

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA 1 FACULTÉ DE TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE MÉCANIQUE

Projet De Fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de

Master en Génie Mécanique

Option : Matériaux et Traitement des Surfaces

**Fabrication de Revêtements Composites
à Matrice Métallique**

Proposé et dirigé par :

Mr : Pr. BACHA Nacer Eddine

Réalisé par :

BACHA Ibrahim

ANNEE UNIVERSITAIRE 2015/2016



Dédicaces

*Ayant suivi notre stage au sein d'un groupe, on à pu a l'aide de dieu le tout puissant concevoir ce mémoire.
Je dédie ce mémoire*

A mes êtres les plus chères, ma mère et mon père (رحمه الله), Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère revenir vers toi ma mère peu de ce m'a fait et pour être utile à mon père est dans sa tombe.

A mes chères sœurs et mes frères j'espère que la vie vous préservera plein de bonheur, de réussite et une très bonne santé.

A tout mes amis

Ibrahim





REMERCIEMENTS

On remercie dieu le tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté et La patience pour faire ce travail.

On adresse nos vifs remerciements à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin pour la réalisation de ce modeste travail.

On tient à remercier notre promoteur M: BACHA Nacer -Eddine qui a été un très bon guide et un très bon professeur, on le remercie aussi pour son orientation et sa gentillesse de nous accueillir dans son Labo.

Nous remercions M^r MAMMERRI Sidali qui nous a témoigné de la sympathie et de l'intérêt, qui nous a aidés pour réaliser ce travail.

On remercie particulièrement le personnel du groupe N.D.T, U.R.D d'E.R.M.A aéro qu'on remercie de tous cœur.

A tout les professeurs du S.D.M université de Blida.

Résumé

L'objectif de ce mémoire est de fabriquer des revêtements composites à base de zinc par projection thermique afin d'augmenter leur résistance à l'usure abrasive sans perte de leur pouvoir de protection cathodique.

Pour cela, nous avons déposé les poudres de zinc et de céramiques à l'aide de deux torches en couches alternées (couche de zinc puis couche de céramique par dessus), et en couches simultanées (couche de zinc et couche de céramique en même temps).

Pour la couche de zinc, nous avons utilisé une poudre commerciale à 99.5 % à base de zinc. Pour les poudres céramiques, nous avons utilisé des poudres commerciales de Al_2O_3 /13% TiO_2 et Cr_2O_3 . Les torches à flamme, utilisées pour la projection thermique des poudres étaient la Castodyn DS 8000 et la Rototec 80 de Castolin Eutectic sur un substrat en acier au carbone.

La microscopie optique et électronique à balayage muni d'un système EDX ainsi que la spectrométrie par fluorescence X à dispersion d'énergie ont été utilisées pour caractériser la microstructure des revêtements déposés. La micro dureté, les essais d'usure et de corrosion ont été utilisés pour caractériser mécaniquement et électro chimiquement les revêtements composites.

Les résultats ont montré que:

- La projection simultanée et/ou alternée produisent des revêtements composites avec une grande porosité ouverte et fermée.
 - L'ajout d'une poudre céramique augmente la résistance abrasive du revêtement composite. Cependant, elle peut être améliorée en optimisant les paramètres opératoires de la projection thermique.
 - Le revêtement a un comportement global en corrosion similaire au revêtement de zinc déposé seul.
 - Une meilleure compréhension de l'incrustation des particules abrasives dans la matrice améliorera davantage le comportement global du revêtement composite.
-

Abstract

The purpose of this brief is to manufacture composite coatings by thermal spray zinc base to increase their resistance to abrasive wear without loss of cathodic protection power.

For that, we deposited zinc powders and ceramics with two torches in alternating layers (zinc layer and ceramic layer on top), and simultaneous layers (zinc layer and ceramic layer together).

To the zinc layer, we used a 99.5% commercial powder zinc based. For ceramic powders, we used commercial powders of Al_2O_3 / 13% TiO_2 and Cr_2O_3 . The flame torch, used for thermal spraying powders were the CastoDyn DS 8000 and Rototec 80 Eutectic Castolin on a carbon steel substrate.

Optical microscopy and scanning electron with a system EDX and XRF spectrometry energy dispersive were used to characterize the microstructure of deposited coatings. Micro hardness, wear and corrosion tests were used to characterize mechanically and electrochemically composite coatings.

