

# SPIM

## Thèse de Doctorat



école doctorale sciences pour l'ingénieur et microtechniques  
UNIVERSITÉ DE TECHNOLOGIE BELFORT-MONTBÉLIARD

## Réalisation et caractérisation des revêtements à base magnésium élaborés par projection à froid

■ Xinkun SUO



**Universit é de Technologie de Belfort-Montb éiard**  
**Ecole Doctorale Sciences pour l'Ing énieur et**  
**Microtechniques**

**THESE**

**Pr ésent ée pour obtenir le grade de**

**Docteur de l'Universit é de Technologie de**  
**Belfort-Montb éiard en Sciences des Mat ériaux**

**Par**

**Xinkun SUO**

**R éalisation et caract érisation des rev êtements à base**  
**magn ésium élabor és par projection à froid**

**Soutenu le 6 d écembre 2012**

**À l'Universit é de Technologie de Belfort-Montb éiard**

- Devant la commission d'examen composée de:

Monsieur Philippe BERTRAND, Professeur des Universit és, HDR, Ecole Nationale  
d'Ing énieurs de Saint Etienne, Saint Etienne

Monsieur Laurent FULCHERI, Ma ître de Recherche, HDR, Ecole des Mines de Paris,  
Sophia Antipolis

Monsieur Pierre MILLE, Professeur des Universit és, INSA Strasbourg

Madame Oriane BERNARDI, Ing énieur Mat ériaux et Proc éds, Eurocopter

Madame Marie-Pierre PLANCHE, ma ître de Conf érences, HDR, Universit é de  
Technologie de Belfort Montb éiard

Monsieur Hanlin LIAO, Professeur des Universit és, Universit é de Technologie de  
Belfort Montb éiard



## Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux et les Propriétés de Surface (IRTES-LERMPS) de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (UTBM) sous la direction de Monsieur le Professeur Hanlin LIAO et Madame Marie-Pierre Planche.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Ghislain MONTAVON, directeur du laboratoire IRTES-LERMPS, de m'avoir accueilli au sein de son équipe. Je lui suis reconnaissant de la confiance qu'il m'a accordée pour mener à bien mes recherches.

Cette thèse a été réalisée sous la direction de Monsieur le Professeur Hanlin LIAO et Madame Marie-Pierre Planche qui m'ont soutenu et conseillé tout au long de cette étude. En travaillant avec eux, j'ai appris beaucoup aussi bien sur le plan des connaissances scientifiques que sur un plan plus comportemental, ces deux aspects étant importants pour mes futurs projets. Je leur suis extrêmement reconnaissant de l'aide qu'ils m'ont apportée technique et toujours empreinte de gentillesse quotidienne.

Je remercie Monsieur le Professeur Pierre MILLE de m'avoir fait l'honneur de présider le jury, ainsi que Messieurs les Professeurs Philippe BERTRAND et Laurent FULCHERI pour avoir accepté de rapporter ce travail. Je remercie également Madame Oriane BERNARDI pour avoir participé au jury.

Je tiens à remercier spécialement Monsieur Shuo YIN et Mademoiselle Min YU pour leur aide dans les développements numériques exposés dans ce mémoire. J'adresse enfin toute mon amitié aux collègues du laboratoire IRTES - LERMPS pour leurs encouragements.

Je voudrais terminer ces remerciements par une attention spéciale à toute ma femme Xin WANG qui s'est montrée particulièrement compréhensive et patiente au cours de ces trois années.



## Résumé

Le procédé de projection à froid a démontré ses avantages uniques dans la préparation de revêtements métalliques, composites et céramiques. Parmi ces revêtements, ceux constitués de magnésium pur ou de composites à matrice métallique à base de magnésium font partie des matériaux les plus prometteurs en raison de leur excellente résistance spécifique. Pourtant, les mécanismes de fabrication, par ce procédé de projection, des revêtements magnésium et composites à base de magnésium n'ont pas été étudiés. C'est le sujet de cette thèse.

Les recherches menées dans cette étude s'articulent autour de plusieurs domaines, à savoir:

- La science des matériaux avec des études sur l'effet de la granulométrie des particules de magnésium, l'effet de la taille et de la teneur (15 vol.% - 60 vol.%) des particules de renforcement (SiC);
- La mécanique des fluides avec des modélisations de géométrie de buse, d'écoulement de gaz et des vitesses des particules de magnésium et alliage de magnésium (AZ91D);
- Les caractérisations des dépôts avec des analyses de microstructure et des mesures de microdureté, d'adhérence et de comportement au frottement des revêtements;

Les résultats montrent que la projection à froid peut être utilisée pour fabriquer des revêtements de magnésium purs ou composites sans aucune oxydation ou transformation de phase. La taille de ces particules doit rester dans une fourchette acceptable pour égaler la vitesse critique (entre  $653 \text{ m s}^{-1}$  et  $677 \text{ m s}^{-1}$ ) permettant la déposition.

Concernant plus spécifiquement les résultats sur les revêtements de magnésium pur, le maximum de rendement de dépôt est obtenu par projection d'une poudre de granulométrie comprise entre  $22 \mu\text{m}$  et  $64 \mu\text{m}$ . L'adhérence atteint  $11.6 \pm 0.5 \text{ MPa}$  lorsque le substrat est préchauffé à  $200^\circ\text{C}$ .

Pour le cas des revêtements AZ91D, la construction du dépôt s'effectue par effet d'ancrage mécanique. Le type de frottement observé sur ces revêtements est une usure adhésive.

Dans les revêtements composites d'AZ91D - SiC, la teneur en particules de renforcement SiC présentes dans le dépôt diminue avec leur taille dû à l'effet «onde de choc». Le rendement de dépôt augmente avec la teneur en SiC de 15 vol.% à 30 vol.%, puis diminue au-delà de 30 vol%. Le type de frottement correspond à une usure par abrasion.

Mots clés: Projection à froid, Magnésium, Composites à matrice métallique, Mécanisme de déposition, Coefficient de frottement, Taux d'usure.





## Abstract

Cold spraying has shown unique advantages in preparing coatings of metal, composite and ceramic. However, the deposition mechanism of magnesium and magnesium-based composite coatings fabricated using cold spraying was not researched although magnesium and metallic matrix composites based magnesium have drawn more and more attention due to their excellent specific strength. Therefore, the deposition mechanism of magnesium and magnesium-based composite coating has been studied in this study. The research carried out in this study involves several fields:

Effect of the particle velocity of magnesium particles on the deposition efficiency, microstructure, microhardness and bonding strength of coatings;

Effect of the particle size of magnesium particles on the deposition efficiency and microstructure of coatings;

Effect of the substrate preheating on the microstructure, microhardness and bonding strength of coatings;

Effect of the particle velocity of magnesium alloy (AZ91D) particles on the deposition efficiency, microstructure, and frictional behavior of coatings;

Effect of the particle size of strengthening phase (SiC) on the microstructure and bonding strength;

Effect of the particle content (15 vol.% - 60 vol.%) of strengthening phase (SiC) on the microstructure and bonding strength.

The results show that cold spraying can be used to fabricate magnesium and magnesium-based coatings without any oxidation or phase transformation. The critical velocity of magnesium particles is  $653 \text{ m s}^{-1}$  -  $677 \text{ m s}^{-1}$ . Magnesium particles with a size too large or too small are not suitable to the deposition. The maximum of deposition efficiency of magnesium particles are obtained using the powder with a size range of  $22 \mu\text{m}$  -  $64 \mu\text{m}$ . The maximum of bonding strength between magnesium coatings and substrates is  $11.6 \pm 0.5 \text{ MPa}$  as the substrate is preheated at  $200^\circ\text{C}$ . The deposition of AZ91D coatings is due to the effect of mechanical interlocking. And the friction type of AZ91D coatings is adhesive wear. The friction type of AZ91D - SiC composite coatings turn to be abrasive wear. The SiC content in composite coatings decreases with the decrease of the SiC particle size due to the effect of bow shock. The deposition efficiency of AZ91D and SiC mixed powder increases as the SiC content increases from 15 vol.% to 30 vol.%, and then decreases as the SiC content increases from 30 vol.% to 60 vol.%.

Keywords: Cold spraying, Magnesium, Metallic matrix composites, Bonding mechanism, Friction coefficient, Wear rate.

## Liste de figures

Figure 1.1: Nombre des publications recensées à la conférence ITSC de 2000 à 2011 portant sur le procédé de projection à froid.....	4
Figure 1.2: Schéma de principe du système de projection à froid.....	5
Figure 1.3: Schéma de la buse de projection à froid .....	6
Figure 1.4: Schéma d'une collision de particule sur un substrat .....	8
Figure 1.5: Simulation de l'évolution temporelle de la déformation plastique (a), de la température (b) et de la contrainte (c) au point critique d'une particule en fonction des vitesses d'impact .....	9
Figure 1.6: Buse utilisée en projection à froid (CGT, Allemagne).....	10
Figure 1.7: Système de chauffage du gaz principal .....	10
Figure 1.8: Poudrier spécifique utilisé en projection à froid .....	11
Figure 1.9: Schéma de principe de la technologie de projection à froid assistée par laser.....	12
Figure 1.10: Schéma de principe du système de projection à froid par ondes de choc .....	13
Figure 1.11: Comparaison du procédé de projection à froid avec les autres procédés de projection thermique en termes de températures des gaz et de vitesses des particules .....	14
Figure 1.12: Evolution de la vitesse des particules en fonction de la température pour deux types de gaz.....	15
Figure 1.13: Evolution de la vitesse des particules en fonction de la pression du gaz propulsant (Hélium et Azote).....	16
Figure 1.14: Evolution du rendement de dépôt des particules de Cu avec la température du substrat .....	20
Figure 2.1: Applications de Mg dans un véhicule: (a) caisse de la roue, (b) squelette du volant .....	32
Figure 2.2: Répartitions des pièces en Mg dans un avion .....	32
Figure 3.1: Schéma de principe du système de projection à froid .....	46
Figure 3.2: Photos du procédé correspondant au schéma de la Figure 3.1.....	46
Figure 3.3: Schéma de la buse circulaire (a) et de la buse rectangulaire (b).....	47
Figure 3.4: Schéma du modèle de simulation .....	47
Figure 3.5: Vitesse à la position d'impact simulée des particules en fonction de la taille du maillage .....	48

Figure 3.6: Domaine de calcul d'une particule de diamètre 20 $\mu\text{m}$ impactant le substrat - modèle eulérien (a) et zoom autour de la particule avec une résolution de maillage 1/100dp (b).....	51
Figure 3.7: Microstructure de l'interface du dépôt poli à l'eau (a) et poli à l'alcool (b).....	54
Figure 3.8: Schéma de projection .....	54
Figure 3.9: Schéma de mesure de l'adhérence du dépôt (a) et de l'adhérence entre dépôt et substrat (b).....	55
Figure. 3.10: Schéma d'essais du test de frottement .....	56
Figure 4.1: Morphologie des particules de poudre de MgO: (a) en surface, (b) sur la section après attaque .....	59
Figure 4.2: Distribution de taille des particules de poudre de MgO.....	59
Figure 4.3: Distribution de taille des particules des poudres référencées Mg1 et Mg2.....	60
Figure 4.4: Distribution des particules de poudre AZ91D .....	61
Figure 4.5: Morphologie de la poudre AZ91D (a) et microstructure d'une coupe après attaqué (b).....	61
Figure 4.6: Effet de la température du gaz principal sur le rendement de déposition .....	64
Figure 4.7: Microstructures des dépôts projetés avec une température du gaz principal de 350°C (a) et coupe de dépôt attaqué (b) , 400°C (c) et coupe de dépôt attaqué (d), 450°C (e) et coupe de dépôt attaqué (f), 500°C (g) et coupe de dépôt attaqué (h), 630°C (i) et coupe attaqué (j). .....	66
Figure 4.8: Effet de la température du gaz principal sur la porosité des dépôts .....	67
Figure 4.9: Spectres DRX de la poudre et des revêtements obtenus sous différentes températures .....	68
Figure 4.10: Effet de la température du gaz principal sur la microdureté des dépôts.....	69
Figure 4.11: Morphologie de fracture du dépôt fabriqué avec la température du gaz principal de 350°C (a), 400°C (b), 450°C (c), 500°C (d) et 630°C (e).....	71
Figure 4.12: Distribution de l'élément Mg sur la surface du substrat en acier inoxydable (a) et sur la surface du substrat en Al (b); Distribution de l'élément Fe sur la surface arrière de dépôt arraché du substrat en acier inoxydable (c) et distribution de l'élément Al sur la surface arrière de dépôt arraché du substrat en Al (d).....	73
Figure 4.13: Simulations de la déformation des particules sur substrat en acier inoxydable (a) et sur substrat Al (b). L'indication PEEQ donne la déformation plastique équivalente .....	75
Figure 4.14: Déformation de particules de Mg les substrats en acier inoxydable (a) et en Al (b), zoom sur la partie supérieure .....	76

Figure 4.15: Effet de la taille des particules sur leur vitesse pour différentes températures du gaz principal .....	77
Figure 4.16: Effet de la température du gaz sur le rendement de dépôt de la poudre Mg1 et de la poudre Mg2.....	80
Figure 4.17: Microstructures en coupe transversale des revêtements préparés à 630°C avec la poudre Mg1 (a) et la poudre Mg2 (b).....	80
Figure 4.18: Effet de la température des gaz sur la porosité des revêtements obtenus à partir de la poudre Mg1 et de la poudre Mg2.....	81
Figure 4.19: Microstructures en coupe transversale des revêtements sur des substrats non préchauffés (a), préchauffés à la température 100°C (b), 200°C (c) et 300°C (d).....	83
Figure 4.20: Evolution de la porosité des revêtements en fonction de la température du substrat avant la projection .....	84
Figure 4.21: Microdureté de revêtement en fonction de la température du substrat avant la projection .....	85
Figure 4.22: Effet de la température du substrat sur l'adhérence entre revêtement et substrat .....	85
Figure 4.23: Morphologie de fracture sur des substrats non préchauffés (a), préchauffés à la température 100°C (b), 200°C (c) et 300°C (d).....	87
Figure 4.24: Morphologie d'une particule déposée sur substrat sans préchauffage (a) et sur substrat préchauffé à 200°C (b).....	88
Figure 4.25: Contours simulés de la déformation plastique équivalente (PEEQ) sur 20 µm correspondant à une particule de 700 m s <sup>-1</sup> impactant un substrat sans préchauffage (a) et préchauffé à 100°C (b), 200°C (c), 300°C (d).....	90
Figure 4.26: Microstructures de coupes transversales des revêtements déposés à 500°C (a), 550°C (b), 600°C (c) et photo d'une particule récupérée après le rebond de l'éprouvette (d). 94	94
Figure 4.27: Effet de la température du gaz sur le rendement de dépôt .....	95
Figure 4.28: Microstructures de fracture du dépôt fabriqué à 500°C (a), 550°C (b), 600°C (c) et photo agrandie d'une partie de l'image b (d).....	96
Figure 4.29: Effet du gaz principal sur la porosité des dépôts.....	97
Figure 4.30: Spectres DRX des particules initiales et des revêtements .....	98
Figure 4.31: Effet de la température du gaz principal sur la microdureté des dépôts.....	99
Figure 4.32: Morphologies de la surface des revêtements à 550°C (a) et 600°C (b) et de la surface de la bille (contrepartie) (c) après les tests tribologiques .....	100
Figure 5.1: Morphologie de surface des poudres: AZ91D (a), de SiC (b).....	109

Figure 5.2: Morphologie et distribution de taille des poudres SiC de diamètre moyen de 68 $\mu\text{m}$ (a), 27 $\mu\text{m}$ (b), 14 $\mu\text{m}$ (c) et 4 $\mu\text{m}$ (d).....	110
Figure 5.3: Microstructure des revêtements composites renforcés par des particules SiC ayant une taille de 27 $\mu\text{m}$ (a), 14 $\mu\text{m}$ (b) et 4 $\mu\text{m}$ (c).....	114
Figure 5.4: Evolution de la vitesse des particules en fonction de leur taille .....	115
Figure 5.5: Evolution de la vitesse des particules SiC de diamètre 4 $\mu\text{m}$ en fonction de la longueur du trajet (a), et évolution de la pression à proximité du substrat (b).....	116
Figure 5.6: Effet de la taille des particules SiC sur l'adhérence des revêtements composites.....	116
Figure 5.7: Effet de la taille des particules SiC sur la microdureté des revêtements composites.....	117
Figure 5.8: Microstructures des revêtements composites en fonction de la teneur de SiC dans la poudre initiale de 15 vol.% (a), 30 vol.% (b), 45 vol.% (c) et 60 vol.% (d).....	120
Figure 5.9: Evolution de l'épaisseur du revêtement composite en fonction de la fraction volumique de particules SiC dans le mélange initial.....	120
Figure 5.10: Fraction volumique de particules SiC dans les revêtements en fonction de la valeur dans la poudre initiale.....	121
Figure 5.11: Degré d'aplatissement des particules AZ91D dans le revêtement composite...	122
Figure 5.12: Effet du pourcentage de particules SiC sur la microdureté des revêtements composites.....	123
Figure 5.13: Effet du pourcentage en SiC sur l'adhérence des revêtements composites.....	124
Figure 5.14: Microstructure du composite en coupe transversale: (a) à faible grossissement, (b) à fort grossissement.....	125
Figure 5.15: Morphologie du composite (a), et grossissement de la zone délimitée par le rectangle (a), (b).....	126
Figure 5.16: Morphologies des traces d'usure des revêtements AZ91D (a) et composite (b).....	128
Figure 5.17: Morphologie du contre pion après l'essai d'usure pour: le revêtement AZ91D (a) et composite (b).....	129

## Liste de tableaux

Tableau 2.1: Economies de fuel réalisables pour différentes applications .....	32
Tableau 2.2: Avantage économique par réduction de masse de 500 g environ.....	33
Tableau 3.1: Dimensions principales des buses utilisés.....	46
Tableau 3.2: Quelques propriétés physiques des particules de Mg.....	49
Tableau 3.3: Les paramètres de simulation de vitesse de particule.....	50
Tableau 3.4: Quelques propriétés des matériaux utilisés dans la simulation .....	52
Tableau 3.5: Paramètres de la simulation de déformation des particules et substrats sous ABAQUS .....	52
Tableau 4.1: Composition chimique de l'alliage AZ91D (% en poids).....	60
Tableau 4.2: Paramètres opératoires des différents essais .....	62
Tableau 4.3: Teneur en oxygène de la poudre initiale et des dépôts fabriqués aux deux températures du gaz principal de 350 °C et 630 °C .....	69
Tableau 4.4: Teneurs en oxygène pour les particules et les revêtements .....	98
Tableau 5.1: Composition chimique de l'alliage AZ91D (poids.%).....	108





# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 ETAT DE L'ART SUR LA PROJECTION A FROID .....</b>	<b>3</b>
1.1 Origine et développement de la projection à froid.....	3
1.2 Principe.....	4
1.2.1 Schéma.....	4
1.2.2 Dynamique des fluides.....	5
1.2.3 Mécanisme d'adhérence.....	7
1.3 Système de projection et équipements.....	9
1.4 Avantages et limites de cette technologie.....	13
1.5 Facteurs influençant les propriétés des revêtements réalisés par projection à froid.....	14
1.5.1 Facteur accélération.....	15
1.5.1.1 Propriétés du gaz principal.....	15
1.5.1.2 Dimension de buse.....	16
1.5.1.3 Caractéristiques des particules.....	17
1.5.1.4 Distance de projection.....	18
1.5.2 Caractéristiques de substrat.....	19
1.5.2.1 Température du substrat.....	19
1.5.2.2 Dureté du substrat.....	20
1.5.2.3 Rugosité du substrat.....	21
1.6 Application potentielle de la projection à froid.....	21
1.6.1 Construction de pièces massives.....	21
1.6.2 Revêtements de protection.....	22
1.6.2.1 Revêtements anticorrosion.....	22
1.6.2.2 Revêtements résistants aux hautes températures.....	22
1.6.2.3 Revêtements anti-usure.....	22
1.6.3 Revêtements fonctionnels.....	22
1.6.4 Réparation et restauration de pièces.....	23
1.7 Conclusion.....	23
Références: .....	25
<b>CHAPITRE 2 DEVELOPPEMENT DES REVETEMENTS MAGNESIUM ET DE SES ALLIAGES .....</b>	<b>31</b>
2.1 Applications des revêtements magnésium et alliages de magnésium.....	31
2.2 Procédure de mise en forme du magnésium et ses alliages.....	34
2.3 Les procédés de surface pour le magnésium et ses alliages.....	35
2.4 Préparation des composites Magnésium et céramiques.....	37

2.5 Objectif de la thèse .....	39
Références: .....	41
<b>CHAPITRE 3 PROCEDE DE PROJECTION ET MOYENS DE CARACTERISATION DES DEPOTS UTILISES AU LERMPS .....</b>	<b>45</b>
3.1 Système de projection à froid .....	45
3.2 Simulation de la vitesse et de la déformation des particules.....	47
3.2.1 Simulation de la vitesse des particules en vol .....	47
3.2.1.1 Domaine de calcul et conditions limites .....	47
3.2.1.2 Phase gazeuse et particulaire .....	49
3.2.1.3 Paramètres de simulation dans cette étude.....	50
3.2.2 Simulation de la déformation des particules .....	50
3.3 Polissage et corrosion .....	53
3.4 Moyens de caractérisation .....	54
3.4.1 Rendement de dépôt.....	54
3.4.2 Porosités des dépôts.....	54
3.4.3 Adhérence des dépôts.....	55
3.4.4 Duretés des dépôts .....	55
3.4.5 Test d'usure des dépôts .....	55
Références: .....	57
<b>CHAPITRE 4 ELABORATION DES DEPOTS DE MAGNESIUM ET ALLIAGES .....</b>	<b>58</b>
4.1 Introduction.....	58
4.1.1 Matériaux et paramètres de projection .....	58
4.1.1.1 Matériaux.....	58
4.1.1.2 Paramètres de projection.....	61
4.2 Elaboration des dépôts magnésium.....	62
4.2.1 Introduction .....	62
4.2.2 Matériaux et paramètres de projection .....	63
4.2.3 Résultats .....	63
4.2.3.1 Caractérisation des dépôts.....	63
4.2.3.2 Mécanismes d'adhérence des particules sur le substrat .....	69
4.2.3.3 Vitesse critique des particules.....	76
4.3 Amélioration du rendement de dépôt des particules de magnésium.....	78
4.3.1 Introduction .....	78
4.3.2 Matériaux et paramètres de la projection .....	79
4.3.3 Résultats .....	79
4.4 Amélioration de l'adhérence du dépôt de magnésium.....	81
4.4.1 Introduction .....	81

4.4.2 Matériaux et paramètres de projection .....	82
4.4.3 Résultats .....	83
4.4.3.1 Microstructures des revêtements.....	83
4.4.3.2 Propriétés mécaniques .....	84
4.4.3.3 Analyse de la fracture .....	86
4.4.3.4 Analyses et discussions sur le mécanisme d'adhérence.....	87
4.5 Elaboration du dépôt d'AZ91 .....	92
4.5.1 Introduction .....	92
4.5.2 Matériaux de paramètres de projection .....	92
4.5.3 Résultats .....	93
4.5.3.1 Dépôt AZ91D .....	93
4.5.3.2 Caractérisation de microstructure .....	96
4.5.3.3 Propriétés mécaniques .....	98
4.6 Conclusions.....	100
Références: .....	102
<b>CHAPITRE 5 ELABORATION DES DEPOTS COMPOSITES PAR PROJECTION A FROID .....</b>	<b>106</b>
5.1 Matériaux et paramètres expérimentaux .....	106
5.1.1 Introduction .....	106
5.1.2 Procédures Expérimentales .....	108
5.1.2.1 Matériaux.....	108
5.1.2.2 Dépôt et caractérisation des dépôts.....	109
5.1.2.3 Simulation.....	111
5.2 Effet de la taille de particules SiC sur propriétés des revêtements .....	112
5.2.1 Introduction .....	112
5.2.2 Matériaux et paramètres de projection .....	113
5.2.3 Résultats et discussion.....	113
5.2.3.1 Microstructures des dépôts composites.....	113
5.2.3.2 Propriétés mécaniques .....	116
5.3 Effet du pourcentage de particules SiC sur les propriétés des revêtements composites .....	117
5.3.1 Introduction .....	117
5.3.2 Matériaux et procédés expérimentaux.....	118
5.3.3 Résultats et discussion.....	119
5.3.3.1 Microstructure des dépôts composites .....	119
5.3.3.2 Propriétés mécaniques .....	122
5.4 Discussion sur le mécanisme d'usure .....	124
5.4.1 Introduction .....	124
5.4.2 Matériaux et paramètres de projection .....	124
5.4.3 Résultats et discussion.....	125

5.4.3.1 Microstructure des dépôts composites .....	125
5.4.3.2 Comportement et mécanisme d'usure.....	126
5.5 Conclusions.....	129
Références: .....	131
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>135</b>

## Introduction générale

Les enjeux à tenir en termes d'innovation technologique doivent répondre aujourd'hui plus que jamais au problème de la pénurie des ressources en matière première. Dans ce contexte, le magnésium et ses alliages deviennent des matériaux du plus grand intérêt en raison de leur avantage unique lié au plus fort rapport résistance / densité.

L'utilisation du magnésium et ses alliages permet de réduire les masses des produits tout en conservant leur résistance, et de diminuer de fait les émissions de carbone. Ceci est particulièrement appréciable pour les industries de l'automobile et de l'aérospatiale.

Les technologies traditionnelles de mise en forme de cet élément telles que le moulage sous pression, le formage sous pression ont actuellement montré leurs limites dans la préparation de pièces de forme complexes ou volumineuses sans oxydation. La projection à froid est une technologie potentielle pour fabriquer ce type de revêtements à base de matériaux facilement oxydables.

Par ce procédé un gaz est accéléré par une buse de type tuyère de Laval et atteint à sa sortie une vitesse supersonique. Les particules sont injectées dans ce flux de gaz, elles y sont accélérées jusqu'à des vitesses d'environ  $800 \text{ m s}^{-1}$ . Grâce à la déformation plastique forte de ces particules, elles se déposent alors sur le substrat (pièce à revêtir) pour former un dépôt.

Le collage entre particules et substrat se produit lorsque la vitesse de la particule avant impact est supérieure à la «vitesse critique» qui dépend directement de la nature de la particule et du substrat. Le mécanisme d'adhérence est supposé être le résultat d'une élévation de la température due à des phénomènes d'instabilités de cisaillement adiabatique présents à l'interface.

Jusqu'à maintenant, la projection à froid a surtout été utilisée pour élaborer des revêtements d'alliages Al et Zn. Il semble naturel de vouloir construire des revêtements à base de magnésium par cette technique. Cependant, certaines difficultés sont à considérer avec ce nouveau matériau:

1. La structure cristalline du magnésium est de type «h c» (hexagonal compact), ce qui rend sa déformation plastique difficile. Question: Est-ce que ces particules vont pouvoir se déformer à l'impact?
2. La masse volumique du magnésium et de ses alliages est relativement légère ( $1.74 \text{ g mm}^{-3}$  pour magnésium et  $1.8 \text{ g mm}^{-3}$  pour AZ91D). Question: Est-ce que les particules peuvent être suffisamment accélérées avant impact pour adhérer au substrat?
3. Le point de fusion du magnésium est très faible (923 K). Question: Est-ce que dans ces

conditions l'oxydation de magnésium peut être totalement évitée par projection à froid?

Ces réponses ont été recherchées dans ce travail de thèse. La vitesse critique avec en complément des analyses portant sur le rendement de dépôt, la porosité, l'adhérence et le mécanisme de collage de revêtements en magnésium ont fait l'objet d'une attention toute particulière. Face aux dépôts de revêtements composites de magnésium et de carbure de silicium, la microstructure et le frottement ont été largement étudiés.

Cinq chapitres composent ce mémoire:

1. Dans le premier chapitre, une recherche bibliographique sur le procédé et les développements des équipements connexes ainsi que sur les facteurs importants influençant les propriétés des revêtements sont présentés;
2. Dans le deuxième chapitre, l'état des recherches sur le magnésium et ses alliages (les composites métalliques et céramiques) en termes de procédés d'élaboration et d'applications est détaillé;
3. Dans le troisième chapitre sont exposés le système de projection, les paramètres de fonctionnement et les méthodes de caractérisation des dépôts ainsi que les modèles et paramètres de simulation;
4. Le quatrième chapitre s'intéresse au mécanisme de déposition, à l'optimisation du rendement de dépôt et à l'adhérence. Le comportement au frottement du revêtement en alliage de magnésium est également étudié;
5. Le cinquième chapitre présente essentiellement la microstructure et les mécanismes de formation des dépôts composites à matrice métallique. Les effets de la teneur et de la taille des particules céramiques sur la microstructure et l'adhérence sont analysés. Le comportement à l'usure de composites à matrice métallique est enfin discuté.

## Chapitre 1 Etat de l'art sur la projection à froid

Par le procédé de projection à froid, des particules de poudre de 1  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$  habituellement sont accélérées à des vitesses comprises entre 300  $\text{m s}^{-1}$  et 1200  $\text{m s}^{-1}$  par un jet de gaz supersonique possédant une température toujours inférieure à la température de fusion du matériau projeté. La formation du revêtement est alors obtenue à partir de particules restant à l'état solide. Comme conséquence, des phénomènes tels que l'oxydation, l'évaporation, la fusion, la recristallisation, les contraintes résiduelles en traction, le décollement, la libération de gaz et d'autres encore que l'on rencontre communément en projection thermique traditionnelle, peuvent être évités.

La projection à froid est ainsi basée sur un compromis entre température, vitesse et taille des particules permettant la formation de revêtements à des températures les plus faibles possibles.

### 1.1 Origine et développement de la projection à froid

La projection à froid, aussi appelé projection dynamique par gaz froid, entre comme nouveau membre de la famille de la projection thermique depuis son émergence il y a 32 ans. Ce procédé a été découvert accidentellement par Dr. A. Papyrin et al. lors de l'étude en 1980 d'un écoulement supersonique diphasique dans une soufflerie de l'Institut de Mécanique Théorique et Appliquée de la Branche Sibérienne de l'Académie Russe des Sciences (Institute of Theoretical and Applied Mechanics of the Russian Academy of Sciences in Novosibirsk) [1-5]. En effet, en analysant les phénomènes d'érosion sur missiles, ils ont mis en évidence que les particules d'aluminium de faibles vitesses ne provoquaient pas d'érosion mais au contraire que celles-ci adhéraient à la cible et qu'une couche d'aluminium dense était alors formée par adhérence de ces particules. Ainsi, l'effet d'érosion s'est vu transformé en un phénomène d'adhérence forte. Selon leur résultat expérimental, Dr. A. Papyrin et al. en ont conclu que la formation du revêtement n'était pas à attribuer à un effet de température (voisine de 280 K mais à la haute vitesse des particules entre 400 - 500  $\text{m s}^{-1}$ ). Le procédé de projection à froid était né. Dans la poursuite de leurs travaux, ils ont réussi à déposer un large éventail de métaux purs, d'alliages métalliques et de composites sur différents types substrats. Ils ont ainsi démontré la faisabilité de ce procédé de projection à froid pour diverses applications.

Quelques années plus tard, en 1992, Dr. Papyrin émigre aux USA où il peut continuer ses recherches sur la projection à froid avec l'appui du «National Center for Manufacturing

Sciences» (NCMS) fortement influent outre atlantique par la présence en son sein de grandes entreprises comme Ford Motor Company, General Motors, General Electric - Aircraft Engines et Pratt & Whitney Division of United Technology.

Le premier brevet américain a été publié en 1994 <sup>[6]</sup>, le premier brevet européen en 1995 <sup>[7]</sup>. Des articles relatifs à ce procédé sont présentés à la Conférence Internationale de Projection Thermique (International Thermal Spray Conference) à partir de cette date <sup>[8]</sup>. Un séminaire concernant uniquement son développement et ses applications a fait l'objet d'une section propre de la conférence ITSC 2000 <sup>[9-11]</sup>. A partir de cette année 2000, de plus en plus recherches s'engagent sur la projection à froid, des articles en journaux et conférences internationales sont publiés plus fréquemment. La Figure 1.1 montre le nombre d'articles publiés entre 2000 et 2011 à la conférence ITSC.

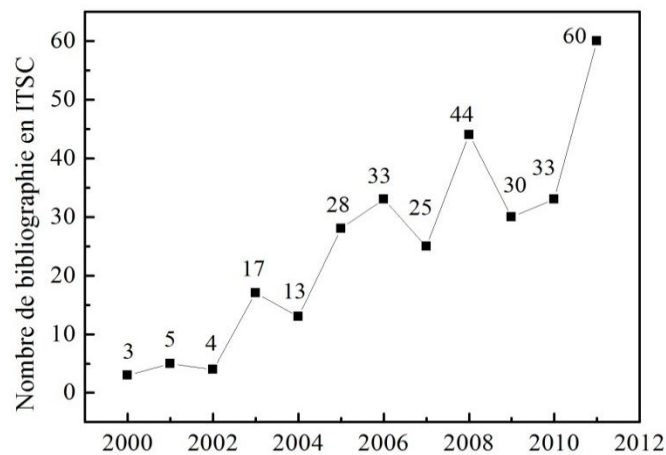


Figure 1.1: Nombre des publications recensées à la conférence ITSC de 2000 à 2011 portant sur le procédé de projection à froid.

Les domaines d'étude sur ce procédé s'orientent aujourd'hui principalement vers une optimisation de la géométrie des buses de projection, vers la compréhension des mécanismes physiques mis en jeu au cours du procédé et de la formation du revêtement, mais aussi vers la réalisation de revêtements originaux formés à partir de nouveaux matériaux.

## 1.2 Principe

### 1.2.1 Schéma

La Figure 1.2 montre le schéma de principe du système de projection à froid. Dans ce système, le gaz propulsif (air, azote, etc.) sous pression élevée (entre 2.3 MPa et 2.8 MPa) est chauffé à haute température (300-700°C). Ce gaz passe ensuite à l'intérieur d'une buse spéciale possédant une section convergente et une section divergente (dite buse de Laval) de



manière à obtenir une forte vitesse de l'écoulement en sortie de buse. Les particules sont envoyées séparément par gaz porteur et entrent dans l'écoulement en amont de la buse de Laval. Elles sont accélérées par le gaz propulsif et atteignent, comme l'écoulement, de fortes vitesses en sortie de cette buse. Il existe une vitesse critique pour laquelle une frontière se dessine entre les particules qui se déposent sur le substrat et celles qui l'érodent:

- Quand la vitesse des particules est inférieure à la vitesse critique, les particules érodent le substrat;
- Quand la vitesse des particules est supérieure à la vitesse critique, un dépôt peut se former sur le substrat. En revanche, si la vitesse des particules est trop élevée par rapport à cette vitesse critique, il y a érosion également.

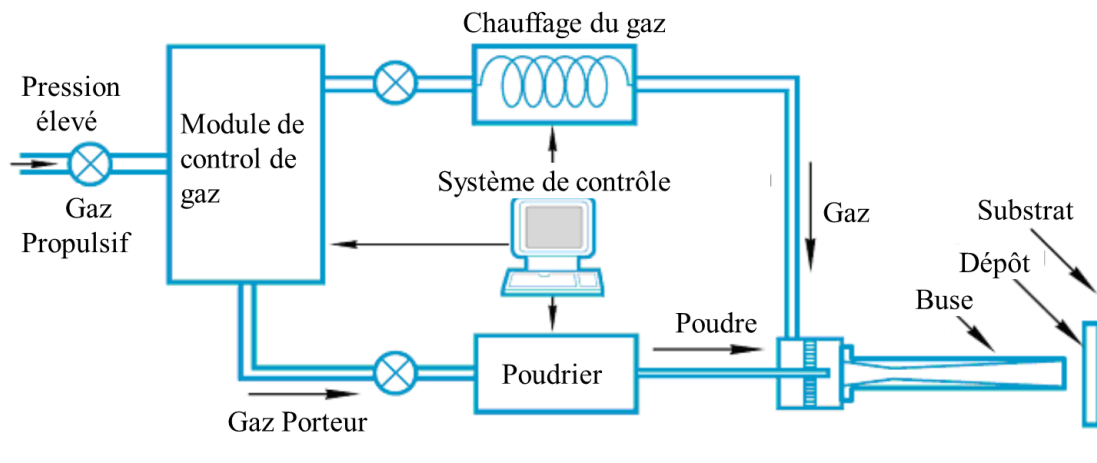


Figure 1.2: Schéma de principe du système de projection à froid.

### 1.2.2 Dynamique des fluides

L'un des points critiques concernant ce système de projection à froid réside dans l'obtention d'une vitesse adéquate de particules. Le secret est dans la buse de projection. Le schéma de cette buse est présenté sur la Figure 1.3. Très vite, une géométrie de buse de type de Laval s'est affirmée pour gagner en vitesse de projection des particules. Dykhuizen et al. ont fourni en 1998 les premières formules pour améliorer le design de la buse <sup>[12]</sup>. Alkhimov et al. ont présenté ensuite un modèle pour calculer et optimiser les dimensions de la buse, et les résultats du modèle ont été vérifiés par des essais expérimentaux <sup>[13]</sup>. Viennent après des études sur les effets des dimensions de la buse (longueur de la section divergente, rapport d'expansion <sup>[14, 15]</sup>), sur les effets de la distance de projection ou encore sur les phénomènes d'onde de choc <sup>[16]</sup> sur la vitesse des particules.

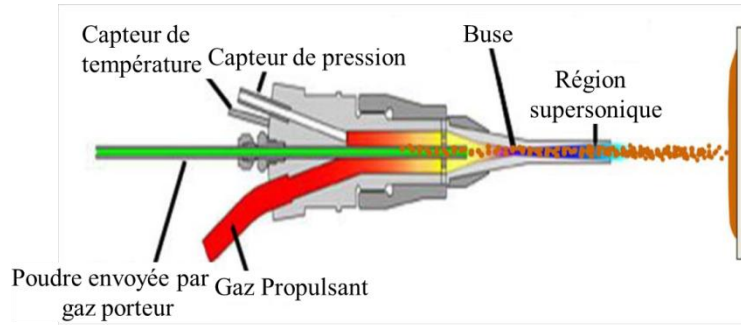


Figure 1.3: Schéma de la buse de projection à froid.

Dans ces modèles, le gaz propulsif se comporte comme un gaz parfait et l'écoulement du gaz (considéré comme unique dimension) est supposé isentropique. Dans ces conditions, les changements de caractéristiques du gaz sont seulement fonction du nombre de Mach défini localement ( $M_a$ ) et du coefficient isentropique selon les équations simplifiées suivantes [17]:

$$\frac{P}{P_0} = f(M_a, \kappa), \quad \frac{\rho}{\rho_0} = f(M_a, \kappa), \quad \frac{T}{T_0} = f(M_a, \kappa) \quad (\text{Eq. 1})$$

l'indice 0 représentant l'état de stagnation du gaz dans la section convergente de la buse. Le coefficient isentropique  $\kappa$  est pris égal à 1.67 pour le gaz hélium et 1.4 pour les gaz azote et air. Le nombre de Mach est alors calculé par la formule:

$$M_a = \frac{V_g}{a}, \quad a = \sqrt{\kappa R_g T} \quad (\text{Eq. 2})$$

avec  $V_g$  la vitesse du gaz ( $\text{m s}^{-1}$ ),  $a$  la vitesse du son localement ( $\text{m s}^{-1}$ ),  $R_g$  la constante des gaz ( $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ), et  $T$  la température du gaz (K). Le nombre de Mach, la vitesse du gaz propulsif ainsi que toutes les propriétés du gaz peuvent être calculés pour chacune des sections  $A$  le long de la buse par:

$$\frac{A}{A^*} = M_a \left[ \frac{2}{\kappa + 1} + \frac{\kappa - 1}{\kappa + 1} M_a^2 \right]^{\frac{\kappa + 1}{2(\kappa - 1)}} \quad (\text{Eq. 3})$$

$A^*$  est la valeur minimale de la section de la buse (gorge).

La force de traînée par unité de masse  $F_D(u - u_p)$  qui s'applique aux particules accélérées dans la buse, et  $F_D$  est calculé par l'équation:

$$F_D = \frac{18\mu_g}{\rho_p d_p^2} \frac{C_D \text{Re}}{24} \quad (\text{Eq. 4})$$

avec  $u$  la vitesse de gaz,  $u_p$  la vitesse de particule,  $\mu_g$  la viscosité dynamique du gaz ( $\text{N s m}^{-2}$ ),  $\rho_p$  la densité de la particule ( $\text{kg m}^{-3}$ ),  $d_p$  le diamètre de la particule (m),  $C_D$  le coefficient de traînée et  $\text{Re}$  le nombre de Reynolds défini par:

$$\text{Re} \equiv \frac{\rho_g d_p |V_g - V_p|}{\mu_g} \quad (\text{Eq. 5})$$

où  $V_p$  est la vitesse de la particule ( $\text{m s}^{-1}$ ),  $V_g$  est la vitesse du gaz ( $\text{m s}^{-1}$ ). Cette équation peut être utilisée dans le cas où  $\text{Re} < 50000$ . Le coefficient de traînée  $C_D$  pour une particule circulaire s'exprime par :

$$C_D = a_1 + \frac{a_2}{\text{Re}} + \frac{a_3}{\text{Re}} \quad (\text{Eq. 6})$$

$a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  étant des constantes.

Le coefficient de traînée  $C_D$  dans le cas d'une particule de forme irrégulière s'exprime par:

$$C_D = \frac{24}{\text{Re}}(1 + b_1 \text{Re}^{b_2}) + \frac{b_3 \text{Re}}{b_4 + \text{Re}} \quad (\text{Eq. 7})$$

$b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  et  $b_4$  étant les fonctions de facteur de forme de la particule.

Le facteur de forme est défini comme:

$$\phi = \frac{s}{S} \quad (\text{Eq. 8})$$

ici  $s$  représente la surface de la particule équivalente de même volume que la particule réelle, de surface  $S$ .

### 1.2.3 Mécanisme d'adhérence

Comme expliqué précédemment, lorsque la vitesse de la particule dépasse la vitesse critique, les particules peuvent adhérer sur le substrat. Une formule semi-empirique pour prévoir la vitesse critique du matériau à déposer a été proposée par T. Schmidt<sup>[18]</sup>:

$$V_c = \sqrt{\frac{F_1 \cdot 4\sigma_{\text{TS}} \left(1 - \frac{T_i - T_R}{T_m - T_R}\right)}{\rho} + F_2 C_p (T_m - T_i)} \quad (\text{Eq. 9})$$

ici  $V_c$  est la vitesse critique ( $\text{m s}^{-1}$ ),  $F_1$  et  $F_2$  sont deux coefficients empiriques ( $F_1=1.2$ ,  $F_2=0.3$ ),  $\sigma_{\text{TS}}$  est la résistance à la traction (MPa),  $T_i$  est la température avant impact (K),  $T_R$  la température ambiante (K),  $T_m$  la température de fusion de la particule (K),  $\rho$  est la masse volumique de la particule ( $\text{kg m}^{-3}$ ),  $C_p$  est la capacité calorifique à pression constante ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ).

Il est prouvé que la vitesse critique du matériau est dictée par ses propriétés. Ainsi des métaux comme Fe, Al, Ni, Cu par exemple ont été étudiés et leurs vitesses critiques sont comprises entre  $620 - 640 \text{ m s}^{-1}$ ,  $680 - 700 \text{ m s}^{-1}$ ,  $620 - 640 \text{ m s}^{-1}$  et  $560 - 580 \text{ m s}^{-1}$  respectivement.

Une description schématique des processus d'adhérence est présentée sur la Figure 1.4. Cette description inclut trois étapes successives:

- (a-b) Rupture du film d'oxyde présent sur les surfaces de la particule et du substrat par déformation de ces deux surfaces à l'impact;
- (c) Inclusion de la particule dans le substrat grâce à sa haute énergie cinétique;
- (d) Collage de la particule sur le substrat grâce au mélange par le jet de gaz des deux matériaux (particule et substrat).

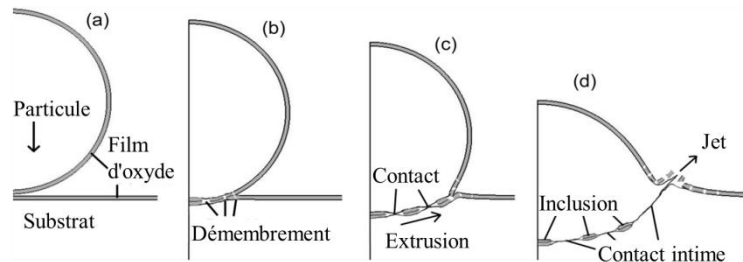


Figure 1.4: Schéma d'une collision de particule sur un substrat.

A l'heure actuelle, les mécanismes d'adhérence des particules projetées par procédé de projection à froid sont loin d'être complètement compris mais il semble de façon unanime que l'un des facteurs prépondérant soit lié à l'instabilité de cisaillement adiabatique. H. Assadi et al. ont utilisé la formule de Lagrange dès 2003 (moyenne des éléments finis) pour simuler la déformation d'une particule arrivant sur un substrat <sup>[19]</sup>. Pendant le processus d'impact de la particule sur un substrat, quand la vitesse de particule est plus importante que la vitesse critique, la température du point critique de la particule augmente tout à coup et la contrainte diminue brutalement comme le montre la Figure 1.5. Le jet est alors en situation d'instabilité de cisaillement adiabatique.

