutson-Wedel and B. Karlsson, *Diffusion of Al during hot consolidation of FeAl*. Acta Mat., 54, pp. 3853-3861, 2006.
- [25] J. Wang, Y. Li and H. Ma, *Diffusion bonding of Fe-28Al(Cr) alloy with low-carbon steel in vacuum*. Vacuum, 80, pp. 426-431, 2006.
- [26] J. Wang, Y. Li and H. Ma, *Study of diffusion bonding of Fe-28Al alloy with austenitic stainless steel in vacuum*. Vacuum, 79, pp. 45-51, 2005.
- [27] J. Wang, Y. Li and Y. Yin, *Interface characteristics in diffusion bonding of Fe3Al with Cr18-Ni8 stainless steel*. J. Colloid Interface Sci., 285, pp. 201-205, 2005.

- [28] Y. Li, J. Wang, Y. Yin and H. Ma, *Diffusivity of Al and Fe near the diffusion bonding interface of Fe3Al with low carbon steel*. Bull. Mater. Sci., 28, pp. 69-74, 2005.
- [29] K. Kawata, H. Sugimura and O. Takai, *Characterization of multilayer films of Ti-Al-O-C-N system prepared by pulsed d.c. plasma-enhanced chemical vapor deposition*. Thin Solid Films, 390, pp. 64-69, 2001.
- [30] V.I. Gorokhovskiy, D.G. Bhat, R. Shivpuri, K. Kulkarni, R. Bhattacharya and A.K. Rai, *Characterization of large area filtered arc deposition technology: part II - coating properties and applications*. Surf. Coat. Technol., 140, pp. 215-224, 2001.
- [31] G. Negrea, H. Vermesan and V. Rus. *Study of corrosion of chromium nitride and titanium nitride coatings in liquid aluminium*, dans *1st International Conference on Heat Treatment and Surface Engineering of Tools and Dies*. 2005, Pula. International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering.
- [32] V. Joshi, K. Kulkarni, R. Shivpuri, R.S. Bhattacharya, S.J. Dikshit and D. Bhat, *Dissolution and soldering behavior of nitrided hot working steel with multilayer LAFAD PVD coatings*. Surf. Coat. Technol., 146-147, pp. 338-343, 2001.
- [33] S.V. Shah and N.B. Dahotre, *Laser surface-engineered vanadium carbide coating for extended die life*. J. Mat. Proc. Technol., 124, pp. 105-112, 2002.
- [34] V. Joshi, A. Srivastava, R. Shivpuri and E. Rolinski, *Investigating ion nitriding for the reduction of dissolution and soldering in die-casting shot sleeves*. Surf. Coat. Technol., 163-164, pp. 668-673, 2003.
- [35] W. Jiang and P. Molian, *Nanocrystalline TiC powder alloying and glazing of H13 steel using a CO laser for improved life of die-casting dies*. Surf. Coat. Technol., 135, pp. 139-149, 2001.
- [36] W.Y. Ho, D.H. Huang, L.T. Huang, C.H. Hsu and D.Y. Wang, *Study of characteristics of Cr₂O₃/CrN duplex coatings for aluminum diecasting applications*. Surf. Coat. Technol., 177-178, pp. 172-177, 2004.
- [37] C.S. Lin, C.S. Ke and H. Peng, *Corrosion of CrN and CrN/TiN coated heat-resistant steels in molten A356 aluminum alloy*. Surf. Coat. Technol., 146-147, pp. 168-174, 2001.
- [38] A. Molinari, M. Pellizzari, G. Straffelini and M. Pirovano, *Corrosion behaviour of a surface-treated AISI H11 hot work tool steel in molten aluminium alloy*. Surf. Coat. Technol., 126, pp. 31-38, 2000.
- [39] D.N. Tsipas, G.K. Triantafyllidis, J. Kipkemoi Kiplagat and P. Psillaki, *Degradation behaviour of boronized carbon and high alloy steels in molten aluminium and zinc*. Mater. Lett., 37, pp. 128-131, 1998.