The results showed that:

- The simultaneous and / or alternating projection produce composite coatings with a large open and closed porosity.
 - The addition of a ceramic powder increases the abrasion resistance of the composite coating. However, it can be improved by optimizing the operating parameters of the thermal spraying.
 - The coating has an overall behavior similar corrosion deposited zinc coating alone.
 - A better understanding of the embedding of abrasive particles in the matrix will further improve the overall behavior of the composite coating.
-

Introduction

Les agressions dues à l'usure ou à la corrosion sont un problème commun en ingénierie, que la pièce, le dispositif, le système, soient en contact avec des solides, des liquides ou des gaz. En général, l'endommagement causé par l'usure ou la corrosion peut être atténué.

Les procédés de déposition par projection thermique sont des techniques développées afin d'améliorer les propriétés mécaniques de divers composants industriels par recouvrement avec des couches de quelque dixième de millimètres d'épaisseur.

Dans la pratique, des revêtements à base de zinc ou d'aluminium sont employés pour recouvrir les surfaces, susceptibles de se corroder, pour le passage des piétons. Les exemples les plus courants sont les passerelles, les plateformes pétrolières, les navires, etc. En effet, lorsque les structures métalliques sont soudées, elles se corrodent de façon très dangereuse. Cette corrosion provoque des fissurations et des dégradations qui fragilisent la structure qui devient périlleuse pour la vie des gens qui les emploient. Cependant, le zinc tout comme l'aluminium, même s'ils ont une bonne protection cathodique, sont des métaux mous et deviennent au fil du temps lisses avec le passage incessant des piétons. Beaucoup de glissement des gens a été constatée et par conséquent beaucoup de blessures des piétons s'en suivent.

Le but de ce travail est de vérifier, si on ajoutant un oxyde au zinc, avec des méthodes d'applications et en proportion différentes, permettra d'améliorer la tenue en frottement du zinc tout en conservant sa protection cathodique.

Dans notre travail, nous avons préparé des revêtements composites zinc - oxyde avec différentes manières de déposition afin d'évaluer la tenue à l'usure et à la corrosion. La projection thermique à flamme a été utilisée pour fusionner les poudres de zinc et d'oxydes et les projeter sur un substrat en acier faiblement allié. Des essais de perte de masse et de corrosion seront faits sur les revêtements préparés. Les oxydes utilisés dans ce travail sont le Cr_2O_3 et le $\text{Al}_2\text{O}_3/13\% \text{TiO}_2$.

Pour cela, la présentation est scindée en quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique concernant les différentes techniques de projection thermique et leurs principes qui permettent de décrire le procédé de torche à flamme.
 - Le deuxième chapitre fait le point sur l'état actuel des connaissances concernant revêtement composite et leur composition ainsi que leurs différentes caractéristiques.
 - Le troisième chapitre représente la partie expérimentale dans laquelle nous avons exposé nos techniques expérimentales et la différente poudre utilisée pour notre recherche.
 - Le dernier chapitre est réservé à la présentation et à l'interprétation des résultats. Ce travail sera bien sûr clôturé par une conclusion générale.
-

Sommaire

Introduction

CHAPITRE 01 : Projection thermique

1.1 Principe et caractéristiques des dépôts.....	01
1.2 Les différents procédés de projection	02
1.2.1 Projection à la flamme.....	02
1.2.2 Projection par arc électrique entre deux fils.....	03
1.2.3 Projection HVOF.....	04
1.2.4 Projection à la torche à plasma.....	05
1.3 Application potentielle de la projection thermique.....	06
1.3.1 Construction de pièces massives.....	06
1.3.2 Revêtements de protection	06
1.3.2.1 Revêtements anticorrosion	06
1.3.2.2 Revêtements résistants aux hautes températures	07
1.3.2.3 Revêtements anti-usure	07
1.3.2.4 Revêtements fonctionnels.....	07

CHAPITRE 02 : Revêtements Composites

2.2 Propriétés et utilisations des oxydes.....	08
2.2.1 Oxyde de chrome (Cr_2O_3)	08
2.2.1.1 Caractéristiques Mécaniques Et Physique.....	08
2.2.1.2 Composition Chimique (%).....	08
2.2.1.3 Exemples D'application	09
2.2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/13\% \text{TiO}_2$	09
2.2.2.1 Caractéristiques Mécaniques Et Physiques	09
2.2.2.2 Exemples D'application	09
2.3 Elaboration de composites	09
2.3.1 Dépôts composites métal+métal	10
2.3.2 Dépôts composites métal+céramique.....	11
2.3.3 Dépôts composites à partir de poudres composites.....	13
2.4 Élaboration des dépôts composites à matrice métallique.....	14
2.4.1 Introduction	14
2.4.2 Propriétés générales des CMMp	16
2.5 Comportement tribologique des revêtements composites	16
2.5.1 Rôle des renforts.....	16
2.5.2 Rôle de la porosité.....	17
2.5.3 Rôle de la rugosité de surface	18
2.6 Revêtements composite multicouches	18