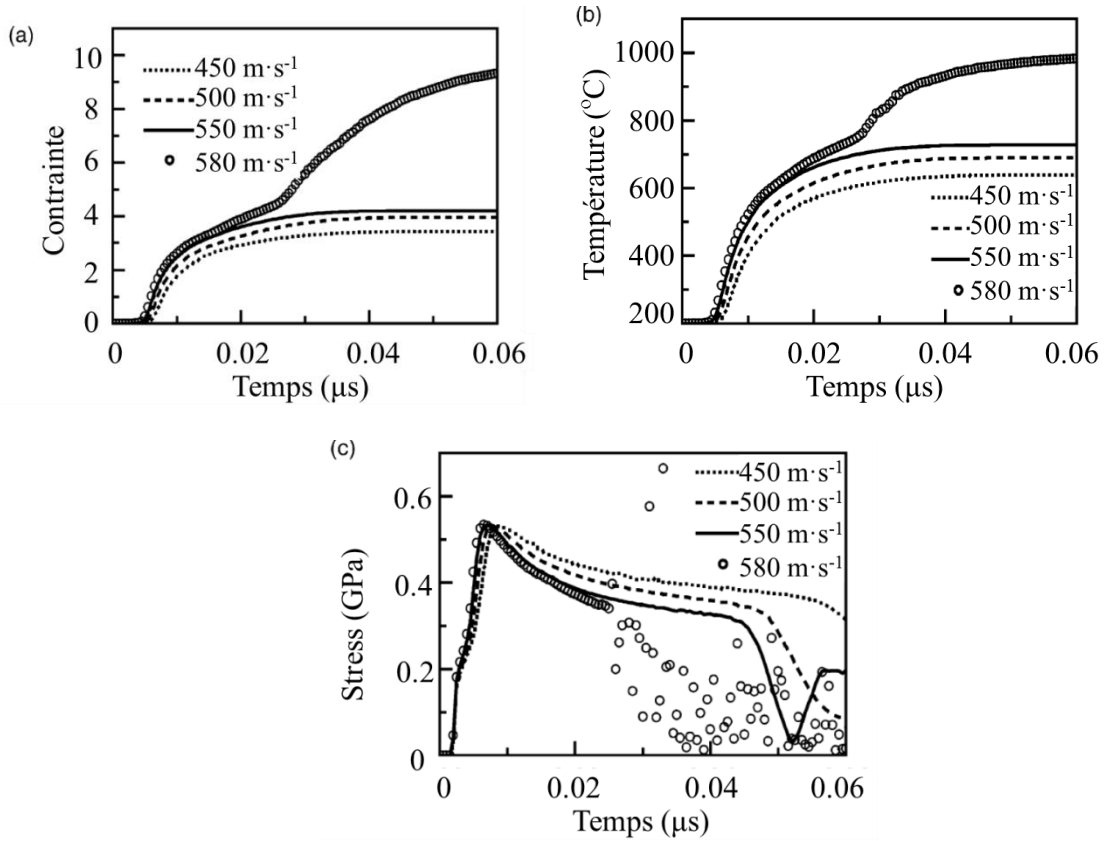


Figure 1.5: Simulation de l' évolution temporelle de la déformation plastique (a), de la température (b) et de la contrainte (c) au point critique d'une particule en fonction des vitesses d'impact.

Plus récemment, W.Y. Li et al. ont vérifié cette hypothèse par la formule d'Euler<sup>[20]</sup> qui permet au maillage de rester rigide même au cours de la déformation de la particule. Ce modèle rend plus crédible les résultats par rapport à ceux obtenus à partir du modèle de Lagrange.

### 1.3 Système de projection et équipements

Le système principal de projection à froid comprend quatre parties: une buse, un système de chauffage du gaz, un distributeur de poudre et une console de contrôle pour surveiller les paramètres de projection. Parmi tous les composants de ce procédé de projection, le plus important est la buse présentée sur la Figure 1.6. La température et la pression du gaz principal à l'entrée de la buse sont mesurées en continu par les capteurs puis transférées à l'unité de contrôle.

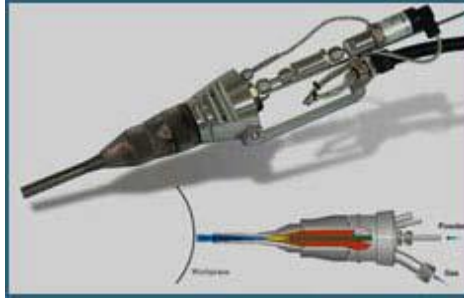


Figure 1.6: Buse utilisée en projection à froid (CGT, Allemagne).

Le chauffage du gaz principal est réalisé par passage d'un fort courant DC dans une spirale chauffante comme montré sur la Figure 1.7. Par ce système, une température de gaz de 800 °C peut être atteinte. Un isolant thermique est aussi présent de manière à limiter les pertes de chaleur.

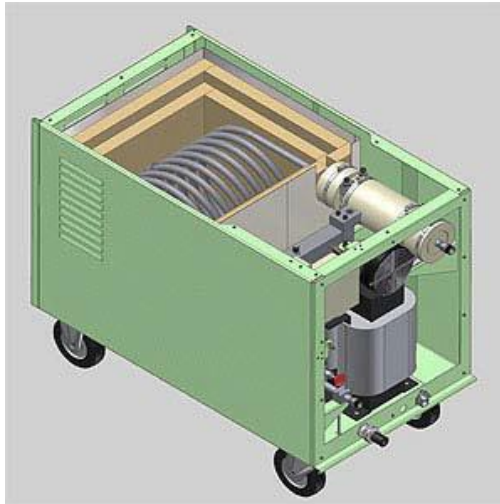


Figure 1.7: Système de chauffage du gaz principal.

Le distributeur de poudre sert à acheminer la poudre de façon régulière avec contrôle du débit de gaz porteur. La Figure 1.8 montre un distributeur de poudre spécifiquement utilisé en projection à froid qui peut supporter une pression de 40 bars maximum.

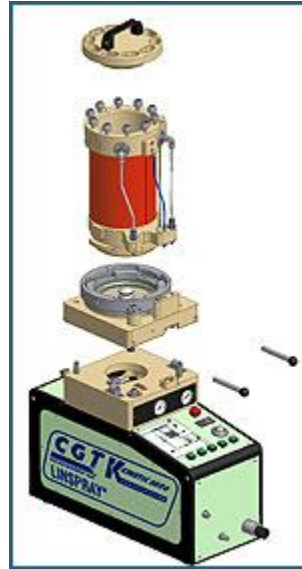


Figure 1.8: Poudrier spécifique utilisé en projection à froid.

Parfois, le préchauffage de la poudre est aussi employé en particulier pour projeter certains matériaux difficiles à déposer. Un tube long de 6 m comportant un isolant thermique est alors utilisé pour augmenter le temps de préchauffage de la poudre.

Aujourd'hui, grâce au développement de cette technologie, de nouveaux systèmes émergent pour lesquels une recherche d'optimisation technologique (du procédé et des équipements auxiliaires), d'amélioration des performances du revêtement ou encore de réduction des coûts de fabrication est visée:

La technologie de projection à froid assistée par laser a été proposée par M. Bray de l'Université de Cambridge en 2006 <sup>[21]</sup>. Son principe de fonctionnement est identique à celui de la projection à froid mais un dispositif laser est ajouté à ce système de projection classique. Le laser est utilisé pour irradier directement la surface du substrat. Un mouvement de synchronisation entre le laser et la buse de projection doit exister afin d'obtenir le chauffage local du substrat par laser permettant d'atteindre une adhérence plus forte entre les particules et le substrat. Grâce à l'addition du laser, la vitesse d'impact des particules peut être réduite et du coup, la température et pression aussi. Ce procédé permet d'obtenir des revêtements avec des taux d'oxydation plus faibles dû à une température de gaz réduite <sup>[21-23]</sup>. En revanche, avec l'addition d'un laser, de nouveaux paramètres sont à contrôler comme par exemple la température du point de projection et les paramètres laser. La Figure 1.9 montre un schéma de principe de la technologie de projection à froid assistée par laser <sup>[23]</sup>.

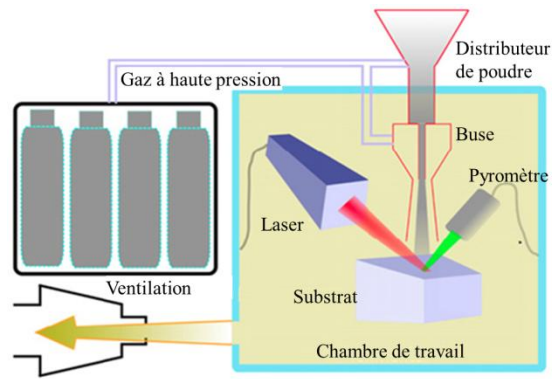


Figure 1.9: Schéma de principe de la technologie de projection à froid assistée par laser.

Concernant les résultats expérimentaux sur dépôt, M. Kulmala et al. ont étudié la projection de particules de cuivre et de nickel sur substrat en acier carbone faible. Ils ont montré que la couche de cuivre obtenue avec cette technique a une densité plus forte et une porosité plus faible que celle obtenue par projection à froid sans laser, et que le revêtement de nickel possède également une plus grande densité avec une plus petite quantité de pores [22]. Récemment, M. Bray a réalisé un revêtement de titane par cette projection. Le revêtement a une porosité inférieure sur la zone d'irradiation laser, mais en dehors de cette zone, la majorité des particules corrode le substrat et rebondisse. Le rendement du revêtement augmente avec l'augmentation de la puissance du laser donc avec l'augmentation de la température au point d'irradiation [23].

La projection à froid par ondes de choc est également connue sous le nom de projection par impulsions [24]. Dans le système de projection à froid classique, le gaz principal est accéléré par une buse de Laval qui permet d'atteindre des vitesses supersoniques en sortie. Dans le cas de la projection à froid par onde de choc, le gaz principal n'est plus accéléré par son passage à travers la buse de Laval, mais par un dispositif générant des ondes de choc. Son principe est montré sur la Figure 1.10 [25]. Deux parties composent ce système: une zone de haute pression et une zone de basse pression, séparées par une soupape de commande. Lorsque la soupape de commande est ouverte, le gaz à haute pression initialement entre dans la zone à basse pression, l'onde de compression se superpose instantanément à la formation d'une onde choc. Cette onde de choc se déplace jusqu'à la sortie de la buse, et localement la température du gaz et sa pression sont accrues. La vitesse du gaz après le choc relève d'un écoulement supersonique. Des particules sont par ailleurs libérées au centre de la buse et profitent des propriétés de cet écoulement. Une seule onde de choc est générée à chaque fois que la soupape de commande est ouverte. La fréquence d'impulsion est contrôlée par la fréquence d'ouverture de la soupape.



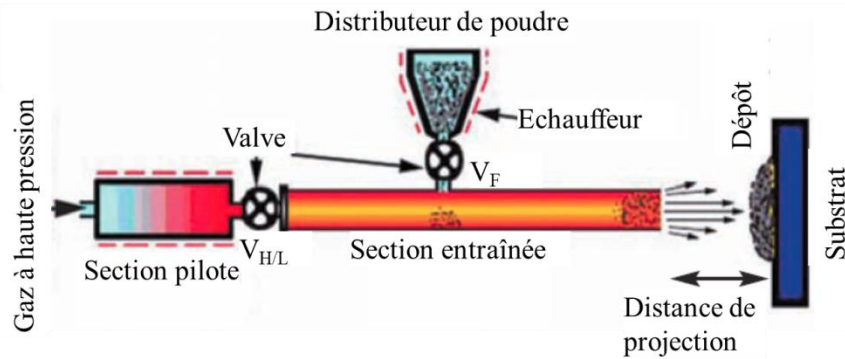


Figure 1.10: Schéma de principe du système de projection à froid par ondes de choc.

Cette projection à froid par ondes de chocs est différente des deux types de projections présentés précédemment en ce sens qu'elle est encore aujourd'hui en phase d'exploration. Les premiers tests ont été donnés par R. Nickel en 2007 à la Conférence Internationale sur la projection thermique [26]. La clé de cette technique est le dispositif d'ondes de choc à dimensionner de façon à produire une température et pression élevées.

## 1.4 Avantages et limites de cette technologie

La différence fondamentale entre cette technologie et celle utilisée en projection thermique réside sur les températures des particules. En effet comme le montre la Figure 1.11, le procédé de projection à froid est capable de former des dépôts avec une température de gaz comprise entre la température ambiante 20°C et 800°C. La température de la particule reste par le fait inférieur à la température de fusion du matériau. L'adhérence du dépôt sur le substrat est obtenue grâce à la déformation de la particule lors de son impact. En conséquence, la dureté du dépôt est élevée et proche de celle du matériau massif même si on peut généralement observer quelques porosités dans le dépôt. Une autre différence est que les contraintes résiduelles de compression existent dans le dépôt dues à l'effet de grenailage des impacts de particules solides.

Les avantages de la projection à froid peuvent être résumés ainsi [27]:

- La température du gaz étant faible, pas de fusion du matériau en cours de projection;
- La composition, ainsi que les phases initiales du matériau sont conservées;
- Le taux d'oxydation reste faible;
- Le dépôt présente une dureté élevée avec une microstructure particulière liée au non fusion des particules;

- Les contraintes de solidification sont diminuées ce qui permet l'obtention de couches plus épaisses;
- Les températures de gaz étant aussi plus faibles, les systèmes de refroidissement annexes (venturi, air jet) ne sont plus nécessaires;
- Pas de gaz combustible et pas d'arc électrique sont nécessaires.

Quant aux points faibles de ce procédé on peut les énumérer par:

- Les matériaux durs comme les matériaux céramiques ne peuvent généralement pas être projetés sans addition de matériaux ductiles;
- Certains substrats ne peuvent pas prétendre supporter un revêtement;
- Les débits de gaz sous haute pression sont élevés, d'où une consommation de gaz importante (problème de hélium par exemple).

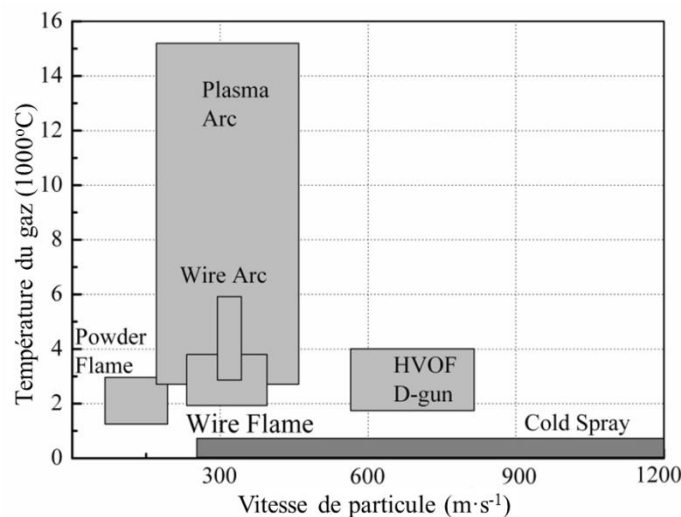


Figure 1.11: Comparaison du procédé de projection à froid avec les autres procédés de projection thermique en termes de températures des gaz et de vitesses des particules.

## 1.5 Facteurs influençant les propriétés des revêtements réalisés par projection à froid

Les propriétés des revêtements réalisés par procédé de projection à froid, comme par exemple leur résistance à la corrosion ou encore à l'usure sont largement dépendantes de la microstructure des dépôts. Et la microstructure des dépôts est elle-même influencée par la déformation des particules à l'impact sur le substrat. Cette déformation dépend à son tour des caractéristiques de la particule et mais aussi de sa vitesse en vol et à l'impact. Les facteurs

influençant les propriétés des revêtements par projection à froid sont présentés en détail dans ce paragraphe.

### 1.5.1 Facteur accélération

L'accélération de la particule (conditionnant sa vitesse) est l'un des facteurs importants pour la projection à froid. Cette accélération est influencée par des dimensions physicochimiques, par exemple, la nature du gaz propulsif, la nature de la poudre, des dimensions géométriques de buse et son design, la distance de projection.

#### 1.5.1.1 Propriétés du gaz principal

La vitesse de son dans un gaz considéré comme parfait s'exprime par  $a = \sqrt{\frac{\gamma R T}{M}}$ , ici  $\gamma$  représente le rapport des capacités calorifiques définies à pression et volume constants (1.4 pour  $N_2$  et 1.66 pour He),  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  est la température du gaz (K) et  $M$  est la masse molaire du gaz ( $\text{kg mol}^{-1}$ ).

Par cette formule, on constate que pour augmenter la vitesse du gaz et en conséquence la vitesse des particules, on peut augmenter la température des gaz ou choisir un gaz de masse molaire plus petite.

Li et al. ont étudié par modélisation sous CFD l'effet du type et de la température du gaz <sup>[28]</sup>. Ils ont démontré que la vitesse des particules augmente quand la température du gaz augmente et que cette vitesse est plus importante avec le gaz Hélium utilisé comme propulsif qu'avec le gaz azote, Figure 1.12.

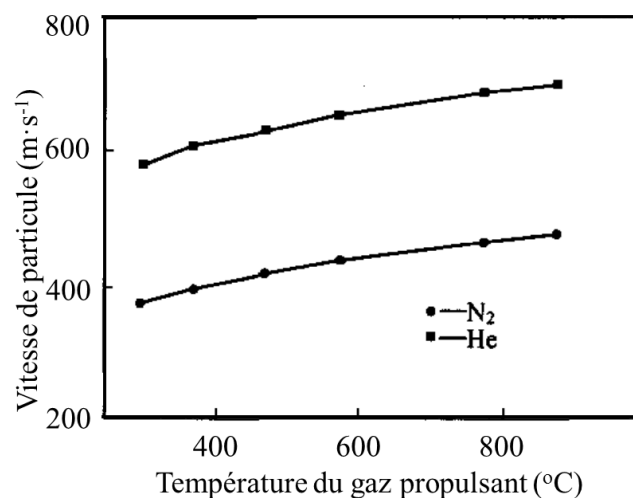


Figure 1.12: Evolution de la vitesse des particules en fonction de la température pour deux types de gaz <sup>[28]</sup>.

La pression du gaz propulsant est aussi un facteur influent de la vitesse des particules. La Figure 1.13 montre l'effet de la pression du gaz propulsif sur la vitesse des particules. L'air et l'Hélium sont utilisés comme gaz propulsif, pour des pressions variant de 1 MPa à 4 MPa. Les résultats montrent que la vitesse des particules augmente avec l'augmentation de la pression du gaz quel que soit le type de gaz et que cette vitesse reste plus forte avec l'Hélium qu'avec l'Azote.

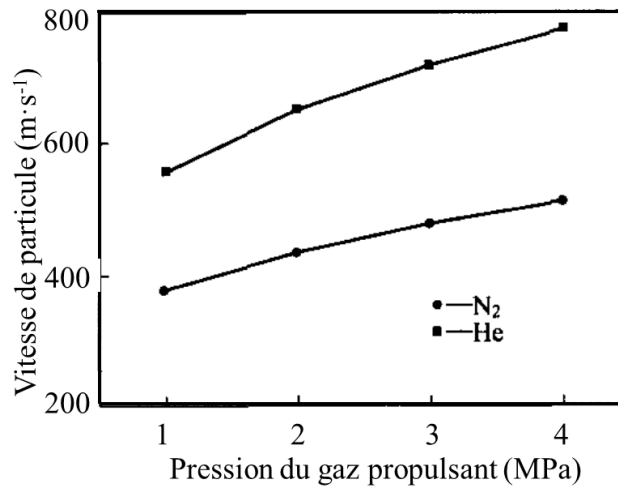


Figure 1.13: Evolution de la vitesse des particules en fonction de la pression du gaz propulsant (Hélium et Azote) <sup>[28]</sup>.

### 1.5.1.2 Dimension de buse

La géométrie de la buse de projection est un paramètre critique puisqu'il décide directement de la vitesse de gaz propulsif. Dès 1998, Dykhuizen et al. ont rapporté un travail original en fournissant certaines équations analytiques qui permettent d'optimiser le design de la buse de projection à froid <sup>[12]</sup>. Alkhimov et al. ont également présenté un modèle de calcul pour optimiser la dimension géométrique de la buse et ils ont vérifié leurs résultats par des tests expérimentaux <sup>[13]</sup>. Ensuite, Li et al. ont focalisé leur recherche sur l'optimisation de la dimension de la section convergente de la buse et sur la géométrie plus complète de la partie convergente - divergente de la buse <sup>[29, 30]</sup>. Jodoin et al. ont montré que le nombre de Mach optimal en sortie de buse devait être compris entre 1.5 et 3.0 pour assurer une accélération suffisante aux particules <sup>[29]</sup>. Récemment, Pattison et al. ont indiqué que la distance de projection devait se situer entre 60 mm et 120 mm <sup>[16]</sup>.

En ce qui concerne les résultats sur les paramètres de projection, Stoltenhoff et al. ont simulé à l'aide du logiciel commercial FLUENT l'effet de la pression et de la température de stagnation à l'entrée de la buse, l'effet du diamètre des particules et de la distance de

projection sur les flux de gaz et sur l'accélération de particules<sup>[17]</sup>. Des expériences effectuées par d'autres chercheurs ont ensuite corroboré les résultats numériques obtenus par Stoltenhoff et al.<sup>[31]</sup>. L'influence de la taille des particules sur l'accélération des particules a été étudiée en détail grâce aux travaux de modélisation menés par Jen et al.<sup>[32]</sup>. Simultanément, la structure de l'écoulement du gaz à l'intérieur et extérieur de la buse a été modélisée ainsi que les flux de gaz. Enfin, Samareh et al. ont analysé à partir d'une base de modèles tridimensionnels l'effet de la forme du substrat sur la structure de l'écoulement gazeux, sur la vitesse des particules et sur la distribution des particules sur le substrat<sup>[33]</sup>.

Par ailleurs, certaines études antérieures à celles qui viennent d'être présentées ont abordé d'autres domaines de ce sujet. Nickel et al. ont défini un nouveau système de projection à froid basé sur l'application combinée d'un tube générant des ondes de choc avec un tube de géométrie «de Laval». Ils ont réussi à comparer leurs résultats, ceux issus de l'expérience avec ceux provenant de la simulation<sup>[34]</sup>. L'étude la plus récente menée par Han et al. fournit un rapport systématique entre modèle et expérience de l'effet de plusieurs configurations d'injecteur de poudre<sup>[35]</sup>.

Aujourd'hui, les recherches sur la distribution des particules dans le flux de gaz sont généralisées. Samareh et al. ont étudié l'effet de la localisation et de la forme du substrat sur la distribution des particules. Ils ont constaté que les particules les plus petites sont plus affectées par l'écoulement de gaz et que cela se traduit par une déviation importante en raison de leur nombre de Stokes<sup>[33]</sup>. Tabbara et al. ont étudié l'effet de la forme de la buse sur la distribution et la vitesse des particules de Cu à la sortie de buse<sup>[36]</sup>. Des buses elliptiques, sphériques et rectangulaires ont été testées afin d'en saisir leur effet. Yin et al. ont étudié par modélisation CFD l'accélération et la distribution des particules de sections différentes<sup>[37]</sup>. Finalement, Lupoi et al. ont étudié les effets de la longueur de la section divergente de la buse, de la position et du diamètre de l'injecteur de poudre sur la distribution des particules dans le flux permettant d'aboutir à un contrôle efficace de cette distribution<sup>[38]</sup>.

### 1.5.1.3 Caractéristiques des particules

Les caractéristiques des particules incluent principalement leur masse volumique, leur facteur de forme et leur taille. Sous de mêmes conditions de projection, des particules de densité et de taille plus petites bénéficient d'une meilleure accélération que des particules de densité et de taille plus importante. Actuellement, de plus en plus de matériaux peuvent être projetés par procédé de projection à froid, comme par exemple des alliages légers comme Al,

Ti, Mg. Et les tailles de particules utilisables en projection à froid s'échelonnent entre 5  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ .

Le facteur de forme de la particule joue également un rôle sur l'accélération. En effet, plus la surface de la particule est irrégulière et plus il sera facile de l'accélérer car l'entraînement exercé sur celle-ci sera plus important. H. Fukanuma et al. ont montré qu'une particule angulaire aura un plus grand coefficient de traînée qu'une particule sphérique et pour les mêmes conditions de projection une vitesse alors plus élevée [39].

#### 1.5.1.4 Distance de projection

Bien que la distance de projection ait fait l'objet de nombreuses recherches, aucun consensus n'a pu être trouvé sur ses effets. Lorsque la distance de projection augmente, le jet de gaz libre montre une réduction continue de sa vitesse due à la présence d'ondes de choc [40]. Mais la vitesse des particules entraînées par ce jet peut par contre augmenter ou diminuer à la sortie de la buse selon les conditions d'écoulement de gaz et selon aussi la vitesse relative entre gaz et particules. Une autre expression (que celle présentée Eq. 4) de la force de traînée  $F$  (en N) est donnée par la formule :

$$F = \frac{C_d A_p \rho_g (V_g - V_p)^2}{2} \quad (\text{Eq. 10})$$

où  $C_d$  est le coefficient de traînée,  $A_p$  est la section des particules (m),  $\rho_g$  est la masse volumique du gaz ( $\text{kg m}^{-3}$ ),  $(V_g - V_p)$  est la vitesse relative entre gaz et particule ( $\text{m s}^{-1}$ ). Dykhuizen et Smith ont montré que cette vitesse relative détermine l'accélération des particules, et que celle-ci peut continuer à exister à l'extérieur de la buse [12]. Gilmore et al. ont projeté une poudre de cuivre avec de l'hélium et ils ont trouvé que la vitesse des particules passe de  $600 \text{ m s}^{-1}$  à  $650 \text{ m s}^{-1}$  dès l'extérieur de la buse [41]. Ainsi, la vitesse des particules reste encore constante pour une distance de plus de 50 mm. Stoltenhoff et al. ont confirmé cette observation en utilisant le code CFD [17]. Ils ont en effet trouvé que lorsque la distance de projection est fortement augmentée, le jet d'azote subit un ralentissement important loin de la sortie et dans ces conditions, les particules en cuivre entraînées commencent aussi à accélérer. A l'inverse, Karthikeyan et al. ont projeté une poudre en titane avec de l'hélium et ont observé que le rendement de projection mesuré expérimentalement diminue avec l'augmentation de la distance de projection [11]. Pour cette dernière projection, l'hypothèse que la vitesse des particules diminue à l'extérieur de la buse semble plausible. En revanche, Jodoin et al. ont utilisé le code CFD pour montrer que la vitesse d'impact des particules de cuivre projetées à l'air augmente avec l'augmentation de la distance de projection, notamment

pour les particules dont la taille est inférieure à 5  $\mu\text{m}$  en raison en particulier de la force d'affaiblissement de l'onde de choc sur le substrat <sup>[42]</sup>. Bien que leur modèle prédit qu'une distance de projection de 50 mm donne les vitesses de particules les plus élevées, cela n'a pas encore été confirmé expérimentalement.

Alkhimov et al. ont constaté que quand la projection est réalisée avec l'air et l'hélium, l'épaisseur de la couche « comprimée » (formée entre l'onde de choc et le substrat) dépend faiblement de la distance de projection; mais que l'épaisseur finale du dépôt augmente avec la distance de projection. Les calculs ont par ailleurs montré que les vitesses des particules d'aluminium et de cuivre de tailles inférieures à 5 microns diminuent dans cette couche « comprimée » <sup>[13]</sup>; une vérification expérimentale manque pour conforter ce résultat. Gilmore et al. <sup>[41]</sup> puis Dykhuizen et al. <sup>[43]</sup> ont également observé que les petites particules (de taille comprise entre 5  $\mu\text{m}$  et 15  $\mu\text{m}$ ) possédaient un mouvement uniformément décéléré voire une trajectoire modifiée avant leur impact sur le substrat par la présence de l'onde de choc; mais encore une fois, ces résultats simulés attendent d'être confirmés expérimentalement.

Il est clair que selon les calculs effectués sur la vitesse d'impact des particules il apparaît que le rendement dépend de la distance de projection. Cependant, deux mécanismes concurrents affectent la vitesse des particules à l'extérieur de la buse: d'une part les effets d'accélération/décélération des particules soumises à un écoulement de gaz libre et d'autre part, la décélération des particules en raison de la présence de l'onde de choc. Dans cette compétition, aucun élément ne permet aujourd'hui de conclure quant à la prédominance de l'un par rapport à l'autre.

## 1.5.2 Caractéristiques de substrat

### 1.5.2.1 Température du substrat

Fukumoto et al. ont trouvé que pour une température de substrat élevée, un rendement de dépôt plus important était obtenu avec des particules de Cu <sup>[44]</sup>. Legoux et al. ont étudié l'effet de la température du substrat sur le mécanisme de déformation de revêtements de type Al, Zn et Sn. Ils ont souligné que la température du substrat a un effet différent sur le rendement de dépôt pour ces trois types des poudres <sup>[45]</sup>. Ainsi, ce rendement des particules Al augmente quand la température de surface augmente, il diminue pour les particules Zn et pour les particules Sn, aucun changement significatif n'est observé. La température du substrat a été contrôlée et mesurée par caméra infrarouge au cours de la projection. La Figure 1.14 montre les résultats obtenus sur le rendement de projection pour deux pressions de gaz et une

température variant de 300 °C à 700 °C. Il apparaît de façon tout à fait nette que la plus température de substrat s'accompagne d'une hausse du rendement des particules de Cu.

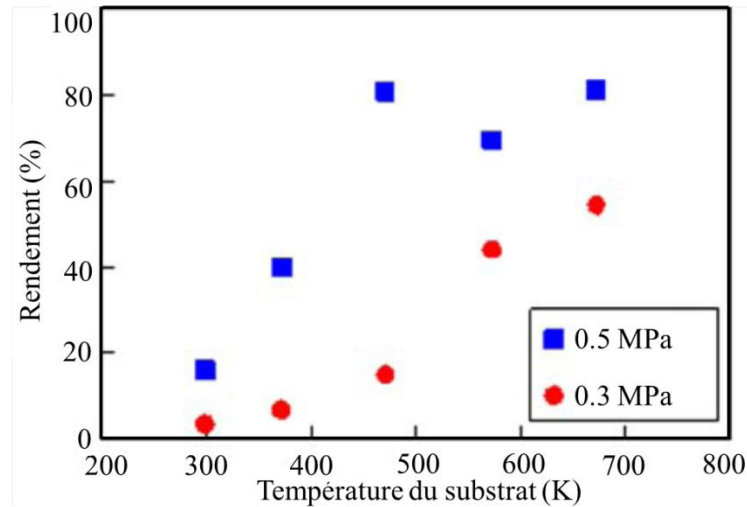


Figure 1.14: Evolution du rendement de dépôt des particules de Cu avec la température du substrat <sup>[46]</sup>.

Rech et al. ont démontré qu'il n'y avait pas d'effet évident de la température de substrat sur la porosité et la dureté des revêtements <sup>[47]</sup>. Yin et al. ont étudié par deux approches (numérique et expérimentale) le gradient de température au sein du substrat (de la surface vers l'intérieur du substrat). Ils ont constaté que la température maximale se situait au centre de la surface de substrat (correspondant à la position d'impact de la majorité de particules) et que cette température décroît progressivement lorsqu'on pénètre dans le substrat <sup>[48]</sup>. Néanmoins, la conductivité thermique des substrats doit aussi être prise en compte pour évaluer les phénomènes de conduction sur le gradient de température généré.

### 1.5.2.2 Dureté du substrat

D. Zhang et al. ont travaillé sur la projection de la poudre d'aluminium sur une gamme étendue de nature de substrats <sup>[49]</sup>. Les substrats examinés concernent des métaux de dureté variable, des polymères et des céramiques. Toutes les surfaces de ces substrats ont été analysées et présentent initialement (avant dépôt) une faible rugosité ( $R_a \leq 0.1$ ). Il a été démontré que le commencement de la construction du dépôt dépend du type de substrat. Un certain nombre de phénomènes tels que la fusion de substrat, sa déformation et celle des particules, la formation d'un jet de métal a pu être observé en fonction du type de substrat impacté. Ainsi, sur les substrats métalliques qui sont plus durs que les particules d'aluminium, le revêtement se construit rapidement même lorsque la déformation du substrat n'est pas visible. Les résultats de leurs travaux concluent de façon contradictoire avec les résultats



donnés par Vicek et al. <sup>[50]</sup>. En effet, ces derniers ont constaté que l'adhérence des particules dépendait principalement de la déformabilité relative entre particules et substrat. Ils ont indiqué que tant que la déformabilité du substrat diminue, l'adhérence des particules sur la surface diminue également. Yin et al. ont recherché l'effet de la dureté du substrat sur la déformation des particules <sup>[51]</sup>. Ils ont observé une plus grande déformation de celles-ci lorsqu'elles sont projetées sur un substrat inox de dureté élevée. En revanche, sur un substrat en Al de dureté faible, la déformation des particules reste très légère. Dans le même temps, ils ont aussi montré que la dureté du substrat avait un effet significatif pour des revêtements de faible épaisseur, le degré de déformation des particules devenant quasiment indépendant de la dureté du substrat pour des épaisseurs de revêtement croissantes.

### 1.5.2.3 Rugosité du substrat

Tokarev et al. ont proposé un processus d'impact original des particules sur le substrat: les particules activent la surface du substrat en grattant celle-ci de manière à permettre d'initier la formation puis la construction du revêtement. Ils ont également établi que le rendement de dépôt obtenu par projection de particules métalliques augmentait légèrement avec la rugosité de la surface du substrat (allant du poli au sablé) <sup>[52]</sup>. Sakaki et al. ont établi aussi une légère augmentation du rendement de dépôt de poudres de cuivre et de titane sur substrat sablé que sur substrat poli <sup>[53]</sup>. Richer et al. ont enfin noté une augmentation du rendement de dépôt d'alliage d'aluminium sur une surface plus grossière <sup>[54]</sup>.

## **1.6 Application potentielle de la projection à froid**

### 1.6.1 Construction de pièces massives

La projection à froid peut produire des revêtements de grande épaisseur, bien moins chers que ceux qui pourraient être obtenus avec d'autres méthodes, comme par exemple par projection plasma, projection plasma sous vide etc. Il existe donc un potentiel important pour la fabrication directe de composants industriels, ceux réalisés à partir de titane et de ses alliages <sup>[55, 56]</sup> ou ceux appelés communément matériaux d'ingénierie tels que l'aluminium et ses alliages <sup>[57]</sup>.

## 1.6.2 Revêtements de protection

### 1.6.2.1 Revêtements anticorrosion

En contraste avec les revêtements relativement poreux et oxydés classiquement fabriqués par projection thermique comme ceux de Mg, Zn, Al et de leurs alliages, les revêtements construits par projection à froid offrent une plus grande résistance à la corrosion et en conséquence ont une durée de vie en service plus longue en milieu industriel naturel corrosif. Les coûts de production d'une projection à froid sont comparables à ceux projection thermique à l'air. Il est également plus facile de déposer des revêtements de type cathodique tels que ceux de Ti<sup>[58]</sup>, Al<sup>[59]</sup> et d'inox<sup>[60]</sup> pour protéger des surfaces en acier placées en environnement sévère. Le principal problème de ces revêtements de protection obtenus par projection à froid réside dans la façon de développer économiquement des équipements techniques industriels pour produire des revêtements sur des surfaces grandes et de formes complexes.

### 1.6.2.2 Revêtements résistants aux hautes températures

Les revêtements résistants aux hautes températures sont généralement constitués du matériau MCrAlY<sup>[61]</sup>. Ils sont utilisés comme revêtements de barrière thermique. Les revêtements de Cu-Cr<sup>[62]</sup> sont employés pour la protection contre l'oxydation sur les structures en alliage. Les dépôts de Cu-Cr-Nb<sup>[63]</sup> sont adressés pour leur haute conductivité thermique et électrique comme protection dans les moteurs de fusée.

### 1.6.2.3 Revêtements anti-usure

Les revêtements anti-usure comprennent les cermets<sup>[64]</sup>, composites à matrice métallique<sup>[65, 66]</sup> et les alliages anti-attribution (alliages Al ou de Zn ou de Bronze). Les plus prometteurs sont Al-12Si<sup>[67]</sup>, Al-bronze, Ni-Cr-Al et de leurs composites avec des ajouts de polymère ou graphite car ils améliorent considérablement la résistance à l'usure de composants industriels. Les revêtements anti-usure fabriqués par projection thermique sont largement utilisés dans les moteurs des turbines à gaz.

## 1.6.3 Revêtements fonctionnels

Avec le développement de la projection à froid, de nombreux revêtements fonctionnels ont été étudiés parmi lesquels les revêtements amorphes<sup>[68]</sup>, les biomatériaux et les matériaux composites<sup>[69]</sup>, les couches intermétalliques<sup>[70]</sup>, les revêtements nano structurés<sup>[71]</sup>, les revêtements photo catalytiques de TiO<sub>2</sub><sup>[64]</sup> ou encore les revêtements thermoplastiques<sup>[72]</sup>.

Aujourd'hui, il est envisagé d'étendre le développement de cette technique à d'autres types de matériaux et pour d'autres applications.

#### 1.6.4 Réparation et restauration de pièces

Les aubes de turbine, composants des turbines haute pression, sont les éléments essentiels de tout type de moteur. Pendant le fonctionnement de ce moteur, ses composants doivent faire face aux fortes chaleurs et aux importantes contraintes thermiques générées sous ces conditions opérationnelles. Malgré tout, les contraintes imposées à ces composants doivent se traduire par un taux de dégradation en matière d'érosion, d'oxydation, de corrosion, de fissures dues à la fatigue thermique et/ou aux dommages extérieurs, acceptable dans le temps. Dans de nombreux cas, ces composants nécessitent une réparation voire un remplacement ce qui peut exiger alors des dépenses importantes et un arrêt de fonctionnement tout aussi pénalisant. Les méthodes traditionnelles de réparation (soudage par exemple) souffrent à satisfaire l'industriel en particulier par le fait que ces techniques ne fonctionnent pas sur les matériaux utilisés pour fabriquer les composants (faible capacité de soudage, oxydation forte des zones soumises aux fortes températures de soudage, tendance à la fissure dans la zone de soudage).

La projection à froid s'inscrit donc comme une nouvelle méthode de réparation des composants des moteurs de turbine. L'aluminium et ses alliages sont actuellement à l'étude pour la réparation des boosters de la fusée spatiale et la récupération des pièces et des stocks de plaques utilisés dans les structures d'aéronefs, pour la réparation de l'enveloppe des turbines à gaz. Comme pour l'aluminium, d'autres études sont menées sur la projection de cuivre, de titane et tantale.

## 1.7 Conclusion

Un aperçu assez détaillé du procédé de projection à froid a été présenté dans ce chapitre. Il visait à présenter les travaux portant sur les facteurs les plus importants à prendre en compte pour parvenir dans un premier temps à initier la formation d'un dépôt et dans un deuxième temps permettre la construction du dépôt. La définition d'une vitesse critique directement dépendante des géométries de buses, des propriétés du gaz et de celles des particules a été largement discutée. Les propriétés du substrat influençant l'adhérence entre les revêtements et substrats ont également été exposées.

Après un développement de 32 ans aujourd'hui, la projection à froid est non seulement utilisée pour fabriquer des revêtements métalliques, mais aussi pour concevoir des

revêtements composites métalliques et céramiques, et même des revêtements entièrement céramiques. Ainsi, le champ d'applications de cette technique ne cesse de se développer en raison de l'intérêt croissant de nombreux secteurs industriels pour ce type de revêtements.

## Références:

1. A.P. Alkhimov, V.F. Kosarev and A.N. Papyrin, A method of "cold" gas-dynamic deposition, *Soviet Physics Doklady*, 1990, **35**(12), p. 1047-1049.
2. A.P. Alkhimov, V.F. Kosarev, N.I. Nesterovich and A.N. Papyrin, Method of Applying Coatings, *Russian Patent, No. 1618778*, 1990.
3. A.P. Alkhimov, V.F. Kosarev, N.I. Nesterovich and A.N. Papyrin, Method of Applying of Metal Powder Coatings, *Russian Patent, No. 1773072*, 1992.
4. A.P. Alkhimov, V.F. Kosarev, N.I. Nesterovich, A.N. Papyrin and M.M. Shushpanov, Device for Applying Coatings, *Russian Patent, No. 1618777*, 1990.
5. A.P. Alkhimov, A.N. Papyrin and V.F. Kosarev, Cold Gas-Dynamic Spray Method, *Russian Patent, No. 1618777*, 1992.
6. A.P. Alkhimov, A.N. Papyrin, V.F. Kosarev, N.I. Nesterovich and M.M. Shushpanov, Gas-Dynamic Spray for Applying a Coating, *U. S. patent, No. 5302414*, 1994.
7. A.P. Alkhimov, A.N. Papyrin, V.F. Kosarev, N.I. Nesterovich and M.M. Shushpanov, Method and Device for Coating, *European patent, No. 0484533BI*, 1995.
8. R.C. McCune, A.N. Papyrin, J.N. Hall, W.L. Riggs and P.H. Zajchowski, An Exploration of the Cold Gas-Dynamic Spray Method for Several Materials Systems, *Proceedings of the Thermal Spray: Advances in Thermal Spray Science and Technology, OH: ASM International*, 1995, p. 1-6.
9. R.C. McCune, R.P. Cooper and O.O. Popoola, Post-processing of Cold-spray Deposits of Copper and Iron, *Proceedings of the Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research, OH: ASM International*, 2000, p. 905-908.
10. H. Kreye and T. Stoltenhoff, Cold Spraying - A Study of Process and Coating Characteristics, *Proceedings of the Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research, OH: ASM International*, 2000, p. 419-422.
11. J. Karthikeyan, C.M. Kay, J. Lindeman, R.S. Lima and C.C. Berndt, Cold Spray Processing of Titanium Powder, *Proceedings of the Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research, OH: ASM International*, 2000, p. 255-262.
12. R. Dykhuizen and M. Smith, Gas Dynamic Principles of Cold Spray, *Journal of Thermal Spray Technology*, 1998, **7**(2), p. 205-212.
13. A. Alkhimov, V. Kosarev and S. Klinkov, The Features of Cold Spray Nozzle Design, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2001, **10**(2), p. 375-381.
14. W.Y. Li, H. Liao, G. Douchy and C. Coddet, Optimal design of a cold spray nozzle by numerical analysis of particle velocity and experimental validation with 316L stainless steel powder, *Materials & Design*, 2007, **28**(7), p. 2129-2137.

15. W.Y. Li, C. Zhang, X.P. Guo, G. Zhang, H.L. Liao, C.J. Li and C. Coddet, Effect of standoff distance on coating deposition characteristics in cold spraying, *Materials & Design*, 2008, **29**(2), p. 297-304.
16. J. Pattison, S. Celotto, A. Khan and W. O'Neill, Standoff distance and bow shock phenomena in the Cold Spray process, *Surface and Coatings Technology*, 2008, **202**(8), p. 1443-1454.
17. T. Stoltenhoff, H. Kreye and H. Richter, An analysis of the cold spray process and its coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2002, **11**(4), p. 542-550.
18. T. Schmidt, F. Gartner, H. Assadi and H. Kreye, Development of a generalized parameter window for cold spray deposition, *Acta Materialia*, 2006, **54**(3), p. 729-742.
19. H. Assadi, F. Gartner, T. Stoltenhoff and H. Kreye, Bonding mechanism in cold gas spraying, *Acta Materialia*, 2003, **51**(15), p. 4379-4394.
20. M. Yu, W.Y. Li, F. Wang and H. Liao, Finite Element Simulation of Impacting Behavior of Particles in Cold Spraying by Eulerian Approach, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, **21**(3), p. 745-752.
21. M. Bray, A. Cockburn and W. O'Neill, Development of a laser assisted material spraying process, *Proceedings of the International Congress on Applications of Laser and Electro-Optics, Laser Institute of America, Arizona, USA*, 2006, p. 103-109.
22. M. Kulmala and P. Vuoristo, Influence of process conditions in laser-assisted low-pressure cold spraying, *Surface and Coatings Technology*, 2008, **202**(18), p. 4503-4508.
23. M. Bray, A. Cockburn and W. O'Neill, The Laser-assisted Cold Spray process and deposit characterization, *Surface and Coatings Technology*, 2009, **203**(19), p. 2851-2857.
24. B. Jodoin, P. Richer, G. B érub é L. Ajdelsztajn, A. Erdi-Betchi and M. Yandouzi, Pulsed-Gas Dynamic Spraying: Process analysis, development and selected coating examples, *Surface and Coatings Technology*, 2007, **201**(16 - 17), p. 7544-7551.
25. V.D. Villafuerte J, Yandouzi M and Jodoin B, Shockwave Induced Spraying, *Advanced Materials and Processes*, 2009, **167**(3), p. 32-34.
26. M. Karimi, B. Jodoin and G. Rankin, Shock-Wave-Induced Spraying: Modeling and Physics of a New Spray Process, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, **20**(4), p. 866-881.
27. A. Papyrin, Cold spray technology, *Advanced Materials & Processes*, 2001, **159**(9), p. 49-51.
28. C.J. Li and W.Y. Li, Optimization of Spray Conditions in Cold Spraying Based on Numerical Analysis of Particle Velocity, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2004, **14**(2), p. 43-48.