- [40] M. Nastasi, X.M. He, K.C. Walter, M. Hakovirta and M. Trkula, *The use of plasma immersion ion processing in the synthesis of protective coatings for Al die casting*. Surf. Coat. Technol., 136, pp. 162-167, 2001.
- [41] R. Shivpuri, Y.L. Chu, K. Venkatesan, J.R. Conrad, K. Sridharan, M. Shamim and R.P. Fetherston, *An evaluation of metallic coatings for erosive wear resistance in die casting applications*. Wear, 192, pp. 49-55, 1996.
- [42] S. Gulizia, M.Z. Jahedi and E.D. Doyle, *Performance evaluation of PVD coatings for high pressure die casting*. Surf. Coat. Technol., 140, pp. 200-205, 2001.
- [43] Z.W. Chen, *Formation and progression of die soldering during high pressure die casting*. Mater. Sci. Eng. A, 397, pp. 356-369, 2005.
- [44] H. Zhu, J. Guo and J. Jia, *Experimental study and theoretical analysis on die soldering in aluminum die casting*. J. Mat. Proc. Technol., 123, pp. 229-235, 2002.
- [45] Y. Zhu, D. Schwam, J.F. Wallace and S. Birceanu, *Evaluation of soldering, washout and thermal fatigue resistance of advanced metal materials for aluminum die-casting dies*. Mater. Sci. Eng. A, 379, pp. 420-431, 2004.
- [46] A.E. Miller and D.M. Maijer, *Investigation of erosive-corrosive wear in the low pressure die casting of aluminum A356*. Mater. Sci. Eng. A, 435-436, pp. 100-111, 2006.
- [47] B. Depussay, *Rôle de l'oxydoréduction dans la corrosion des réfractaires par l'aluminium et ses alliages (thèse de doctorat)*, Université d'Orléans, Orléans, 1994.
- [48] L. Mouradoff, *Interaction des céramiques non oxydes (Si₃N₄, SiC, AlN) avec l'aluminium liquide (thèse de doctorat)*, Université de Limoges, Limoges, 1994.
- [49] L. Mouradoff, A. Lachau-Durand, J. Desmaison and J.C. Labbe, *Study of the interaction between liquid aluminum and silicon nitride*. J. Eur. Ceram. Soc., 13, pp. 323-328, 1994.
- [50] Z.W. Chen, D.T. Fraser and M.Z. Jahedi, *Structures of intermetallic phases formed during immersion of H13 tool steel in an Al-11Si-3Cu die casting alloy melt*. Mater. Sci. Eng. A, 260, pp. 188-196, 1999.
- [51] V. Joshi, A. Srivastava and R. Shivpuri, *Intermetallic formation and its relation to interface mass loss and tribology in die casting dies*. Wear, 256, pp. 1232-1235, 2004.
- [52] H. Xiaoxia, Y. Hua, Z. Yan and P. Fuzhen, *Effect of Si on the interaction between die casting die and aluminum alloy*. Mater. Lett., 58, pp. 3424-3427, 2004.
- [53] S. Shankar, M.M. Makhlof and D. Apelian. *Die soldering and die engineering in high pressure die casting operations*, dans *2nd High Tech Diecasting conference*. 2004, Brescia. Associazione Italiana di metallurgia.
- [54] H.R. Shahverdi, M.R. Ghomaschchi, S. Shabestari and J. Hejazi, *Microstructural analysis of interfacial reaction between molten aluminium and solid iron*. J. Mat. Proc. Technol., 124, pp. 345-352, 2002.

- [55] A. Bouayad, C. Gerometta, A. Belkebir and A. Ambari, *Kinetic interactions between solid iron and molten aluminium*. Mater. Sci. Eng. A, 363, pp. 53-61, 2003.
- [56] D.C. Lou, O.M. Akselsen, M.I. Onsjøien, J.K. Solberg and J. Berget, *Surface modification of steel and cast iron to improve corrosion resistance in molten aluminium*. Surf. Coat. Technol., 200, pp. 5282-5288, 2006.