CHAPITRE 03 : Procédure Expérimentale

3.1 Introduction	21
3.2 Substrat	21
3.2.1 Composition chimique	21
3.3 Découpage des échantillons.....	22
3.4 Préparations des surfaces	22
3.5 Caractéristiques générales des poudres utilisées.....	23
3.6 Projection thermique	24
3.6.1 Caractéristiques générales des torches	25
3.6.1.1 Torche à flamme CastoDyn DS 800.....	25
3.6.1.2 Torche à flamme Rototec 80	25
3.7 Mesures d'épaisseur.....	25
3.8 Balance électronique	26
3.9 L'étude métallographie	26

3.9.1 Découpage par Micro tronçonneuse	27
3.9.2 L'enrobage.....	27
3.9.3 Le polissage.....	28
3.9.4 Polisseuse de finition	28
3.9.5 Microscope optique	29
3.9.6 Attaque chimique	29
3.10 Essai de Microscope Electronique à Balayage	29
3.11 Essai usure abrasive Taber.....	30
3.12 Essai de rugosité	30
3.13 Essai de micro dureté	31
3.14 Spectromètre de fluorescence X	32
3.15 Essai d'érosion	32
3.16 Essai de corrosion	33
CHAPITRE 04 : Résultats Et Interprétation	
4 Projection Thermique.....	34
4.1 Composition chimique du substrat.....	34
4.2 Poudres utilisées.....	34
4.3 Fabrication du revêtement.....	34
4.4 Analyse Microstructurale	34
4.5 Observation au microscope électronique à balayage	39
4.6 Résultat de spectromètre de fluorescence X à Dispersion D'énergie	41
4.7 Mesure d'épaisseur	43
4.8 Essai de Rugosité	44
4.9 Essais mécaniques.....	46
4.9.1 Usure abrasive Taber.....	47
4.9.2 Essais de micro-dureté	48
4.9.3 Essais d'érosion.....	51
4.10 Essais de corrosion.....	54
Conclusion générale.....	56

Liste des Figures

CHAPITRE 01 Projection Thermique

Figure 1.1: Principe de la projection thermique	01
Figure 1.2: Structure d'un dépôt obtenu par projection plasma	02
Figure 1.3: déposition par torche à flamme	03
Figure 1.4: projection à arc électrique	04
Figure 1.5: Principe de la projection thermique par HVOF	05
Figure 1.6: principe de la projection plasma	06

CHAPITRE 02 Revêtements Composites

Figure 2.1: Composite Ni + Al (48% at.)	11
Figure 2.2: Mécanisme de rupture de la gangue métallique lors de l'impact	14
Figure 2.3: Exemples de diverses morphologies et tailles des particules	15
Figure 2.4: Etapes successives de la destruction mécanique du revêtement multicouche et monocouche	19

CHAPITRE 03 Procédure Expérimentale

Figure 3.1: L'appareil de Spectromètre d'émission optique d'étincelle	21
Figure 3.2: Guillotine	22
Figure 3.3: Grenailleuse	23
Figure 3.4: Torche à flamme Roto tec 80 Castollin Eutect.	24
Figure 3.5: Torche à flamme Castodyn DS 8000	24
Figure 3.6: Appareil de mesure des couches de revêtements	26
Figure 3.7: Balance électronique	26
Figure 3.8: micro tronçonneuse	27
Figure 3.9: Enrobeuse STRUERS	27
Figure 3.10: Polisseuse	28
Figure 3.11: Polisseuse de finition	28
Figure 3.12: Microscope optique	29
Figure 3.13: appareil de Microscope Electronique à Balayage	30
Figure 3.14: abrasimètre circulaire taber 5131	30
Figure 3.15: Rugosimètre Hommell tester T500	31
Figure 3.16: schéma de fonctionnement de micro-dureté	31
Figure 3.17: micro-dure métrée TESTWELL type FM-300	32
Figure 3.18: Spectromètre de fluorescence X 800HS	32
Figure 3.19: appareil d'érosion	33
Figure 3.20: Potentiostat/Galvano stat EG&G 283	33