29. B. Jodoin, Cold spray nozzle mach number limitation, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2002, **11**(4), p. 496-507.
30. W.Y. Li, H. Liao, H.T. Wang, C.J. Li, G. Zhang and C. Coddet, Optimal design of a convergent-barrel cold spray nozzle by numerical method, *Applied Surface Science*, 2006, **253**(2), p. 708-713.
31. S. Zahiri, W. Yang and M. Jahedi, Characterization of Cold Spray Titanium Supersonic Jet, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2009, **18**(1), p. 110-117.
32. T.C. Jen, L.L. W, W.Z. Cui, Q.H. Chen and X.M. Zhang, Numerical investigations on cold gas dynamic spray process with nano-and microsize particles, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2005, **48**(21-22), p. 4384-4396.
33. B. Samareh and A. Dolatabadi, A three-dimensional analysis of the cold Spray process: The effects of substrate location and shape, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, **16**(5), p. 634-642.
34. R. Nickel, K. Bobzin, E. Lugscheider, D. Parkot, W. Varava, H. Olivier and X. Luo, Numerical Studies of the Application of Shock Tube Technology for Cold Gas Dynamic Spray Process, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, **16**(5), p. 729-735.
35. A.I. Kashirin, O.F. Klyuev and T.V. Buzdygar, Apparatus for Gas-Dynamic Coating, *U.S. Patent, No. 6402050*, 2002.
36. H. Tabbara, S. Gu, D. McCartney, T. Price and P. Shipway, Study on Process Optimization of Cold Gas Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology*, **20**(3), p. 608-620.
37. S. Yin, X.F. Wang and W.Y. Li, Computational analysis of the effect of nozzle cross-section shape on gas flow and particle acceleration in cold spraying, *Surface and Coatings Technology*, **205**(8-9), p. 2970-2977.
38. R. Lupoi and W. O'Neill, Powder stream characteristics in cold spray nozzles, *Surface and Coatings Technology*, **206**(6), p. 1069-1076.
39. H. Fukanuma, N. Ohno, B. Sun and R. Huang, In-flight particle velocity measurements with DPV-2000 in cold spray, *Surface and Coatings Technology*, 2006, **201**(5), p. 1935-1941.
40. V. Shukla, G. Elliott and B. Kear, Nanopowder deposition by supersonic rectangular jet impingement, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2000, **9**(3), p. 394-398.
41. D. Gilmore, R. Dykhuizen, R. Neiser, M. Smith and T. Roemer, Particle velocity and deposition efficiency in the cold spray process, *Journal of Thermal Spray Technology*, 1999, **8**(4), p. 576-582.
42. B. Jodoin, Effects of shock waves on impact velocity of cold spray particles, *Proceedings of the Thermal Spray: New Surfaces for a New Millennium, OH: ASM International*, 2001, p. 399-407.

43. R. C. Dykhuizen and R.A. Neiser, Optimizing the Cold Spray Process, *Proceedings of the Thermal Spray: Advancing the Science and Applying the Technology*, OH: ASM International, 2003, p. 19-26.
44. M. Fukumoto, H. Wada, K. Tanabe, M. Yamada, E. Yamaguchi, A. Niwa, M. Sugimoto and M. Izawa, Effect of Substrate Temperature on Deposition Behavior of Copper Particles on Substrate Surfaces in the Cold Spray Process, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, **16**(5), p. 643-650.
45. J. Legoux, E. Irissou and C. Moreau, Effect of Substrate Temperature on the Formation Mechanism of Cold-Sprayed Aluminum, Zinc and Tin Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, **16**(5), p. 619-626.
46. R. Ghelichi and M. Guagliano, Coating by cold spray process: A state of the art, *Fracture and Structural Integrity*, 2009, **8**, p. 30-44.
47. S. Rech, A. Trentin, S. Vezzù, J.G. Legoux, E. Irissou and M. Guagliano, Influence of Pre-Heated Al 6061 Substrate Temperature on the Residual Stresses of Multipass Al Coatings Deposited by Cold Spray, *Journal of Thermal Spray Technology*, **20**(1), p. 243-251.
48. S. Yin, X.F. Wang, W.Y. Li and X.P. Guo, Examination on Substrate Preheating Process in Cold Gas Dynamic Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology*, **20**(4), p. 852-859.
49. D. Zhang, P. Shipway and D. McCartney, Cold gas dynamic spraying of aluminum: The role of substrate characteristics in deposit formation, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2005, **14**(1), p. 109-116.
50. J. Vicek, H. Huber, H. Voggenreiter, A. Fischer, E. Lugscheider, H. Hallén and G. Pache, Kinetic powder compaction Applying the Cold Spray Process, *Proceedings of the Thermal Spray: New Surfaces for a New Millennium*, OH: ASM International, 2001, p. 417-422.
51. S. Yin, X.F. Wang, W.Y. Li, and H.E. Jie, Effect of substrate hardness on the deformation behavior of subsequently incident particles in cold spraying, *Applied Surface Science*, **257**(17), p. 7560-7565.
52. A.O. Tokarev, Structure of aluminum powder coatings prepared by cold gasdynamic spraying, *Metal Science and Heat Treatment*, 1996, **38**(3), p. 136-139.
53. K. Sakaki, T. Tajima, H. Li, S. Shinkai and Y. Shimizu, Influence of Substrate Conditions and Traverse Speed on Cold Sprayed Coatings, *Proceedings of the Thermal Spray: Advances in Technology and Applications*, OH: ASM International, 2004, p. 358-362.
54. P. Richer, B. Jodoin and L. Ajdelsztajn, Substrate roughness and thickness effects on cold spray nanocrystalline Al-Mg coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2006, **15**(2), p. 246-254.
55. T. Marrocco, D. McCartney, P. Shipway and A. Sturgeon, Production of titanium deposits by cold-gas dynamic spray: Numerical modeling and experimental characterization, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2006, **15**(2), p. 263-272.



56. S.Z. Mahnaz Z. Jahedi, Stefan Gulizia, Bill Tiganis, C. Tang and D. Fraser, Direct Manufacturing of Titanium Parts by Cold Spray, *Materials Science Forum*, 2009, **618 - 619**, p. 505-508.
57. V. Leshchynsky, H. Weinert and E. Maeva, Low Pressure Gas Dynamic Spray Forming Near-net Shape Parts, *Proceedings of the Thermal Spray: Building on 100 Years of Success*, 2006.
58. C.K.S. Moy, J. Cairney, G. Ranzi, M. Jahedi and S.P. Ringer, Investigating the microstructure and composition of cold gas-dynamic spray (CGDS) Ti powder deposited on Al 6063 substrate, *Surface and Coatings Technology*, 2010, **204**(23), p. 3739-3749.
59. H. Bu, M. Yandouzi, C. Lu and B. Jodoin, Post-heat Treatment Effects on Cold-Sprayed Aluminum Coatings on AZ91D Magnesium Substrates, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2012, **21**(3), p. 731-739.
60. K. Spencer and M.X. Zhang, Optimization of stainless steel cold spray coatings using mixed particle size distributions, *Surface and Coatings Technology*, 2011, **205**(21- 22), p. 5135-5140.
61. Y. Li, C.J. Li, Q. Zhang, G. J. Yang and C.X. Li, Influence of TGO Composition on the Thermal Shock Lifetime of Thermal Barrier Coatings with Cold-sprayed MCrAlY Bond Coat, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2010, **19**(1), p. 168-177.
62. X.K. Wu, X.L. Zhou, H. Cui, X. Zheng and J.S. Zhang, Deposition Behavior and Characteristics of Cold-Sprayed Cu-Cr Composite Deposits, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2012, **21**(5), p. 792-799.
63. W.Y. Li, X.P. Guo, L. Dembinski, H.L. Liao and C. Coddet, Effect of vacuum heat treatment on microstructure and microhardness of cold sprayed Cu-4Cr-2Nb alloy coating, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, **16**(S1), p. s203-s208.
64. G.J. Yang, C.J. Li, F. Han, W.Y. Li and A. Ohmori, Low temperature deposition and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalytic film through cold spray, *Applied Surface Science*, 2008, **254**(13), p. 3979-3982.
65. K. Spencer, D.M. Fabijanic and M.X. Zhang, The influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforcement on the properties of stainless steel cold spray coatings, *Surface and Coatings Technology*, **206**(14), p. 3275-3282.
66. K. Spencer, D.M. Fabijanic and M.X. Zhang, The use of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cold spray coatings to improve the surface properties of magnesium alloys, *Surface and Coatings Technology*, 2009, **204**(3), p. 336-344.
67. W.Y. Li, C. Zhang, X.P. Guo, G. Zhang, H.L. Liao and C. Coddet, Deposition characteristics of Al<sub>2</sub>Si alloy coating fabricated by cold spraying with relatively large powder particles, *Applied Surface Science*, 2007, **253**(17), p. 7124-7130.

68. L. Ajdelsztajn, E. Lavernia, B. Jodoin, P. Richer and E. Sansoucy, Cold gas dynamic spraying of iron-base amorphous alloy, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2006, **15**(4), p. 495-500.
69. H.R. Wang, W.Y. Li, L. Ma, J. Wang and Q. Wang, Corrosion behavior of cold sprayed titanium protective coating on 1Cr13 substrate in seawater, *Surface and Coatings Technology*, 2007, **201**(9-11), p. 5203-5206.
70. K. Spencer and M.X. Zhang, Heat treatment of cold spray coatings to form protective intermetallic layers, *Scripta Materialia*, 2009, **61**(1), p. 44-47.
71. H.J. Kim, C.H. Lee and S.Y. Hwang, Superhard nano WC-12%Co coating by cold spray deposition, *Materials Science and Engineering: A*, 2005, **391**(1-2), p. 243-248.
72. Y. Xu and I.M. Hutchings, Cold spray deposition of thermoplastic powder, *Surface and Coatings Technology*, 2006, **201**(6), p. 3044-3050.

## Chapitre 2 Développement des revêtements magnésium et de ses alliages

Le magnésium est le plus léger de tous les matériaux métalliques de construction. Sa densité est  $1.74 \text{ g cm}^{-3}$  environ égale au  $2/3$  de celle de l'aluminium, et  $1/4$  de celle du fer. En outre, sa résistance spécifique (rapport résistance / masse volumique) est très grande ( $133 \text{ GPa g}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ ) lui conférant un net avantage dans la construction d'éléments légers. Les autres avantages que l'on peut citer pour ce matériau concernent ses propriétés de blindage électromagnétique, d'anti-choc, de fusion et de déformation ou encore sa capacité à être usiné et moulé à grande vitesse <sup>[1, 2]</sup>. Tous ces avantages lui fournissent un large potentiel pour le développement d'applications en industries automobile et aérospatiale <sup>[3, 4]</sup>. Compte tenu en plus de son abondance sur terre (environ 2.35% du poids de la croûte de la terre), le magnésium possède également une dimension au recyclage et aux attentes écologiques actuelles.

En conséquence les recherches sur ce matériau sont nombreuses et en constante augmentation <sup>[2, 5]</sup>.

### 2.1 Applications des revêtements magnésium et alliages de magnésium

Le magnésium et ses alliages sont employés amplement dans les domaines de l'industrie automobile et aérospatiale grâce à son rapport résistance/densité avantageux. La Figure 2.1 présente deux exemples de développements dans les véhicules et la Figure 2.2 illustre un cas d'application en aéronautique. On peut voir sur cet avion (bombardier B-36), les zones ombrées correspondant aux éléments fabriqués en Mg et alliage.

Deux facteurs sont particulièrement sensibles dans le développement industriel : la résistance mécanique et la masse du matériau. La résistance mécanique est importante en termes de sécurité et la masse est importante en termes de consommation. Le Tableau 2.1 donne les économies potentielles de fuel réalisées pour différentes applications. On constate ici l'effet de la masse comme facteur de diminution de la consommation de fuel.

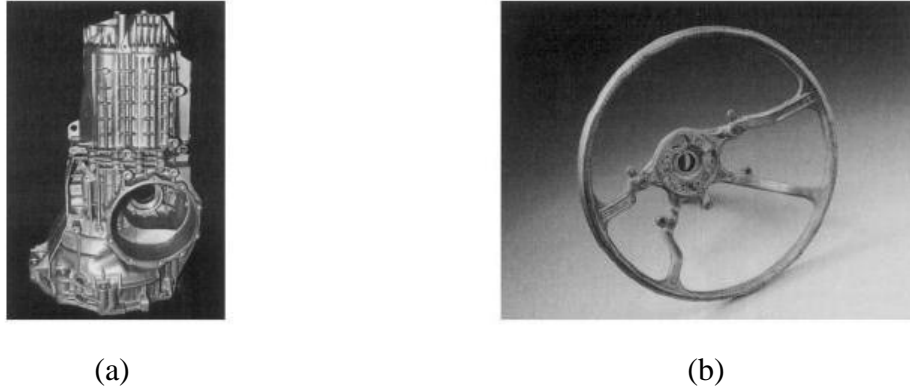


Figure 2.1: Applications de Mg dans un véhicule: (a) caisse de la roue, (b) squelette du volant.

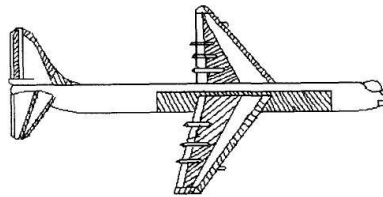


Figure 2.2: Répartition des pièces en Mg dans un avion [4].

Tableau 2.1: Economies de fuel réalisables pour différentes applications [2].

Mesure prise	Potentiel d'économie de carburant		Importance innovation matériau
	Court / Moyen terme	Long terme	
Constructions légères	3-5	10-15	++
$C_w$	2	4-6	+
Moteur / engrenage	5	10	±
résistance au roulement	1-2	3	+
préchauffage du moteur	2	4-6	±
Equipement	2	4	±

Le Tableau 2.2 montre la diminution du prix d'un engin spatial avec la diminution de sa masse. Par exemple, quand la masse d'un avion commercial diminue de 500g environ, son avantage économique baisse d'environ 300 dollars. L'utilisation du Mg et de ses alliages favorisent donc la baisse de consommation de fuel.

Tableau 2.2: Avantage économique par réduction de masse de 500 g environ [4].

Engin spatial	Prix / \$
avion commercial	300
avion militaire de type «chasseur»	3,000
navette spatiale	30,000

Hormis ses propriétés plus qu'intéressantes, on note en revanche certains défauts qui limitent les applications du Mg et de ses alliages. Sa résistance à l'érosion en fait partie <sup>[6]</sup>. Celle-ci peut s'expliquer par le fait que généralement des impuretés existent au sein du matériau de base Mg ou de ses alliages et provoquent une réaction entre eux. Un deuxième élément critique est sa propension à l'oxydation. Le Mg et ses alliages s'oxydent facilement parce qu'il ne leur est pas possible de former une couche de passivation. Cela a été expliqué par le principe de Pilling - Bedworth <sup>[7]</sup> qui précise que si le volume de l'oxyde formé est plus grand que le volume du métal consommé, cet oxyde formé permet d'éviter une oxydation continue. Mais le matériau Mg n'évolue pas dans ce sens. Un troisième facteur pénalisant est sa mauvaise propriété de déformation plastique. La déformation plastique se base sur un mécanisme de mouvement de glissement des plans <sup>[8]</sup>. La structure du Mg est de type hexagonal compact «h.c». Il possède donc deux systèmes de glissement indépendants à température ambiante, à savoir  $\{0,0,0,1\} \langle 1,1,\bar{2},0 \rangle$  et  $\{1,0,\bar{1},0\} \langle 1,1,\bar{2},0 \rangle$ , contre 4 plans de glissement indépendants pour le Cu de structure «c.f.c» (cubique à face centrée). Un dernier défaut est sa faible résistance au fluage à haute température <sup>[9]</sup>. Le mécanisme de fluage concerne les décalages intergranulaires introduits par une sollicitation en température. Selon le principe de Von Mises <sup>[10]</sup>, cinq systèmes d'écoulement indépendants doivent exister pour que la déformation puisse avoir lieu. Le Mg n'en possède que quatre compte tenu de ses inconvénients. L'une des solutions envisagées pour utiliser le Mg est de créer des alliages de manière à éliminer ou au tout du moins amoindrir les effets indésirables. Par exemple, les éléments Al et Mn sont ajoutés à Mg pour augmenter sa résistance, les éléments Zn, Ca, Si et éléments rares sont additionnés pour éviter ou abaisser le fluage à température haute; l'élément Mn permet de réduire les phénomènes de corrosion, les éléments Al et éléments rares améliorent les propriétés de fusion, et finalement les éléments Mn et éléments rares améliorent la propriété de soudage <sup>[11]</sup>.

Il y a quatre types d'alliages de Mg qui sont beaucoup utilisés: ce sont les séries d'AZ, AM, AS et AE. L'alliage de Mg de la série d'AZ est le plus utilisé est AZ91. Il possède une excellente propriété de fusion et une limite d'élasticité élevée. Cet alliage est couramment

utilisé pour fabriquer les boîtes de vitesse et les caisses de moteur <sup>[4]</sup>. Dans la série AM (l'élément d'alliage principal est manganèse), les alliages AM60 et AM50 sont recherchés pour leur propriété de haute ténacité et sont utilisés par exemple pour la production de portes et de roues de voiture. Pour la série AS avec silicium comme élément d'alliage principal, les alliages AS21 et AS41 sont surtout utilisés pour leur tenue à température haute. Enfin, l'alliage AE42 avec les terres rares, possède une résistance au fluage à température haute intéressante si bien qu'il est surtout utilisé en aérospatial.

## 2.2 Procédés de mise en forme du magnésium et ses alliages

Il y a beaucoup de méthodes pour la mise en forme de l'alliage de Mg. La méthode principale est le procédé de moulage à partir d'un moule dur <sup>[12,13]</sup>. On peut, avec ce procédé préparer de nombreux types d'alliage de Mg. Ses avantages en sont une haute efficacité de production et une bonne propriété de surface mais on note aussi de nombreuses porosités et une forte oxydation du produit fini <sup>[12]</sup>. Le procédé Thixo-formage permet d'injecter des alliages de Mg en état semi-fondu dans un moule dur. On réussit à diminuer la porosité et à contrôler facilement la taille du produit final. Malgré tout, ce procédé reste peu avantageux car son prix de revient est élevé dû à l'emploi de particules de Mg <sup>[13]</sup>.

Le formage en pression est le procédé utilisé pour fabriquer des produits à haute pression. Son avantage réside dans le taux très faible de porosités présent dans le produit final. Par contre, son cycle est long <sup>[14]</sup>.

Le Thixo-formage est une nouvelle méthode pour la préparation des alliages de Mg: les particules en état semi-fondu sont utilisées pour le moulage. Les propriétés des produits finis sont très bonnes mais le cycle de ce procédé est long, son prix de revient cher, et il est difficilement adaptable pour préparer un produit de forme complexe <sup>[15]</sup>.

Une autre méthode est la technique de revêtement mais elle reste peu employée actuellement à cause des problèmes liés à l'oxydation et à la déformation. Cette méthode consiste à utiliser un micro arc à haute énergie. Ce procédé agit sur l'élément Mg fondu. L'alliage AZ31 contenant les additifs Mg-Nd est préparé par ce procédé <sup>[16]</sup>.

La projection thermique est aussi une méthode potentielle pour préparer le revêtement de Mg. De nombreux revêtements sont préparés par ce procédé mais comme dans le cas du procédé «micro-arc», l'état fondu du matériau est indispensable.

## 2.3 Les procédés de surface pour le magnésium et ses alliages

Bien que le magnésium et ses alliages aient beaucoup d'avantages en matière d'applications industrielles, les deux faiblesses que sont sa résistance à l'usure et sa résistance à la corrosion en limitent le développement. En 2002, un bilan a été réalisé sur les procédés susceptibles d'améliorer ces défauts<sup>[17]</sup>.

Parmi tous les procédés mis au point, deux catégories apparaissent: les traitements de surface chimiques en voie humide et les procédés de dépôt en phase gazeuse. Concernant les traitements de surface chimiques en voie humide, trois catégories peuvent être distinguées: le placage électrochimique, les revêtements de conversion, et l'anodisation.

### 1. Le placage électrochimique

Le placage électrochimique est divisé en deux domaines : la galvanoplastie et le placage chimique<sup>[17]</sup>. Pour ces procédés, un sel métallique présent dans la solution est réduit à sa forme métal sur la surface de la pièce. Le placage de Mg est démontré être utile dans un certain nombre d'applications industrielles de résistance à la corrosion. Le placage de Cu-Ni-Cr sur Mg est apprécié pour sa bonne propriété de résistance à la corrosion dans des environnements intérieur et extérieur non agressifs. Le placage chimique de Ni est utilisé pour la fabrication de composants d'ordinateur et électroniques grâce à ses bonnes propriétés de résistance à l'usure et à la corrosion. Le revêtement de Ni - Au sur Mg est intéressant dans diverses applications spatiales grâce à sa conductivité électrique et son pouvoir optique de réflexion. En contrepartie, on recense en général que:

- (1) les revêtements par placage électrochimique sont minces;
- (2) il est difficile de sélectionner un acide à cause de la grande réactivité de Mg;
- (3) il existe une non uniformité de placage pour les surfaces de forme complexe;
- (4) la toxicité du procédé est présente à cause de la présence de métaux lourds.

### 2. Les revêtements de conversion<sup>[18-20]</sup>

Les revêtements de conversion sont obtenus par des procédés chimiques ou électrochimiques d'une surface métallique. Une couche superficielle d'oxyde présente sur le substrat métallique du type chromate, phosphate ou d'autres composés est produite. Ces éléments sont liés chimiquement à la surface. A cause de sa toxicité l'utilisation du chrome qui a pourtant obtenu de grands succès est interdite depuis 2007. Beaucoup de matériaux de substitution dits écologiques sont maintenant exploités, comme par exemple, le phosphate - permanganate, le fluorozirconate, le stannate, la silice colloïdale, l'oxalate, etc. Ces différents

matériaux ont tous des défauts. Par exemple, une difficulté du traitement fluorozirconate est sa grande sensibilité à la contamination avec de l'eau dure ou des constituants des bains de prétraitement qui nécessitent l'utilisation de l'eau déminéralisée de rinçage avant ce type de traitement; Les revêtements de stannate ont quelques zones qui ne sont pas couvertes par des particules hémisphériques; Les revêtements de silice colloïdale ont beaucoup de microfissures.

### 3. L'anodisation

L'anodisation produit un film d'oxyde. Son avantage est que le film est épais et stable sur les métaux et alliages. Bien sûr, elle présente aussi certains défauts comme:

- (1) Une inhomogénéité électrochimique par la séparation de phases dans l'alliage;
- (2) Un dépôt inégal par la présence de criques, de porosités et d'inclusions de prétraitement mécanique.

Concernant maintenant les procédés de dépôts en phase gazeuse, ils comprennent le procédé CVD (Chemical Vapor Deposition), le procédé PVD (Physical Vapor Deposition), le procédé permettant la réalisation de revêtements de diffusion ou par laser, l'implantation ionique, la projection thermique parmi laquelle on compte la projection à froid.

#### 1. Le procédé CVD - Chemical Vapor Deposition

Le procédé CVD consiste à déposer un solide sur une surface chauffée par une réaction chimique en phase gazeuse. Les avantages de cette technique concernent la déposition de matériaux réfractaires à une température en deçà de leur point de fusion, le contrôle de la taille des grains et de leur orientation, et la bonne adhérence de ces revêtements sur les substrats. Les revêtements de Mo, TiCN, ZrCN, SiO<sub>2</sub> et d'oxyde métallique sont ainsi élaborés<sup>[17]</sup>.

#### 2. Le procédé PVD – Physical Vapor Deposition

Le procédé PVD agit par dépôt d'atomes ou de molécules issus de la phase vapeur sur un substrat. Dans le cas de substrats de Mg, quelques défis sont à relever pour la fabrication de tels revêtements. Par exemple, la température du dépôt doit être plus basse que celle correspondant à la stabilité des alliages au Mg (180°C). Mais pour la plupart des dépôts réalisés par PVD, la température du substrat doit être dans la gamme de 400 - 550°C. Le TiN, les multi-couches de Cr et CrN et les alliages de surface (Mg-Zr, Mg-Ti, Mg-V et Mg-Cr) sont employés en tant que revêtement de Mg<sup>[17]</sup>.

#### 3. Les revêtements de diffusion

Les revêtements de diffusion peuvent être déposés en chauffant la pièce à traiter en contact avec un matériau sous forme de poudre dans une atmosphère inerte. Le dépôt Al est



ainsi élaboré pour améliorer la résistance à la corrosion. La température de ce procédé est 450°C [17].

#### 4. L'implantation ionique

L'implantation ionique implique l'exposition d'une surface à un faisceau de particules ionisées. Les propriétés de la pièce ne sont pas modifiées par ce procédé. Par exemple,  $N_2^+$  est utilisé comme particule ionisée pour l'amélioration de la résistance à la corrosion.

#### 5. Le revêtement de la surface par laser [21]

Ce procédé est une forme de traitement par solidification rapide, où seule la surface est modifiée. Des revêtements de Cu, Al, Cr, Al-Ni, Al-Si, Mg-Li, Mg-Zr sont utilisés pour améliorer la résistance à la corrosion; des revêtements à partir de particules dures TiC ou SiC sont plus adaptés pour améliorer la résistance à l'usure.

#### 6. Le revêtement par projection thermique incluant la projection à froid [21-26]

La projection thermique est considérée comme une méthode efficace pour l'élaboration de revêtements. Les revêtements composites comme Al/SiC<sub>p</sub> ou Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> réalisés par ce procédé permettent d'améliorer la résistance à la corrosion et à l'usure ceci étant dû à la présence d'un taux de porosité significatif dans le dépôt.

## 2.4 Préparation des composites Magnésium et céramiques

Comme expliqué précédemment, le magnésium et ses alliages, grâce à leur rapport résistance/densité très élevé sont couramment utilisés dans les industries aérospatiales et automobiles. En revanche, leurs mauvaises propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion en limitent leurs applications. La recherche d'amélioration de ces deux dernières données représentent un véritable challenge et en particulier pour les technologies connexes susceptibles de réussir ce pari. Deux principaux moyens pour améliorer ses propriétés sont actuellement développés: les composites à matrice métallique et le durcissement de surface. Dans ce paragraphe, les composites avec renfort de particules sont présentés.

Les composites à matrice métallique sont en fait composés d'une matrice métallique renforcée par des particules qui possèdent une haute dureté. Les mécanismes par renforcement de particules sont les suivants: dans un premier temps, des transferts de force entre la matrice métallique vers les particules se créent puis dans un deuxième temps les particules empêchent le mouvement de dislocation. Aujourd'hui les matériaux les plus utilisés comme éléments de renforcement sont des céramiques, ou des métaux avec des duretés très fortes ou encore constitués d'alliages. Les éléments les plus courants sont SiC, TiC, B<sub>4</sub>C, TiB<sub>2</sub> pour les

céramiques, Ni, Cu pour les métaux et Ti-6Al-4V pour les alliages. Le composé céramique SiC est le matériau le plus utilisé comme élément de renforcement parce qu'il possède l'un des degrés de dureté les plus élevés (20-30 GPa) et qu'en plus il ne réagit pas avec le magnésium. En supplément, le magnésium a une affinité naturelle pour le mouillage ou le collage avec la phase céramique.

De nombreuses techniques sont utilisées pour mettre en forme les composites à matrice métallique. Ce sont par exemple, le moulage sous pression, le moulage par agitation, la métallurgie des poudres, la technologie de dépôt d'éléments de particules fondues, la réaction in situ combinée avec infiltration spontanée et le formage en projection. Tous ces moyens ont obtenu un succès limité car affichant chacun de nombreuses restrictions:

Concernant le moulage sous pression <sup>[27-30]</sup> une surchauffe du magnésium est obtenue entre 700°C et 900°C. Ce magnésium fondu est alors versé sur la préforme qui est elle aussi chauffée. La solidification s'opère sous haute pression, environ 100 MPa. Avec l'effet d'infiltration, le composé SiC est principalement sélectionné la teneur finale est d'environ 20 vol.% en volume. Les limites de cette méthode sont les suivantes:

- (1) L'infiltration limite la sélection du renfort;
- (2) La présence du composé MgO est inévitable malgré la protection par gaz inerte car l'oxygène est absorbé en surface de la particule et qu'il réagit avec le magnésium de la matrice;
- (3) Le composé  $Mg_2Si$  se fracture facilement;
- (4) Il est difficile de mettre en forme des pièces grandes sous atmosphère protectrice.

Le moulage par agitation <sup>[31-34]</sup> peut être défini comme suit : les particules de renfort sont versées dans le bain de magnésium fondu et elles se dispersent uniformément sous l'action de la rotation de pales. L'avantage de ce procédé par rapport au premier est une meilleure uniformité de composition du composite formé. La teneur maximale de particules est 30% en volume. Les restrictions de cette technologie portent sur le fait que:

- (1) Des bulles sont facilement générées et des porosités sont alors formées;
- (2) La présence du composé MgO est inévitable malgré la protection par gaz inerte;
- (3) Le composé  $Mg_2Si$  se fracture facilement;
- (4) Comme précédemment, il est difficile de mettre en forme des pièces grandes sous atmosphère protectrice.

Par le procédé de métallurgie des poudres <sup>[35-39]</sup>, les poudres de Mg ou d'alliage sont mélangées avec les particules renfort puis elles sont frittées sous température comprise entre

400°C et 620°C pendant 30 min à 120 min. Le maximum de teneur est d'environ 30% en volume. Les limites de cette technique sont :

- (1) Une non uniformité de dispersion des particules renfort;
- (2) Les composés MgO et Mg<sub>2</sub>Si existent dans le composite à cause de la réactivité à haute température favorisée par des temps de traitement longs;
- (3) Des bulles sont présentes dans le composite.

La technique de dépôt d'ingrédient fondu suivi d'extrusion à chaud <sup>[40, 41]</sup> consiste à faire fondre l'alliage de magnésium à 750°C, remuer les matériaux et les additifs ensemble, puis verser le liquide ainsi réalisé pour former le dépôt. Généralement, des métaux comme le Ni, Cu sont utilisés comme renfort car leurs duretés sont plus élevées que celle du magnésium. Les limites de cette technique sont:

- (1) La teneur en phase renfort est très faible de l'ordre de 3% en volume environ;
- (2) La porosité du composite formé est forte, 12% en volume environ;
- (3) La dispersion des particules renfort n'est pas uniforme.

Pour la réaction in situ combinée au procédé d'infiltration spontanée <sup>[42]</sup>, il s'agit d'obtenir l'infiltration de métaux en fusion dans une préforme en céramique poreuse. La température de ce processus est au-dessus de 750°C. L'avantage de ce procédé de mise en forme est qu'on peut augmenter la teneur du renfort à plus de 50% en volume. Le défaut principal réside dans le fait que ce procédé d'infiltration ne s'applique qu'aux types de particules avec bonne infiltration.

Le formage en projection <sup>[43, 44]</sup> opère par atomisation du mélange particules de renfort/métal liquide et ce mélange atomisé est directement déposé sur un substrat. Le plus grand défaut de ce procédé est le taux trop important de pores dans le composite.

## 2.5 Objectif de la thèse

Parmi toutes les techniques qui viennent d'être citées, la projection à froid est une méthode efficace pour préparer un matériau pur. En plus, on lui confère l'avantage d'opérer à basse température permettant d'éviter les nombreuses réactions produites à plus haute température (transformation de phase, décomposition, évaporation). La projection à froid est donc appropriée pour la fabrication de matériaux sensibles à l'oxydation et à la température comme les matériaux Al, Ti <sup>[45-47]</sup> et aussi Mg. Cette technique est donc utilisable pour élaborer des revêtements de Mg avec comme bénéfice :

(1) de combiner facilité de fonctionnement, facilité de mise en œuvre (élaboration sur surface complexe possible) et moindres coûts;

(2) d'éviter les réactions entre Mg et d'autres éléments;

(3) d'éviter l'oxydation de Mg;

(4) d'éviter la déformation au fluage à haute température du Mg;

(5) d'augmenter la densité de dislocation <sup>[48]</sup>.

Ainsi, le but de cette thèse vise à étendre les limites des applications du magnésium et de ses alliages par mise en œuvre de la technique de projection à froid. Il s'agit surtout d'étudier le mécanisme de déformation du Magnésium et alliages pour chercher à en améliorer leurs propriétés. Deux études principales composent ce travail à savoir:

- Elaborer un dépôt de Mg à faible porosité et à microstructure uniforme possédant des propriétés améliorées en terme d'adhérence et de rendement;
- Elaborer un dépôt composite à matrice métallique pour améliorer les propriétés mécaniques du dépôt en termes de dureté et de résistance à l'usure.

## Références:

1. Y. Kojima, Platform Science and technology for Advanced Magnesium Alloys, *Materials Science Forum*, 2000, **350-351**, p. 3-18.
2. B.L. Mordike and T. Ebert, Magnesium Properties-applications-potential, *Materials Science and Engineering A*, 2001, **302**(1), p. 37-45.
3. Q.J. Qi, Y.B. Liu and X.H. Yang, The Research on Magnesium Alloys and Their Applications Prospect in Automotive Industry, *Automotive Engineer*, 2002, **24**(2), p.94-100, 125.
4. H. Zhong, P. Y. Liu and T. T. Zhou, Applications and Prospects of Magnesium and Its alloys in Aerospace, *Engineering and Technology*, 2002, **4**, p.41-42.
5. E. Aghion, B. Bronfin and D. Eliezer. The Role of the Magnesium Industry in Protecting the Environment, *Journal of Materials Processing Technology*, 2001, **117**(3), p. 381-385.
6. R.C. Zeng, W. Ke and Y.B. Xu, Recent Development and Application do Magnesium Alloys, *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, **37**(7): 673-685.
7. R.Z. Zhu, Corrosion of Metal[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993, p.14.
8. D.Y. Yang, D.G. Ahn, C.H. Lee, C.H. Park and T.J. Kim, Integration of CAD/CAM/CAE/RP for the Development of Metal Forming Process, *Journal of Materials Processing Technology*, 2002, **125-126**, p. 26-34.
9. F.Q. Sun and Y.W. Yan, The Development of Creep Resistant Magnesium Alloy, *Research Studies On Foundry Equipment*, 2004, **3**, p. 17-18.
10. A. Jäger, P. Lukáč, V. Gärtnerová, J. Bohlen and K.U. Kainer, Tensile properties of hot rolled AZ31 Mg alloy sheets at elevated temperatures, *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, **378**(1-2), p. 184-187.
11. R.C. Zeng, W. Ke, Y.B. Xu, E.H. Han and Z.Y. Zhu, Recent development and application of magnesium alloys, *Acta metallurgica sinica*, 2001, **37**(7), p. 673-685.
12. A. John, G. M. Francis and C. Delphine, The Role of Defects in the Fracture of an Al-Si-Mg Cast Alloy, *Materails Science and Engineering A*, 2005, **407**(1-2), p.322-329.
13. W.L. Xiao, S.S. Jia and L.D. Wang, The Microstructures and Mechanical Properties of Cast Mg–Zn–Al–RE alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **480**(2), p. 33-36.
14. W.L. Xiao, S.M. Zhu, M.A. Easton, M.S. Dargusch, M.A. Gibson and J.F. Nie, Microstructural characterization of high pressure die cast Mg-Zn-Al-RE alloys, *Materials Characterization*, 2012, **65**, p. 28-36.
15. J.M. Kim, K. Shin, K.T. Kim and W.J. Jung, Microstructure and mechanical properties of a thixocast Mg-Cu-Y alloy, *Scripta Materialia*, 2003, **49**(7), p. 687-691.

16. C.J. Chen, M.C. Wang, D.S. Wang, Jin and Y.M. Liu, Microstructure and corrosion behavior of Mg-Nd coatings on AZ31 magnesium alloy produced by high-energy micro-arc alloying process, *Journal of alloys and compounds*, 2007, **438**(1-2), p. 321-326.
17. J. E. Gray and B. Luan, Protective coatings on magnesium and its alloys - a critical review, *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, **336** (1-2), p. 88-113.
18. M. Okido, R. Ichino, S.J. Kim and S.K. Jang, Surface characteristics of chemical conversion coating for Mg-Al alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, **19**(4), p. 892-897.
19. X.M. Chen, G.Y. Li, J.S. Lian and Q. Jiang, Study of the formation and growth of tannic acid based conversion coating on AZ91D magnesium alloy, *Surface and Coatings Technology*, 2009, **204**(5), p. 736-747.
20. Y.F. Jiang, H.T. Zhou and S.M. Zeng, Microstructure and properties of oxalate conversion coating on AZ91D magnesium alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, **19**(6), p. 1416-1422.
21. A.H. Wang and T.M. Yue, YAG laser cladding of an Al-Si alloy onto an Mg/SiC composite for the improvement of corrosion resistance, *Composites Science and Technology*, 2001, **61**(11), p. 1549-1554.
22. M. Carboneras, M.D. López, P. Rodrigo, M. Campo, B. Torres, E. Otero and J. Rams, Corrosion behaviour of thermally sprayed Al and Al/SiC<sub>p</sub> composite coatings on ZE41 magnesium alloy in chloride medium, *Corrosion Science*, 2010, **52**(3), p. 761-768.
23. K. Spencer, D.M. Fabijanic and M.X. Zhang, The use of Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cold spray coatings to improve the surface properties of magnesium alloys, *Surface and Coatings Technology*, 2009, **204**(3), p. 336-344.
24. P. Rodrigo, M. Campo, B. Torres, M.D. Escalera, E. Otero and J. Rams, Microstructure and wear resistance of Al-SiC composites coatings on ZE41 magnesium alloy, *Applied Surface Science*, 2009, **255**(22), p. 9174-9181.
25. H. Pokhmurska, B. Wielage, T. Lampke, T. Grund, M. Student and N. Chervinska, Post-treatment of thermal spray coatings on magnesium, *Surface and Coatings Technology*, 2008, **202**(18), p. 4515-4524.
26. M. Campo, M. Carboneras, M.D. López, B. Torres, P. Rodrigo, E. Otero and J. Rams, Corrosion resistance of thermally sprayed Al and Al/SiC coatings on Mg, *Surface and Coatings Technology*, 2009, **203**(20-21), p. 3224-3230.
27. L.X. Hu and W. Erde, Fabrication and mechanical properties of SiCw/ZK51A magnesium matrix composite by two-step squeeze casting, *Materials Science and Engineering A*, 2000, **278**(1-2), p. 267-271.
28. K. Wu, M. Zhang, M. Zhao, C.K. Yao and J.H. Li, Interfacial reaction in squeeze cast SiCw/AZ91 magnesium alloy composite, *Scripta Materialia*, 1996, **35**(4), p. 529-534.

29. M.Y. Zheng, K. Wu, S. Kamado and Y. Kojima, Aging behavior of squeeze cast SiCw/AZ91 magnesium matrix composite, *Materials Science and Engineering A*, 2003, **348**(1-2), p. 67-75.
30. Z. Trojanová, V. Gärtnerová, A. Jäger, A. Námešný, M. Chalupová, P. Palčák and P. Lukáč, Mechanical and fracture properties of an AZ91 Magnesium alloy reinforced by Si and SiC particles, *Composites Science and Technology*, 2009, **69**(13), p. 2256-2264.
31. M.A. Easton, A. Schiffl, J.Y. Yao and H. Kaufmann, Grain refinement of Mg–Al(–Mn) alloys by SiC additions, *Scripta Materialia*, 2006, **55**(4), p. 379-382.
32. Q.C. Jiang, X.L. Li and H.Y. Wang, Fabrication of TiC particulate reinforced magnesium matrix composites, *Scripta Materialia*, 2003, **48**(6), p. 713–717.
33. R.A. Saravanan and M.K. Surappa, Fabrication and characterisation of pure magnesium - 30 vol.% SiCP particle composite, *Materials Science and Engineering A*, 2000, **276**(1-2), p. 108-116.
34. Y. Cai, D. Taplin, M.J. Tan and W. Zhou, Nucleation phenomenon in SiC particulate reinforced magnesium composite, *Scripta Materialia*, 1999, **41**(9), p. 967-971.
35. B. W. Chua, L. Lu and M.O. Lai, Influence of SiC particles on mechanical properties of Mg based composite, *Composite Structures*, 1999, **47**(1-4), p. 595–601.
36. C.Y.H. Lim, S.C. Lim and M. Gupta, Wear behaviour of SiCp-reinforced magnesium matrix composites, *Wear*, 2003, **255**(1-6), p. 629–637.
37. H.Y. Wang, Q.C. Jiang, Y. Wang, B.X. Ma and F. Zhao, Fabrication of TiB<sub>2</sub> particulate reinforced magnesium matrix composites by powder metallurgy, *Materials Letters*, 2004, **58**(27-28), p. 3509-3513.
38. Q.C. Jiang, H.Y. Wang, B.X. Ma, Y. Wang and F. Zhao, Fabrication of B<sub>4</sub>C particulate reinforced magnesium matrix composite by powder metallurgy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, **386**(1-2) p.177-181.
39. Y.L. Xi, D.L. Chai, W.X. Zhang and J.E. Zhou, Titanium alloy reinforced magnesium matrix composite with improved mechanical properties, *Scripta Materialia*, 2006, **54**(1), p. 19-23.
40. K.F. Ho, M. Gupta and T.S. Srivatsan, The mechanical behavior of magnesium alloy AZ91 reinforced with fine copper particulates, *Materials Science and Engineering A*, 2004, **369**(1-2), p. 302-308.
41. S.F. Hassan and M. Gupta, Development of a novel magnesium/nickel composite with improved mechanical properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, **335**(1), p. L10-L15.
42. Q. Dong, L.Q. Chen, M.J. Zhao and J. Bi, Synthesis of TiC<sub>p</sub> reinforced magnesium matrix composites by in situ reactive infiltration process, *Materials Letters*, 2004, **58**(6), p. 920-926.

43. C.Y. Chen and C.Y.A. Tsao, Spray forming of silicon added AZ91 magnesium alloy and its workability. *Materials Science and Engineering A*, 2004, **383**(1), p. 21-29.
44. T. Ebert, F. Moll and K.U. Kainer, Spray forming of magnesium alloys and composites, *Powder Metallurgy*, 1997, **40**(2), p.126-130.
45. H. Lee, H. Shin, S. Lee and K. Ko, Effect of Gas Pressure on Al Coatings by Cold Gas Dynamic Spray, *Materials Letters*, 2008, **62**(10-11), p. 1579-1581.
46. T. Stoltenhoff, C. Borchers, F. Gärtner and H. Kreye, Microstructures and key properties of cold-sprayed and thermally sprayed copper coatings, *Surface and Coatings Technology*, 2006, **200**(16-17), p. 4947-4960.
47. C.J. Li and W.Y. Li, Deposition characteristics of titanium coating in cold spraying, *Surface and Coatings Technology*, 2003, **167**(2-3). p. 278-283.
48. C. Borchers, F. Gärtner, T. Stoltenhoff and H. Kreye, Formation of Persistent Dislocation Loops by Ultra-high Strain-rate Deformation During Cold Spraying, *Acta Materialia*, 2005, **53**(10), p. 2991-3000.



## Chapitre 3 Procédure de projection et moyens de caractérisation des dépôts utilisés au LERMPS

### 3.1 Système de projection à froid

Le système de projection à froid (CGT GmbH, Germany) est celui qui a été utilisé pour fabriquer les dépôts, son schéma est présenté sur la Figure 3.1. L'air comprimé est employé comme gaz principal. Après passage de ce gaz à travers le booster, une pression maximale de 30 MPa peut être obtenue. L'air comprimé sous haute pression est chauffé par un chauffant à haute température de maximum environ 800°C. La poudre est envoyée via un gaz porteur d'argon dans la préchambre de la buse, et celle-ci est accélérée par le gaz principal jusqu'à atteindre des vitesses élevées, entre 300 m s<sup>-1</sup> et 1200 m s<sup>-1</sup>. Ces particules accélérées se déposent alors sur le substrat pour former le revêtement <sup>[1]</sup>. Les substrats sont généralement préchauffés pour modifier le collage entre revêtement et substrat. Dans cette étude, le préchauffage du substrat a été réalisé par l'utilisation d'une flamme. La Figure 3.2 montre des photos du procédé de projection correspondant à la description de la Figure 3.1.

Concernant le procédé de projection plus spécifiquement, deux types de géométrie de buses ont été testés: l'une possédant une section transversale circulaire et une autre présentant une section transversale rectangulaire. Leurs dimensions respectives sont affichées dans le Tableau 3.1. Les schémas des buses circulaire et rectangulaire sont montrés sur la Figure 3.3.

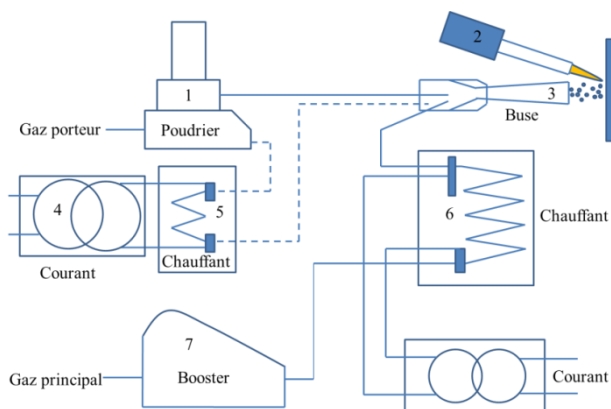


Figure 3.1: Schéma de principe du système de projection à froid.

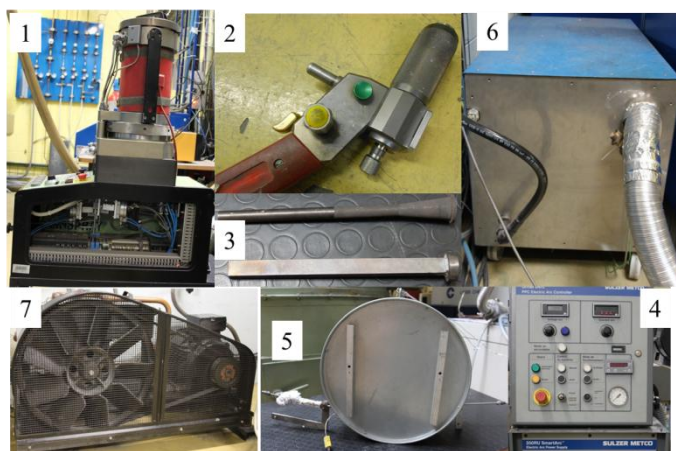


Figure 3.2: Photos du procédé correspondant au schéma de la Figure 3.1.

Tableau 3.1: Dimensions principales des buses utilisées.