- [57] A. Persson, *On Tool Failure in Die Casting (PhD thesis)*, University of Uppsala, Uppsala, 2003.
- [58] S. Malm and L.-A. Norström, *Material-related model for thermal fatigue applied to tool steels in hot-work applications*. Metal Science, 13, pp. 544-550, 1979.
- [59] A. Sakhuja and J.R. Brevick, *Prediction of Thermal Fatigue in Tooling for Die-casting Copper via Finite Element Analysis*. Mat. Proc. Des., 712, pp. 1881-1886, 2004.
- [60] A. Srivastava, V. Joshi and R. Shivpuri, *Computer modeling and prediction of thermal fatigue cracking in die-casting tooling*. Wear, 256, pp. 38-43, 2004.
- [61] R. Helenius, O. Lohne, L. Arnberg and H.I. Laukli, *The heat transfer during filling of a high-pressure die-casting shot sleeve*. Mater. Sci. Eng. A, 413-414, pp. 52-55, 2005.
- [62] C. Bathias and J.-P. Bailon, *La fatigue des matériaux et des structures (2ème édition)*. Hermès, Paris, 1997.
- [63] S.S. Manson, *Thermal Stress and Low-cycle Fatigue*. MacGraw-Hill, New-York, 1967.
- [64] A. Persson, S. Hogmark and J. Bergström, *Thermal fatigue cracking of surface engineered hot work tool steels*. Surf. Coat. Technol., 191, pp. 216-227, 2005.
- [65] O. Salas, K. Kearns, S. Carrera and J.J. Moore, *Tribological behavior of candidate coatings for Al die casting dies*. Surf. Coat. Technol., 172, pp. 117-127, 2003.
- [66] E. Torres, D. Ugues, M. Albertinazzi, M. Perucca and M. Rosso. *PVD surface modifications to prevent tool from steels die casting washout*, dans *7th International Tooling Conference (Tool 06)*. 2006, Turin. Politecnico di Torino.
- [67] E. Lugscheider, K. Bobzin, S. Bärwulf and T. Hornig, *Oxidation characteristics and surface energy of chromium-based hardcoatings for use in semisolid forming tools*. Surf. Coat. Technol., 133-134, pp. 540-547, 2000.
- [68] C. Pfohl, A. Gebauer-Teichmann and K.-T. Rie, *Application of wear-resistant PACVD coatings in aluminium diecasting: economical and ecological aspects*. Surf. Coat. Technol., 112, pp. 347-350, 1999.
- [69] Z.W. Chen and M.Z. Jahedi, *Die erosion and its effect on soldering formation in high pressure die casting of aluminium alloys*. Materials and Design, 20, pp. 303-309, 1999.
- [70] J.S. Eckersley and J. Champaigne, *Shot Peening : theory and application*. I.I.T.T. International, Gournay s/M., 1991.
- [71] M.A. Martínez Baena and J.M. Palacios, *Nitruración en sales de moldes para fundición inyectada*. Fundidores, 120, pp. 31-36, 2004.
- [72] T. Guler and B. Stewart. *Modern aluminium die casting dies hardening and nitriding*, dans *2nd High Tech Diecasting conference*. 2004, Brescia. Asociazione Italiana di metallurgia.
- [73] N. Dingemont, E. Bergmann and P. Collignon, *Application of duplex coatings for metal injection moulding*. Surf. Coat. Technol., 72, pp. 157-162, 1995.
- [74] K.S. Klimek, H. Ahn, I. Seebach, M. Wang and K.T. Rie, *Duplex process applied for die-casting and forging tools*. Surf. Coat. Technol., 174-175, pp. 677-680, 2003.
- [75] M. Sokovic, P. Panjan and R. Kirn, *Possibilities of improvement of dies casting tools with duplex treatment*. J. Mat. Proc. Technol., 157-158, pp. 613-616, 2004.
- [76] H. Mizuno, J. Kitamura, S. Osawa and T. Itsukaichi. *Development of durable spray coatings in molten aluminum alloy*, dans *ITSC 2005*. 2005, Bâle. ASM Thermal Spray Society.