CHAPITRE 04 Résultats Et Interprétation

Figure 4.1: différents types d'échantillons de la projection thermique	36
Figure 4.2: coupe transversale du Zn	36
Figure 4.3: Coupe transversale Al ₂ O ₃ /13% TiO ₂	37
Figure 4.4: Coupe transversale Cr ₂ O ₃	37
Figure 4.5: Coupe transversale (Zn+Cr ₂ O ₃) alternée	37
Figure 4.6: Coupe transversale (Zn+ Al ₂ O ₃ /13% TiO ₂) alternée	38

Figure 4.7:Coupe transversale de (Zn+Cr ₂ O ₃) alternée+simultanée	38
Figure 4.8:Coupe transversale (Zn+Cr ₂ O ₃) simultanée.....	38
Figure 4.9:Coupe transversale (Zn+ Al ₂ O ₃ / 13% TiO ₂) simultanée	39
Figure 4.10:Images du MEB du revêtement (Zn+ Al ₂ O ₃ / 13% TiO ₂) simultané.....	40
Figure 4.11:Images du MEB du revêtement (Zn+Cr ₂ O ₃) simultané	40
Figure 4.12:Images du MEB du revêtement (Zn+Cr ₂ O ₃) alterné.....	41
Figure 4.13:Images du MEB du Revêtement (Zn+Al ₂ O ₃ /TiO ₂) alterné.....	41
Figure 4.14:graphe EDX de dépôt (Zn+Al ₂ O ₃ /13%TiO ₂) alterné.....	42
Figure 4.15:graphe EDX de dépôt (Zn+Cr ₂ O ₃) alterné.....	42
Figure 4.16:graphe EDX de dépôt (Zn+Cr ₂ O ₃) alterné +simultané	42
Figure 4.17:graphe EDX de dépôt (Zn+Cr ₂ O ₃) simultané.....	43
Figure 4.18:graphe EDX de dépôt (Zn +Al ₂ O ₃ /13%TiO ₂).....	43
Figure 4.19:Rugosité des revêtements déposés	45
Figure 4.20:Histogramme des rugosités des revêtements composites.....	46
Figure 4.21:Histogramme de perte de masse.....	47
Figure 4.22:Courbe de micro dureté de revêtements (Zn).....	48
Figure 4.23:Courbe de micro dureté de revêtements (Al ₂ O ₃ /13%TiO ₂)	49
Figure 4.24:Courbe de micro dureté de revêtements (Cr ₂ O ₃)	50
Figure 4.25:Erosion du revêtement (Zn+ Al ₂ O ₃ /13% TiO ₂) alterné.....	51
Figure 4.26:Erosion du revêtement (Zn+ Al ₂ O ₃ /13% TiO ₂) simultané.....	52
Figure 4.27:Erosion du revêtement (Zn+Cr ₂ O ₃) alterné.....	52
Figure 4.28:Erosion du revêtement (Zn+Cr ₂ O ₃) simultané	52
Figure 4.29:Erosion du revêtement (Zn+Cr ₂ O ₃) alterné + simultané	53
Figure 4.30:Essais d'érosion des différents revêtements composites.....	53
Figure 4.31:Courbe de Tafel d'un dépôt (Cr ₂ O ₃ +Zn) Simultané	54
Figure 4.32:Courbe de Tafel d'un dépôt (Cr ₂ O ₃ +Zn) alterné.....	54
Figure 4.33:Courbe de Tafel d'un dépôt (Al ₂ O ₃ +Zn) Simultané	55
Figure 4.34:Courbe de Tafel d'un dépôt (Al ₂ O ₃ +Zn) alterné.....	55
Figure 4.35:Courbe de Tafel d'un dépôt (Cr ₂ O ₃ +Zn) alterné +Simultané	55

Liste des Tableaux

CHAPITRE02 Revêtements Composites

Tableau 2.1: propriétés mécanique et physique de Cr_2O_3	08
Tableau 2.2 Composition Chimique de Cr_2O_3	08
Tableau 2.3 Caractéristiques mécaniques et physiques de $\text{Al}_2\text{O}_3/ 13\% \text{TiO}_2$	09

CHAPITRE03 Procédure Expérimentale

Tableau 3.1 Caractéristiques Mécaniques et Physiques des poudres	24
Tableau 3.2 Paramètres de la projection par la Castodyn DS 8000.....	25
Tableau 3.3 Paramètres de la projection par la Rototec 80	25