	Buse circulaire	Buse rectangulaire
Dimension de la section entrée (mm $\varnothing$ )	$\varnothing$ 18.2	9x9
longueur du canon (mm)	10	10
Longueur de la partie convergente (mm)	54	35
Longueur de la partie divergente (mm)	70	170
Dimension de la gorge (mm <sup>2</sup> )	$\varnothing$ 2.7	2x3
Dimension de la section en sortie (mm $\varnothing$ )	$\varnothing$ 6	2x11.5
Rapport d'expansion	4.9	3.8

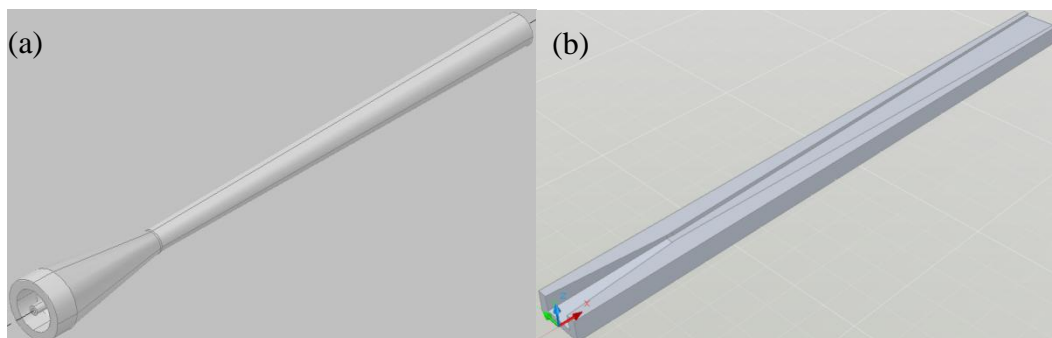


Figure 3.3: Schéma de la buse circulaire (a) et de la buse rectangulaire (b).

## 3.2 Simulation de la vitesse et de la déformation des particules

### 3.2.1 Simulation de la vitesse des particules en vol

#### 3.2.1.1 Domaine de calcul et conditions limites

Le schéma du modèle de simulation est donné en Figure 3.4. La simulation a été réalisée selon un modèle 3D pour la buse de section transversale rectangulaire. Dans le cas de la buse à section transversale circulaire, un jet symétrique a été supposé permettant de passer à un modèle 2D pour économiser du temps de calcul. Les dimensions des modèles des buses à section transversale et circulaire sont présentées dans le Tableau 3.1.

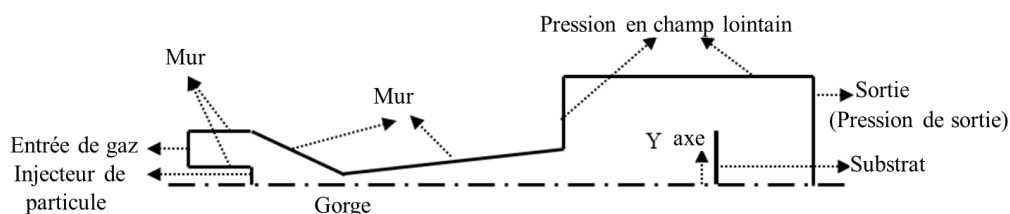


Figure 3.4: Schéma du modèle de simulation.

Le logiciel commercial Fluent (version 6.3.26) a été utilisé pour prédire la vitesse des particules. Pour la buse de section transversale rectangulaire, le modèle 3D travaille sur un quart de la zone utile alors que pour la buse de section transversale circulaire, la moitié du domaine doit être représentée par le modèle 2D. Quelle que soit la géométrie de buse (rectangulaire ou circulaire), le domaine de calcul a été

divisé en cellules de forme hexaèdre; domaine pour lequel un test de grille indépendante a été réalisé par ailleurs. La taille du maillage optimisé correspond à  $0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$ . En effet, une recherche de l'impact de la taille du maillage sur la vitesse des particules a été effectuée comme illustré sur la Figure 3.5. On constate que la taille du maillage influe de façon conséquente sur les valeurs de vitesse critique jusqu'à une taille de maille de  $0.2 \times 0.2 \text{ mm}^2$ . A partir de cette taille, la vitesse à la position d'impact reste inchangée. C'est donc cette taille de maille qui a été retenue dans cette étude.

La condition limite sur l'entrée du gaz et sur l'entrée de la particule est donnée directement par l'entrée de pression. La pression du gaz porteur est plus importante que celle de gaz principal. Ainsi toutes les particules sont injectées de façon aléatoire sur la surface d'entrée avec une vitesse constante de  $20 \text{ m s}^{-1}$ . La sortie du domaine de calcul a été traitée comme une sortie de pression. Une condition limite de non-glissement a finalement été ajoutée entre le mur formé par la buse et la surface du substrat. Les phénomènes de transfert de chaleur entre le gaz et la paroi de la buse n'ont pas été pris en compte.

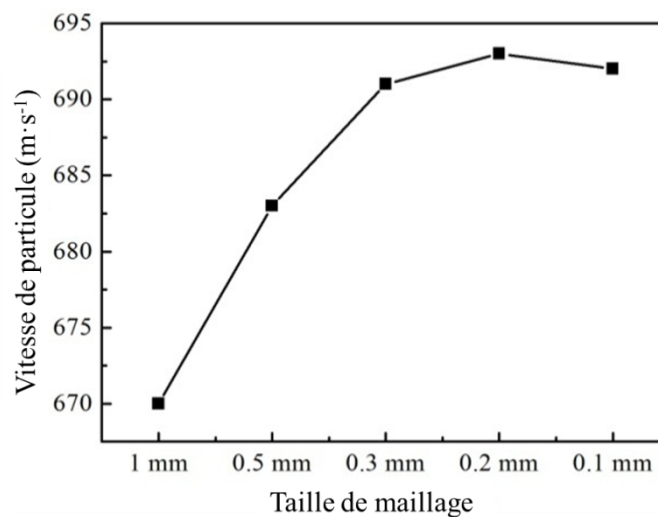


Figure 3.5: Vitesse à la position d'impact simulée des particules en fonction de la taille du maillage.

### 3.2.1.2 Phase gazeuse et particulaire

Les premiers essais de la projection à froid de magnésium ont montré que la teneur en oxygène dans les revêtements était quasiment identique à celle contenue dans la poudre d'origine [2]. Pour cette raison, l'air a pu être choisi comme gaz principal dans cette étude. Une solution stationnaire basée sur la densité pour les deux flux gazeux, principal et porteur, a été obtenue avec le solveur. Cette solution a été trouvée à partir d'une mise en équation basée sur la masse volumique (qui s'adapte mieux à des régimes supersoniques) plutôt qu'une mise en équation basée sur le paramètre pression. Le fluide a été considéré comme un gaz parfait, sa masse volumique a été supposée constante. Enfin, le modèle standard de turbulence K-ε disponible dans FLUENT a été utilisé pour prendre en compte les effets relatifs à un écoulement turbulent.

Quelques propriétés physiques des particules de Mg sont indiquées dans le Tableau 3.2. L'accélération de particules a été calculée en utilisant la modélisation des phases discrètes (DPM). Le transfert de chaleur entre le gaz et les particules a été pris en compte. En revanche, les interactions entre particules ainsi que les effets des particules sur la phase de gaz ont été négligées. Plus de 1000 particules ont été considérées pour obtenir des données statistiques fiables dans chacun des cas.

La condition à l'entrée de l'injecteur de poudre sert de référence comme entrée de pression. Le modèle Random Walk (DRW) a été employé pour prédire la vitesse des particules et leur position. Les équations de base de la dynamique des fluides et de la dynamique relative aux particules entraînées dans un jet peuvent être trouvées dans les références [3,4]. En complément, un code MATLAB (MathWorks Inc) a été développé pour aider à la représentation de cette simulation.

Tableau 3.2: Quelques propriétés physiques des particules de Mg.

Masse volumique ( $\text{kg m}^{-3}$ )	1740
Chaleur spécifique ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	890
Conductivité thermique ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	156

### 3.2.1.3 Paramètres de simulation dans cette étude

Les simulations de vitesse de particule par le logiciel Fluent ont été utilisées pour approfondir la compréhension des résultats expérimentaux. Les paramètres de simulation sont résumés dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Les paramètres de simulation de vitesse de particule.

	Modèle pour calculer la vitesse critique de particule Mg	Modèle pour calculer la vitesse de particule AZ91D	Modèle pour calculer la vitesse de particule SiC
Gaz propulsant	air	air	air
Température du gaz propulsant (°C)	300, 350, 400, 450, 500 et 630	600	600
Pression du gaz propulsant (MPa)	2.5	2.5	2.5
Gaz porteur	air	air	air
Température de gaz porteur (°C)	ambiante	200	200
Pression du gaz porteur (MPa)	2.6	2.6	2.6
Taille de particule (µm)	30, 40, 60, 80, 100 et 120	34, 47 et 66	4
Facteur de forme de particule	0.9	1	0.6
Distance de projection (mm)	30	30	30

### 3.2.2 Simulation de la déformation des particules

Des simulations sur les déformations respectives des particules projetées et du substrat ont été effectuées à l'aide du logiciel commercial ABAQUS/Explicit en utilisant un modèle de type eulérien (Ver. 6.8). La particule est considérée atteindre le

substrat dans une direction normale à sa surface, comme représenté sur la Figure 3.6. Cette représentation permet de définir le modèle en géométrie symétrique. Par ailleurs, il convient de souligner que la déformation enregistrée sur une particule de grande taille est similaire à celle obtenue sur une particule de petite taille <sup>[5]</sup>. Par conséquent, un modèle axisymétrique, comprenant une particule semi-circulaire de diamètre 20  $\mu\text{m}$  impactant un substrat rectangulaire a été adopté. Une tranche d'épaisseur 1  $\mu\text{m}$  a été considérée pour milieu du modèle. Le maillage a été réalisé sur le modèle 3D de type eulérien comportant 8 nœuds (EC3D8R). Les comportements des flux de matière provenant de particules d'alliage de Mg et des substrats en inox ou aluminium sont décrits par le modèle de plasticité de Johnson-Cook <sup>[6,7]</sup>.

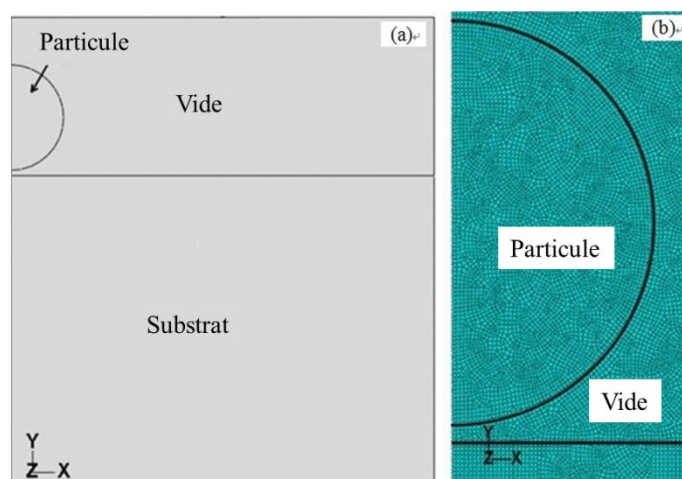


Figure 3.6: Domaine de calcul d'une particule de diamètre 20  $\mu\text{m}$  impactant le substrat - modèle eulérien (a) et zoom autour de la particule avec une résolution de maillage 1/100dp (b).

Concernant les particules, les particules d'alliage de Mg AZ31B sont celles retenues pour développer ce modèle en raison de leur composition semblable à celles des particules de magnésium et pour lesquelles il est plus facile de trouver des données dans la littérature. Le Tableau 3.4 recense quelques propriétés, mesurées à température ambiante, des matériaux utilisés dans ce modèle <sup>[6,8-9]</sup>.

Dans cette étude, la simulation de la déformation est utilisée pour approfondir l'effet du type et de la température des substrats sur la déformation de la particule atteignant le substrat. Ses paramètres de simulation sont résumés dans le Tableau 3.5.

Tableau 3.4: Quelques propriétés des matériaux utilisés dans la simulation [5,7-8].

Poudres	AZ31B	316 Inox	Al
Masse volumique, $\text{kg m}^{-3}$	1770	7920	2700
Conductivité thermique, $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	77	16.3	218
Chaleur spécifique, $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	1040	499	920
Point de fusion, $^{\circ}\text{C}$	616	1375	620
Limite d'élasticité A, MPa	163	250	148
Coefficient de durcissement, B, MPa	321	480	346
Écrouissage, n	0.337	0.35	0.183
Constante de vitesse de déformation, C	0.016	0.03	0.001
ramollissement exposant, m	1.849	1	0.86

Tableau 3.5: Paramètres de la simulation de déformation des particules et substrats sous ABAQUS.

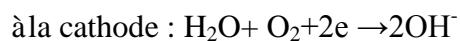
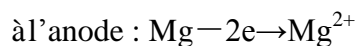
	Modèle pour étudier l'effet du type de substrat sur la déformation de la particule et du substrat	Modèle pour étudier l'effet de la température du substrat sur la déformation de la particule et du substrat
Type de particule	AZ31B	AZ31B
Taille de particule ( $\mu\text{m}$ )	20	20
Vitesse de particule ( $\text{m s}^{-1}$ )	700	700
Température de particule ( $^{\circ}\text{C}$ )	ambiante	ambiante
Type de substrat	316 inox et Al	Al
Température de substrat ( $^{\circ}\text{C}$ )	ambiante	100, 200 et 300



### 3.3 Polissage et corrosion

Pour les applications actuelles, des revêtements de magnésium pur peuvent être obtenus sur de nombreux types de substrats, par exemple ceux en inox, en alliage d'aluminium ou encore ceux en alliage de magnésium.

Lorsqu'on place ce revêtement en présence d'eau, la réaction électrochimique entre ce matériau et un autre métal survient facilement, cela étant dû à son potentiel négatif et à sa tension très haute. En même temps, la formation d'un film de protection apparaît difficilement à la surface du magnésium. Ainsi, dans ce milieu aqueux, la force électromotrice de la pile formée en micro-corrosion sur la surface de magnésium est grande, et le film de protection sur la surface de magnésium est facile à dissoudre. En conséquence, la corrosion du magnésium est très forte et en particulier à l'interface entre le dépôt et le substrat. Dans cette réaction électrochimique où le magnésium correspond au pôle positif, on peut écrire les équations de réaction:



Pour toutes ces raisons, l'eau sera interdite de toutes les opérations de préparation des échantillons.

L'alcool est alors considéré comme une solution alternative. En effet, l'alcool est difficile à ioniser, ne produisant pas d'électrons libres ou d'ions. La Figure 3.7 montre les différences entre la microstructure de l'interface d'un dépôt poli à l'eau (Figure 3.7a) et celle d'un dépôt poli à l'alcool (Figure 3.7b). Sur la Figure 3.7a, une zone noire existe à l'interface entre le dépôt et le substrat en inox. Après analyse, il s'agit du composé  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  formé selon l'équation de réaction. En revanche, sur la Figure 3.7b, aucune trace de ce composé n'apparaît.

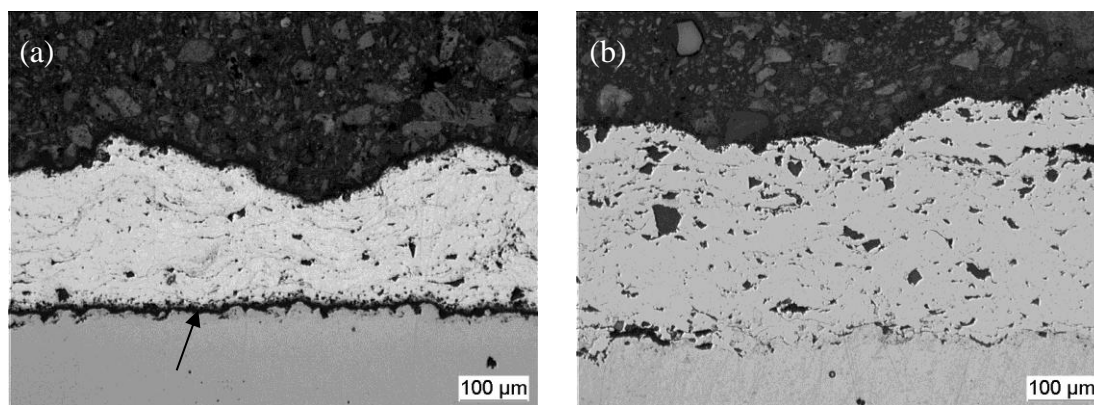


Figure 3.7: Microstructure de l'interface du dépôt poli à l'eau (a) et poli à l'alcool (b).

### 3.4 Moyens de caractérisation

#### 3.4.1 Rendement de dépôt

Le rendement de dépôt ( $R$ ) se définit comme le rapport entre la masse des particules déposées sur le substrat (masse du dépôt) ( $D$ ) et la masse des particules envoyées ( $E$ ). On peut calculer la masse des particules envoyées  $E$  en tenant compte du débit de poudre  $Q$  ( $\text{g s}^{-1}$ ) et du temps  $T$  de projection pendant lequel la torche est en vis à vis du substrat et plus (zone brune de la Figure 3.8). La masse du dépôt s'évalue par  $D=Qt$  où  $t$  est le temps quand la buse agit uniquement sur le substrat et peut se calculer par  $t=L/l$ .

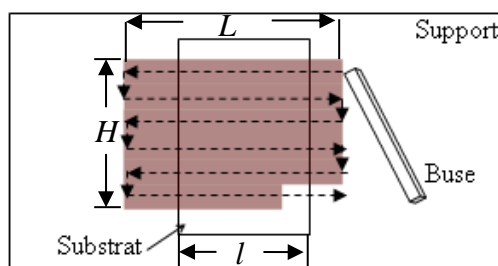


Figure 3.8: Schéma de projection.

#### 3.4.2 Porosité des dépôts

La porosité du dépôt est mesurée à partir du logiciel ScanImage. Son principe est basé sur l'analyse d'images. Celles-ci sont enregistrées dans un premier temps sous extension «bmp» ou «tiff», puis converties en mode de gris par logiciel «photoshop». Dans un deuxième temps, une valeur critique de niveau de gris (gray

level) est fixée de manière à juger si le point sur l'image en pixel peut être considéré comme un pore ou non. Finalement, 10 images sont analysées pour chaque dépôt.

### 3.4.3 Adhérence des dépôts

Les deux propriétés à savoir, l'adhérence du dépôt seul et l'adhérence du dépôt sur le substrat sont mesurées dans cette thèse. Le principe de chacune de ces mesures est montré sur la Figure 3.9. L'épaisseur du dépôt évolue entre 400 µm et 600 µm. La force de traction est 50 kN et sa vitesse de 1.26 mm s<sup>-1</sup>. Pour mesurer l'adhérence entre le dépôt et le substrat, un standard ASTM C-633-01 est utilisé

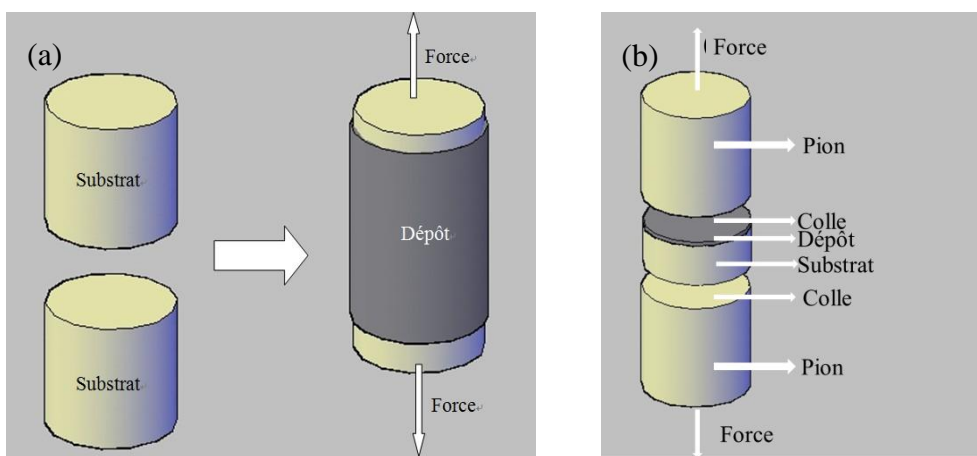


Figure 3.9: Schéma de mesure de l'adhérence du dépôt (a) et de l'adhérence entre dépôt et substrat (b).

### 3.4.4 Dureté des dépôts

La dureté Vickers a été choisie pour mesurer la dureté des revêtements. Les conditions d'essai correspondent à l'utilisation d'une charge soit de 100 g, soit de 300 g, pour des temps d'exposition identiques de 30 s. Plus de 10 points de mesure ont été réalisés sur chaque dépôt de manière à utiliser la formule suivante:

$$HV = 1.8544 \frac{P}{d^2}$$

avec P la longueur moyenne de la diagonale de l'indentation (m) et d la charge (kg).

### 3.4.5 Test d'usure des dépôts

Les tests en frottement ont été effectués par essai BOD (Ball On Disc) avec le tribomètre CSM sous environnement ambiant. Le schéma de principe est donné sur la Figure 3.10 <sup>[10]</sup>. Au préalable à ces tests de frottement, toutes les surfaces des

revêtements ont été polies pour obtenir une rugosité moyenne ( $R_a$ ) d'environ  $0.05 \mu\text{m}$ . La bille utilisée est une bille de 100Cr6 ou WC-Co de diamètre 6 mm avec surface finie miroir. La force de frottement est mesurée en continu par capteur et enregistrée dynamiquement sur ordinateur. Le coefficient de frottement est calculé en effectuant le rapport entre la force de frottement et la charge appliquée. La charge appliquée et la vitesse de glissement sont respectivement  $5 \text{ N}$  et  $0.5 \text{ m s}^{-1}$ , la distance de glissement est  $500 \text{ m}$ .

Le taux d'usure est défini comme un volume par unité de charge appliquée et par distance de glissement. L'inverse du taux d'usure peut alors être considéré comme une résistance à l'usure.

Dans ce travail, un profilomètre (Altisurf 500) a été employé pour mesurer les profondeurs des sections transversales des pistes après une distance parcourue par la bille de  $500 \text{ m}$ . Le volume d'usure total (en  $\text{m}^3$ ) est calculé en multipliant la superficie de section transversale des traces d'usure (en  $\text{m}^2$ ) et le périmètre de la piste de glissement (en  $\text{m}$ ). En complément, les morphologies de surface des traces d'usure ont été observées au MEB.

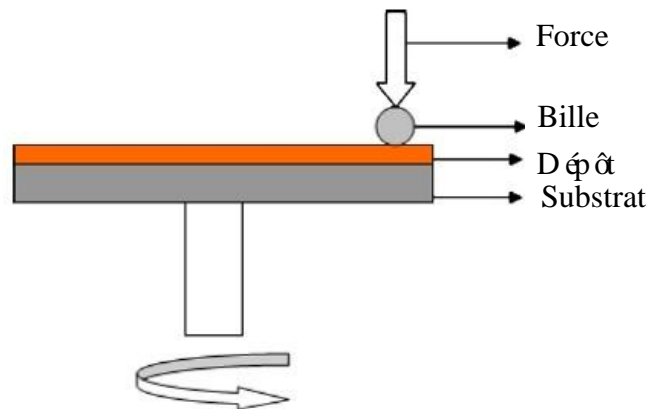


Figure. 3.10: Schéma d'essais du test de frottement.

## Références:

1. S. Yin, X.F. Wang, W.Y. Li and X.P. Guo, Examination on Substrate Preheating Process in Cold Gas Dynamic Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, **20**(4), p. 852-859.
2. X.K. Suo, X.P. Guo, W.Y. Li, M.P. Planche, R. Bolot, H.L. Liao and C. Coddet, Preparation and Characterization of Magnesium Coating Deposited by Cold Spraying, *Journal of Materials Processing Technology*, 2012, **212**(1), p. 100-105.
3. S. Yin, X.F. Wan and W.Y. Li, Computational analysis of the effect of nozzle cross-section shape on gas flow and particle acceleration in cold spraying, *Surface and Coatings Technology*, 2011, **205**(8-9), p. 2970-2977.
4. S. Yin, X.F. Wang, W.Y. Li, and Y. Li, Numerical Study on the Effect of Substrate Size on the Supersonic Jet Flow and Temperature Distribution Within the Substrate in Cold Spraying, Find out how to access preview-only content, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2012, **21**(3-4), p. 628-635.
5. W.Y. Li, H. Liao, C.J. Li, G. Li, C. Coddet and X.F. Wang, On high velocity impact of micro-sized metallic particles in cold spraying, *Applied Surface Science*, 2006, **253**(5), p. 2852-2862.
6. S. Yin, X.F. Wang, W.Y. Li and H.E. Jie, Effect of substrate hardness on the deformation behavior of subsequently incident particles in cold spraying, *Applied Surface Science*, 2011, **257**(17), p. 7560-7565.
7. M. Yu, W.Y. Li, F. F. Wang and H. L. Liao, Finite Element Simulation of Impacting Behavior of Particles in Cold Spraying by Eulerian Approach, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2012, **21**(3-4), p. 745-752.
8. D. Hasenpouth, Tensile high strain rate behavior of AZ31B magnesium alloy sheet, Master Thesis, 2010, Mechanical Engineering, University of Waterloo.
9. S.G. Hibbins, Proceedings of the International Symposium on Light Metals, *The Metallurgical Society of CIM*, 1998, p 265-280.
10. X.P. Guo, G. Zhang, W.Y. Li, Y. Gao, H.L. Liao and C. Coddet, Investigation of the microstructure and tribological behavior of cold-sprayed tin-bronze-based composite coatings, *Applied Surface Science*, 2009, **255**(6), p. 3822-3828.

## Chapitre 4 Elaboration des dépôts de magnésium et alliages

### 4.1 Introduction

De manière à aborder assez précisément le mécanisme de dépôt du magnésium et de son alliage AZ91D, différents essais ont été réalisés. Ces essais cherchent à mettre en évidence les effets de la température du gaz principal, de la taille des particules, de la dureté et de la température du substrat sur ce mécanisme de dépôt et sur les propriétés des revêtements obtenus. Parallèlement, la vitesse ainsi que la déformation de la particule ont été simulées par les logiciels Fluent et Abaqus pour aider à comprendre ce mécanisme. Grâce à ces deux approches, des résultats concernant la dépôt et les mécanismes de collage mis en jeu en projection à froid ont pu être trouvés.

#### 4.1.1 Matériaux et paramètres de projection

##### 4.1.1.1 Matériaux

Une poudre de Mg pure (référéncée Mg0), produite par Fusen Magnésium Poudre Co. Ltd. (Nanyang, Chine), a été utilisée dans cette étude. La Figure 4.1 montre sa morphologie ainsi que la microstructure d'une de ses sections après polissage et attaque. On remarque que les particules de poudre présentent une forme irrégulière (Figure 4.1a) et que la structure du grain est équiaxe (Figure 4.1b). La distribution de tailles des particules a été obtenue par l'analyseur Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd, UK). La poudre (Mg0) avec sa distribution de la taille des particules entre 30 et 120  $\mu\text{m}$  est employé pour étudier l'effet de la température du gaz principal d'une part et d'autre part, l'effet de la dureté et de la température de substrat sur la dépôt des particules de magnésium. La distribution des particules est présentée dans la Figure 4.2.

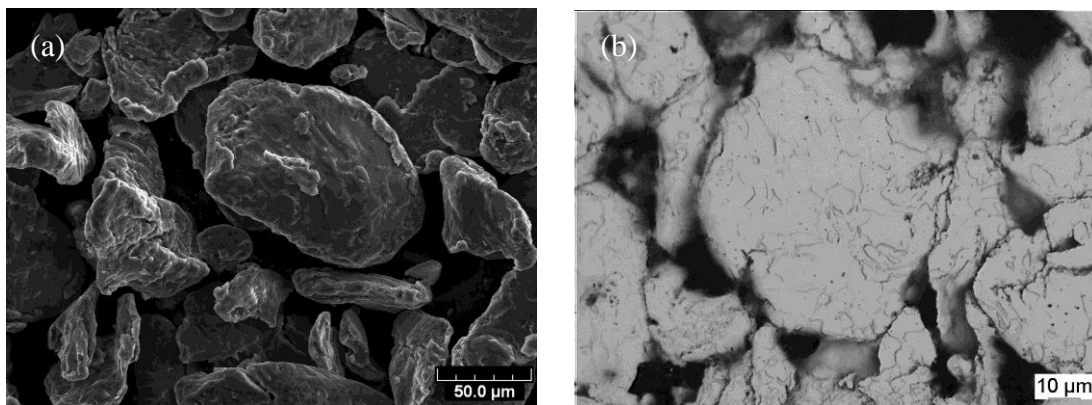


Figure 4.1: Morphologie des particules de poudre de Mg0: (a) en surface, (b) sur la section après attaque.

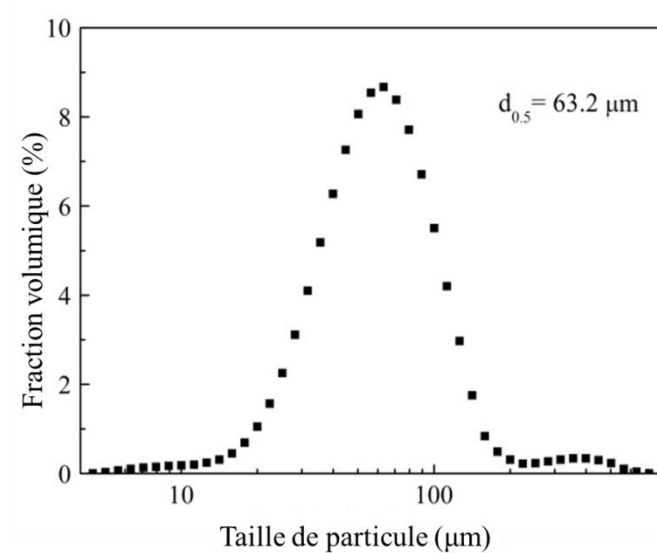


Figure 4.2: Distribution de taille des particules de poudre de Mg0.

Deux autres poudres de granulométrie 22-64 μm et 40-109 μm respectivement ont aussi été utilisées pour étudier l'effet de la taille de particule sur le rendement et la microstructure des revêtements de magnésium. Ses distributions sont présentées dans la Figure 4.3. Ces poudres seront référencées Mg1 et Mg2.

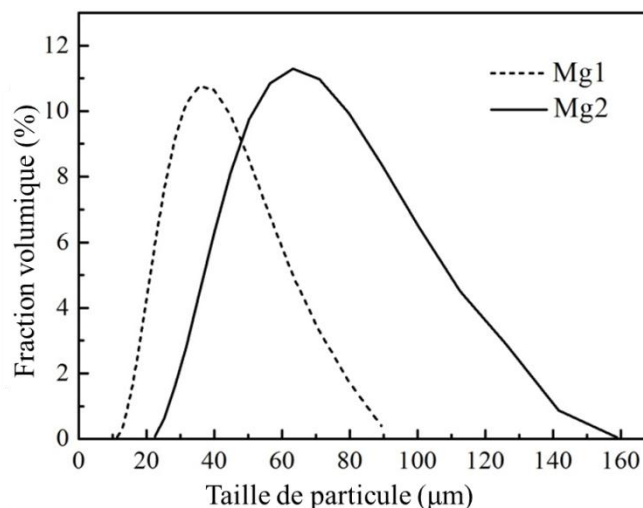


Figure 4.3: Distribution de taille des particules des poudres référencées Mg1 et Mg2.

Enfin, une poudre commerciale d'AZ91D (Tangshan Weihao Magnésium Poudre Co. Ltd, Nanyang, Chine) est retenue pour produire des revêtements. Sa composition chimique est donnée dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1: Composition chimique de l'alliage AZ91D (% en poids).

Mg	90.26
Al	8.65
Zn	0.43
Mn	0.28
Cu	0.34
Fe	0.04

La distribution de taille des particules d'AZ91D, mesurée par un système commercial MASTERSIZER 2000 (Malvern Instruments Ltd, UK), est comprise dans l'intervalle 34-81 µm mesurée par un système commercial MASTERSIZER 2000 (Malvern Instruments Ltd, UK), comme présenté dans la Figure 4.4. Les particules d'AZ91D présentent une forme sphérique (Figure 4.5a) et l'orientation des grains est aléatoire (Figure 4.5b).



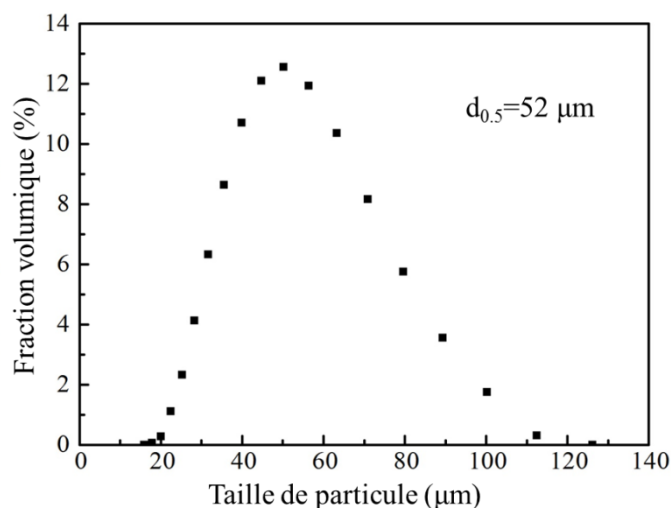


Figure 4.4: Distribution des particules de poudre AZ91D.

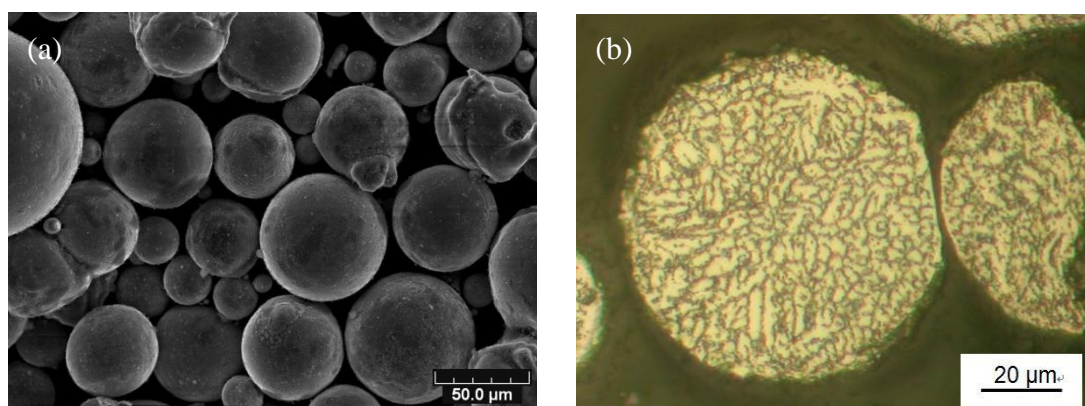


Figure 4.5: Morphologie de la poudre AZ91D (a) et microstructure d'une coupe après attaque (b).

#### 4.1.1.2 Paramètres de projection

Le système de projection à froid comprenant une buse circulaire et une buse rectangulaire développée en interne est utilisé pour fabriquer des dépôts de magnésium et alliage AZ91D respectivement. Les dimensions des buses sont résumées dans la Tableau 3.1 de chapitre 3. L'air comprimé est utilisé comme gaz principal et l'argon est utilisé comme gaz porteur. La pression du gaz principal dans la préchambre est 2.5 MPa. Le débit de poudre est  $70 \text{ g min}^{-1}$ . La distance de projection de la sortie de buse à la surface du substrat est fixé à 30 mm. La vitesse de déplacement de la buse devant le substrat est  $100 \text{ mm s}^{-1}$ . Des plaques en acier inoxydable (304) et aluminium de dimensions  $60 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$  ont été utilisés comme substrats. Elles ont été sablées

avant la projection.

Dans le cas d'un préchauffage du substrat, celui-ci a été réalisé à l'aide d'un pistolet flamme, les températures du substrat mesurées par une caméra d'imagerie thermique infrarouge (CS655, FLIR, US), atteignent 100°C, 200°C et 300°C. L'hypothèse d'un refroidissement négligeable du substrat au cours de la projection a été supposée compte tenu du fait que le temps de projection pour réaliser la première couche est très court (environ 1 - 2 s).

Les paramètres de projection correspondant à chacun des essais sont listés dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2: Paramètres opératoires des différents essais.

	Essais série No.1	Essais série No.2	Essais série No.3	Essais série No.4
Poudre	Magnésium	Magnésium (Mg1 et Mg2)	Magnésium	AZ91D
Substrat	Inox (304) et Al	Inox (304)	Al	Inox (304)
Température du gaz principal (°C)	300, 350, 400, 450, 500 et 630	400, 500 et 630	500	450, 500, 550 et 600
Température du substrat (°C)	Température ambiante	Température ambiante	100, 200 et 300	Température ambiante

## 4.2 Elaboration des dépôts magnésium

### 4.2.1 Introduction

Le magnésium est par ailleurs un métal très actif qui peut produire une réaction anodique avec d'autres matériaux métalliques. Cet avantage lui permet d'être employé comme un dépôt de protection sur les structures en inox. La mise en forme de pièces en magnésium ou en alliage de magnésium est réalisée principalement par moulage <sup>[1]</sup>. Mais avec cette technique, l'oxydation de ces matériaux ne peut pas être évitée car les

matériaux sont placés sous haute température pendant un temps relativement long <sup>[1]</sup>. Ainsi, pour bénéficier complètement des avantages du magnésium et de ses alliages, il semble nécessaire de développer un autre procédé qui permette d'éviter l'oxydation.

La projection thermique traditionnelle n'est pas le procédé à retenir pour fabriquer ces dépôts de magnésium et alliages car la température mise en œuvre par ce procédé est très élevée et conduit à un état de fusion et une activité chimique forte des matériaux. La projection à froid est en revanche une solution à envisager. Depuis quelques temps, beaucoup de métaux et d'alliages comme Fe, Al, Ni, Cu et leurs alliages qui possèdent une capacité de déformation plastique importante ont été projetés par ce procédé <sup>[2, 3]</sup>.

Concernant le magnésium, il a une structure hexagonale et a moins de systèmes de système de glissement. Sa déformation plastique est alors plus difficile à obtenir par rapport aux ceux qui ont une structure de cubique de face centrée ou de cubique centrée comme Cu, Al, Fe, etc. Jusqu'à maintenant, aucune littérature concernant l'élaboration de dépôt de magnésium et alliages par projection à froid n'a été publiée.

Nous nous proposons de présenter dans ce chapitre les dépôts de magnésium fabriqués par projection à froid sur substrats d'inox et d'alliage d'aluminium. Une étude a été menée pour évaluer la vitesse critique des particules de magnésium par modélisation et pour analyser le mécanisme d'adhérence de ce type de dépôt.

#### 4.2.2 Matériaux et paramètres de projection

La poudre MgO décrite ci-dessus a été utilisée dans cette section. Les paramètres de série No.1, listés dans le Tableau 4.2 ont été employés et la pression de gaz principal était 2.5 MPa.

#### 4.2.3 Résultats

##### 4.2.3.1 Caractérisation des dépôts

La Figure 4.6 présente le rendement de projection aux températures différentes du gaz principal, rendement calculé à partir du principe exposé au chapitre précédent. Il apparaît qu'en dessous de 300 °C, les particules ne peuvent pas se déposer. Le rendement augmente de 1.6% à 19.6% avec l'augmentation de la température du gaz principal de 350°C à 630°C correspondant aussi à un rendement à 630 °C 13 fois

supérieur à celui trouvé à 350°C. L'augmentation de ces résultats de rendement de projection à partir d'une déformation plus intense des particules due à leur vitesse et leur température plus élevées sera discutée dans la section suivante. De manière générale, le rendement de projection à froid est proche de 100% pour les matériaux de type non ferreux comme le cuivre et l'aluminium. Mais ceci n'est pas le cas pour le magnésium. Une explication possible pour ce rendement de projection relativement faible pourrait provenir de sa capacité de déformation insuffisante.

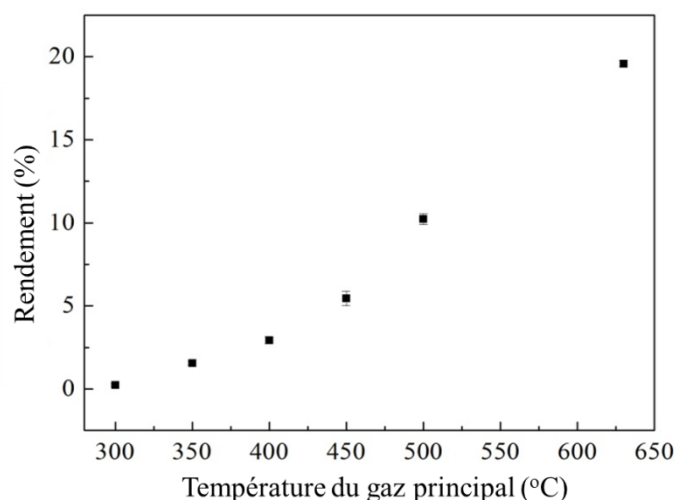
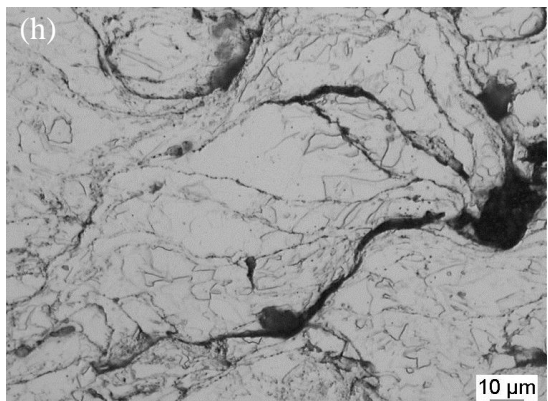
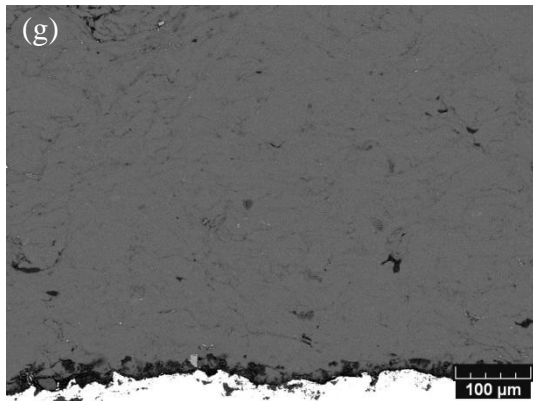
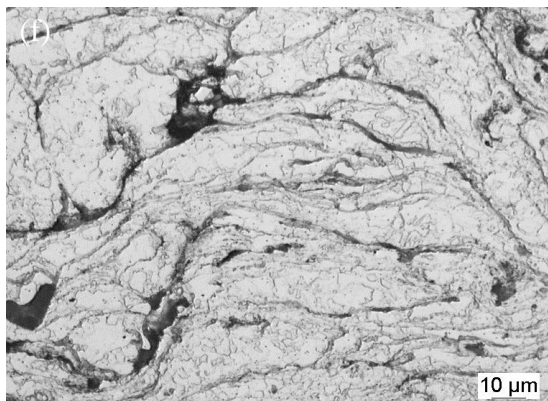
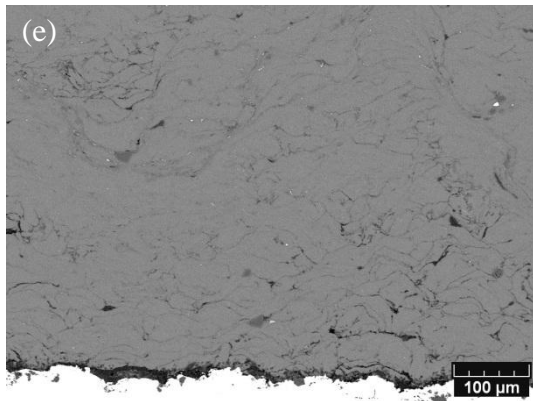
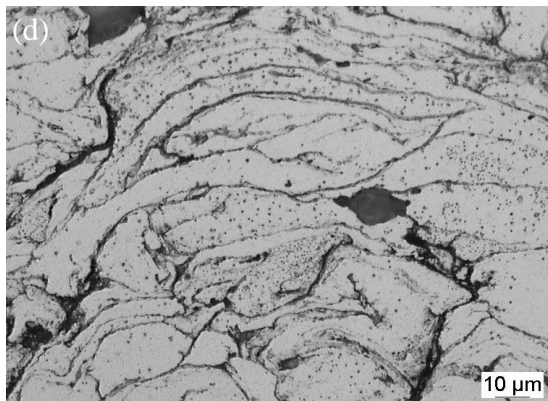
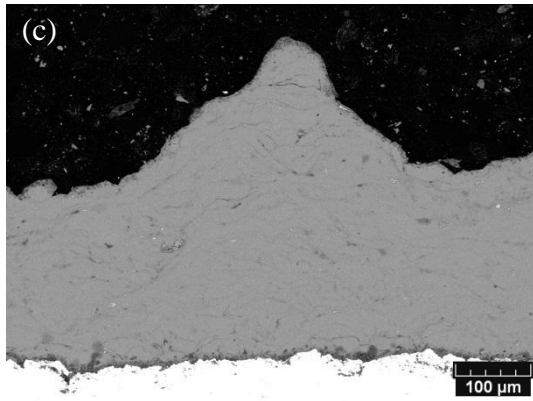
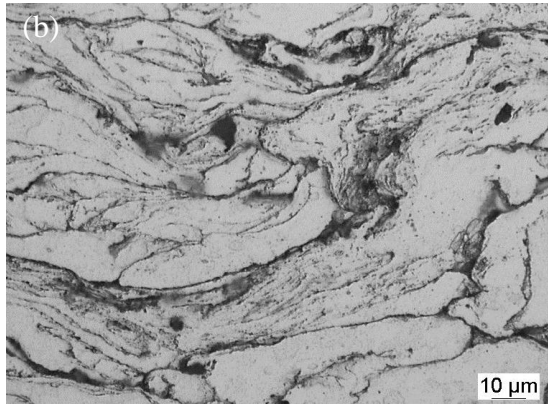
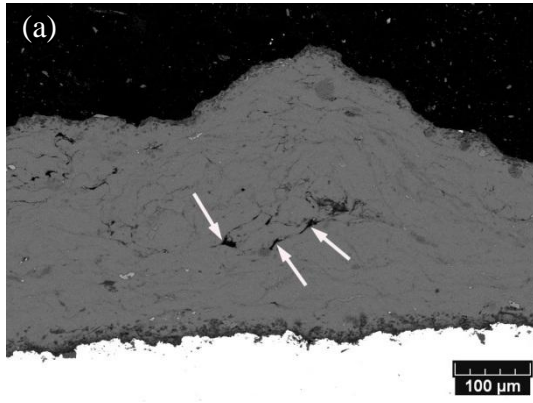


Figure 4.6: Effet de la température du gaz principal sur le rendement de dépôt.