- [77] K. Kulkarni, A. Srivastava, R. Shivpuri, R. Bhattacharya, S. Dixit and D. Bhat, *Thermal cracking behavior of multi-layer LAFAD coatings on nitrided die steels in liquid aluminum processing*. Surf. Coat. Technol., 149, pp. 171-178, 2002.
- [78] M. Pellizzari, A. Molinari and G. Straffelini, *Thermal fatigue resistance of gas and plasma nitrided 41CrAlMo7 steel*. Mater. Sci. Eng. A, 352, pp. 186-194, 2003.
- [79] M. Pellizzari, A. Molinari and G. Straffelini, *Thermal fatigue resistance of plasma duplex-treated tool steel*. Surf. Coat. Technol., 142-144, pp. 1109-1115, 2001.
- [80] A. Raveh, A. Inspektor, U. Carmi and R. Avni, *Boridation of titanium and steels in a low pressure R.F. plasma*. Thin Solid Films, 108, pp. 39-45, 1983.
- [81] A.G.v. Matushka, *Boronizing*. Carl Hansen Verlag, Heyden & Son, Munich-Vienne, Philadelphie, 1980.
- [82] R.H. Biddulph, *Boronizing for erosion resistance*. Thin Solid Films, 45, pp. 341-347, 1977.
- [83] D. Wang and Z. Shi, *Aluminizing and oxidation treatment of 1Cr18Ni stainless steel*. Appl. Surf. Sci., 227, pp. 255-260, 2004.
- [84] P. D'Ans, M. Bakrim, M. Brizuela, A. García-Luis, L. Segers and M. Degrez. *Mise au point d'un dépôt de (Cr,Al)N par pulvérisation cathodique en vue d'applications en fonderie de l'aluminium*, dans *Matériaux 2006*. 2006, Dijon. Fédération Française des Matériaux.

- [85] C. Mitterer, F. Holler, C. Lugmair, R. Nöbauer, R. Kullmer and C. Teichert, *Optimization of plasma-assisted chemical vapour deposition hard coatings for their application in aluminium die-casting*. Surf. Coat. Technol., 142-144, pp. 1005-1011, 2001.
- [86] C.M.D. Starling and J.R.T. Branco, *Thermal fatigue of hot work tool steel with hard coatings*. Thin Solid Films, 308-309, pp. 436-442, 1997.
- [87] D. Heim, F. Holler and C. Mitterer, *Hard coatings produced by PACVD applied to aluminium die casting*. Surf. Coat. Technol., 116-119, pp. 530-536, 1999.
- [88] R. Wild. *PVD coatings for more economical pressure diecasting (Conference n°18)*, dans *14th International Pressure Diecast Conference*. 1993, Birmingham. Zinc Development Association.
- [89] B. Navinsek, P. Panjan, I. Urankar, P. Cvahte and F. Gorenjak, *Improvement of hot-working processes with PVD coatings and duplex treatment*. Surf. Coat. Technol., 142-144, pp. 1148-1154, 2001.
- [90] P. Shen, M. Nose, H. Fujii and K. Nogi, *Wettability of TiAlN films by molten aluminum*. Thin Solid Films, 515, pp. 2009-2014, 2007.
- [91] S. Baragetti, G.M.L. Vecchia and A. Terranova, *Variable affecting the fatigue resistance of PVD-coated components*. Int. J. Fatigue, 27, pp. 1541-1550, 2005.
- [92] A. Persson, J. Bergström, C. Burman and S. Hogmark, *Influence of deposition temperature and time during PVD coating of CrN on corrosive wear in liquid aluminium*. Surf. Coat. Technol., 146-147, pp. 42-47, 2001.
- [93] E. Lugscheider, C. Barimani, S. Guerreiro and K. Bobzin, *Corrosion tests of PVD coatings with die lubricant used for Al high-pressure die-casting dies*. Surf. Coat. Technol., 108-109, pp. 408-412, 1998.