CHAPITRE04 Résultats et Interprétation

Tableau 4.1 : La composition chimique du substrat(XC10).....	34
Tableau 4.2: Résultats des essais de mesure d'épaisseur	44

Chapitre 01
Projection thermique

CHAPITRE 01

PROJECTION THERMIQUE

1.1 Principe et caractéristiques des dépôts

La projection thermique est un procédé qui comme son nom l'indique, consiste à projeter à une certaine vitesse et à haute température, un matériau dans un état plus ou moins fondu. Les particules s'écrasent alors sur un substrat à l'état liquide, où elles se solidifient lors du refroidissement. C'est l'empilement des particules qui forme le dépôt, lié au substrat non par une liaison chimique, mais essentiellement par un ancrage mécanique

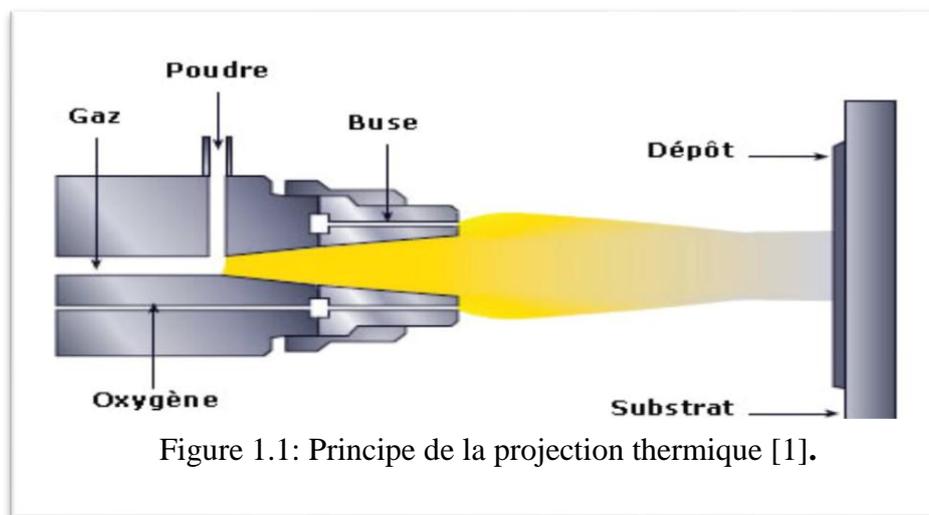


Figure 1.1: Principe de la projection thermique [1].

Cette technologie permet de projeter tous types de matériaux (sauf le bois) si une règle élémentaire est respectée : il faut veiller à ce que le matériau présente un écart entre son point de fusion et sa température d'ébullition supérieur à 300°C pour éviter qu'il ne se sublime.

Généralement, les procédés de projection thermique ont une productivité plus élevée que l'électrodéposition de chrome dur sur des pièces de géométrie simple (cylindres, axes, pistons, arbres...). Concernant l'électrodéposition de chrome dur, le taux de dépôt dépend de l'étendue du substrat à revêtir et de l'épaisseur du dépôt. Il faut compter plus de 15 heures pour réaliser un chromage de 200 μm d'épaisseur sur 1 m^2 . Ce temps de traitement est très important, d'autant plus que parfois seules quelques pièces peuvent être placées dans un bain. Les temps de traitements sont beaucoup plus intéressants pour des petites pièces (visseries) car beaucoup de pièces peuvent être traitées ensemble dans le même bain. Inversement, en projection thermique, il faut quelques heures pour réaliser un dépôt épais ($e > 100 \mu\text{m}$) sur de grandes pièces et moins d'une heure pour de plus petites pièces. La projection thermique est beaucoup plus polyvalente. En outre, la résistance à l'usure des dépôts projetés étant meilleure, la durée de vie des pièces traitées est plus longue, ce qui contribue également à améliorer les performances environnementales de la projection thermique.

Lors de leur solidification, les particules fondues forment un réseau imparfait de lamelles qui génèrent un réseau de porosité interconnecté, anisotrope et tridimensionnel. Cette porosité comprend les pores, les fissures inter-lamellaires et intra-lamellaires. Les fissures inter-lamellaires parallèles au plan des lamelles sont dues à des contacts hétérogènes entre les lamelles par mauvais mouillage du substrat ou de la lamelle inférieure. Les fissures intra-lamellaires, perpendiculaires au plan des lamelles, sont dues à la relaxation des contraintes résiduelles figure 1.2. porosité constitue en réalité des canaux perforants (grâce à son grand degré d'interconnexion), créés par les fissures intra-lamellaires, qui relient le substrat à la surface du dépôt.