La Figure 4.7 présente les microstructures des revêtements projetés à la température de gaz principal variant de 350°C à 630°C. Les zones indiquées par des flèches blanches dans la Figure 4.7a sont identifiées comme des pores, elles ont été quantifiées par la méthode d'analyse d'images avec un logiciel Scion image de NIH.



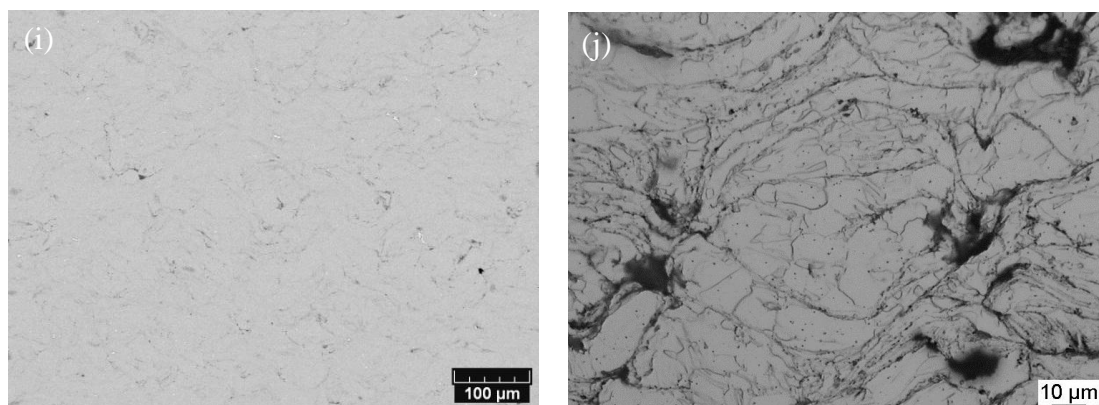


Figure 4.7: Microstructures des dépôts projetés avec une température du gaz principal de 350°C (a) et coupe de dépôt attaqué (b), 400°C (c) et coupe de dépôt attaqué (d), 450°C (e) et coupe de dépôt attaqué (f), 500°C (g) et coupe de dépôt attaqué (h), 630°C (i) et coupe attaqué (j).

Sur ces images, des structures lamellaires peuvent être observées et peuvent être liées à la déformation des particules projetées par projection à froid. On constate que des grains de particules initiales qui ont une structure cristalline équiaxe similaire à celle donnée sur la Figure 4.1b ont subi une déformation. Certains grains plus allongés sont aussi présents dans les revêtements comme le montre la Figure 4.7d, f, h, j, ce qui peut attester de la déformation plastique des particules lors de leur impact en état solide.

La Figure 4.8 présente l'évolution de la porosité dans le revêtement en fonction de la température de gaz principal. On peut noter que la porosité de revêtement diminue de 10% à 1.4% avec l'augmentation de la température du gaz principal de 350°C à 630°C. Ainsi, la particule projetée à la température du gaz principal la plus élevée peut atteindre des vitesses aussi plus grandes augmentant du coup le degré de déformation de la particule.



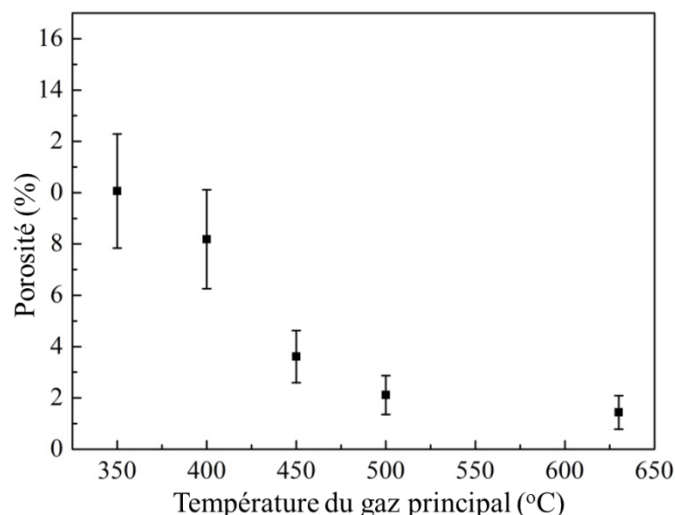


Figure 4.8: Effet de la température du gaz principal sur la porosité des dépôts.

La Figure 4.9 montre les spectres DRX de la poudre prise dans son état initial et des revêtements obtenus sous différentes températures. On peut observer que la phase de Mg est présente dans la poudre et dans les revêtements. Cela prouve qu'il n'y a pas d'oxydation significative des particules au cours de la projection ni même de détérioration de ces particules. Un phénomène intéressant apparaît lorsqu'on compare les profils DRX de la poudre avec ceux des revêtements. L'intensité relative du plan de cristal (0002) des revêtements est renforcée par rapport à celle de la poudre. Cela peut être dû à une texturation causée par la déformation plastique des particules lors de l'impact. Chang et al. <sup>[4]</sup>, Gehrmann et al. <sup>[5]</sup> et Yu et al. <sup>[6]</sup> ont étudié respectivement la texture des alliages de Mg, et ont pu vérifier cette hypothèse. Pendant l'impact, le grain s'oriente plus favorablement vers une certaine direction pour former une structure plus ou moins texturée; le plan (0002) de Mg s'oriente favorablement vers même direction lors d'impact. On observe donc une signal de texturation. Bien sûr, une étude plus poussée est nécessaire pour mettre en évidence ce phénomène. L'apparition de la texturation pourrait confirmer la déformation plastique des particules.

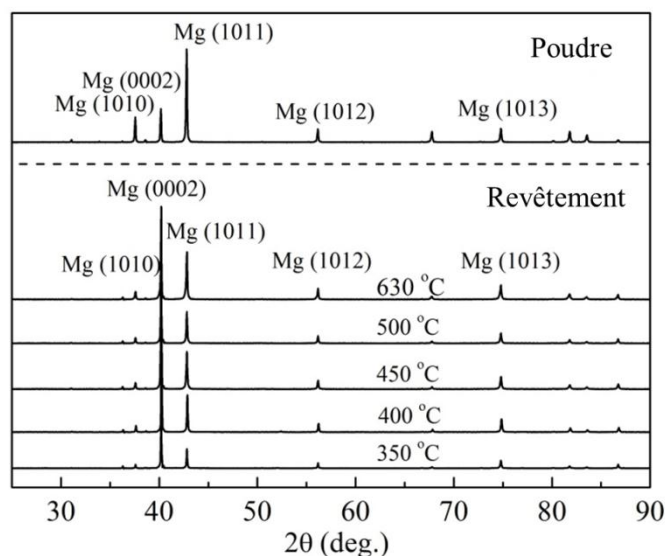


Figure 4.9: Spectres DRX de la poudre et des revêtements obtenus sous différentes températures.

L'analyse de la teneur en oxygène a été effectuée afin d'examiner l'oxydation des particules au cours de la projection à froid. Le résultat est affiché dans le Tableau 4.3. La poudre initiale a été conservée dans un pot sous vide, la teneur en oxygène est mesurée à environ 866 ppm. La teneur en oxygène du revêtement fabriqué à 350°C est d'environ 908 ppm, valeur très proche de la valeur de référence (initiale) qui permet de conclure que les particules n'ont pas été oxydées lors de leur projection à froid. A cette température, le temps de chauffage des particules dans le flux à haute température est très court d'environ 0.3 ms. Pour la température de 630 °C, la teneur en oxygène du dépôt a diminué à 229 ppm. Ceci peut probablement s'expliquer par les phénomènes de fragmentation du film d'oxyde des particules. En effet, au cours de la projection, le film d'oxyde des particules peut être rompu et l'adhérence entre les particules pourrait intervenir. Par conséquent, une vitesse plus élevée de particules induite par une température plus élevée de gaz principal se traduirait alors par une plus grande fragmentation du film d'oxyde.



Tableau 4.3: Teneur en oxygène de la poudre initiale et des dépôts fabriqués aux deux températures du gaz principal de 350 °C et 630 °C.

	Teneur en oxygène (ppm)
Poudre initiale	866±152
Dépôt fabriqué à 350°C	908±143
Dépôt fabriqué à 630°C	229±124

La Figure 4.10 présente l'évolution de la microdureté des dépôts préparés avec différentes températures de gaz principal. La microdureté des revêtements augmente légèrement de 30 HV<sub>0.3</sub> à 38 HV<sub>0.3</sub> lorsque la température du gaz passe de 350°C à 630°C. Ce résultat conforte le résultat obtenu sur la porosité de revêtement qui affichait une diminution de la porosité en fonction de la température du gaz principal. Il est à noter que la microdureté des pièces de Mg (en masse) préparé par moulage est d'environ 43 HV<sup>[7]</sup>.

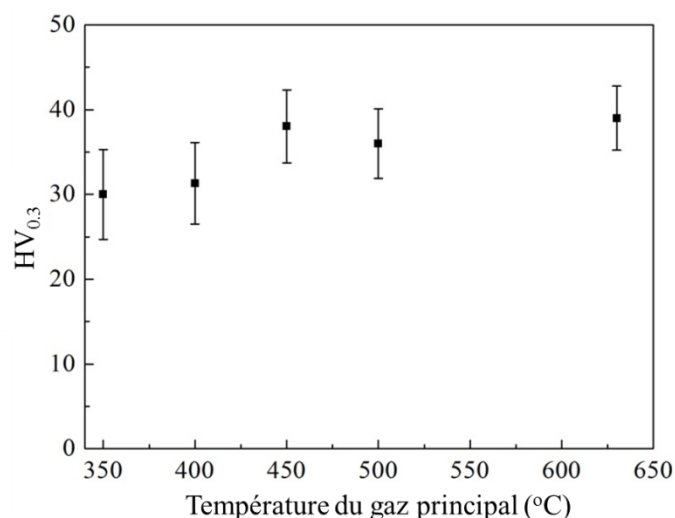


Figure 4.10: Effet de la température du gaz principal sur la microdureté des dépôts.

#### 4.2.3.2 Mécanismes d'adhérence des particules sur le substrat

La Figure 4.11 montre les morphologies des fractures de revêtements obtenus sous différentes températures du gaz principal (de 350 °C à 630 °C). La morphologie de fracture du revêtement réalisé à 350°C (Figure 4.11a) est clairement différente des autres. Aucun phénomène d'écrasement des particules les unes sur les autres n'apparaît de façon nette. Les flèches noires sur la Figure 4.11b correspondent à la direction de

l'impact de deux particules. On peut y reconnaître une particule qui vient se déposer sur une particule déjà impactée ainsi que les interfaces de ces deux particules. A 500°C et 630°C, des structures de type laminaire sont observables (Figure 4.11d et e). Ces évidences visuelles confirment la déformation plastique des particules résultant d'une combinaison entre vitesse plus élevée et température supérieure. L'influence de la vitesse des particules sur leur déformation plastique a d'ores et déjà été publiée dans de nombreux articles <sup>[8]</sup>. Mais pour les matériaux dont le nombre de systèmes de glissement se modifie en fonction de la température, l'effet de la température des particules sur leur déformation plastique n'a jamais été étudié. Couret et Caillard <sup>[9]</sup> ont montré que lorsque la température de la particule de Mg était inférieure à 225 °C, il n'y avait qu'un seul glissement  $\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$  dans le plan de base et un système de jumelage  $\{10\bar{2}2\} \langle 10\bar{1}1 \rangle$  dans le plan pyramidal. Lorsque la température des particules dépasse 225 °C, un autre système de glissement existe  $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$  dans le plan prismatique. La température de particules de diamètre moyen de 63.2 µm a été calculée par logiciel FLUENT pour des températures de gaz principal de 500 °C et 630°C. Elle a été établie à 260°C et 330°C à la distance d'impact, respectivement. Par conséquent, la déformation plastique des particules Mg est renforcée à ces températures. En outre, aucune preuve de fusion n'est observée. Ainsi, le mécanisme d'adhérence du revêtement correspond essentiellement à un ancrage mécanique. Dans ces conditions, on peut s'attendre à ce que l'adhérence du dépôt sur le substrat ou même entre particules soit faible.

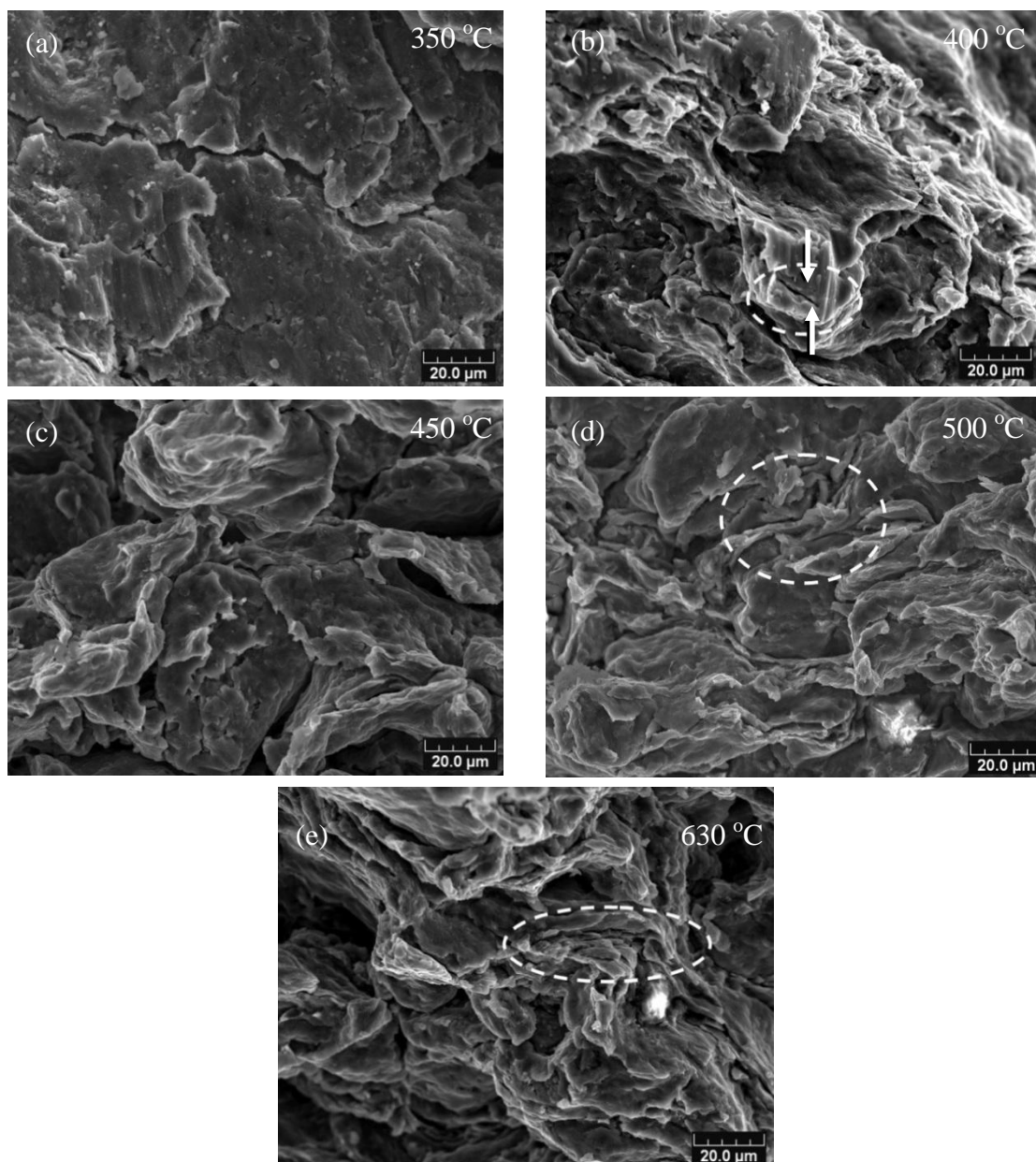


Figure 4.11: Morphologie de fracture du dépôt fabriqué avec la température du gaz principal de 350°C (a), 400°C (b), 450°C (c), 500°C (d) et 630°C (e).

Un facteur déterminant pour l'accroche des particules sur le substrat et la formation ultérieure d'un revêtement concerne la nature du substrat. L'influence du matériau substrat a donc été étudiée en détail par plusieurs chercheurs. Gilmore et al. ont constaté que la fabrication d'un dépôt de cuivre sur un substrat aluminium avait lieu avec un rendement de dépôt très élevé et une vitesse critique des particules relativement faible en comparaison de la projection de particules d'aluminium sur substrat cuivre obtenue avec une vitesse de particules plus importante<sup>[10]</sup>. Sur cette base, Gruzicic et al. ont étudié l'adhérence interfaciale sur plusieurs couples

particules/substrat par l'analyse statistiques. Ils ont souligné que, pour une vitesse d'impact donné, les natures des particules et des substrats ont un effet significatif sur le diamètre et la profondeur du cratère, ainsi que sur l'épaisseur du jet<sup>[11]</sup>. Silvano et al. et Fukumoto et al. ont étudié l'effet de la température du substrat sur le rendement de déposition. Silvano a souligné que le changement de la température du substrat n'a aucun effet significatif sur la porosité et la dureté du revêtement<sup>[12]</sup>. Fukumoto quant à lui a souligné le fait qu'une hausse de température du substrat s'accompagnait d'un rendement plus élevé de dépôt pour les particules de Cu<sup>[13]</sup>. Une recherche sur l'effet du type de substrat sur le dépôt de Ti a été réalisée par Christoulis et al.<sup>[14]</sup>. Les effets de la rugosité, de l'épaisseur et de la dureté du substrat ont été étudiés, et il a été démontré que la rugosité et la dureté du substrat jouent un rôle important vis à vis du rendement des premières couches de dépôt<sup>[15]</sup>. En revanche, l'effet du matériau substrat sur le dépôt de Mg n'a pas été recherché.

Les revêtements de Mg fabriqués à 500°C ont été utilisés pour tester l'adhérence compte tenu du fait que ni la porosité ni la microdureté des revêtements n'aient été modifiées avec l'augmentation de la température du gaz principal entre 500°C et 630°C<sup>[16]</sup>. Les résultats montrent que l'adhérence des revêtements de Mg sur le substrat en acier inoxydable et sur le substrat en Al est respectivement de  $2.2 \pm 0.8$  MPa et  $3.3 \pm 0.8$  MPa.

La cartographie de la distribution des éléments présents sur la surface du substrat en acier inoxydable après l'essai de traction est observable sur la Figure 4.12a et celle sur la surface du substrat en aluminium est donnée sur la Figure 4.12b. La Figure 4.12a correspond à l'image obtenue par rétrodiffusion. Les zones de contraste foncé (zones noires) représentent les particules de Mg, et les zones de contraste plus clair (zones grises) représentent le substrat en acier inoxydable. Sur la Figure 4.12b, on peut voir que l'élément Mg est présent sur la surface du substrat Al. Des particules de Mg se trouvent incorporées à la surface du substrat, une rupture de fracture a donc eu lieu à l'interface du revêtement/substrat. Cependant, il peut être également observé que la surface des particules de Mg incorporées sur le substrat en Al est plus grande que celle sur le substrat en inoxydable. Le rapport de surface (calculé par analyse d'images)

entre les particules en Mg sur le substrat en Al est  $70 \pm 16.5\%$  contre  $40 \pm 23.9\%$  pour celles sur le substrat en acier inoxydable. En complément, il est aussi montré que l'adhérence des particules sur ce type de substrat Al ( $3.3 \pm 0.8$  MPa) est meilleure que celle déterminée sur le substrat en acier inoxydable ( $2.2 \pm 0.8$  MPa).

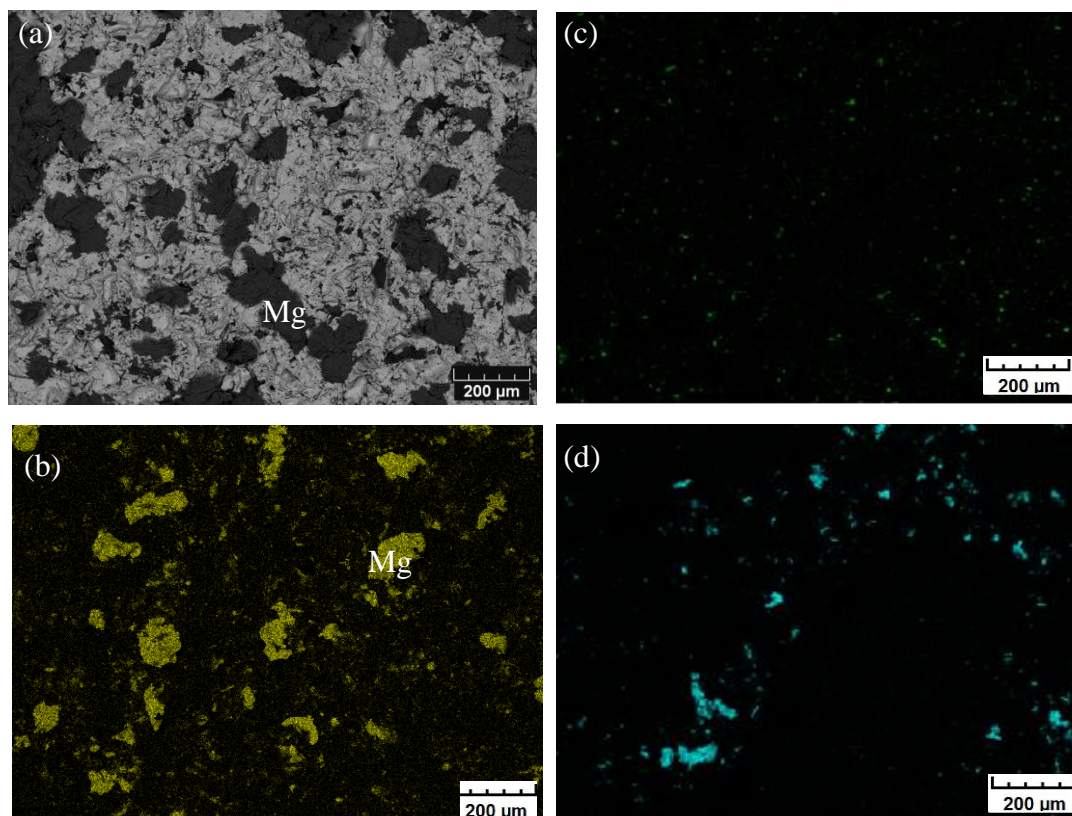


Figure 4.12: Distribution de l'élément Mg sur la surface du substrat en acier inoxydable (a) et sur la surface du substrat en Al (b); Distribution de l'élément Fe sur la surface arrière de dépôt arraché du substrat en acier inoxydable (c) et distribution de l'élément Al sur la surface arrière de dépôt arraché du substrat en Al (d).

Les Figures 4.12c et 4.12d sont les images d'EDS du matériau substrat (soit Fe, soit Al) incorporé sur la surface arrière du revêtement après l'essai de traction. La Figure 4.12c montre une zone de contraste unique sombre, en fait il n'y a guère de débris en acier inoxydable intégrés sur la face arrière du revêtement Mg. Sur la Figure 4.12d, des zones de contraste bleu correspondent aux débris d'Al. Par cette mise en évidence, une grande déformation a eu lieu sur la surface du substrat d'Al pendant le processus d'impact, et donc plus d'ancrage mécanique a été réalisé entre les particules de Mg et substrat d'Al. Pour le substrat en acier inoxydable, peu de déformations se sont

produites pendant le processus de l'impact et cela en raison de sa capacité de déformation et de sa dureté plus élevée.

Afin de confirmer l'analyse ci-dessus, les déformations de particules seules projetées sur substrat d'acier inoxydable et sur substrat Al ont été simulées par logiciel commercial Abaqus. Dans ce modèle employé, une particule de type AZ31B de composition similaire aux particules Mg de diamètre moyen 20  $\mu\text{m}$  arrive sur chacune des surfaces des substrats à une vitesse de 700  $\text{m s}^{-1}$ . La Figure 4.13 montre les résultats de la simulation sur ces déformations de particules. Pour la Figure 4.13a correspondant à l'impact d'une particule sur substrat en acier inoxydable, le degré d'aplatissement important de la particule sphérique à l'origine montre que la particule a subi une déformation élevée. Pour la Figure 4.13b où le substrat est en Al, le degré d'aplatissement de cette même particule est plus faible par rapport à celle dans la Figure 4.13a. Cependant, le degré de déformation du substrat en Al est supérieur à celui du substrat en acier inoxydable. L'augmentation de la déformation du substrat peut alors provoquer une augmentation de l'ancrage mécanique entre les particules et le substrat Al. D'autre part, la zone de contact entre les particules de Mg et substrats d'Al était plus grande que celle entre les particules de Mg et substrats en acier inoxydable. Elle peut alors augmenter la zone d'adhérence métallique entre particules de Mg et substrats.

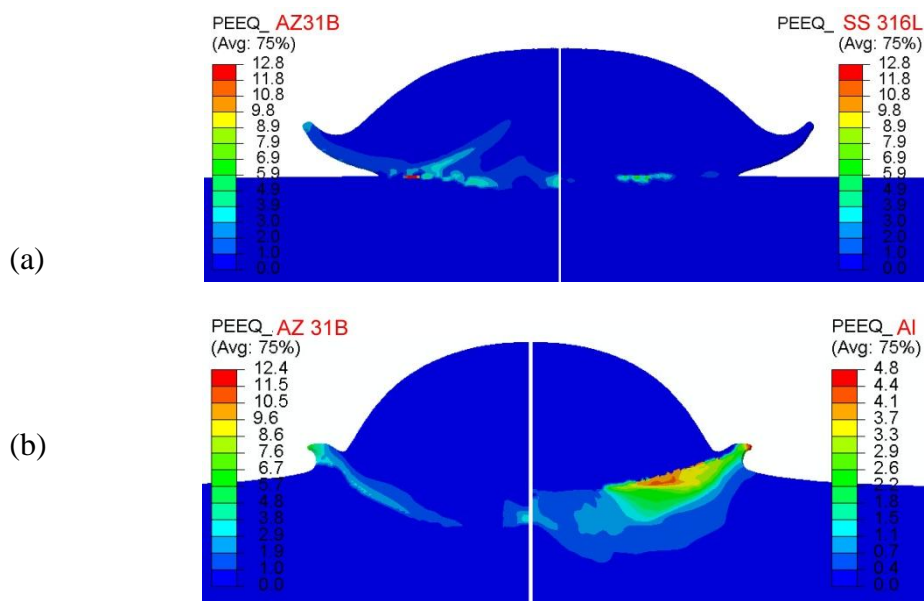


Figure 4.13: Simulations de la déformation des particules sur substrat en acier inoxydable (a) et sur substrat Al (b). L'indication PEEQ donne la déformation plastique équivalente.

Afin de vérifier les résultats de modélisation sur la déformation de la particule et sur celle du substrat, quelques particules de Mg ont été projetées à la température de gaz principal de 500°C sur les surfaces des substrats en acier inoxydable et en Al. La Figure 4.14 montre les photos des particules de Mg déposées sur ces deux substrats, en acier inoxydable (Figure 4.14a) et en Al (Figure 4.11b). Concernant la Figure 4.14a, certaines traces indiquées par des flèches sont restées sur la surface, mais aucun cratère n'apparaît. Cela signifie que le substrat est difficile à déformer ce qui est d'accord avec le résultat de la simulation (Figure 4.13a) où une déformation quasi nulle du substrat pouvait être notée. Sur la surface du substrat Al de la Figure 4.14b, certaines particules sont déposées et des cratères existent aussi (observables de façon agrandie dans le coin supérieur gauche). Ces cratères prouvent ainsi que le substrat d'Al a connu une déformation plastique, et à nouveau ce résultat s'accorde avec celui de la simulation (Figure 4.13b).

En conséquence, le dépôt de particules de Mg sur un substrat en acier inoxydable s'effectue principalement grâce à l'adhérence métallurgie limitée, alors que le mécanisme de dépôt des particules de Mg sur un substrat en Al est lié à la combinaison d'une adhérence métallurgie et d'un ancrage mécanique.



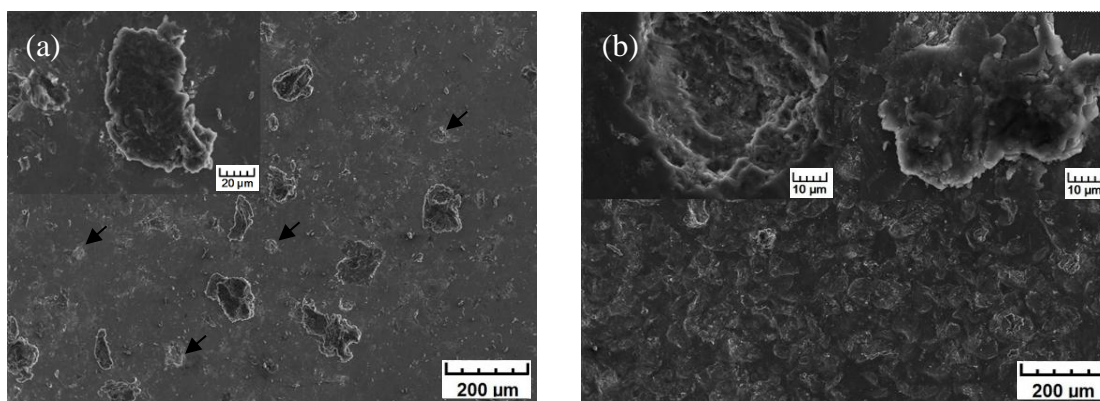


Figure 4.14: Déformation de particules de Mg les substrats en acier inoxydable (a) et en Al (b), zoom sur la partie supérieure.

#### 4.2.3.3 Vitesse critique des particules

La vitesse de la particule en vol avant son impact sur le substrat conditionne les phénomènes de formation du dépôt ou d'érosion du substrat. Comme mentionné plus tôt, il existe une vitesse critique pour chaque type de matériau et seule une particule projetée avec une vitesse supérieure à la valeur critique peut être déposée et participer à la formation du revêtement. A l'inverse, une particule projetée avec une vitesse inférieure à cette valeur critique entraînera le grenillage ou l'érosion du substrat. Mais, si la vitesse est trop élevée, l'érosion peut se produire également. Schmidt et al. <sup>[17]</sup> ont calculé la vitesse critique des particules de Mg par une formule semi-empirique: elle est d'environ  $800 \text{ m s}^{-1}$ . Les expériences menées ont montré qu'aucun revêtement ne pouvait être construit à une température du gaz principal inférieure à  $300^\circ\text{C}$ . Par conséquent, il peut être supposé que les vitesses des particules à cette température limite sont inférieures à la valeur critique de vitesse. En raison de la dépendance directe de la température du gaz principal avec la vitesse des particules, l'augmentation de la température de gaz principal s'accompagne d'une augmentation de la vitesse des particules et par suite du d'augmentation du rendement de projection dans certaine plage.

Afin de comprendre l'évolution de la vitesse des particules en fonction de la taille des particules, la vitesse des particules a été simulée par un modèle bidimensionnel symétrique sous le logiciel commercial FLUENT (Version 12). Le modèle



bidimensionnel symétrique a été préféré en raison de la caractéristique axisymétrique de l'écoulement. Une méthode couplée implicite a été utilisée pour résoudre le champ d'écoulement stabilisé. Le modèle standard de turbulence K- $\epsilon$  disponible dans FLUENT a été aussi considéré. L'accélération des particules a été calculée en utilisant la modélisation de la phase discrète (DPM). Les détails de la géométrie de buse et des conditions aux limites peuvent être trouvés dans la littérature [18]. Les diamètres de particules ont été fixés à 30  $\mu\text{m}$ , 40  $\mu\text{m}$ , 60  $\mu\text{m}$ , 80  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  et 120  $\mu\text{m}$ . Le facteur de forme des particules, qui est défini comme le rapport de la surface d'une particule sphérique sur la surface de la particule étudiée de même volume, influe sur la force de traînée, et affecte ensuite la vitesse des particules. Dans cette étude, il a été estimé égal à 0.9 en raison de la forme irrégulière des particules.

Figure 4.15 donne l'évolution de la vitesse des particules en fonction de la taille des particules pour différentes températures du gaz principal. Il est montré que la vitesse des particules augmente avec l'augmentation de la température du gaz principal et que de plus petites particules peuvent atteindre une vitesse supérieure à des particules de taille plus importante à même température du gaz principal. Aucun revêtement ne peut être déposé en dessous de 300°C avec une vitesse maximum de particules de 653  $\text{m s}^{-1}$ . En revanche, le revêtement peut être déposé à 350°C avec une vitesse maximale de 677  $\text{m s}^{-1}$ . Par conséquent, on peut conclure que la vitesse critique des particules de Mg se situe dans l'intervalle 653  $\text{m s}^{-1}$  à 677  $\text{m s}^{-1}$ .

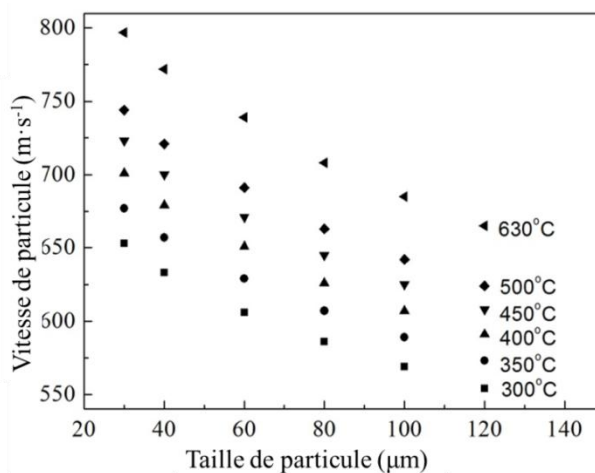


Figure 4.15: Effet de la taille des particules sur leur vitesse pour différentes températures du gaz principal.

## 4.3 Amélioration du rendement de dépôt des particules de magnésium

### 4.3.1 Introduction

Bien que peu d'articles sur l'élaboration de revêtements de Mg par projection à froid puissent être trouvés, les revêtements en alliage Al-Mg par cette technique ont été étudiés par Richer et al. <sup>[15]</sup>. Il fournit des informations riches pour la fabrication de revêtements de Mg. Les mécanismes d'adhérence ne sont actuellement pas encore bien précisés, mais l'hypothèse retenue aujourd'hui suppose l'instabilité de cisaillement adiabatique comme le phénomène décisif se produisant pendant le processus d'impact <sup>[19,20]</sup>. Cette instabilité de cisaillement adiabatique provoque une déformation plastique très concentrée spatialement dans la région entourant l'interface entre particules et substrat, et provoque ensuite la création d'un jet interfacial composé du matériau fortement déformé. Un seuil de vitesse, appelé vitesse critique <sup>[17]</sup>, permet de déterminer si l'instabilité de cisaillement adiabatique peut avoir lieu au cours du processus d'impact. La vitesse des particules est influencée par de nombreux facteurs, tels que la température et la pression du gaz principal ou encore la taille des particules. L'augmentation de la température et la pression du gaz principal est une méthode couramment utilisée pour améliorer la vitesse des particules. Cependant, pour certains métaux possédant un point de fusion bas comme Mg ou Zn, il est difficile d'augmenter fortement la température du gaz à cause des problèmes de colmatage des buses et des phénomènes d'oxydation des particules <sup>[21]</sup>. En plus, en raison de limitations physiques liées à l'équipement de projection à froid, la pression du gaz principal ne peut être augmentée de façon significative. Ainsi, le facteur retenu pour améliorer le dépôt des particules consiste à choisir une «bonne» distribution granulométrique des particules. Richer et al. <sup>[15]</sup> ont étudié le comportement des particules d'alliages Al-Mg, et ils ont constaté que la distribution granulométrique large de ces particules causait le problème de la différence très grande de vitesse entre les particules plus grosses et plus petites. En effet, pour les particules plus grosses il est plus difficile de les accélérer en raison de

leur plus forte inertie alors que les particules plus petites sont plus sensibles aux perturbations dans l'écoulement du jet impactant et peuvent être affectées par la présence de l'onde de choc en avant du substrat <sup>[22]</sup>.

Pour cette analyse, deux poudres commerciales de Mg possédant des granulométries différentes ont été utilisées pour fabriquer des revêtements sur des substrats en acier inoxydable sous des températures de gaz principal différentes. Ainsi, les effets de la distribution de la taille des poudres sur le rendement de dépôt ont pu être étudiés.

#### 4.3.2 Matériaux et paramètres de la projection

Les deux poudres mentionnées ci-dessus, notées Mg1 et Mg2 ont été utilisées pour cette section et leurs distributions de taille sont comprises entre 22 µm et 64 µm puis 40 µm et 109 µm respectivement, comme montre dans la Figure 4.3.

Le même système de projection à froid muni de la buse circulaire développé en interne a été utilisé pour les revêtements. A nouveau, l'air comprimé et l'argon sont choisis respectivement comme gaz principal et gaz porteur. La pression du gaz principal dans la préchambre est 2.5 MPa, et les températures de gaz sont réglées entre 400°C et 630°C. Des plaques en acier inoxydable (304) de dimensions 60 × 20 × 2 mm<sup>3</sup> ont été utilisées comme substrats. Elles ont été sablées avant la projection. Les autres paramètres (essais série No.2) de la projection sont disponibles dans le Tableau 4.2.

#### 4.3.3 Résultats

L'effet des distributions granulométriques de poudre sur le rendement de dépôt est représenté sur la Figure 4.16. On constate que le rendement de projection de ces deux poudres augmente avec l'augmentation de la température du gaz principal. A 400°C, il apparaît que la poudre de taille la plus petite (Mg1) a un rendement inférieur à celui trouvé avec la poudre de taille plus grande (Mg2), qui peut s'attribuer à l'effet de perturbation que provoque l'onde de choc sur les petites particules <sup>[22]</sup>. A 630°C, le rendement de la poudre (Mg1) est maximal 59 ± 3.7% et il est supérieur à celui de la poudre (Mg2) <sup>[16]</sup>.

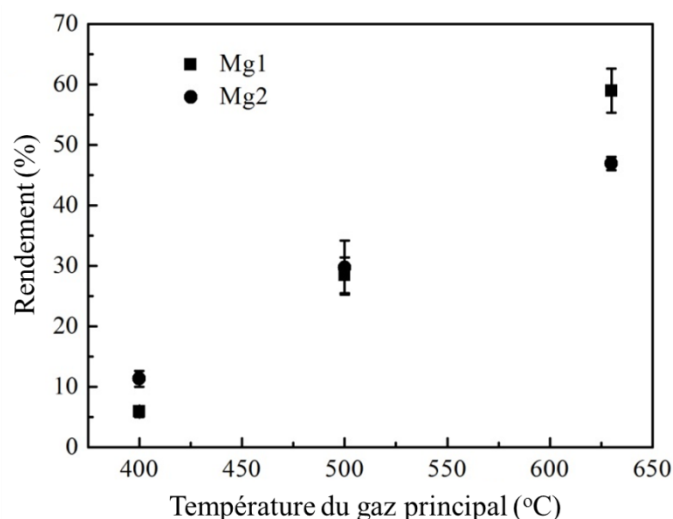


Figure 4.16: Effet de la température du gaz sur le rendement de dépôt de la poudre Mg1 et de la poudre Mg2.

Les microstructures en coupe transversale des revêtements préparés à 630°C avec ces deux poudres sont données en Figure 4.17. Les zones noires représentent les pores. On constate que le revêtement fabriqué avec la poudre Mg2 est plus dense que celui obtenu à partir de la poudre Mg1 car moins de pores sont présents dans ce dernier dépôt. Afin de chercher à mieux approfondir l'effet de la taille des particules sur les propriétés des revêtements, les porosités ont été mesurées.

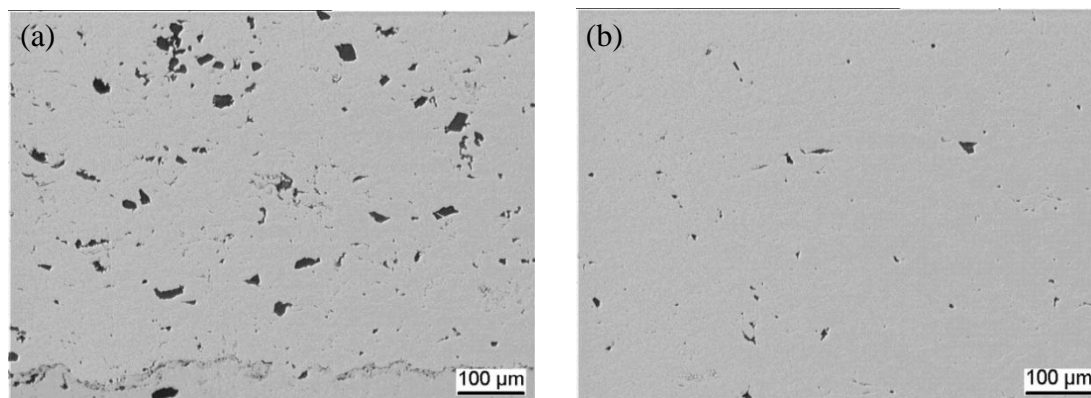


Figure 4.17: Microstructures en coupe transversale des revêtements préparés à 630°C avec la poudre Mg1 (a) et la poudre Mg2 (b).

Figure 4.18 représente les valeurs de porosités des revêtements en fonction de la température du gaz. Les porosités des deux revêtements ont diminué d'un facteur d'environ 3 avec l'augmentation de la température du gaz, probablement dû à

l'augmentation de la déformation plastique des particules [23]. Le revêtement de porosité la plus faible  $0.4 \pm 0.3\%$  a été fabriqué en utilisant la poudre Mg2 à  $630\text{ }^\circ\text{C}$ .

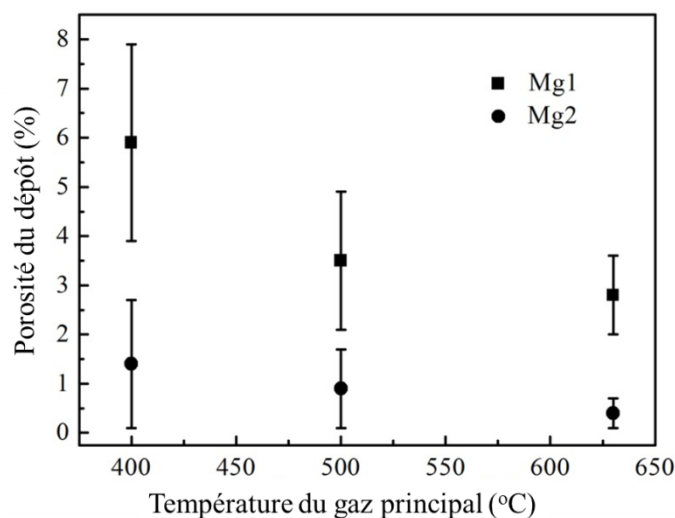


Figure 4.18: Effet de la température des gaz sur la porosité des revêtements obtenus à partir de la poudre Mg1 et de la poudre Mg2.

Les particules de Mg de taille trop importante ou au contraire trop petite ne semblent pas convenir pour une telle projection. Le rendement de dépôt maximal a été obtenu en utilisant de la poudre de distribution comprise entre  $22\text{ }\mu\text{m}$  et  $64\text{ }\mu\text{m}$ .

## 4.4 Amélioration de l'adhérence du dépôt de magnésium

### 4.4.1 Introduction

Dans les études précédentes [16,24], les revêtements de Mg avec une faible porosité et une haute microdureté ont été fabriqués sur des substrats en acier inoxydable et en aluminium par projection à froid. Toutefois, il a été constaté que le problème majeur des revêtements de Mg préparés par projection à froid provenait de leur faible adhérence entre le revêtement et le substrat. La valeur moyenne de l'adhérence des revêtements sur les substrats en aluminium ( $3.3 \pm 0.8\text{ MPa}$ ) est plus importante que celle sur les substrats en acier inoxydable ( $2.2 \pm 0.8\text{ MPa}$ ), et cela étant dû à une meilleure déformabilité des substrats en aluminium.

Comme expliqué précédemment, le mécanisme d'adhérence dominant en projection à froid est lié à l'instabilité de cisaillement adiabatique qui se produit à l'interface entre

substrat et particules pour une vitesse de particules supérieure à la vitesse critique. Ainsi, quand une particule heurte à la vitesse critique le substrat, un champ de pressions se propage à partir du point de contact dans la particule et dans le substrat, qui génère une force de cisaillement. La force de cisaillement dans les conditions critiques conduit à une instabilité de cisaillement adiabatique. Les propriétés du substrat en termes de dureté et de température peuvent jouer un rôle important pendant le processus de formation d'un jet issu du mélange entre particules et éléments du substrat. Fukumoto et al. ont signalé que la température de substrat plus élevée conduisait à un rendement de déposition plus élevé aussi pour les particules de Cu <sup>[13]</sup>. Legoux et al. ont étudié l'effet de la température du substrat sur les mécanismes de formation des revêtements d'Al, Zn et Sn fabriqués par projection à froid, et il a souligné que la température du substrat a un effet différent sur le rendement de déposition selon le type de poudres <sup>[25]</sup>. Il est constaté que le rendement de déposition des particules Al augmente quand la température de surface du substrat augmente. Pour les particules Zn une évolution inverse est observée, alors que pour les particules Sn aucun changement significatif n'est noté. Rech et al. ont souligné qu'il n'y avait pas d'effet évident d'un changement de température de substrat sur la porosité et la dureté de revêtement d'Al 6061 <sup>[12]</sup>. Yin et al. ont simulé la distribution de la température du substrat de sa surface vers l'intérieur par méthode numérique. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus expérimentalement. La température maximale se situe sur la surface et diminue progressivement vers les régions intérieures du substrat après préchauffage <sup>[26]</sup>.