- [94] A.M. Peters, X.M. He, M. Trkula and M. Nastasi, *Annealing of chromium oxycarbide coatings deposited by plasma immersion ion processing (PIIP) for aluminum die casting*. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 175-177, pp. 599-604, 2001.
- [95] H. Schulz and E. Bergmann, *Properties and applications of ion-plated coatings in the system Cr---C---N*. Thin Film Metallurgy, 50, pp. 53-56, 1991.
- [96] M.J. Mirtich, C.Y. Nieh and J.F. Wallace, *Sputtered protective coatings for die-casting dies*. Thin Solid Films, 84, pp. 295-302, 1981.
- [97] Y.H. Shin and Y. Shimogaki, *Diffusion barrier property of TiN and TiN/Al/TiN films deposited with FMCVD for Cu interconnection in ULSI*. Sci. Technol. Adv. Mater., 5, pp. 399-405, 2004.
- [98] M. Pellizzari, M. Zadra and A. Molinari. *Tribological properties of surface engineered hot work tool steel for aluminium extrusion dies*, dans *1st International Conference on Heat Treatment and Surface Engineering of Tools and Dies*. 2005, Pula. International Federation for Heat Treatment and Surface Engineering.
- [99] P. D'Ans, C. Bondoux, C. Degrandcourt, M. Bakrim, J. Dille, L. Segers and M. Degrez, *Thermal fatigue of anticorrosive coatings and multilayer coatings: a performance index approach*. Materials Science Forum, 595-598, pp. 941-950, 2008.
- [100] H. Mizuno, I. Aoki, S. Tawada and J. Kitamura. *MoB/CoCr spray coating with higher durability in molten Al and Al-Zn alloys*, dans *ITSC 2006*. 2006, Seattle. ASM Thermal Spray Society.
- [101] T. Yasuda, A. Banno, T. Ito, K. Kiyoshi and K. Ishibayashi, *Thermal spraying composite material containing molybdenum boride and a coat formed by thermal spraying (brevet US 6238807)*, 2001.
- [102] Metallwerk Plansee, *Protection of ferrous metal parts against liquid molten aluminum (brevet GB 801115)*, 1958.
- [103] H. Mizuno, S. Tawada, I. Aoki and J. Kitamura. *HVOF coatings of MoB/CoCr against erosion by molten Al-Zn alloys*, dans *ITSC 2007*. 2007, Pékin. ASM International.
- [104] T. Sonada, A. Watazu, J. Zhu, W. Shi, A. Kimiya, K. Kato and T. Asahina. *Surface improvement of die steel with Ti/N compositionally gradient film deposited by reactive DC sputtering*, dans *High Tech Diecasting conference*. 2002, Vicenza. Associazione Italiana di metallurgia.
- [105] T. Sonada, A. Watazu, K. Kato and T. Asahina. *Surface improvement of die steel with Ti/O compositionally gradient film deposited by reactive DC sputtering*, dans *2nd High Tech Diecasting conference*. 2004, Brescia. Associazione Italiana di metallurgia.
- [106] J. Walkowicz, J. Smolik, K. Miernik and J. Bujak, *Duplex surface treatment of moulds for pressure casting of aluminium*. Surf. Coat. Technol., 97, pp. 453-464, 1997.
- [107] E. Vanvuchelen, *Les "coatings" rendent le procédé plus fiable*. Industrie, Technique et Management, 12, pp. 116-119, 2007.
- [108] K.S. Klimek, A. Gebauer-Teichmann, P. Kaestner and K.-T. Rie, *Duplex-PACVD coating of surfaces for die casting tools*. Surf. Coat. Technol., 201, pp. 5628-5632, 2007.
- [109] H.J. Mathieu, E. Bergmann and R. Gras, *Vol. 4 : Analyse et technologie des surfaces*. Traité des Matériaux. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2003.
- [110] J. Lin, S. Carrera, A.O. Kunrath, D. Zhong, S. Myers, B. Mishra, P. Ried and J.J. Moore, *Design methodology for optimized die coatings: The case for aluminum pressure die-casting*. Surf. Coat. Technol., 201, pp. 2930-2941, 2006.