Sur la base des résultats obtenus ci-dessus la température de préchauffage du substrat pourrait permettre d'optimiser ou du tout moins d'améliorer l'adhérence entre les particules de la première couche déposée et le substrat. En conséquence, des substrats d'Al ont été chauffés à 100°C, 200°C et 300°C au préalable à la projection. Les effets de ce paramètre température de préchauffage du substrat sur la microstructure et l'adhérence des revêtements ont été étudiés.

#### 4.4.2 Matériaux et paramètres de projection

La poudre MgO, décrite dans la Figure 4.1 et 4.2 a été utilisée pour produire des

revêtements.

La température du gaz a été fixée à 500°C. Les températures du substrat mesurées par une caméra d'imagerie thermique infrarouge (CS655, FLIR, US), sont 100°C, 200°C et 300°C. Autres paramètres de projection (essais No.3) sont montrés dans le Tableau 4.2.

#### 4.4.3 Résultats

##### 4.4.3.1 Microstructures des revêtements

Figure 4.19 montre les microstructures en coupe transversale des revêtements fabriqués sur substrats préchauffés ou non de 100 °C à 300 °C. Les zones indiquées par des flèches noires sur les différentes figures correspondent à des pores. En complément, l'évolution de la porosité des différents revêtements est présentée en fonction de la température de préchauffage du substrat sur la Figure. 4.20.

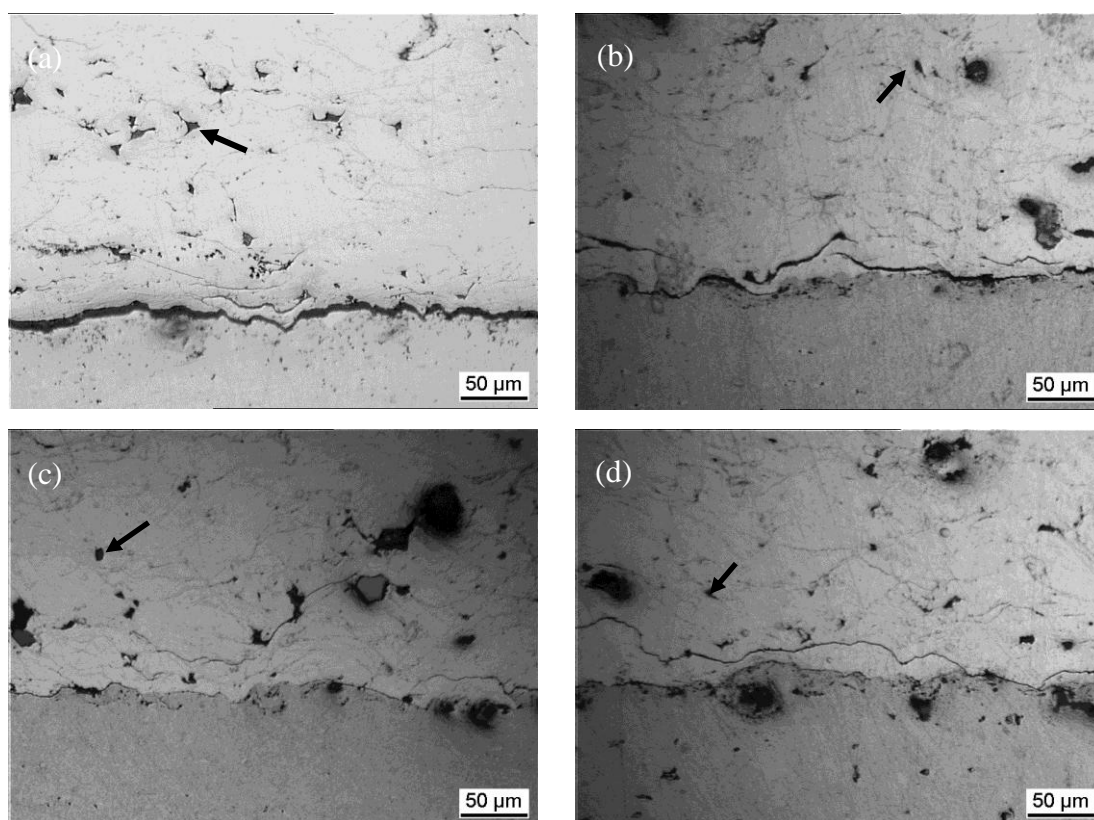


Figure 4.19: Microstructures en coupe transversale des revêtements sur des substrats non préchauffés(a), préchauffés à la température 100°C (b), 200°C (c) et 300°C (d).

Le taux de porosité des revêtements sur substrats préchauffés ou non ne montrent pas

de différence significative proche de 2% dans tous les cas. En revanche, il apparaît des différences notables sur les interfaces entre revêtement et substrat selon la température initiale du substrat. Lorsque aucun préchauffage du substrat n'est effectué, une microfissure continue est observée le long de l'interface dans la Figure 19a. Lorsque la température du substrat augmente à 100 °C, certaines microfissures sont aussi observées à l'interface. Toutefois, les microfissures sont plus petites et discontinues par rapport à la Figure 4.19b. En augmentant encore la température de préchauffage jusqu'à 200 °C, aucune microfissure n'a pu être trouvée dans la Figure 19c. Enfin, lorsque la température du substrat augmente à 300 °C, une microfissure continue peut être observée à nouveau comme montre dans la Figure 4.19d. La microfissure est observée à partir de l'interface, et s'étend vers le revêtement.

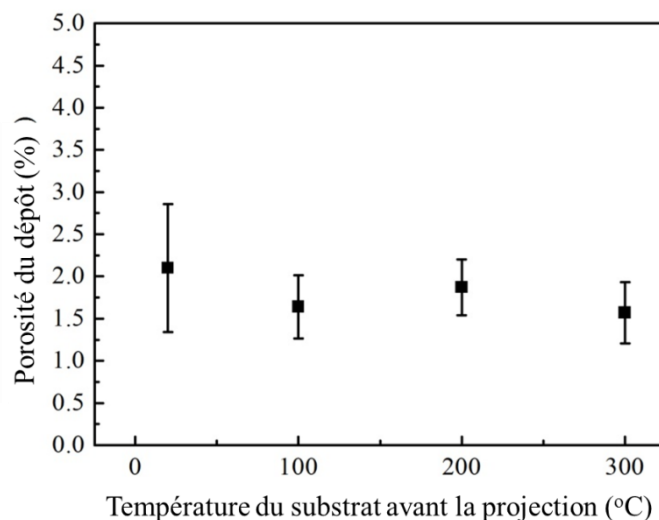


Figure 4.20: Evolution de la porosité des revêtements en fonction de la température du substrat avant la projection.

#### 4.4.3.2 Propriétés mécaniques

La microdureté des revêtements déposés sur des substrats de températures de préchauffage différentes est montrée sur la Figure 4.21. Les valeurs de dureté de revêtements sur les substrats préchauffés ne sont pas vraiment différentes de celle trouvée sur le substrat sans préchauffage. Ces microduretés évoluent entre 35 HV<sub>0.3</sub> et 40 HV<sub>0.3</sub>. Aussi, on peut conclure sur le fait que l'augmentation de la température du substrat n'a pas un effet significatif sur la microdureté des revêtements.



Le résultat du test d'adhérence est représenté sur la Figure 4.22. L'adhérence entre le revêtement et le substrat non préchauffé est mesurée à  $3.3 \pm 0.8$  MPa. Lorsque le substrat est préchauffé à  $100^{\circ}\text{C}$ , la valeur de l'adhérence augmente à  $7.6 \pm 0.9$  MPa pour atteindre la valeur maximale de  $11.6 \pm 0.5$  MPa pour une température de préchauffage de  $200^{\circ}\text{C}$ . Passé cette température, l'adhérence baisse avec l'augmentation de la température du substrat à  $300^{\circ}\text{C}$ .

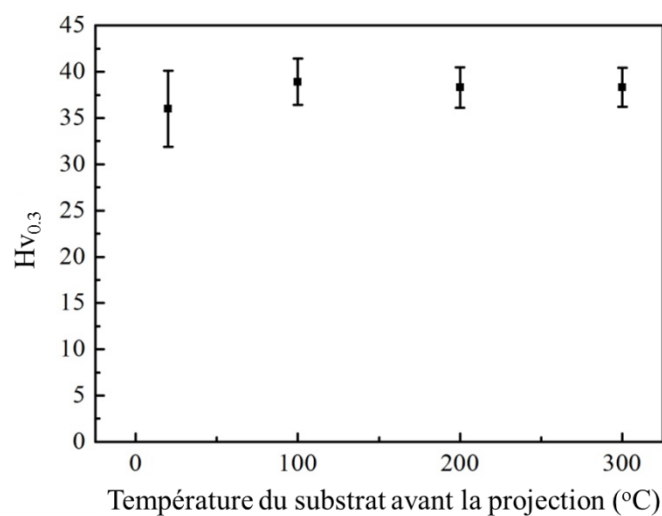


Figure 4.21: Microdureté de revêtement en fonction de la température du substrat avant la projection.

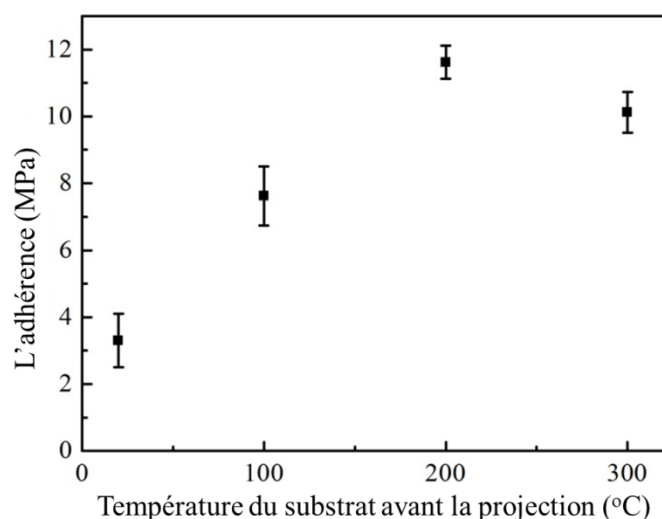


Figure 4.22: Effet de la température du substrat sur l'adhérence entre revêtement et substrat.

La modification de la température du substrat n'influence ni la porosité ni la

microdureté du rev ́tement. En revanche, l'adh ́rence entre rev ́tement et substrat augmente par rapport ́ celle obtenue sur un substrat sans pr ́chauffage. L'adh ́rence maximale du rev ́tement atteint  $11.6 \pm 0.5$  MPa obtenue pour une temp ́rature de pr ́chauffage du substrat de 200°C.

#### 4.4.3.3 Analyse de la fracture

Figure 4.23 montre les images des surfaces du substrat apr ́s les essais de traction. La spectroscopie ́ dispersion d' ́nergie a ́ ́ utilis ́e pour analyser la distribution des ́l ́ments sur les surfaces des substrats. Deux contrastes de couleurs peuvent ́tre observ ́s. Les zones de couleur sombre ont ́ ́ identifi ́es comme des r ́sidus de Mg, et les zones de couleur plus claires correspondent aux ́l ́ments Al du substrat. Comme le montrent les Figures 4.23a et 4.23b, des r ́sidus de Mg sont trouv ́s sur les surfaces de substrats sans pr ́chauffage et pr ́chauff ́e ́ 100°C. Cela signifie que la fracture du rev ́tement Mg s'est produite ́ l'interface entre le rev ́tement et le substrat. Pour la Figure 4.23c correspondant ́ un substrat pr ́chauff ́e ́ 200°C, une zone de couleur unique est observ ́e sur la surface du substrat et elle est identifi ́e comme ́l ́ment Mg, ce qui se traduit alors par une fracture de rev ́tement ayant eu lieu au sein m ́me du rev ́tement. Lorsque la temp ́rature du substrat de pr ́chauffage atteint 300°C, des r ́sidus de Mg sont ́ nouveau retrouv ́s sur le substrat d'Al dans la Figure 4.23d, permettant d'affirmer que cette fois, la fracture du rev ́tement s'est produite ́ l'interface.

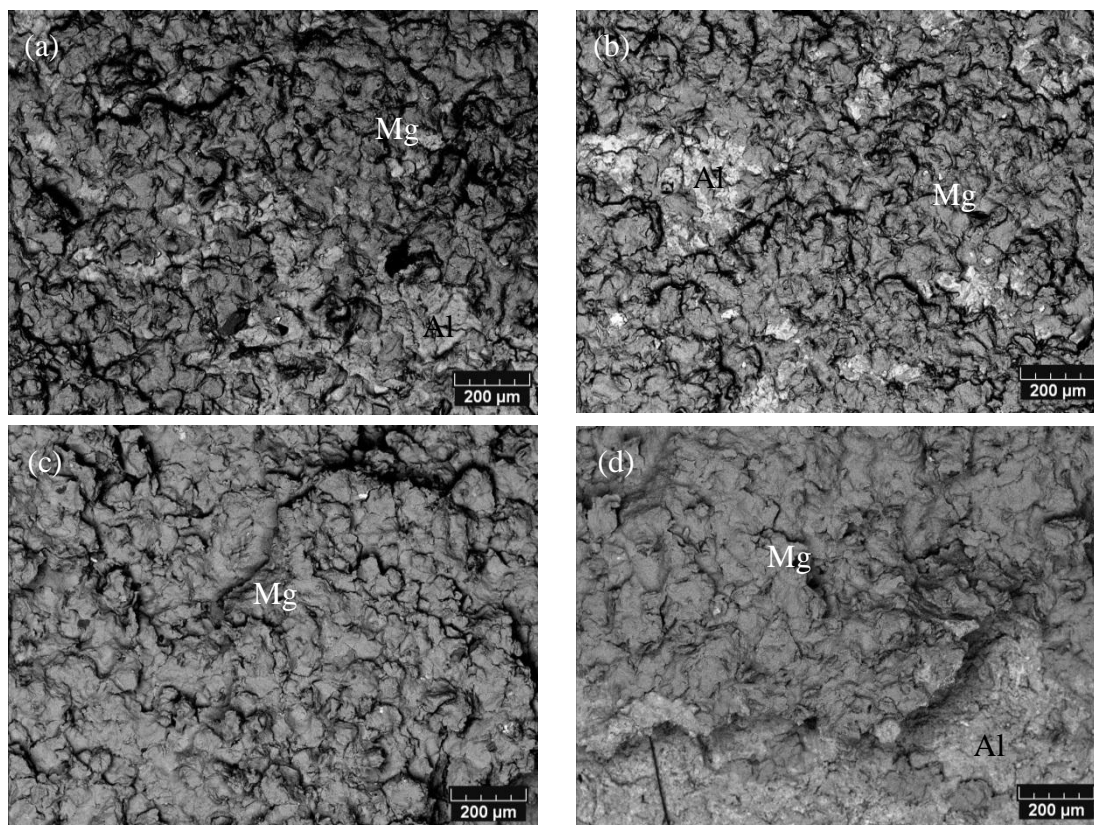


Figure 4.23: Morphologie de fracture sur des substrats non préchauffé (a), préchauffé à la température 100°C (b), 200°C (c) et 300°C (d).

#### 4.4.3.4 Analyses et discussions sur le mécanisme d'adhérence

Figure 4.24 illustre la morphologie d'une particule de Mg déposée sur substrat d'Al non préchauffé (a) et préchauffé à 200 °C (b). Il est à souligner que les particules déposées sur le substrat non préchauffé sont en quantité beaucoup plus faible que celles présentes sur le substrat préchauffé. Sur la Figure 4.24a, quelques traces d'impact apparaissent autour de la particule, indiquées par des flèches; ce qui suggère que le substrat n'a subi qu'une faible déformation. Ces traces peuvent être produites par des particules avec une vitesse inférieure à la vitesse critique mais elles peuvent aussi provenir d'une adhérence trop faible entre particules et substrat conduisant à ce que les particules même de vitesse convenable ( $>$  à la vitesse critique) ne puissent pas rester sur le substrat. Il convient aussi d'ajouter que des particules projetées avec une vitesse inférieure à la vitesse critique peuvent endommager initialement le substrat et conduire du coup à diminuer l'adhérence entre la particule et le substrat par la suite. Pour la Figure 4.24b, un jet, repéré par une flèche blanche dans l'image, témoigne que

l'instabilité de cisaillement adiabatique s'est produite pendant le processus d'impact. Une trace d'éclaboussure autour de la particule indiquée cette fois par une flèche noire indique que la fusion de la particule a aussi eu lieu pendant le processus de l'impact. La chaleur due à l'instabilité de cisaillement adiabatique pourrait être à l'origine de la fusion de la particule.

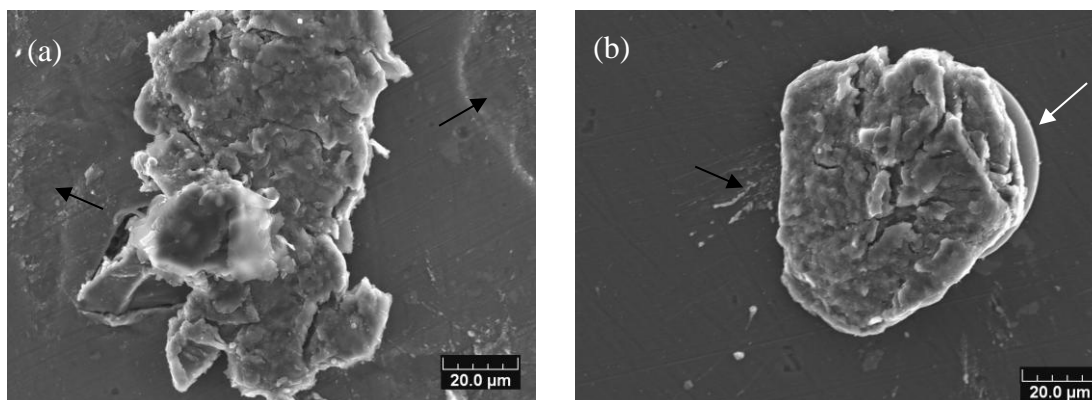


Figure 4.24: Morphologie d'une particule déposée sur substrat sans préchauffage (a) et sur substrat préchauffé à 200°C (b).

Figure 4.25 présente les contours simulés (analysés sur 20 μm) de la déformation plastique équivalente (PEEQ) d'une particule de 700 m s<sup>-1</sup> arrivant sur des substrats en Al avec températures de préchauffage différentes. La vitesse d'impact des particules (700 m s<sup>-1</sup>) est calculée en utilisant un modèle CFD à une dimension et est supérieure à la vitesse critique des particules de Mg établie entre 653 m s<sup>-1</sup> à 677 m s<sup>-1</sup>. Le détail de cette simulation a été mentionné précédemment<sup>[16]</sup>. Il est observé que la zone de haute pression est éjectée dans un état plastifié et forme un jet comme illustré sur les Figures 4.25a-d. L'effet de la température du substrat est visible quant à elle par l'allongement du jet. Ces résultats de simulation sont en accord avec l'observation des morphologies proposées sur la Figure 4.24. Pour le substrat non préchauffé, aucune évidence sur la création d'un jet n'apparaît. Le jet existe et s'allonge lorsque le substrat est préchauffé à 200°C. Ainsi, le mécanisme d'adhérence par projection à froid est considéré comme le résultat principalement de l'instabilité de cisaillement adiabatique à l'interface lors de l'impact. Cette instabilité se produit à la suite du processus de déformation élevée et elle crée un jet plus ou moins homogène de particules et de matière issue du substrat<sup>[8,11]</sup>. Champagne et al. a proposé un mécanisme d'adhérence couplé au mélange des

particules avec le matériau substrat à l'interface dans le cas de cuivre projeté sur un substrat Al<sup>[27]</sup>. Hussain et al. ont fait remarquer que dans leur modèle semi-quantitative le matériau du jet associé avec le matériau de dépôt joue un rôle particulièrement important pendant le processus d'adhérence<sup>[28]</sup>. Par conséquent, sur substrat préchauffé l'augmentation de la superficie du jet implique une augmentation de la zone de solidarisation et contribue de fait à l'augmentation de l'adhérence entre le revêtement et le substrat.

Une autre différence observable dans les Figures 4.25a-d concerne le degré de déformation du substrat, qui augmente avec l'augmentation de la température de préchauffage du substrat. La déformation du substrat joue un rôle important dans l'élimination de film d'oxyde et dans le facteur d'adhérence que l'on souhaite élevé entre revêtement et substrat<sup>[29]</sup>. Il est actuellement supposé que la faible déformation du substrat entraînerait une moindre efficacité dans l'élimination de l'oxyde en surface, ce qui conduirait alors à une adhérence plus faible. Inversement, une déformation du substrat plus grande participe à éliminer plus nettement l'oxyde en surface et permet d'atteindre l'adhérence métallurgique, favorisant du coup l'adhérence entre le revêtement et le substrat.

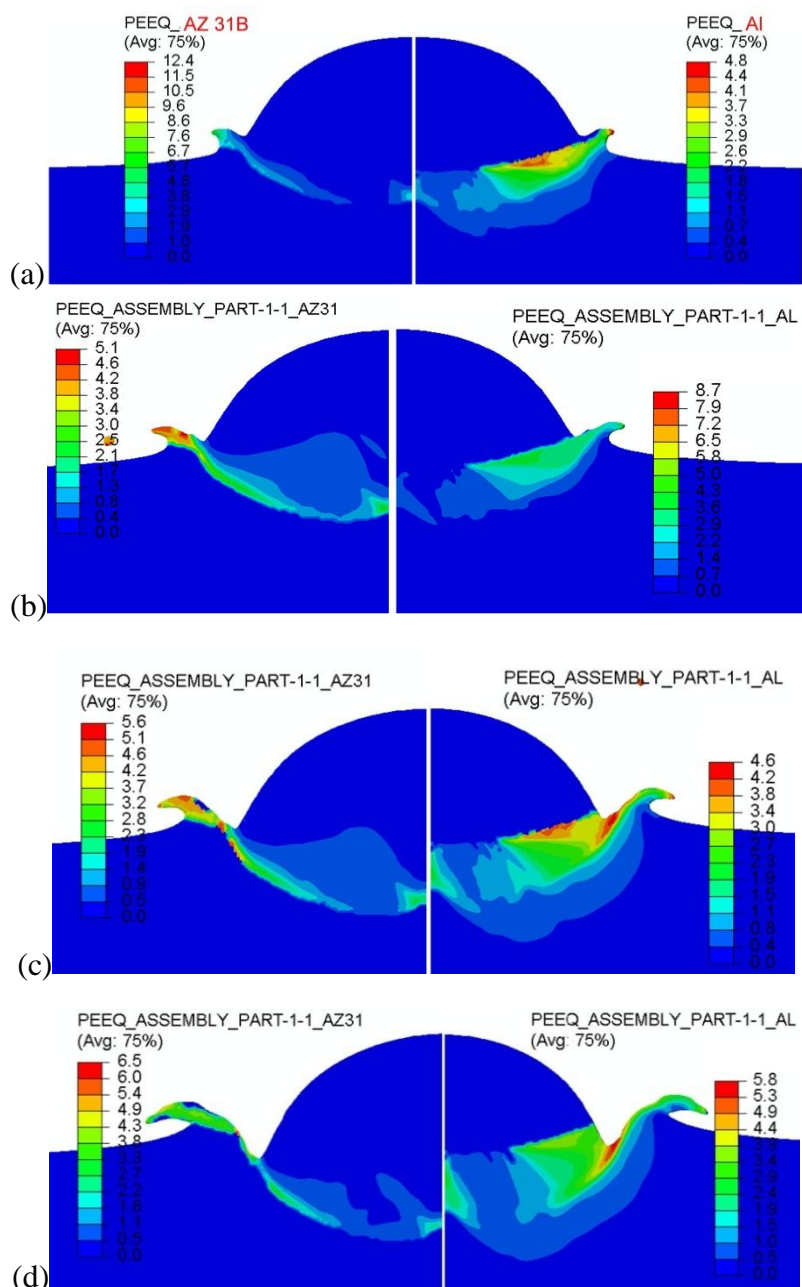


Figure 4.25: Contours simulés de la déformation plastique équivalente (PEEQ) sur 20 μm correspondant à une particule de 700 m s<sup>-1</sup> impactant un substrat sans préchauffage (a) et préchauffé à 100°C (b), 200°C (c), 300°C (d).

Sur la base des analyses ci-dessus, l'influence du préchauffage du substrat sur l'adhérence entre revêtement et substrat est susceptible d'être décrite. Dans un premier temps et en tenant compte des limites physiques imposées au système de projection utilisé et des caractéristiques de la matière à projeter (point de fusion), et il peut être soutenu que les particules Mg n'ont jamais acquis une énergie suffisante pour parvenir à créer une zone importante de matériau de l'encrage et l'adhérence métallurgique. En

conséquence, l'adhérence entre particule et substrat non préchauffé est faible. En plus, les particules qui arrivent par la suite rompent partiellement ou totalement l'adhérence entre la particule déposée avant et le substrat. Une microfissure se crée à l'interface et se propage le long de l'interface comme illustré sur la Figure 4.19a. Dans un deuxième temps, par augmentation de la température du substrat, un jet provenant de l'instabilité de cisaillement adiabatique apparaît et s'allonge avec la température de préchauffage. Il s'ensuit que les particules qui s'écrasent sur le substrat de température plus forte causent moins de dommages et concourent à augmenter l'adhérence entre particule déposée et substrat. Les sources de création des microfissures sont réduites c'est pourquoi seules quelques microfissures discontinues peuvent être observées sur la Figure 4.19b. La zone de présence du jet ainsi que la déformation du substrat continuent toutes les deux à croître avec la température de préchauffage du substrat. Des microfissures existent comme affiché sur la Figure 4.19c. En complément, l'observation des éléments présents sur la surface du substrat révèle que la fracture du revêtement se produit dans le revêtement, ce qui indique que l'adhérence à l'interface du revêtement et du substrat est supérieure à l'adhérence au sein du revêtement ( $11.6 \pm 0.5$  MPa). Dans le cas d'une température de préchauffage encore plus élevée (300 °C), on pourrait imaginer que la particule s'incruste plus facilement dans le substrat et que l'adhérence devrait être alors maximale. Pourtant, les résultats montrent que des microfissures existent dans ce cas et que l'adhérence diminue dans la Figure 4.19d. Notre explication se base sur la présence d'un film d'oxyde généré par le temps plus long mis pour atteindre cette plus haute température. Les produits d'oxydation joueraient un rôle néfaste empêchant le contact intime entre les particules et le substrat.

Les résultats de la porosité et microdureté des revêtements montrent que le changement de la température du substrat n'a pas d'influence significative sur les propriétés mécaniques du revêtement. Elle participe en revanche de façon très nette à la création et à l'étendue de la zone du jet ainsi qu'à la déformation du substrat. Elle joue ainsi un rôle très actif dans l'établissement de la première couche d'accroche des particules sur le substrat.

## 4.5 Elaboration du dépôt d'AZ91

### 4.5.1 Introduction

L'alliage AZ91 est l'alliage de Magnésium le plus utilisé offrant une combinaison intéressante de ses propriétés de haute résistance à la température ambiante, de bonne coulabilité et d'excellente résistance à la corrosion <sup>[30]</sup>. Le moulage, actuellement reconnu comme la principale technique pour produire des pièces en alliage AZ91D, n'est pas approprié pour préparer des produits volumineux ou de forme complexe <sup>[31,32]</sup>. Un problème concerne en particulier la restauration de pièces formées par alliage AZ91D. Il s'avère donc difficile voire impossible de réparer des pièces AZ91D avec les techniques courantes de type TIG, MIG par exemple ou par projection thermique liée au problème l'activité du matériau sous haute température.

Lors de l'étude précédente <sup>[16]</sup>, les caractéristiques d'un revêtement de Mg pur fabriqué par projection à froid ont été présentées. Dans cette étude la poudre AZ91D a été utilisée pour produire des revêtements par projection à froid. La microstructure du revêtement et son comportement à l'usure ont été étudiés.

### 4.5.2 Matériaux de paramètres de projection

L'AZ91 alliage est l'alliage de Mg affichant une combinaison de haute résistance à la température ambiante, une bonne coulabilité lors de coulé en fonderie et une excellente résistance à la corrosion. Une poudre commerciale d'AZ91D (Tangshan Weihao magnésium Poudre Co., Ltd, Chine) a été utilisée pour produire des revêtements. La composition chimique de la poudre AZ91D est montrée dans le Tableau 4.1. La distribution de taille des particules AZ91D se situe entre 34  $\mu\text{m}$  et 81  $\mu\text{m}$  est montrée dans la Figure 4.4. Particules d'AZ91D présentent une forme sphérique, comme indiqué dans la Figure 4.5a et des grains dans les particules sont plutôt équiaxe comme montré dans la Figure 4.5b.

Une buse auto-conçue avec la section rectangulaire a été utilisée pour déposer des revêtements. Les températures de gaz ont été variées de 450°C à 600°C. Les autres paramètres de projection (essais série No.4) est montrée dans le Tableau 4.2.



### 4.5.3 Résultats

#### 4.5.3.1 Dépôt AZ91D

Dans une étude précédente, les revêtements ont été produits en utilisant une buse de projection de section circulaire, et les résultats ont montré que le rendement de dépôt reste relativement faible par rapport à celui obtenu pour d'autres particules métalliques, par exemple pour les particules Al, Cu etc. Yin et al. <sup>[33]</sup> ont étudié l'effet de la forme de la section de la buse sur le débit de gaz et sur l'accélération des particules. Les résultats ont souligné que pour des buses rectangulaires, un plus grand nombre de particules pouvaient atteindre une vitesse relativement élevée en raison de la plus grande superficie de la section. En d'autres termes, il est possible d'améliorer le rendement de dépôt en utilisant une buse de section rectangulaire. Par conséquent, les particules AZ91D ont été projetées avec ce type de buse de section transversale rectangulaire pour des températures de gaz variant de 450°C à 600°C. Aucun dépôt n'ayant pu se former à la température la plus faible de 450 °C, les microstructures des revêtements préparés pour les températures de gaz de 500 °C, 550 °C et 600 °C sont représentées sur la Figure 4.26.

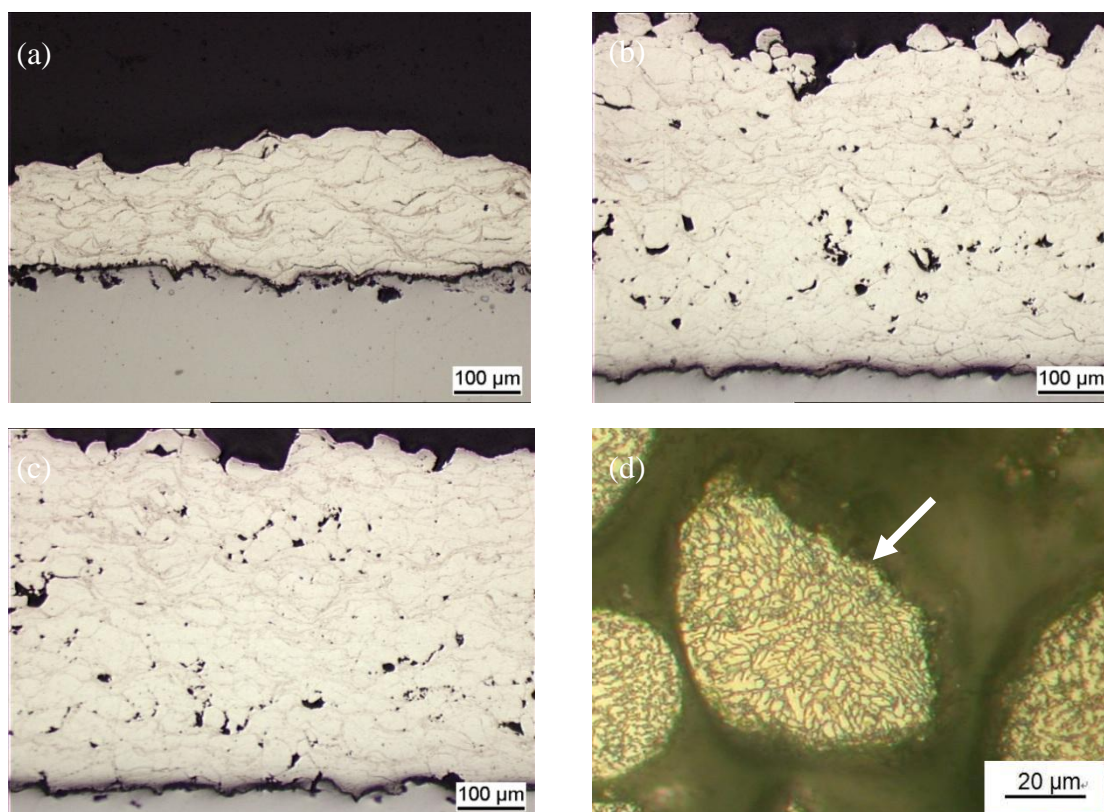


Figure 4.26: Microstructures de coupes transversales des revêtements déposés à 500°C (a), 550°C (b), 600°C (c) et photo d'une particule récupérée après le rebond de l'éprouvette (d).

Les résultats des rendements de déposition sont donnés sur la Figure 4.27. Le rendement augmente avec l'augmentation de la température du gaz. Compte tenu du fait que la vitesse des particules augmente avec l'augmentation de la température de gaz [34], on peut penser que plus de particules atteignent une vitesse supérieure à la valeur critique qui conduit à une augmentation du rendement de déposition.

La méthode couramment utilisée pour améliorer le rendement de déposition est d'augmenter la température du gaz principal. Mais cette méthode n'est pas adaptée au cas des particules AZ91D en raison leur point de fusion bas (600°C).

Deux solutions sont alors à envisager pour améliorer ce rendement:

- Augmenter la température de gaz principal;
- Choisir une taille de particule plus petite [35,36];
- Améliorer la vitesse d'impact des particules en projetant sous gaz hélium [37] ou en optimisant la géométrie de buse [18,38].

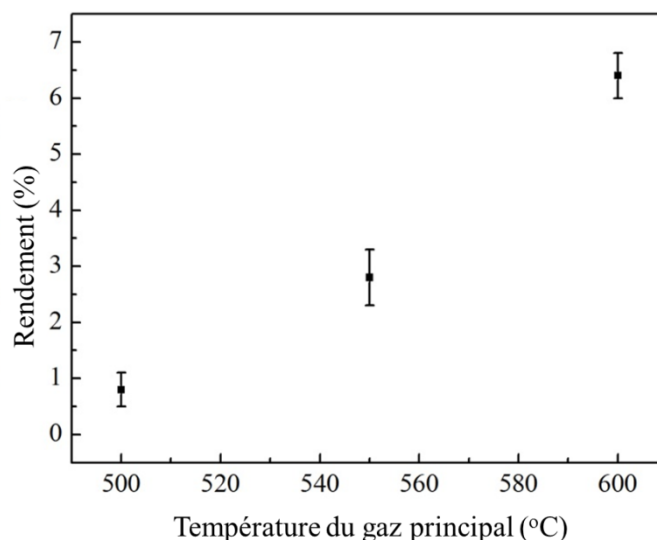


Figure 4.27: Effet de la température du gaz sur le rendement de dépôt.

L'observation des particules au sein du revêtement (Figure 4.26a-c) a montré que la forme de particules formant le dépôt était plate tandis que la forme de particules dans la poudre originale était sphérique (Figure 4.5a). Aussi, il peut être déduit que les particules au sein des revêtements ont subi des déformations importantes. Figure 4.26d représente l'analyse du grain dans une particule projetée et ayant rebondi. La flèche blanche indique la direction d'impact sur la particule. On constate que non seulement la forme des particules change, mais aussi l'orientation des grains. Au sein de la particule originale, l'orientation des grains est aléatoire. Après impact un arrangement ordonné dans la zone d'impact se dessine et la direction d'arrangement des grains est perpendiculaire à la direction du rebond. En conséquence, cet alliage de Mg peut se déformer et former un revêtement par projection à froid.

Les surfaces de fracture des revêtements préparés à 500°C, 550°C et 600°C sont représentées sur la Figure 4.28. Des écrasements longs et minces peuvent être observés sur ces photos. Sur la Figure 4.28d qui présente un zoom d'une partie de la Figure 4.28b, des billes sphériques et des structures en forme de fossettes sont visibles ce qui permet d'affirmer que certaines particules ont eu une énergie suffisante pour atteindre une fusion partielle à l'impact. Ceci peut s'expliquer comme suit: en projection à froid, les particules arrivant sur le substrat éliminent par impact le film d'oxyde et génèrent grâce à leur vitesse et leur énergie élevées la création d'une adhérence métallique. Ainsi, si

l'énergie de ces particules atteint un niveau suffisant (énergie seuil), la chaleur due à l'instabilité de cisaillement adiabatique ne peut être évacuée et une fusion partielle des particules à impact peut avoir lieu [39]. Toutefois, la preuve de phénomènes liés à la fusion des particules à l'impact n'a pu être que très peu observée si bien que le mécanisme de dépôt des particules AZ91D reste principalement associé à un ancrage mécanique.

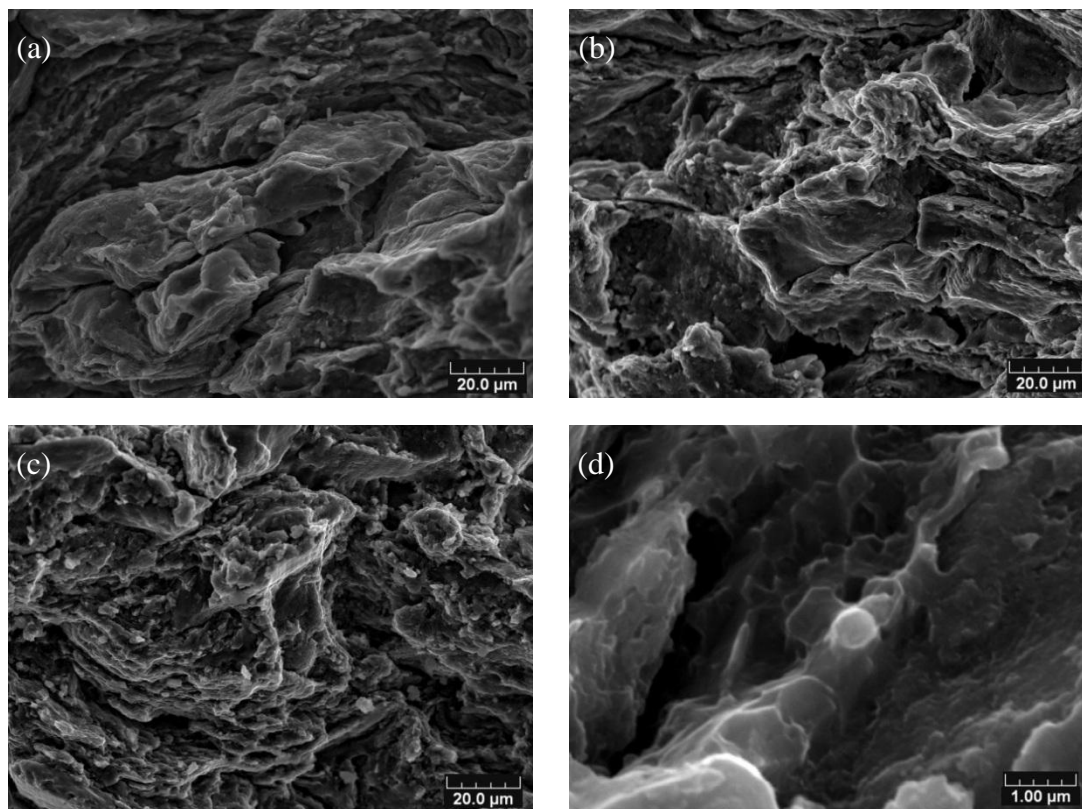


Figure 4.28: Microstructures de fracture du dépôt fabriqué à 500°C (a), 550°C (b), 600°C (c) et photo agrandie d'une partie de l'image b (d).

#### 4.5.3.2 Caractérisation de microstructure

En observant attentivement la Figure 4.26a, b et c, il peut être constaté que certaines zones de couleur noire sont présentes dans ces images. Ces zones ont été identifiées comme des pores dans le revêtement. Pourtant, le revêtement préparé à 500°C semblait exempt de pores et relativement dense comme montré dans la Figure 4.26a; quelques pores étaient visibles dans les revêtements fabriqués à 550°C et 600°C. L'augmentation de température du gaz permet à certaines particules de diamètre plus important de

participer à la construction du dépôt. Néanmoins, ces plus grosses particules subissent une déformation plus faible compte tenu de leur vitesse aussi plus faible. C'est l'explication retenue pour justifier de l'existence de pores dans les dépôts fabriqués à 550°C et 600°C. Le taux de porosité dans les revêtements a été calculé et le résultat est montré sur la Figure 4.29. La porosité des revêtements diminue légèrement avec l'augmentation de la température du gaz d'environ 4% à 3.5%. Il convient d'ajouter que dans cette recherche, la variation de température du gaz a été très étroite, limitée d'une part par la nécessaire déposition de particules et d'autre part par une température n'excédant pas le point de fusion de Mg (600°C). Cela a conditionné l'intervalle de vitesses de particules très resserré aussi. Pour ces raisons, la porosité des revêtements n'est pas significativement différente.

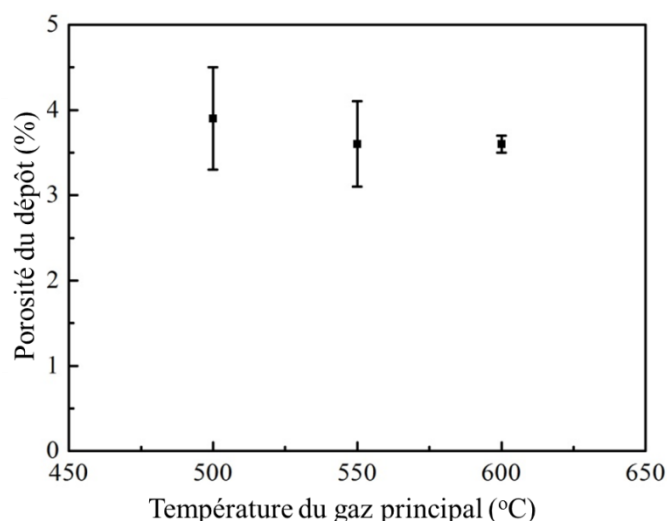


Figure 4.29: Effet du gaz principal sur la porosité des dépôts.

Le Magnésium étant un métal très actif et très facile à oxyder à température élevée, une analyse par DRX de la teneur en oxygène a été effectuée pour vérifier les réactions et les phénomènes d'oxydation des particules projetées à froid. Les spectres DRX de la particule initiale et des revêtements obtenus par différentes températures sont représentés en Figure 4.30. La phase Mg et  $Mg_{17}Al_{12}$  existent dans les revêtements réalisés aux trois températures, correspondant aux phases de la particule dans son état d'origine. Cela donne à penser qu'il n'y avait pas eu de réaction ni de transformation de phase au cours de la projection.

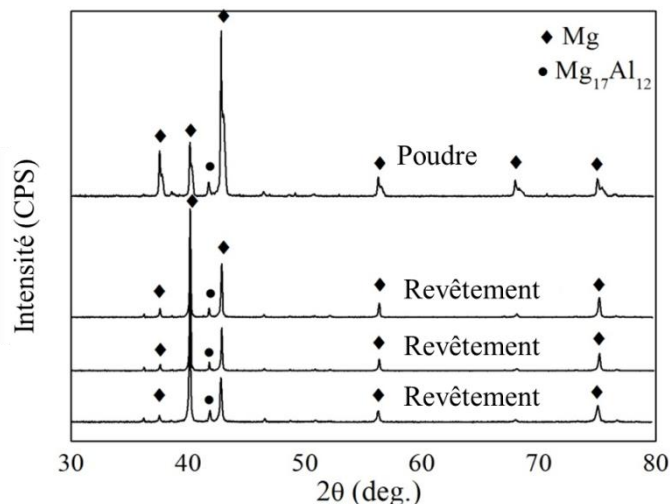


Figure 4.30: Spectres DRX des particules initiales et des revêtements.

Les résultats concernant les analyses de la teneur en oxygène sont affichés dans le Tableau 4.4. La teneur en oxygène dans le revêtement construit à 500°C augmente par rapport à celui de la particule originale passant de 273 ppm à 432 ppm, alors que cette valeur chute à 200 ppm pour le revêtement fabriqué à 600°C. Cette différence faible est probablement due à une erreur de mesure ne permettant pas de conclure que le revêtement ne subit aucune dégradation ni oxydation.

Tableau 4.4: Teneurs en oxygène pour les particules et les revêtements.

	Teneurs en oxygène (ppm)
Particule	273 ± 55
Dépôt fabriqué à 500 °C	432 ± 121
Dépôt fabriqué à 600°C	200 ± 107

#### 4.5.3.3 Propriétés mécaniques

La microdureté des revêtements préparés pour des températures différentes de gaz principal (500 °C, 550 °C et 600 °C) a été déterminée, et les résultats sont présentés sur la Figure 4.31. Il n'y a pas de modification de la microdureté en fonction de la température du gaz, elle reste voisine de 100 HV. En comparaison de la valeur de la microdureté de la particule dans son état original, 74.2 ± 4.3 HV la microdureté des revêtements augmente. Elle résulte de l'effet de durcissement dû à l'impact successif des particules ultérieures au cours de projection à froid.

Les revêtements préparés à 550°C et 600°C ont subi le test d'usure, le revêtement obtenu à 500°C étant trop mince pour le faire. Les résultats montrent que le coefficient de frottement du revêtement préparé à 550°C était  $0.27 \pm 0.02$  équivalent à celui du revêtement préparé à 600°C. Les taux d'usure pour ces deux revêtements à 550°C et 600°C correspondent respectivement à  $4.5 \pm 2.7 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$  et  $4.4 \pm 2.0 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ . Il peut ainsi être conclu que la température du gaz n'a pas d'effet significatif sur les deux caractéristiques, coefficient de frottement et taux d'usure.

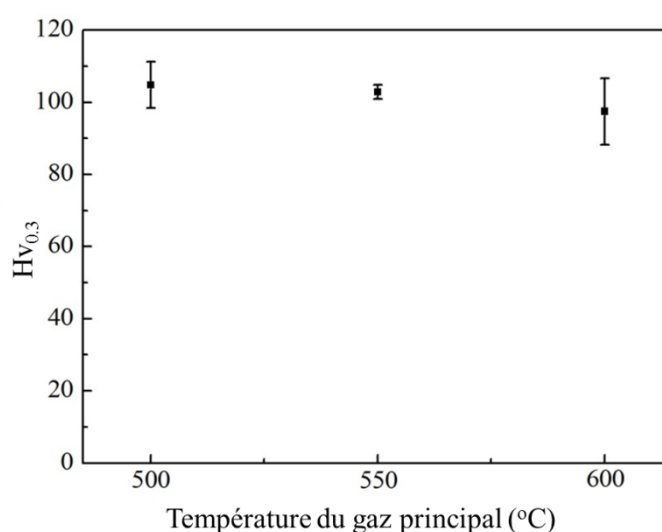


Figure 4.31: Effet de la température du gaz principal sur la microdureté des dépôts.

En complément à ces résultats, les morphologies de surface des revêtements après essai tribologique sont illustrées sur la Figure 4.32a et 4.32b pour les deux températures de gaz 550°C et 600°C. Il peut être constaté que certains matériaux de revêtement s'écailent sur les surfaces de deux revêtements. Il apparaît sur ces photos qu'un endommagement massif de la surface est survenu au cours du test d'usure. En plus des analyses sur les surfaces des revêtements, une étude par microscopie MEB a été effectuée sur la surface de la bille d'acier 100Cr6 ayant servi aux tests. Sa morphologie est représentée sur la Figure 4.32c. On constate que certains débris restent fixés sur la surface de la bille, et sont identifiés comme étant des éléments AZ91D. On peut alors penser que de la matière a été enlevée de la surface de revêtement et ait été transférée à la surface de la bille. Par conséquent, il peut être déduit que le mécanisme d'usure des



revêtements AZ91D est de type usure adhésive.

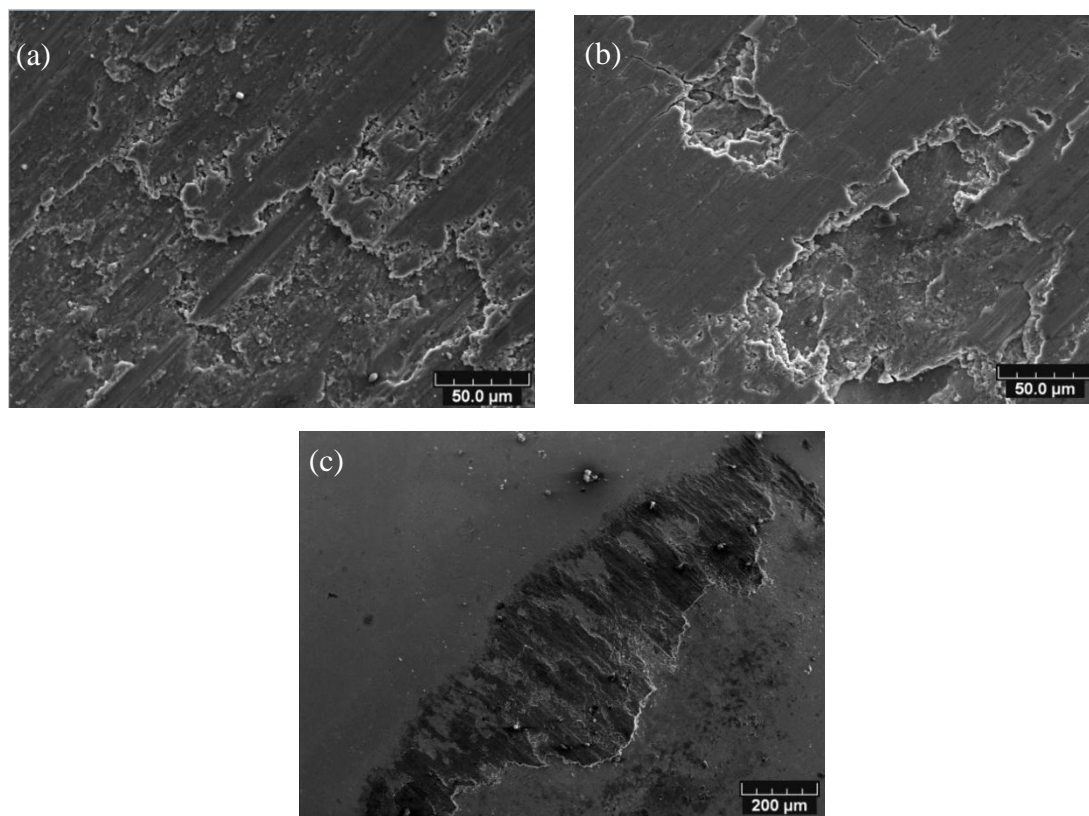


Figure 4.32: Morphologies de la surface des revêtements à 550°C (a) et 600°C (b) et de la surface de la bille (contrepartie) (c) après les tests tribologiques.

## 4.6 Conclusions

Sur la base des résultats obtenus au cours de cette étude, les conclusions suivantes peuvent être apportées :

1. Des revêtements denses de Mg ont été déposés avec succès par procédé de projection à froid;
2. Aucun revêtement n'a pu être fabriqué pour une température du gaz principal inférieure à 300°C; Par modélisation, la vitesse critique des particules de Mg est trouvée variant entre  $653 \text{ m s}^{-1}$  et  $677 \text{ m s}^{-1}$ .
3. Le rendement de déposition des particules de Mg et les taux de porosité de ce type de revêtements sont influencés par la température du gaz principal. Le rendement de dépôt et les taux de porosité présents dans les revêtements sont dépendants de la température du gaz principal. Avec une augmentation de cette



température de 350°C à 630°C, le rendement de projection augmente de 1.6% à 19.6% alors que la porosité des revêtements diminue de 10% à 1.4%. Aucune réaction d'oxydation n'a lieu lors de la projection.

4. L'adhérence des particules de Mg déposées sur substrat Al ( $3.3 \pm 0.8$  MPa) est plus importante que celle trouvée sur les substrats en acier inoxydable ( $2.2 \pm 0.8$  MPa) en raison de la meilleure déformabilité de ce premier substrat. Le mécanisme de collage des particules Mg sur substrats Al correspond à un collage métallique associé à un verrouillage mécanique alors que seul le collage métallurgie est responsable du collage entre particules Mg et substrats en acier inoxydable.

5. La modification de la température du substrat n'influence ni la porosité ni la microdureté du revêtement. En revanche, l'adhérence entre revêtement et substrat augmente par rapport à celle obtenue sur un substrat sans préchauffage en raison de l'augmentation de la superficie de zone d'ancrage et la zone d'adhérence métallurgie. L'adhérence maximale du revêtement atteint  $11.6 \pm 0.5$  MPa obtenue pour une température de préchauffage du substrat de 200°C.

6. Les revêtements en alliage AZ91D denses ont été fabriqués en employant une buse de géométrie rectangulaire à la température du gaz principal de 500°C à 600°C. Sous cette condition, le rendement de déposition augmente de 0.8% à 6.4% avec l'augmentation de la température des gaz de 500°C à 600°C. Le mécanisme de collage de particules AZ91D est principalement dû à l'ancrage mécanique. La porosité du revêtement AZ91D varie entre 3.6% et 3.9%. Aucune réaction d'oxydation n'a lieu lors de projection.

7. Le coefficient de frottement des revêtements préparés à la température du gaz principal de 550°C et 600°C est resté égal 0.27, alors que le taux d'usure des revêtements évolue de  $4.5 \pm 2.7 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$  à  $4.4 \pm 2.0 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$  lorsque la température augmente. Le mécanisme d'usure des revêtements est de type usure adhésive.

## Références:

1. L.X. Hu and E.D. Wang, Fabrication and mechanical properties of SiCw/ZK51A magnesium matrix composite by two-step squeeze casting, *Materials Science and Engineering A*, 2000, **278**(1-2), p. 267-271.
2. H. Lee, H. Shin, S. Lee and K. Ko, Effect of gas pressure on Al coatings by cold gas dynamic spray, *Materials Letters*, 2008, **62**(11-12), p. 1579-1581.
3. J. Morimoto, T. Onoda, Y. Sasaki and N. Abe, Improvement of solid cold sprayed TiO<sub>2</sub>-Zn coating with direct diode laser, *Vacuum*, 2004, **73**(3-4), p. 527-532.
4. L.L. Chang, E.F. Shang, Y.N. Wang, X. Zhao and M. Qi, Texture and microstructure evolution in cold rolled AZ31 magnesium alloy, *Materials Characterization*, 2009, **60**(6), p. 487-491.
5. R. Gehrman, M.M. Frommert and G. Gottstein, Texture effects on plastic deformation of magnesium, *Materials Science and Engineering A*, 2005, **395**(1-2), p. 338-349.
6. K. Yu, S.T. Rui, X.Y. Wang, R.C. Wang and W.X. Li, Texture evolution of extruded AZ31 magnesium alloy sheets, *Transactions of the Nonferrous Metals Society of China*, 2009, **19**(3), p. 511-516.
7. S.F. Hassan and M. Gupta, Development of a novel magnesium nickel composite with improved mechanical properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, **335**(1-2), p. L10-L15.
8. R.C. Dykhuizen, M.F. Smith, D.L. Gilmore, R.A. Neiser, X. Jiang and S. Sampath, Impact of high velocity cold spray particles, *Journal of Thermal Spray Technology*, 1999, **8**(4), p. 559-564.
9. A. Couret and D. Caillard, An in situ study of prismatic glide in magnesium--I. The rate controlling mechanism, *Acta Metallurgica*, 1985, **33**(8), p. 1447-1454.
10. M.F. Smith, J.E. Brockmann, R.C. Dykhuizen, D.L. Gilmore, R.A. Neiser and T.J. Roemer, Cold Spray Direct Fabrication - High rate, Solid state, Material Consolidation, *Material Research Society Symposium Proceedings*, 1999, **542**(5), p. 65-76.
11. M. Grujicic, J.R. Saylor, D.E. Beasley, W.S. DeRosset and D. Helfrich, Computational Analysis of the Interfacial Bonding Between Feed-powder Particles and the Substrate in the Cold-gas Dynamic-spray Process, *Applied Surface Science*, 2003, **219**(3-4), p. 211-227.

12. S. Rech, A. Trentin, S. Vezzù, J.G. Legoux, E. Irissou and M. Guagliano, Influence of Pre-heated Al 6061 Substrate Temperature on the Residual Stresses of Multipass Al Coatings Deposited by Cold Spray, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, **20**(1), p. 243-251.
13. M. Fukumoto, H. Wada, K. Tanabe, M. Yamada, E. Yamaguchi, A. Niwa, M. Sugimoto and M. Izawa, Effect of Substrate Temperature on Deposition Behavior of Copper Particles on Substrate Surfaces in the Cold Spray Process, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, **16**(5), p. 643-650.
14. D. Christoulis, S. Guetta, V. Guipont and M. Jeandin, The Influence of the Substrate on the Deposition of Cold-sprayed Titanium: An Experimental and Numerical Study, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, **20**(3), p. 523-533.
15. P. Richer, B. Jodoin and L. Ajdelsztajn, Substrate Roughness and Thickness effects on Cold Spray Nanocrystalline Al–Mg coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2006, **15**(2), p. 246-254.
16. X.K. Suo, X.P. Guo, W.Y. Li, M.P. Planche, R. Bolot, H.L. Liao and C. Coddet, Preparation and Characterization of Magnesium Coating Deposited by Cold Spraying, *Journal of Materials Processing Technology*, 2012, **212**(1), p. 100-105.
17. T. Schmidt, F. Gärtner, H. Assadi and H. Kreye, Development of a generalized parameter window for cold spray deposition, *Acta Materialia*, 2006, **54**(3), p. 729-742.
18. W.Y. Li, H.L. Liao, G. Douchy and C. Coddet, Optimal design of a cold spray nozzle by numerical analysis of particle velocity and experimental validation with 316L stainless steel powder, *Materials and Design*, 2007, **28**(7), p. 2129-2137.
19. H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff and H. Kreye, Bonding Mechanism in Cold Gas Spraying, *Acta Materialia*, 2003, **51**(15), p. 4379-4394.
20. C.J. Li, W.Y. Li and H.L. Liao, Examination of the Critical Velocity for Deposition of Particles in Cold Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2006, **15**(2), p. 212-222.
21. A. Sova, V. Kosarev, S. Klinkov and I. Smurou, Location of the Powder Injection as Independent Parameter to Control Particle Velocity and Temperature in Cold Spray, *Proceedings of the Thermal Spray: Global Solutions for Future Application, OH: ASM International*, 2010, p. 801-805.
22. B. Jodoin, Cold Spray Nozzle Mach Number Limitation, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2002, **11**(4), p. 496-507.

23. S.G. Hibbins, Proceedings of the International Symposium on Light Metals, *The Metallurgical Society of CIM*, 1998, p 265-280.
24. X.K. Suo, X.P. Guo, W.Y. Li, M.P. Planche, R. Bolot, H. Liao and C. Coddet, Influence of gas temperature, particle size and substrate material on the deposition behavior of cold sprayed magnesium coatings, *Proceedings of the Thermal Spray, OH: ASM International*, 2011, p. 1059-1063.
25. J. Legoux, E. Irissou and C. Moreau, Effect of substrate temperature on the formation mechanism of cold-sprayed aluminum, zinc and tin coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, **16**(5-6), p. 619-626.
26. S. Yin, X.F. Wang, W.Y. Li and X.P. Guo, Examination on substrate preheating process in cold gas dynamic spraying, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, **20**(4), p. 852-859.
27. V.K. Champagne, D. Helfritsch, P. Leyman, S.G. Ahl and B. Klotz, Interface material mixing formed by the deposition of copper on aluminum by means of the cold spray process, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2005, **14**(3), p. 330-334.
28. T. Hussain, D.G. McCartney, P.H. Shipway and D. Zhang, Bonding Mechanisms in Cold Spraying: The Contributions of Metallurgical and Mechanical Components, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2009, **18**(3), p. 364-379.
29. T. Marrocco, D.G. McCartney, P.H. Shipway and A.J. Sturgeon, Production of Titanium Deposits by Cold-Gas Dynamic Spray: Numerical Modeling and Experimental Characterization, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2006, **15**(2), p. 263-272.
30. B. Nami, S.G. Shabestari, H. Razavi, S. Mirdamadi and S.M. Miresmaeili, Effect of Ca, RE elements and semi-solid processing on the microstructure and creep properties of AZ91 alloy, *Materials Science and Engineering A*, 2011, **528**(3), p. 1261-1267.
31. S. Lun Sin, D. Dub and R. Tremblay, An investigation on microstructural and mechanical properties of solid mould investment casting of AZ91D magnesium alloy, *Materials Characterization*, 2008, **59**(2), p. 178-187.
32. K. Wang, C.M. Liu, Y.B. Zhai and M.H. Zou, Microstructural characteristics of near-liquidus cast AZ91D alloy during semi-solid die casting, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, **20**(2), p. 171-177.

33. S. Yin, X.F. Wan and W.Y. Li, Computational analysis of the effect of nozzle cross-section shape on gas flow and particle acceleration in cold spraying, *Surface and Coatings Technology*, 2011, **205**(8-9), p. 2970-2977.
34. N. Cinca, M. Barbosa, S. Dosta and J.M. Guilemany, Study of Ti deposition onto Al alloy by cold gas spraying, *Surface and Coatings Technology*, 2010, **205**(4), p. 1096-1102.
35. B. Jodoin, L. Ajdelsztajn, E. Sansoucy, A. Zúñiga, P. Richer and E.J. Lavernia, Effect of particle size, morphology, and hardness on cold gas dynamic sprayed aluminum alloy coatings, *Surface and Coatings Technology*, 2006, **201**(6), p. 3422-3429.
36. T.C. Jen, L. Li, W. Cui, Q. Chen and X. Zhang, Numerical investigations on cold gas dynamic spray process with nano and microsize particles, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2005, **48**(21-22), p. 4384-4396.
37. T.H. Van Steenkiste, J.R. Smith and R.E. Teets, Aluminum coatings via kinetic spray with relatively large powder particles, *Surface and Coatings Technology*, 2002, **154** (2-3), p. 237-252.
38. A. Alkhimov, V. Kosarev and S. Klinkov, The features of cold spray nozzle design, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2001, **10**(2), p. 375-381.
39. P.F. R. Morgan, J. Pattison, C. Sutcliffe and W. O'Neill, Analysis of cold gas dynamically sprayed aluminum deposits, *Materials Letters*, 2004, **58**(7-8), p. 1317-1320.

## Chapitre 5 Elaboration des d é p ô ts composites par projection à froid

### 5.1 Mat é riaux et param è tres exp é rimentaux

#### 5.1.1 Introduction

Comme expliqu é pr é c é demment, le magn é sium (Mg) et ses alliages pr é sentent un potentiel int é ressant parmi tous les m é taux structuraux. Cependant leurs mauvaises propri é tés m é caniques et leur faible r é sistance à l'usure limitent le d é veloppement. C'est pourquoi, la recherche s'est focalis é e sur de nombreux proc é d é s ou de technologies pour am é liorer ces deux facteurs: propri é tés m é caniques et r é sistance à l'usure. À ce jour, il existe deux approches principales de travail: les composites à matrice m é tallique et les renforts de surface <sup>[1,2]</sup>. Les composites à matrice m é tallique (M é tal Matrix Composites, MMCs) sont des mat é riaux composites constitu é s d'au moins deux parties distinctes: un m é tal et un autre mat é riau qui peut ê tre aussi un m é tal <sup>[3]</sup>, une c é ramique <sup>[4]</sup> ou un composant organique <sup>[5]</sup>. Le m é canisme «renforc é e» de ce type de composite MMC est attribu é à

1. La force externe qui est transf é r é e à partir de la matrice vers la particule renforc é e;
2. La particule renforc é e qui emp ê che alors le mouvement de dislocation. Les c é ramiques comme SiC, TiC, B<sub>4</sub>C et TiB<sub>2</sub>, les m é taux par exemple Ni, Cu et les alliages du type Ti-6Al-4V pourraient agir en tant que phase renforc é e dans le composite à base de Mg. Parmi cet ensemble de mat é riaux, le SiC est tr è s souvent utilis é comme phase renforc é e en raison de sa haute dureté tr è s importante et de son co û t relativement faible.

De nombreux proc é d é s ou technologies peuvent ê tre utilis é s pour produire des composites à base de Mg, par exemple, le moulage sous pression (squeeze casting), la coul é e avec fusion-malaxage (melt stir technique), le frittage des poudres (powder

metallurgy), la déposition avec fusion désintégrée (disintegrated melt deposition), l'infiltration de métaux en fusion à l'intérieur de céramiques poreuses (in situ reactive infiltration process) et encore la projection (spray forming). Des composites à base de Mg avec 30 vol.% SiC ont été fabriqués par le moulage sous pression <sup>[1, 6-8]</sup> et par la coulée avec fusion-malaxage <sup>[9,10]</sup>. Mais les produits des réactions éventuelles Mg<sub>2</sub>Si et MgO générés en raison de la haute température du procédé possèdent des mauvaises propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion. Le frittage des poudres est un autre procédé pour produire des composites à base de Mg, avec une teneur maximale des particules renforcées qui peut atteindre 30 vol.%. Cependant, la distribution des particules renforcées n'est pas homogène et les produits de réaction MgO et Mg<sub>2</sub>Si ainsi qu'une porosité relativement élevée ne peuvent être évités par ce procédé <sup>[11,12]</sup>. Dans le cas du procédé de la déposition avec fusion désintégrée, les métaux Ni et Cu sont utilisés en tant que particules renforcées. Mais la teneur en particules renforcées est très faible, environ de 3 vol.% <sup>[3,13]</sup>. Le procédé utilisant l'infiltration de métaux fondus à l'intérieur de céramiques poreuses permet quant à lui de fabriquer des composites avec un pourcentage des particules renforcées très élevé, environ 50 vol.%. Toutefois, seule une partie de ces particules renforcées peut être utilisée pour la demande de la propriété de mouillabilité de la matrice <sup>[4]</sup>. Comme indiqué par les auteurs, le problème principal de la projection provient de la trop forte porosité (20 vol.%) <sup>[14,15]</sup>.

Concernant maintenant le procédé de projection à froid, la plupart des métaux et de leurs alliages peut être déposée par cette technique <sup>[18]</sup>, et les composites à matrice métallique peuvent aussi être déposés avec une teneur élevée et une distribution homogène des phases renforcées <sup>[19-21]</sup>. La teneur de particules renforcées peut être augmentée par optimisation des conditions de projection, en choisissant de travailler sur la position d'injection de particules renforcées <sup>[22]</sup> ou sur le pré-traitement des particules projetées <sup>[23]</sup>. La teneur maximale de particules renforcées peut alors

atteindre jusqu'à environ 90 poids.% pour les composites à matrice métallique de type WC-Co [24].

Il convient de souligner qu'il y a actuellement peu d'articles sur les composites à matrice métallique à base Mg fabriqués par projection à froid. Dans ce chapitre, les travaux présentés correspondent à la mise en forme par projection à froid d'un composite à base de Mg avec des particules de SiC. L'effet de la taille et de la fraction volumique de SiC sur la microstructure et propriétés mécaniques de ce composite ont été étudiés. L'usure mécanisme de ce composite est aussi discuté dans ce chapitre.

### 5.1.2 Procédures Expérimentales

#### 5.1.2.1 Matériaux

Le mélange mécanique de la poudre commerciale pure AZ91D (Tangshan Weihao Mg Powder Co., Ltd, Chine) avec la poudre SiC (Sulzer Metco, Suisse) a été utilisé pour produire les revêtements. La composition chimique de l'alliage AZ91D est présentée dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1: Composition chimique de l'alliage AZ91D (poids.%).

Mg	90.26
Al	8.65
Zn	0.43
Mn	0.28
Cu	0.34
Fe	0.04

La morphologie des particules AZ91D est présentée sur la Figure 5.1a, qui montre que les particules sont sphériques. La distribution de taille montrée dans la Figure 5.1b a été mesurée par Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd, Royaume-Uni). Cette distribution de taille est comprise entre 34  $\mu\text{m}$  et 81  $\mu\text{m}$ .



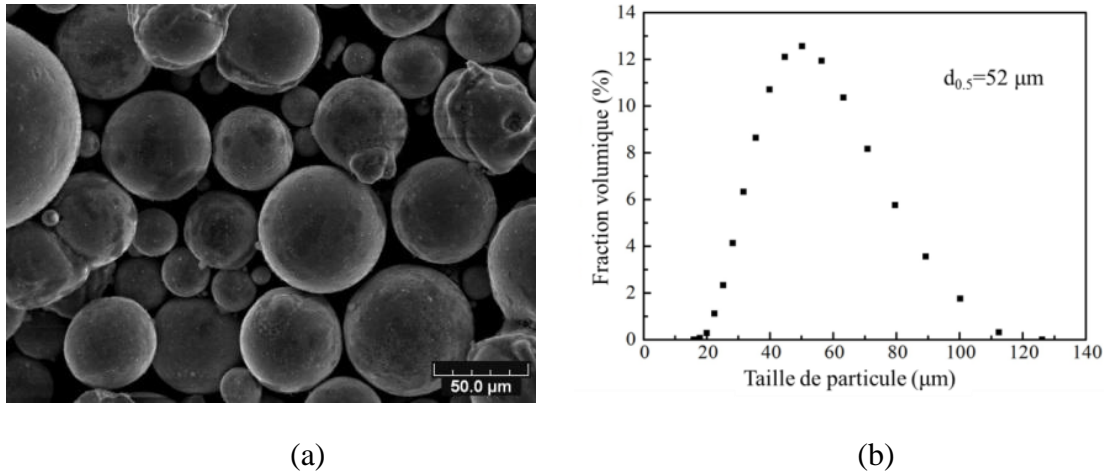


Figure 5.1: Morphologie de surface des poudres: AZ91D (a), de SiC (b).

Quatre poudres commerciales SiC (HC Starck, aux Etats-Unis) ont servi de phase de renforcement comme présenté dans la Figure 5.2. Les distributions granulométriques des poudres SiC sont présentées sur la Figure 5.2. Les diamètres moyens de ces poudres sont respectivement 68 µm, 27 µm, 14 µm, et 4 µm pour les quatre catégories de poudre SiC, donc ils sont nommés comme SiC-68, SiC-27, SiC-14 et SiC-4 respectivement.

#### 5.1.2.2 Déposition et caractérisation des dépôts

La projection à froid a été réalisée en employant le système de projection à froid commercial (CGT GmbH, Allemagne) avec la buse de section transversale rectangulaire développé au laboratoire. L'air comprimé est utilisé comme gaz de propulsion, et l'argon est comme gaz porteur de la poudre. La pression du gaz principal dans la pré-chambre est 2.5 MPa et sa température est 600°C. Concernant le gaz porteur, sa pression a été maintenue à un niveau supérieur à celui du gaz principal de manière à assurer une alimentation constante en poudre et sa température a été préchauffée à 200°C. Le taux d'alimentation en poudre est d'environ 70 g min<sup>-1</sup>. La distance de projection reste égale à 30 mm. La vitesse de déplacement de buse devant le substrat est fixé à 100 mm s<sup>-1</sup>. Des plaques en alliage Mg (AZ31) de dimension de 60 × 20 × 3 mm<sup>3</sup> ont été utilisées en tant que substrats et ont été sablées avant projection.

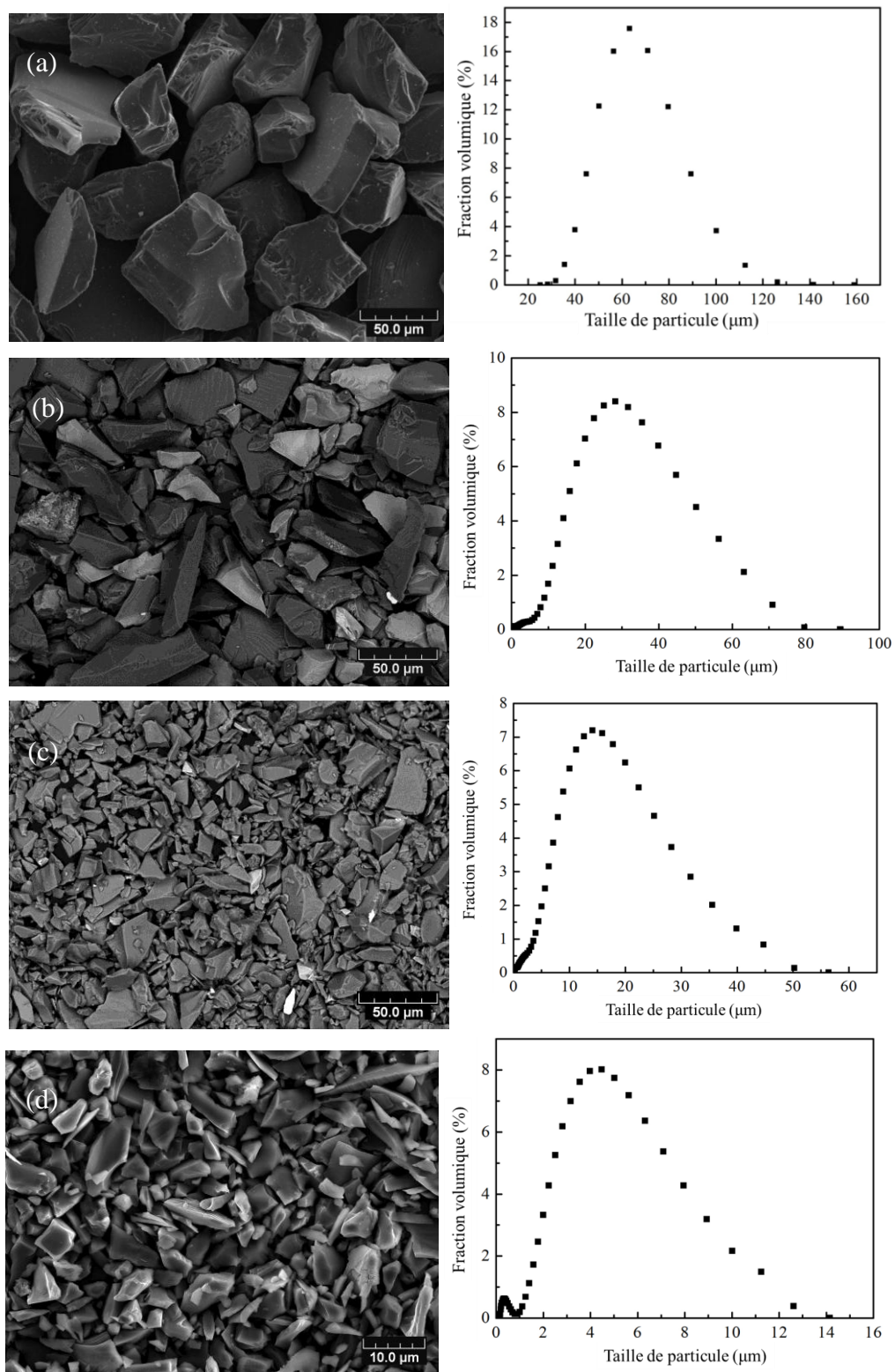


Figure 5.2: Morphologie et distribution de taille des poudres SiC de diamètre moyen de 68 µm (a), 27 µm (b), 14 µm (c) et 4 µm (d).

La morphologie de surface et la microstructure des revêtements en coupe transversales ont été examinées par microscope optique (OM, Nikon, Japon) et

microscope électronique à balayage (MEB, JEOL, JSM-5800LV, Japon). Le pourcentage de particules de SiC dans le composite a été déterminé par l'analyse d'images basée sur l'observation par microscopie optique. Le degré d'aplatissement des particules a été estimé sur la base des analyses d'images. Les morphologies des fractures et des traces d'usure de ces revêtements ainsi que du contre pion ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB, JEOL, JSM-5800LV, Japon) en mode image sur les électrons secondaires. La microdureté Vickers des revêtements a été quant à elle mesurée en utilisant une charge de 300 g pour un temps de chargement de 15 s. L'adhérence entre le revêtement et le substrat a été déterminé en utilisant un essai d'arrachement (ASTM C-633-01). L'appareil de traction (IC ESCOFFIER, Estotest 50, France) a été employé pour réaliser les tests en traction avec une vitesse de traction de  $1.56 \text{ mm min}^{-1}$ . Cinq échantillons ont été utilisés pour chaque revêtement.

Les essais en frottement ont été effectués avec le type Bille-Sur-Disque (BOD) sur le tribomètre CSM sous environnement ambiant. Au préalable à ces essais de frottement, toutes les surfaces des revêtements ont été polies pour obtenir une rugosité moyenne (Ra) d'environ  $0.05 \text{ }\mu\text{m}$ . La contrepartie est soit une bille en 100Cr6, soit en WC-Co de diamètre 6 mm présentant une surface polie miroir. La charge appliquée et la vitesse de glissement sont respectivement de 5 N et  $0.5 \text{ m s}^{-1}$ . La distance de glissement est, elle, de 500 m. Dans ce travail, les sections transversales des pistes ont été obtenues par un profilomètre (Altisurf 500) après le parcours des 500 m.

### 5.1.2.3 Simulation

La vitesse de la particule a été simulée par un modèle en 3D à l'aide du logiciel commercial FLUENT (version 12). L'étude a été réalisée sur un quart de la représentation spatiale en raison de la caractéristique axisymétrique de l'écoulement. Une méthode couplée implicite a été utilisée pour résoudre le champ d'écoulement dans un état stable. Le modèle standard de turbulence K- $\epsilon$  disponible dans FLUENT a été pris en compte. L'accélération des particules a été calculée à partir de la

modélisation des phases discrètes. Les détails des conditions aux limites sont consultables dans la littérature [25]. Le facteur de forme de particules, qui est défini comme le rapport de la surface d'une particule sphérique sur la surface de la particule étudiée avec le même volume, influe sur la force de traînée, et affecte ensuite la vitesse des particules. Dans cette étude, ce facteur a été estimé à 0.6 en raison de la forme irrégulière des particules de SiC.

## **5.2 Effet de la taille de particules SiC sur propriétés des revêtements**

### 5.2.1 Introduction

Compte tenu de l'attention croissante portée sur les revêtements composites dont les applications ne cessent de se développer dans les industries aérospatiale, des systèmes optiques, des instruments de précision, l'effet de la taille de la phase céramique sur le rendement de dépôt et sur les propriétés mécaniques a été étudié. Sova et al. ont étudié l'effet de la taille des particules sur la formation d'un revêtement constitué de particules SiC et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et ils ont souligné que les fines poudres céramiques produisent un effet d'activation important sur le processus de projection de métal (Al, Cu) permettant une augmentation notable du rendement de ces éléments métalliques dans le dépôt par rapport à la projection de métal pur. En même temps, la poudre de particules céramiques avec un plus grand diamètre produit un effet d'érosion forte qui réduit considérablement la croissance du revêtement et donc du rendement de dépôt du composant métallique [26]. Ang et al. ont étudié l'effet de la taille des particules WC sur le revêtement fabriqué par projection à froid et ont remarqué qu'il existait une limite de taille des particules au-dessus de laquelle l'épaisseur des revêtements n'augmente plus [27].

Par conséquent, trois types de poudre SiC présentant une granulométrie différente ont été utilisés dans cette section. Les effets de la taille de SiC sur la microstructure et les propriétés mécaniques ont été examinés.

## 5.2.2 Matériaux et paramètres de projection

Trois poudres de SiC avec un diamètre moyen de 27  $\mu\text{m}$ , 14  $\mu\text{m}$  et 4  $\mu\text{m}$  sont utilisés dans cette section. Leurs morphologies et distributions de taille sont affichées en Figure 5.2b-d. Les poudres AZ91D (présentées sur la Figure 5.1) et SiC ont été mélangés mécaniquement dans un rapport volumique de 17:3.

Les paramètres de projection comme les moyens de caractérisation restent identiques à ceux présentés dans la section 5.1.2.

## 5.2.3 Résultats et discussion

### 5.2.3.1 Microstructures des dépôts composites

Les morphologies des revêtements composites fabriqués à partir des trois tailles différentes de particules SiC sont présentées sur la Figure 5.3. On remarque la présence de deux phases dans les revêtements. L'une est la phase de renforcement indiquée par des flèches blanches sur la figure et l'autre est la phase de la matrice métallique. Il peut être constaté que les particules SiC sont disposées autour des particules AZ91D, et que son contenu diminue avec la diminution de tailles des particules SiC. L'analyse d'images a été utilisée pour déterminer la teneur en SiC dans les revêtements. Le pourcentage de SiC dans le revêtement composite avec des particules SiC de diamètres les plus importants est  $19.2 \pm 2.9$  vol.%, ce qui est plus élevé que celui trouvé dans la poudre initiale (15 vol.%). Si l'on se réfère aux résultats des références <sup>[19,28]</sup>, le pourcentage de la phase céramique doit être moins important que celui de la poudre initiale. Mais M. Yu et al. ont observé également la même tendance dans leurs revêtements lorsqu'ils ont projeté des particules SiC de taille encore plus importante. Ils ont expliqué que l'énergie cinétique de ces particules SiC était alors élevée due à leur grande taille et qu'elle pouvait contribuer à diminuer la perte de poudre dans le jet à grande vitesse <sup>[29]</sup>. Le résultat des analyses d'images montre que le pourcentage de particules SiC de 14  $\mu\text{m}$  dans le revêtement est de  $9.0 \pm 0.2$  vol.%, ce qui est inférieur à celui contenu dans la poudre initiale.

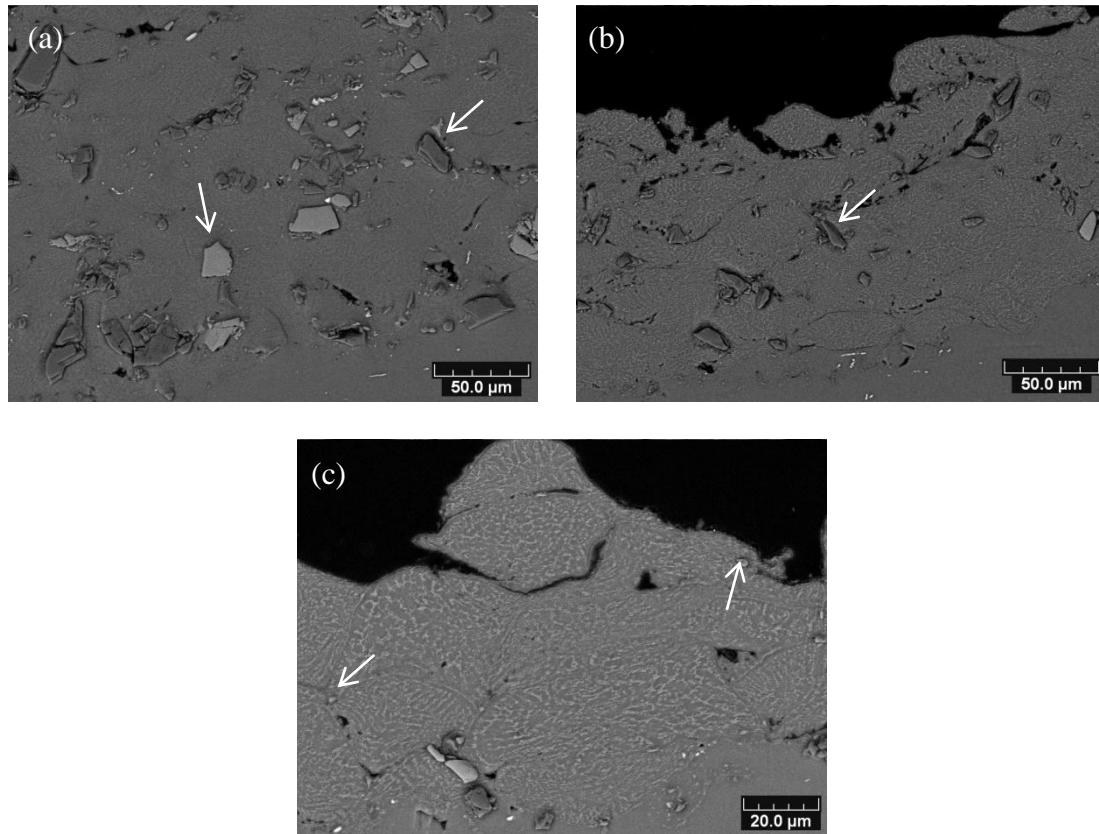


Figure 5.3: Microstructure des revêtements composites renforcés par des particules SiC ayant une taille de 27  $\mu\text{m}$  (a), 14  $\mu\text{m}$  (b) et 4  $\mu\text{m}$  (c).

La vitesse des particules de SiC et AZ91D a été par ailleurs simulée dans le but d'expliquer la diminution de la teneur en SiC dans le revêtement. Le résultat de cette simulation est représenté sur la Figure 5.4. On peut observer une augmentation constante de la vitesse (de 373  $\text{m s}^{-1}$  à 687  $\text{m s}^{-1}$ ) des particules SiC avec l'augmentation de la taille de 2  $\mu\text{m}$  à 27  $\mu\text{m}$ , puis l'apparition d'un palier lorsque les tailles de ces particules s'échelonnent entre 27  $\mu\text{m}$  et 51  $\mu\text{m}$ . Ainsi, dans le cas de la projection des particules SiC de diamètre moyen 14  $\mu\text{m}$  (intervalle compris entre 5  $\mu\text{m}$  et 29  $\mu\text{m}$ ), les vitesses de ces particules se situent dans une gamme 561  $\text{m s}^{-1}$  à 687  $\text{m s}^{-1}$ . Par conséquent, cette vitesse faible des particules SiC-14 pourrait entraîner un faible pourcentage de particules de SiC dans le revêtement.

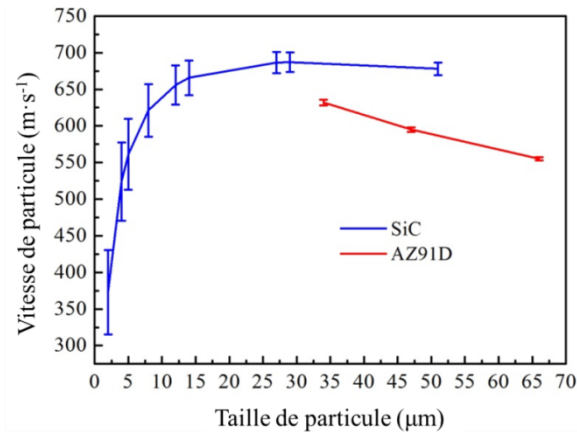


Figure 5.4: Evolution de la vitesse des particules en fonction de leur taille.

Le pourcentage de particules SiC de diamètre 4 µm dans le revêtement tel que illustré sur la Figure 5.3c est très faible et ce qui pourrait également être attribué à la diminution de la vitesse des particules. La vitesse des particules de diamètre 4 µm en fonction de leur longueur de trajet est modélisée sur la Figure 5.5a. L'écoulement de gaz est influencé par l'onde d'expansion et l'onde de contraction, et la vitesse du gaz connaît en conséquence une perturbation. Les petites particules étant plus fortement affectées par l'écoulement de gaz, on peut observer sur cette courbe la présence de la perturbation lorsque la particule sort de la buse ( $x > 0.205$  m). Par ailleurs, la vitesse de ces particules diminue rapidement pour une position proche du substrat, correspondant à l'effet de l'onde de choc comme montré sur la Figure 5.5b. En effet, sur cette figure, il apparaît une augmentation forte de la pression à proximité du substrat avec une épaisseur de 1.8 mm pour cette zone relative aux ondes de choc. La particule de petit diamètre doit donc vaincre la résistance due à l'onde de choc pour atteindre le substrat. Finalement avec une vitesse de particules comprise entre  $373 \text{ m s}^{-1}$  et  $621 \text{ m s}^{-1}$ , les particules n'arrivent pas sur le substrat et très peu sont contenues dans le revêtement.

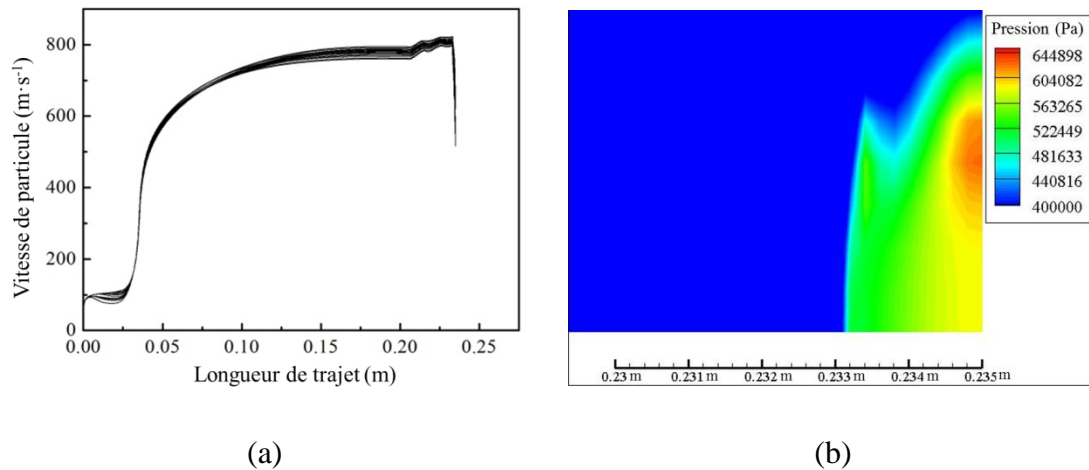


Figure 5.5: Evolution de la vitesse des particules SiC de diamètre 4 µm en fonction de la longueur du trajet (a), et évolution de la pression à proximité du substrat (b).

### 5.2.3.2 Propriétés mécaniques

L'adhérence des dépôts composites constitués par les trois catégories de particules SiC (4 µm, 14 µm et 27 µm) a été évaluée et le résultat est donné sur la Figure 5.6. L'adhérence entre le revêtement AZ91D et le substrat est  $12.0 \pm 5.8$  MPa. L'adhérence des revêtements composites augmente par rapport à celle du revêtement AZ91D (comprise entre 22.3 MPa à 23.5 MPa), elle est d'environ le double et cela quelle que soit la taille des particules SiC.

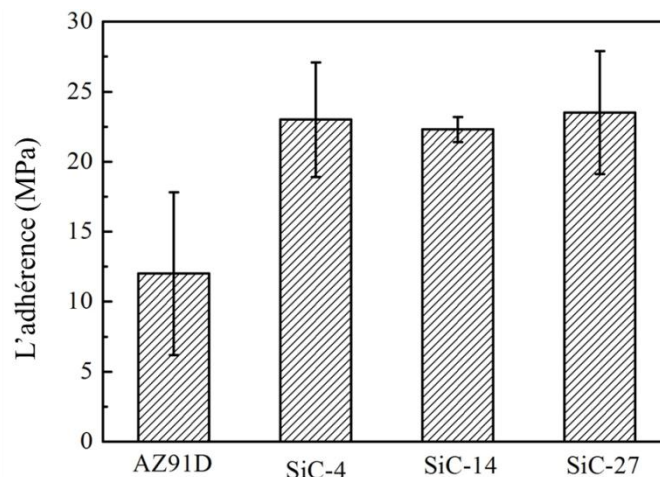


Figure 5.6: Effet de la taille des particules SiC sur l'adhérence des revêtements composites.

La microdureté de ces trois dépôts composites a également été mesurée, et le résultat est présenté sur la Figure 5.7. La microdureté du dépôt d'AZ91D est  $102.8 \pm$



1.9 HV. Les microduretés des revêtements composites sont entre 112 HV à 150 HV, supérieures à celle du revêtement AZ91D. De nombreux mécanismes de renforcement tels que le renforcement par dispersion de particules, le renforcement par écrouissage et le raffinement grain du matrice peuvent être cités pour expliquer cette augmentation dans les revêtements composites fabriqués par projection à froid [30]. Dans le cas des revêtements composites formés de particules SiC de taille moyenne 4  $\mu\text{m}$  et 14  $\mu\text{m}$  (microdureté de  $115.2 \pm 11.7$  HV et  $112.4 \pm 5.9$  HV), les mécanismes de renforcement sont principalement le renforcement par écrouissage et le raffinement de grain du matrice compte tenu de la taille et du pourcentage faible de la phase de renforcement. La microdureté du revêtement composite constitué des particules SiC les plus grosses de 27  $\mu\text{m}$  augmente jusqu'à 150 HV. Dans ce cas, le renforcement par dispersion de particules de SiC peut être tenu comme principal responsable de cette augmentation.

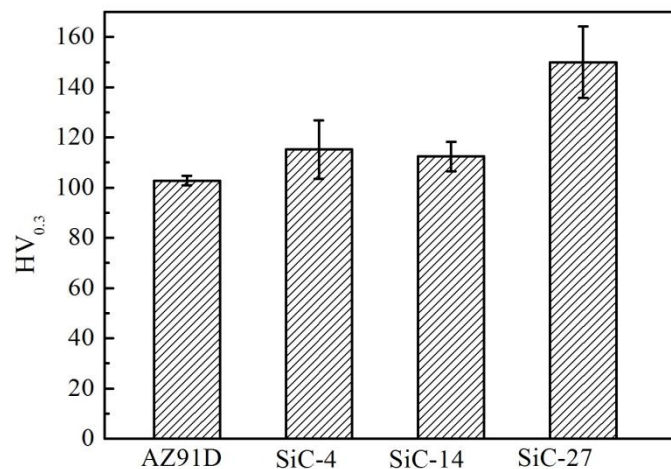


Figure 5.7: Effet de la taille des particules SiC sur la microdureté des revêtements composites.

## 5.3 Effet du pourcentage de particules SiC sur les propriétés des revêtements composites

### 5.3.1 Introduction

Dans la dernière section, l'effet de la taille des particules SiC sur la microstructure

et les propriétés mécaniques des revêtements composites a été étudié. Les résultats montrent que la poudre SiC de plus grand diamètre (27  $\mu\text{m}$  en moyenne) comporte le meilleur rendement de dépôt et que sa fraction volumique dans le dépôt est supérieure à celle dans la poudre initiale. En plus, cette poudre affiche des valeurs plus intéressantes de microdureté ( $150 \pm 14$  HV). En conséquence, c'est cette poudre SiC de 27  $\mu\text{m}$  en moyenne qui permet d'obtenir les meilleures propriétés des revêtements utilisables dans l'industrie lorsqu'il y a nécessité à montrer de fortes microdureté.

La fraction volumique de poudre céramique présente dans le mélange initial joue également un rôle important dans l'amélioration des propriétés des revêtements. Yu et al. ont étudié cet effet sur le rendement de dépôt et sur les propriétés mécaniques des revêtements composites SiC/Al5056 <sup>[29]</sup>. Ils ont remarqué que la microdureté des revêtements composites augmente avec l'augmentation de cette fraction volumique. Wang et al. ont également étudié l'effet du pourcentage de particules céramiques sur le rendement de dépôt et ils ont constaté que l'effet de martelages provoqués par les particules dures améliore les interactions entre la phase de la matrice et la phase dure conduisant à une augmentation du rendement de dépôt. Cependant, une fois que ce pourcentage en particules dures dépasse une certaine valeur, le processus de collage est alors dominé par les interactions entre particules dures, entraînant une diminution du rendement de dépôt <sup>[31]</sup>.

En liaison avec ces résultats, la fraction volumique de particules SiC dans les revêtements composites a donc été modifiée de manière à mettre en évidence l'effet de ce paramètre sur la microstructure et les propriétés mécaniques des revêtements.

### 5.3.2 Matériaux et procédés expérimentaux

La poudre de SiC avec un diamètre moyen de 27  $\mu\text{m}$  a été projetée. La poudre AZ91D et SiC ont été mélangés mécaniquement dans quatre rapports volumiques différents de 85:15, 70:30, 55:45 et 40:60.

Les paramètres de projection comme les moyens de caractérisation restent identiques à ceux présentés dans la section 5.1.2.

### 5.3.3 Résultats et discussion

#### 5.3.3.1 Microstructure des dépôts composites

Les poudres mélangées mécaniquement comprenant 15 vol.%, 30 vol.%, 45 vol.% et 60 vol.% de particules SiC ont été projetées par projection à froid, et leurs microstructures sont présentées sur la Figure 5.8. On observe qu'il n'y a pas de fissure à l'interface entre les revêtements et les substrats quel que soit le pourcentage de particules céramiques dans le mélange, ce qui prouve que l'adhérence entre revêtements et substrats est bonne. On observe également que l'épaisseur du revêtement varie quand la fraction volumique de SiC dans la poudre initiale augmente. Les revêtements composites ayant été préparés sous des conditions de projection identiques, l'épaisseur peut être considérée comme un paramètre valide pour caractériser le rendement de dépôt.

L'épaisseur des revêtements a été tracée en fonction de la fraction volumique de particules SiC présentes (Figure 5.9). Cette épaisseur augmente avec l'augmentation de 15 vol.% à 30 vol.% de la fraction de volume de particules SiC, puis diminue lorsque le pourcentage volumique des particules SiC passe de 30 vol.% à 60 vol.%. Wang et al. ont constaté cette même tendance, et ont expliqué que cet effet par le martelage des particules dures qui permet d'améliorer les interactions entre la phase de la matrice et la phase céramique, et conduit à une augmentation du rendement de dépôt. Cependant, comme expliqué précédemment, une fois que le pourcentage en particules dures excède une certaine valeur, le processus de collage reste dominé par les interactions entre particules dures et la diminution de rendement de dépôt apparaît.

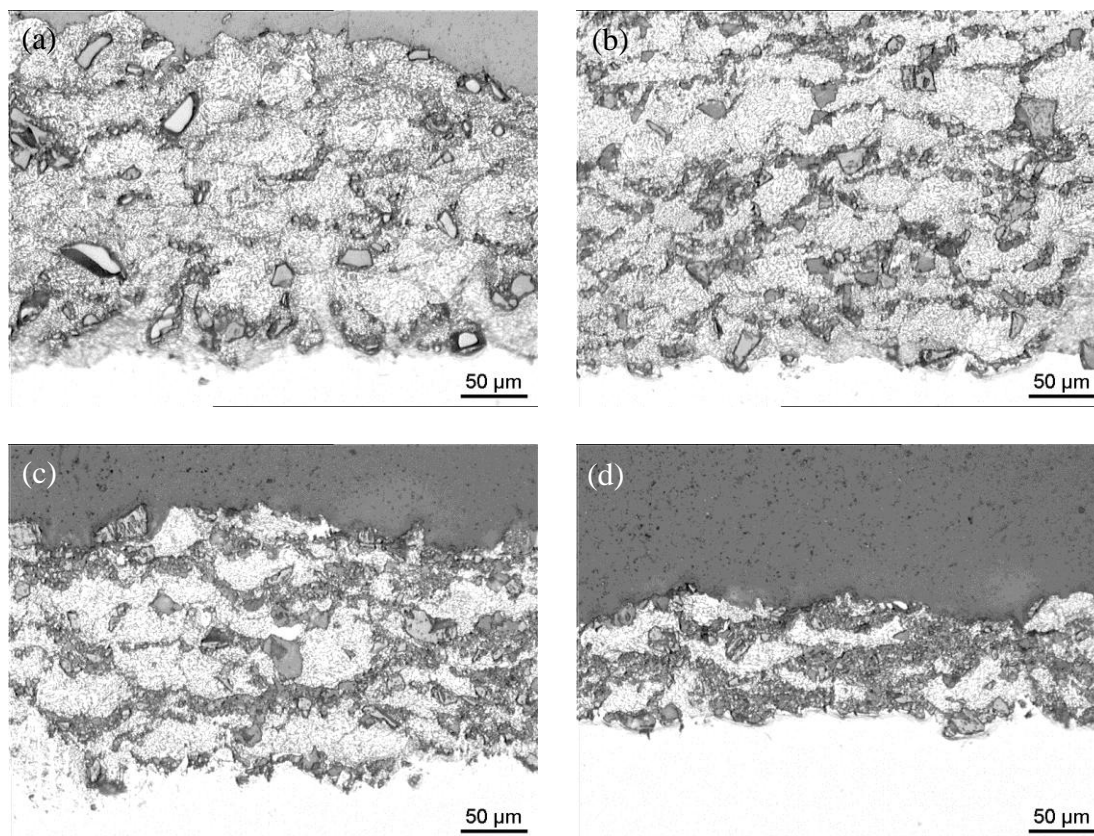


Figure 5.8: Microstructures des revêtements composites en fonction de la teneur de SiC dans la poudre initiale de 15 vol.% (a), 30 vol.% (b), 45 vol.% (c) et 60 vol.% (d).

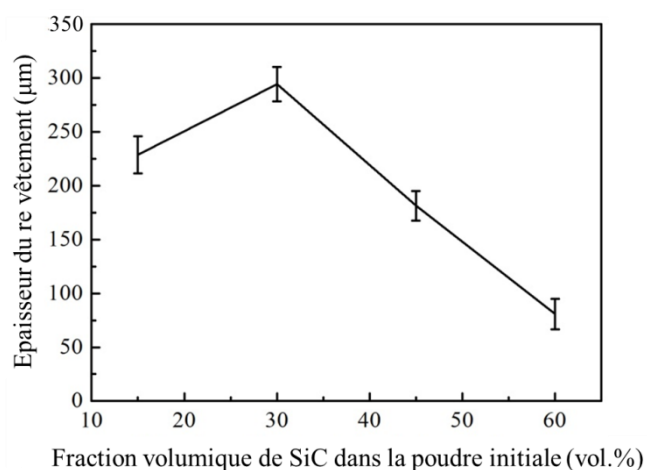


Figure 5.9: Evolution de l'épaisseur du revêtement composite en fonction de la fraction volumique de particules SiC dans le mélange initial.

Il y a deux couleurs de contraste qui peuvent être observées dans les images présentées sur la Figure. 5.8. Les particules ayant une couleur foncée (noire) ont été identifiées en tant que phase SiC, et celles avec une couleur de contraste plus claire

(grise) correspondent à la phase AZ91D. Ainsi, on peut observer que la fraction volumique de particules SiC dans les revêtements composites qui est montrée dans la Figure 5.10 augmente avec l'augmentation de cette fraction dans le mélange initial. En se basant sur l'analyse d'images, il existe dans les dépôts un pourcentage de 19 vol.%, 27 vol.%, 37 vol.% et 51 vol.% correspondant à un pourcentage de SiC dans le mélange initial de 15 vol.%, 30 vol.%, 45 vol.% et 60 vol.% respectivement. Des particules de SiC dans les revêtements composites se répartissent autour des particules AZ91D. Les particules AZ91D se déforment sous l'effet du martelage de particules SiC et leur degré d'aplatissement augmente avec l'augmentation du pourcentage de SiC dans les revêtements (et dans le mélange initial). Le degré d'aplatissement, correspondant au rapport entre longueur et largeur de la particule déformée, a été calculé en utilisant l'analyse d'images. Le résultat sur degré d'aplatissement est montré dans la Figure 5.11. Il est trouvé que le degré d'aplatissement de la poudre AZ91D dans le revêtement composite avec 15 vol.% SiC est de  $1.7 \pm 0.3$ . Ce degré d'aplatissement est maximum pour un pourcentage de particules SiC aussi maximum (51 vol.%).

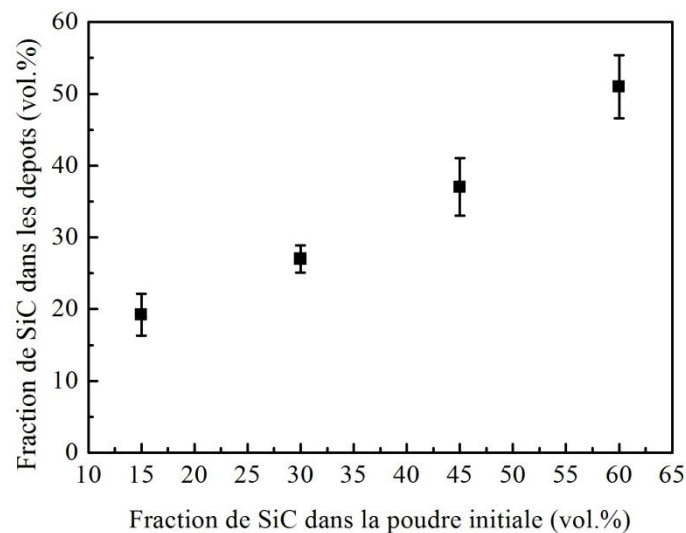


Figure 5.10: Fraction volumique de particules SiC dans les revêtements en fonction de la valeur dans la poudre initiale.

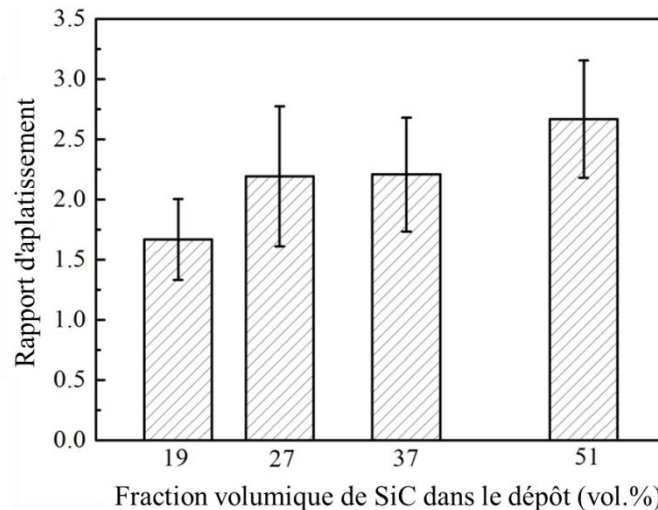


Figure 5.11: Degré d'aplatissement des particules AZ91D dans le revêtement composite.

### 5.3.3.2 Propriétés mécaniques

Les résultats de la microdureté des revêtements composites renforcés par différents pourcentages de particules SiC sont présentés sur la Figure. 5.12. La microdureté du revêtement AZ91D est  $97.5 \pm 9.2$  HV, celle des revêtements composites est plus élevée quel que soit le pourcentage de particules SiC dans le mélange. Cette microdureté des revêtements composites augmente passant de 150 HV à environ 200 HV avec l'augmentation de pourcentage de SiC de 30 vol.% à 60 vol.% de particules SiC. Deux raisons peuvent expliquer cette évolution :

1. D'une part, certaines particules SiC viennent jouer un rôle de soutien et de résistance à la déformation;
2. D'autre part, l'effet de martelage s'accroît avec l'augmentation du pourcentage de particules SiC, ainsi l'effet d'écrasement des particules AZ91D augmente.

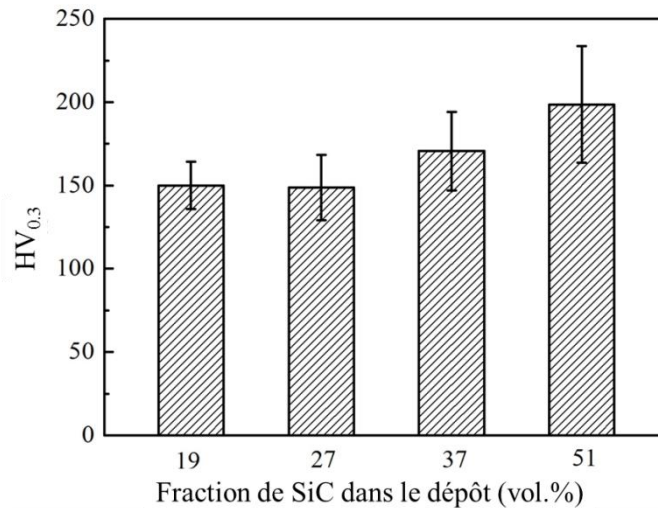


Figure 5.12: Effet du pourcentage de particules SiC sur la microdureté des revêtements composites.

En complément à ces résultats, l'adhérence entre revêtements composites et substrats a été mesurée, et elle est présentée sur la Figure 5.13. L'adhérence entre les revêtements et les substrats ne varie pas de façon significative en fonction des différents pourcentages de particules SiC dans le dépôt (23 MPa environ). La fracture se produit à l'interface entre revêtement et substrat, ce qui suggère que l'adhérence entre les particules est plus importante que celle à l'interface. En observant la Figure 5.8, il apparaît que le type de collage du revêtement de la Figure 5.8d est différent comparé aux autres des Figures 5.8a-c. En effet, les particules AZ91D sont complètement séparées par des particules SiC. L'adhérence entre les particules ne diminue pas, ce qui permet de conclure que l'adhérence entre particules AZ91D et particules SiC est comparable à celle entre particules d'AZ91D seules.



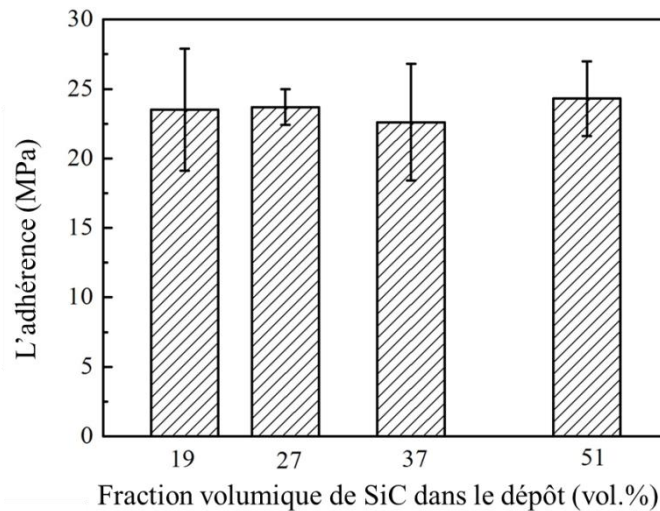


Figure 5.13: Effet du pourcentage en SiC sur l'adhérence des revêtements composites.

## 5.4 Discussion sur le mécanisme d'usure

### 5.4.1 Introduction

Au travers de ces derniers résultats, il a été observé que les particules SiC de petites tailles étaient difficilement intégrées au dépôt composite car fortement perturbées par la présence des ondes de choc dans l'écoulement. Pour les particules de plus grands diamètres, elles permettent d'augmenter à la fois la dureté

Dans cette partie, une poudre AZ91D a été mélangée à une poudre SiC de grande taille dans un rapport de 7:3 de manière à étudier le mécanisme d'usure du composite ainsi formé

### 5.4.2 Matériaux et paramètres de projection

La poudre SiC de diamètre moyen 68  $\mu\text{m}$  (Figure 5.2a) a été mélangée mécaniquement à la poudre SiC pour un rapport volumique de 7:3.

Les paramètres de projection comme les moyens de caractérisation restent identiques à ceux présentés dans la section 5.1.2.



### 5.4.3 Résultats et discussion

#### 5.4.3.1 Microstructure des d'épôts composites

La microstructure en vue transversale du revêtement composite est illustrée sur la Figure 5.14. Il peut être vu sur la Figure 5.14a que la distribution des particules SiC dans le composite semble homogène. Le résultat de l'analyse d'images indique que le pourcentage de SiC dans le dépôt est  $23.6 \pm 7.5$  vol.%, ce qui est inférieur au pourcentage initial de SiC dans le mélange. Par conséquent, il y a perte de particules SiC pendant la projection à froid. Il peut donc être déduit que le rendement de projection des particules SiC est inférieur à celui des particules d'AZ91D.

Sur la Figure 5.14b, la zone grise (notée A) correspond au matériau AZ91D et la zone noire (notée B) à la particule SiC. Aucun micro défaut n'est observable entre la particule SiC et la matrice, alors que certaines particules SiC sont cassées comme on peut le remarquer dans le cercle noir. Au cours de la construction du dépôt, il conviendrait alors de savoir si les particules SiC heurtent la matrice ou bien une particule SiC. (Si les particules SiC heurtent une particule SiC déjà déposée dans le revêtement, l'effet de rebond se produit ainsi qu'une fracture de la particule dans le dépôt.)

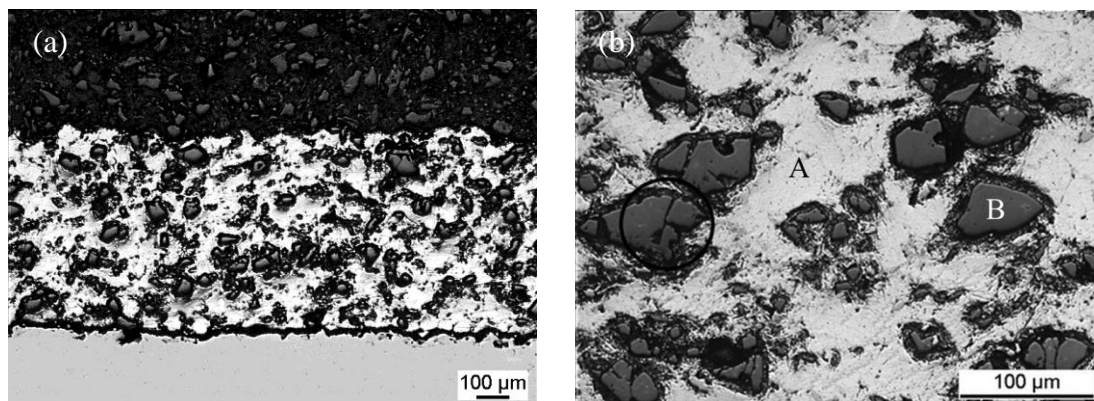


Figure 5.14: Microstructure du composite en coupe transversale: (a) à faible grossissement, (b) à fort grossissement.

La Figure 5.15 présente la morphologie de la fracture du revêtement composite. Il peut être observé qu'il n'y a pas de fossette sur la surface de rupture (Figure 5.15a),

en conséquence, on peut en déduire que la rupture est de type fragile. La fracture se produit surtout dans l'interface entre la particule SiC et la matrice AZ91D. Des petits fragments AZ91D comme ceux marqués par une flèche noire sont attachés à la surface des particules SiC (Figure 5.15b), ce qui est la preuve que la rupture s'est produite à l'interface de AZ91D/SiC.

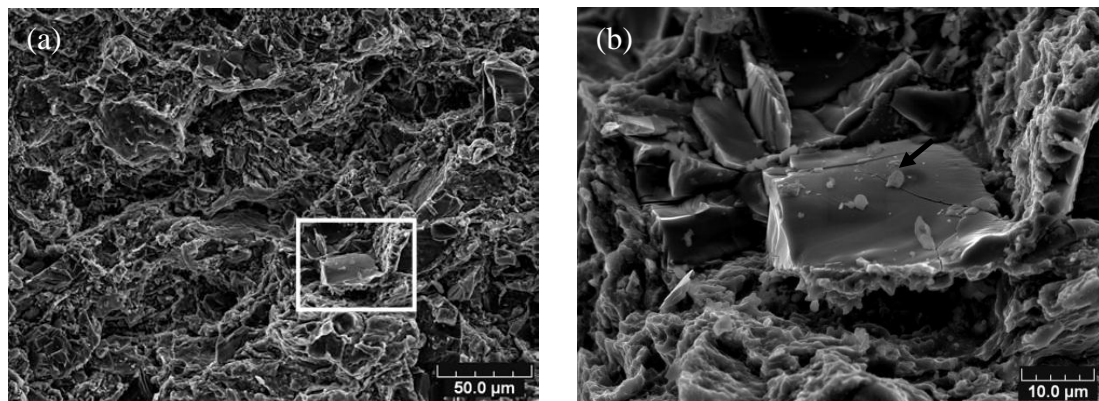


Figure 5.15: Morphologie du composite (a), et grossissement de la zone délimitée par le rectangle (a), (b).

La microdureté des revêtements a également été mesurée. La microdureté du revêtement composite est de  $140 \pm 19.2 \text{ HV}_{0.3}$  alors que celle de revêtement AZ891D est  $97.5 \pm 9.2 \text{ HV}_{0.3}$ . Ainsi, l'augmentation de la microdureté du revêtement composite (40% supérieure par rapport à celle du revêtement AZ91D) doit être attribuée principalement à l'effet de renforcement produit par les particules de SiC. D'une part, les particules de SiC distribuées uniformément pourraient limiter la déformation de la matrice AZ91D. D'autre part, le blocage des dislocations résulte de l'effet d'écrouissage si bien que la déformation de la matrice devient difficile.

#### 5.4.3.2 Comportement et mécanisme d'usure

Les coefficients de frottement des revêtements composites et AZ91D sont respectivement de 0.52 et 0.28. Ainsi, l'introduction de particules SiC augmente le coefficient de frottement du revêtement. Il est mentionné que l'augmentation de la microdureté d'un revêtement peut entraîner une diminution de la déformation élastique de la surface du revêtement et donc une diminution de la surface réelle de

contact entre le revêtement composite et la bille qui glisse <sup>[32]</sup>. La force de cisaillement nécessaire pour surmonter la résistance au glissement est de fait réduite. Par conséquent, le coefficient de frottement du composite doit être inférieur à celui du revêtement AZ91D pur. Toutefois, les résultats sont contraires et ils sont similaires à ceux trouvés pour le revêtement composite AZ91/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>[33]</sup>. L'augmentation du coefficient de frottement du revêtement composite pourrait être attribuée aux particules SiC travaillant comme barrière contre le glissement.

Le taux d'usure du composite est  $1.7 \pm 0.5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$  comparé à celui du revêtement AZ91D qui est  $4.4 \pm 0.5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ . Le revêtement composite présente donc le plus faible taux d'usure. Pour le revêtement AZ91D pur, la fragmentation des particules AZ91D joue le rôle le plus important pendant le processus d'usure. En effet, la fragmentation du revêtement AZ91D pur est due à une perte matérielle à la suite d'une déformation tangentielle répétitive de la surface du revêtement impliqué dans le processus de frottement. Lorsque des particules renforcées ont été ajoutées dans le revêtement, la force tangentielle générée par le contre pion diminue. Par conséquent, le taux d'usure du revêtement composite diminue.

La Figure 5.16 présente les morphologies des traces d'usure des revêtements AZ91D et composite. L'existence de sillons profonds sur la Figure 5.16a montre qu'une usure adhésive sévère se produit sur la surface du revêtement AZ91D. Cette usure adhésive forte, qui est caractérisée par l'endommagement de la surface du revêtement, transfère des éléments constitutifs de la surface du revêtement AZ91D à la bille. Concernant le mécanisme d'usure du revêtement composite contenant des particules SiC, il est différent de celui du revêtement AZ91D. En raison de l'effet de renforcement des particules, la déformation tangentielle de la surface du revêtement est maintenant atténuée lors du processus de glissement et, par conséquent, l'effet de fragmentation est diminué. On ne note pas la présence de sillons profonds. En revanche, on peut observer d'énormes dégâts sur la surface du revêtement composite,

Figure 5.16b. Certaines particules SiC sont d'échauffées sur la surface usée (entourées d'un cercle blanc sur la figure). Des particules SiC noyées dans le matériau composite jouent alors le rôle d'obstacle au glissement. La particule d'échauffée agit en tant que particule abrasive. Par conséquent, le mécanisme d'usure du composite correspond à une usure par abrasion.

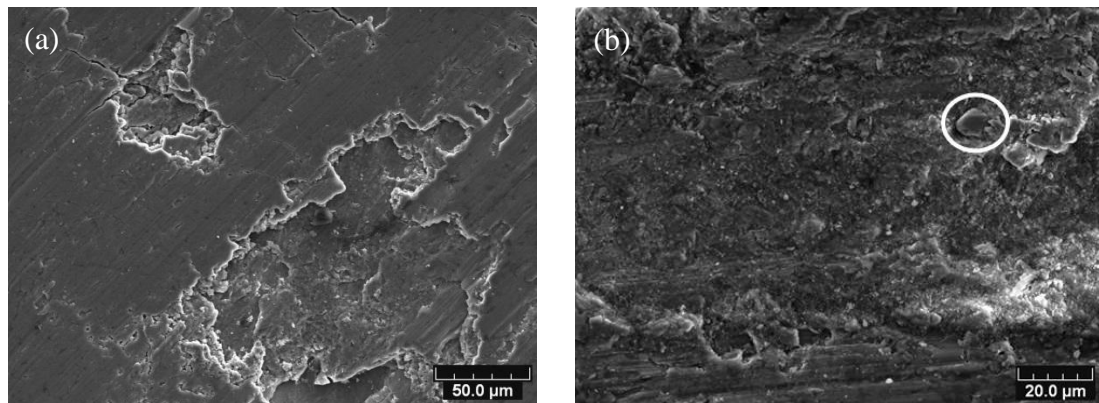


Figure 5.16: Morphologies des traces d'usure des revêtements AZ91D (a) et composite (b).

En plus de l'observation de la surface des revêtements AZ91D et composites, des analyses par SEM ont été effectuées sur le contre pion en 100Cr6. Les photos sont montrées en Figure 5.17. Certains débris peuvent être observés sur sa surface après l'essai sur le revêtement AZ91D (Figure 5.17a). Cela confirme qu'une usure adhésive s'est produite sur la surface de ce revêtement. Pour le revêtement composite maintenant (Figure 5.17b), des sillons d'usure sont présents sur la surface du contre pion. Les particules SiC étant plus abrasives que le pion, elles permettent « d'aplatir » les zones sur la surface du pion.

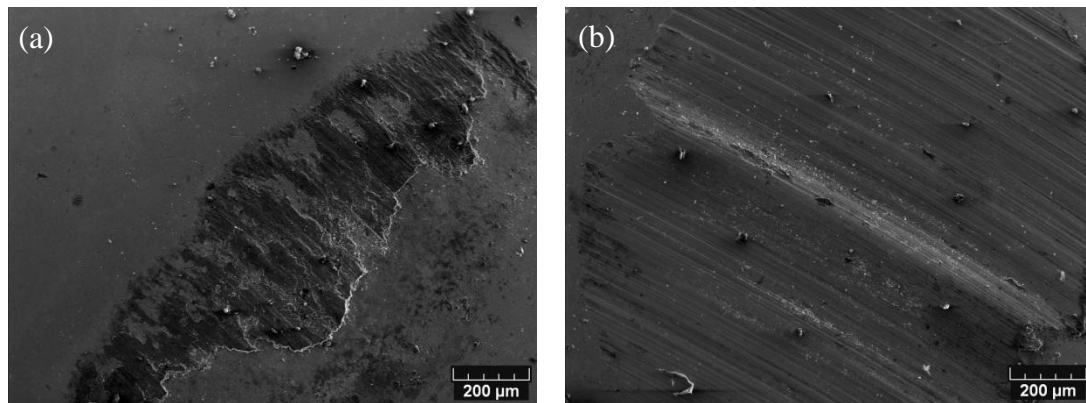


Figure 5.17: Morphologie du contre pion après l'essai d'usure pour: le revêtement AZ91D (a) et composite (b).

## 5.5 Conclusions

Des revêtements composites AZ91D/SiC denses ont été élaborés par projection à froid à partir de poudres mélangées mécaniquement et pour lesquelles les pourcentages de SiC dans le mélange initial ont été variés. Sur la base des résultats obtenus dans ce chapitre, les conclusions suivantes peuvent être apportées:

1. Le revêtement composite fabriqué par projection à froid présente une microstructure dense. Le pourcentage de particules SiC de grandes tailles (diamètre moyen de 27 μm) dans le revêtement composite est  $19.2 \pm 2.9$  vol.% qui est supérieur à celui donné initialement dans le mélange (15 vol.%). Par contre, pour les particules SiC de petite taille (4 μm de diamètre moyen), le pourcentage de SiC présent dans le dépôt est inférieur à l'initial. Une explication a été trouvée en lien avec l'évolution de la vitesse de ces particules plus fortement soumises à la perturbation des ondes de choc existant dans l'écoulement. En complément, la fraction volumique de particules SiC dans le mélange initial influence le rendement de projection. L'épaisseur maximale ( $294.2 \pm 15.9$  μm) du dépôt est obtenue en utilisant une poudre mélangée à 30 vol.% de particules SiC.

2. La taille des particules SiC joue un rôle dans l'amélioration des propriétés du dépôt composite car elle permet de modifier l'adhérence et la microdureté de ce

revêtement. Le pourcentage de particules SiC n'affecte pas l'adhérence entre revêtements composites et substrats.

3. Le coefficient de frottement du revêtement composite est supérieur à celui du revêtement AZ91D. La résistance à l'usure du revêtement composite est meilleure que celle du revêtement AZ91D. L'augmentation du coefficient de frottement et la diminution du taux d'usure peuvent être attribuées à l'effet de barrière contre le glissement dû à la présence des particules SiC dans le dépôt.

4. Le mécanisme d'usure du revêtement AZ91D pur peut s'identifier à une usure adhésive, tandis que celui du revêtement composite correspond à une usure par abrasion.

## Références:

1. K. Wu, M. Zheng, M. Zhao, C. Yao and J. Li, Interfacial reaction in squeeze cast SiC<sub>w</sub>/AZ91 magnesium alloy composite, *Scripta Materialia*, 1996, **35**(4), p. 529-534.
2. J.E. Gray and B. Luan, Protective coatings on magnesium and its alloys - a critical review, *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, **336**(1-2), p. 88-113.
3. S.F. Hassan and M. Gupta, Development of a novel magnesium/nickel composite with improved mechanical properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, **335**(1-2), p. L10-L15.
4. Q. Dong, L.Q. Chen, M.J. Zhao and J. Bi, Synthesis of TiCp reinforced magnesium matrix composites by in situ reactive infiltration process, *Materials Letters*, 2004, **58**(6), p. 920-926.
5. E. Neubauer, M. Kitzmantel, M. Hulman and P. Angerer, Potential and challenges of metal-matrix-composites reinforced with carbon nanofibers and carbon nanotubes, *Composites Science and Technology*, 2010, **70**(16), p. 2228-2236.
6. H. Lianxi and W. Erde, Fabrication and mechanical properties of SiC<sub>w</sub> / ZK51A magnesium matrix composite by two-step squeeze casting, *Materials Science and Engineering A*, 2000, **278**(1-2), p. 267-271.
7. M.Y. Zheng, K. Wu, S. Kamado and Y. Kojima, Aging behavior of squeeze cast SiC<sub>w</sub>/AZ91 magnesium matrix composite, *Materials Science and Engineering A*, 2003, **348**(1-2), p. 67-75.
8. Z. Trojanová, V. Gärtnerová, A. Jäger, A. Námešný, M. Chalupová, P. Palček, and P. Lukáč, Mechanical and fracture properties of an AZ91 Magnesium alloy reinforced by Si and SiC particles, *Composites Science and Technology*, 2009, **69**(13), p. 2256-2264.
9. Y. Cai, D. Taplin, M.J. Tan and W. Zhou, Nucleation phenomenon in SiC particulate reinforced magnesium composite, *Scripta Materialia*, 1999, **41**(9), p. 967-971.
10. R.A. Saravanan and M.K. Surappa, Fabrication and characterisation of pure magnesium-30vol.% SiCp particle composite, *Materials Science and Engineering A*, 2000, **276**(1-2), p.108-116.

11. C.Y.H. Lim, S.C. Lim and M. Gupta, Wear behaviour of SiCp-reinforced magnesium matrix composites, *Wear*, 2003, **255**(1-6), p. 629-637.
12. H.Y. Wang, Q.C. Jiang, Y. Wang, B.X. Ma and F. Zhao, Fabrication of TiB<sub>2</sub> particulate reinforced magnesium matrix composites by powder metallurgy, *Materials Letters*, 2004, **58**(27-28), p. 3509-3513.
13. K.F. Ho, M. Gupta and T.S. Srivatsan, The mechanical behavior of magnesium alloy AZ91 reinforced with fine copper particulates, *Materials Science and Engineering A*, 2004, **369**(1-2), p. 302-308.
14. T. Ebert, F. Moll and K.U. Kainer, Spray forming of magnesium alloys and composites, *Powder Metallurgy*, 1997, **40**(2), p. 126-130.
15. C.Y. Chen and C.Y.A. Tsao, Spray forming of silicon added AZ91 magnesium alloy and its workability, *Materials Science and Engineering A*, 2004, **383**(1), p. 21-29.
16. T.H. Van Steenkiste, J.R. Smith, R.E. Teets, J.J. Moleski, D.W. Gorkiewicz and R.P. Tison, et al., Kinetic spray coatings, *Surface and Coatings Technology*, 1999, **111**(1), p. 62-71.
17. S. Guetta, M.H. Berger, F. Borit, V. Guipont, M. Jeandin and M. Boustie, et al., Influence of Particle Velocity on Adhesion of Cold-Sprayed Splats, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2009, **18**(3), p. 331-342.
18. C.K.S. Moy, J. Cairney, G. Ranzi, M. Jahedi and S.P. Ringer, Investigating the microstructure and composition of cold gas-dynamic spray (CGDS) Ti powder deposited on Al 6063 substrate, *Surface and Coatings Technology*, 2010, **204**(23), p. 3739-3749.
19. E. Sansoucy, P. Marcoux, L. Ajdelsztajn and B. Jodoin, Properties of SiC-reinforced aluminum alloy coatings produced by the cold gas dynamic spraying process, *Surface and Coatings Technology*, 2008, **202**(16), p. 3988-3996.
20. S.R. Bakshi, V. Singh, K. Balani, D.G. McCartney, S. Seal and A. Agarwal, Carbon nanotube reinforced aluminum composite coating via cold spraying, *Surface and Coatings Technology*, 2008, **202**(21), p. 5162-5169.
21. M. Yandouzi, E. Sansoucy, L. Ajdelsztajn and B. Jodoin, WC-based cermet coatings produced by cold gas dynamic and pulsed gas dynamic spraying processes, *Surface and Coatings Technology*, 2007, **202**(2), p. 382-390.



22. A. Sova, V.F. Kosarev, A. Papyrin and I. Smurov, Effect of Ceramic Particle Velocity on Cold Spray Deposition of Metal-Ceramic Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, **20**(1-2), p. 285-291.
23. W.Y. Li, G. Zhang, C. Zhang, O. Elkedim, H. Liao and C. Coddet, Effect of ball milling of feedstock powder on microstructure and properties of TiN particle-reinforced Al alloy based composites fabricated by cold spraying, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2008, **17**(3), p. 316-322.
24. H.J. Kim, C.H. Lee and S.Y. Hwang, Superhard nano WC–12%Co coating by cold spray deposition, *Materials Science and Engineering A*, 2005, **391**(1-2), p. 243-248.
25. W.Y. Li, H.L. Liao, G. Douchy and C. Coddet, Optimal design of a cold spray nozzle by numerical analysis of particle velocity and experimental validation with 316L stainless steel powder, *Materials and Design*, 2007, **28**(7), p. 2129-2137.
26. A. Sova, A. Papyrin and I. Smurov, Influence of Ceramic Powder Size on Process of Cermet Coating Formation by Cold Spray, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2009, **18**(4), p. 633-641.
27. A.S.M. Ang, C.C. Berndt and P. Cheang, Deposition effects of WC particle size on cold sprayed WC-Co coatings, *Surface and Coatings Technology*, 2011, **205**(10), p. 3260-3267.
28. G.L. Eesley, A. Elmoursi and N. Patel, Thermal properties of kinetic spray Al–SiC metal-matrix composite, *Journal of Materials Research*, 2003, **18**(4), p. 855-860.
29. M. Yu, W.Y. Li, X.K. Suo and H.L. Liao, Effects of gas temperature and ceramic particle content on microstructure and microhardness of cold sprayed SiCp/Al5056 composite coatings, *Surface and Coatings Technology*, 2012, doi:10.1016/j.surfcoat.2012.05.050.
30. X.T. Luo, Gu.J. Yang and C.J. Li, Multiple strengthening mechanisms of cold-sprayed cBNp/NiCrAl composite coating, *Surface and Coatings Technology*, 2011, **205**(20), p. 4808-4813.
31. Q. Wang, K. Spencer, N. Birbilis and M.X. Zhang, The influence of ceramic particles on bond strength of cold spray composite coatings on AZ91 alloy substrate, *Surface and Coatings Technology*, 2010, **205**(1), p. 50-56.

32. P.B. Srinivasan, C. Blawert and W. Dietzel, Dry sliding wear behaviour of plasma electrolytic oxidation coated AZ91 cast magnesium alloy, *Wear*, 2009, **266**(11-12), p. 1241-1247.
33. G. Faraji and P. Asadi, Characterization of AZ91/alumina nanocomposite produced by FSP, *Materials Science and Engineering A*, 2011, **528**(6), p. 2431-2440.

## Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse consistait à vérifier la faisabilité du procédé de projection à froid pour l'élaboration de revêtements de magnésium et composites de magnésium. Des revêtements en magnésium, en alliage de magnésium (AZ91D) et des composites à matrice métallique (AZ91D + SiC) ont été fabriqués par cette technique. L'analyse de ces revêtements en termes de vitesse critique, de rendement de dépôt et de microstructure a été dans un premier temps étudiée, puis une recherche des propriétés mécaniques (adhérence, microdureté et comportement en friction) et mécanismes de formation de dépôt a suivi. La vitesse critique ainsi que la déformation de la particule ont été simulées par les logiciels commerciaux Fluent et Abaqus.

L'étude montre que la projection à froid peut être utilisée favorablement pour élaborer l'ensemble de ces revêtements. Les conclusions suivantes peuvent être données:

1. Concernant les revêtements de magnésium tout d'abord:
  - a. Des particules de magnésium ont été projetées avec une température de gaz propulsif variant entre 300°C et 630°C. Aucun revêtement ne peut être construit à 300°C, un mince revêtement existe à 350°C et son épaisseur augmente avec la température du gaz. Par modélisation, la vitesse critique des particules de Mg évolue de 653 m s<sup>-1</sup> à 677 m s<sup>-1</sup> pour cette gamme de température;
  - b. Le rendement de dépôt et les taux de porosité présents dans les revêtements sont dépendants de la température du gaz principal. Avec une augmentation de cette température de 350°C à 630°C, le rendement de projection augmente de 1.6% à 19.6% alors que la porosité des revêtements diminue de 10% à 1.4%. Aucune réaction d'oxydation n'a lieu lors de la projection;
  - c. Le rendement de dépôt maximal (59 ± 3.7%) a été obtenu en utilisant de la poudre dont la distribution de taille est comprise entre 22 µm et 64 µm;
  - d. L'adhérence des particules de Mg déposées sur le substrat en aluminium (3.3 ± 0.8 MPa) est plus importante que celle trouvée sur les substrats en acier inoxydable (2.2 ± 0.8 MPa) en raison de la meilleure déformabilité de ce premier

substrat. Le mécanisme de collage des particules Mg sur le substrat Al correspond à un collage métallurgique avec verrouillage mécanique alors que le mécanisme responsable du collage entre particules Mg et substrats en acier inoxydable est de type collage métallique uniquement;

e. La modification de la température du substrat par préchauffage de celui-ci avant projection n'influence ni la porosité ni la microdureté du revêtement. En revanche, l'adhérence entre le revêtement et le substrat augmente sous l'effet de la température de préchauffage (contre obtenue sur un substrat sans préchauffage) en raison de l'augmentation de la superficie de matériau d'ancrage et de la zone de collage métallurgique. L'adhérence maximale du revêtement atteint  $11.6 \pm 0.5$  MPa obtenue pour une température de préchauffage du substrat de  $200^{\circ}\text{C}$ .

2. Concernant les revêtements en alliage de magnésium AZ91D maintenant :

a. Un revêtement AZ91D dense a été fabriqué en employant une buse de géométrie rectangulaire pour une température du gaz principal de  $500^{\circ}\text{C}$ . Sous cette condition de projection (géométrie de buse), le rendement de dépôt augmente de 0.8% à 6.4% avec l'augmentation de la température des gaz de  $500^{\circ}\text{C}$  à  $600^{\circ}\text{C}$ . Le mécanisme de collage des particules AZ91D est principalement dû à un verrouillage mécanique;

b. La porosité du revêtement AZ91D varie entre 3.6% et 3.9% en fonction des conditions opératoires. Là encore, aucune réaction d'oxydation n'a lieu lors de projection ;

c. Le coefficient de frottement des revêtements préparés aux deux températures du gaz principal de  $550^{\circ}\text{C}$  et  $600^{\circ}\text{C}$  reste identique à 0.28, alors que leur taux d'usure change reste identique à  $4.4 - 4.5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$  lorsque la température augmente. Le mécanisme d'usure de ces revêtements est de type usure adhésive.

3. Enfin, concernant les revêtements composites:

a. La teneur en particules de renfort SiC présentes dans le revêtement composite est supérieure à celle dans la poudre originale lorsque les particules sont de grandes tailles. En revanche, elle est inférieure lorsque la poudre SiC est

composé de petits diamètres. Cela est dû à l'effet de vitesse de ces particules qui diminue après leur passage dans l'onde de choc. La fraction volumique des particules SiC dans la poudre originale influence le rendement de dépôt. Le rendement maximal est obtenu en utilisant de la poudre mélangée avec 30 vol.% de particules SiC;

b. La taille des particules de SiC dans le revêtement composite permet d'augmenter l'adhérence et la microdureté du revêtement mais leur teneur n'affecte pas l'adhérence entre revêtements composites et substrats;

c. Le coefficient de frottement du revêtement composite (0.52) est supérieur à celui du revêtement AZ91D (0.28). La résistance à l'usure du revêtement composite contenant des particules de SiC ( $1.7 \pm 0.5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ) est préférable à celle obtenue pour le revêtement AZ91D ( $4.4 \pm 0.5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ). L'augmentation du coefficient de frottement et inversement la diminution du taux d'usure peuvent être attribués à l'effet de barrière contre le glissement des particules de SiC;

d. Le mécanisme d'usure du revêtement composite correspond à une usure par abrasion.

# SPIM

■ École doctorale SPIM - Université de Technologie Belfort-Montbéliard  
F - 90010 Belfort Cedex ■ tél. +33 (0)3 84 58 31 39  
■ [ed-spim@univ-fcomte.fr](mailto:ed-spim@univ-fcomte.fr) ■ [www.ed-spim.univ-fcomte.fr](http://www.ed-spim.univ-fcomte.fr)