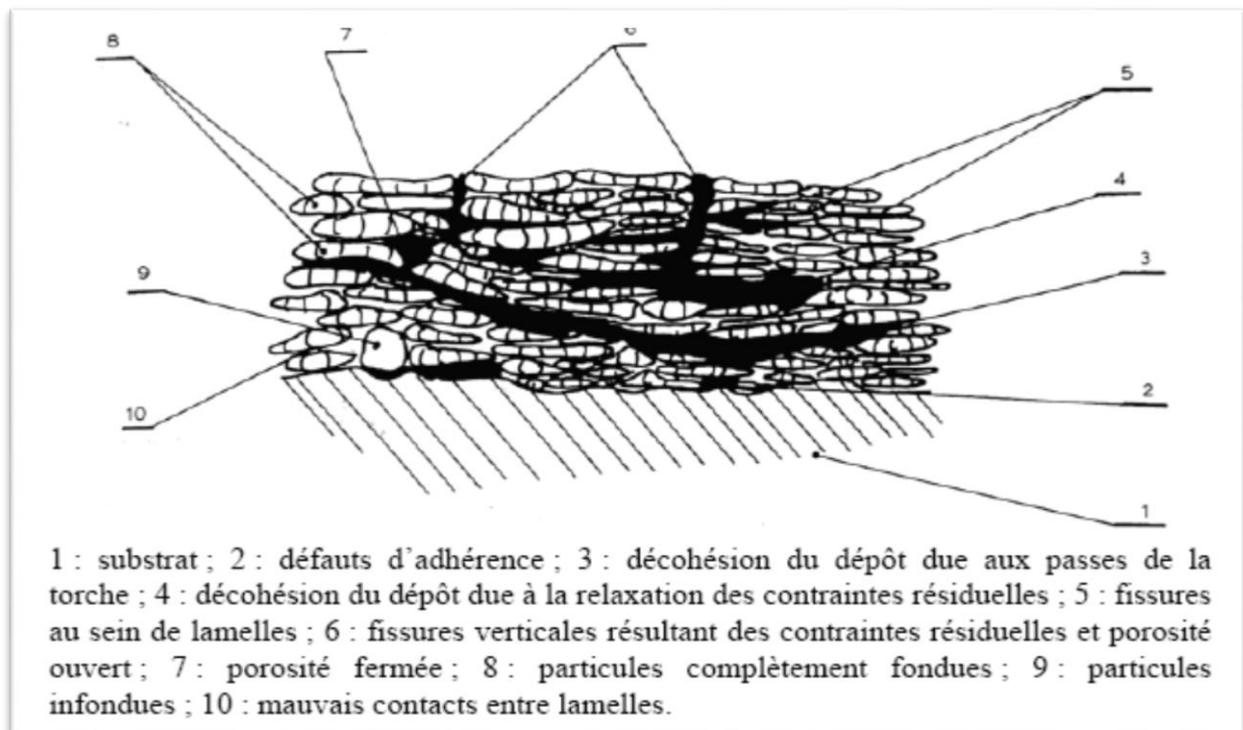


Figure 1.2: Structure d'un dépôt obtenu par projection plasma [2].

1.2 Les différents procédés de projection

1.2.1 Projection à la flamme

L'utilisation de l'énergie d'une réaction chimique de combustion est un principe de base pour trois grandes techniques de projection à la flamme. En fonction de la propagation de la réaction chimique, différentes techniques sont utilisables. La projection à la flamme classique a une vitesse d'éjection des gaz de l'ordre de 100 à 150 m/s.

La projection à la flamme est une technique largement employée dans le monde compte tenu de sa simplicité et de son faible coût d'équipement. Les pistolets à flamme sont principalement utilisés pour projeter les matériaux sous forme de poudre, de fils ou de baguettes. Le principe est fondé sur l'introduction du matériau à déposer dans la flamme

figure1.3. Les principaux mélanges de gaz enthalpiques sont : acétylène/oxygène, hydrogène/oxygène ou propane/oxygène. Ils permettent d'atteindre des températures de flamme de 3200°C, 2700°C et 2400°C respectivement à la stœchiométrie. Le projectile subit des échanges thermique et cinétique dans la flamme et est donc fondu et accéléré avant d'être déposé en fines gouttelettes («spalts» en appellation anglaise) sur la surface à revêtir [8].

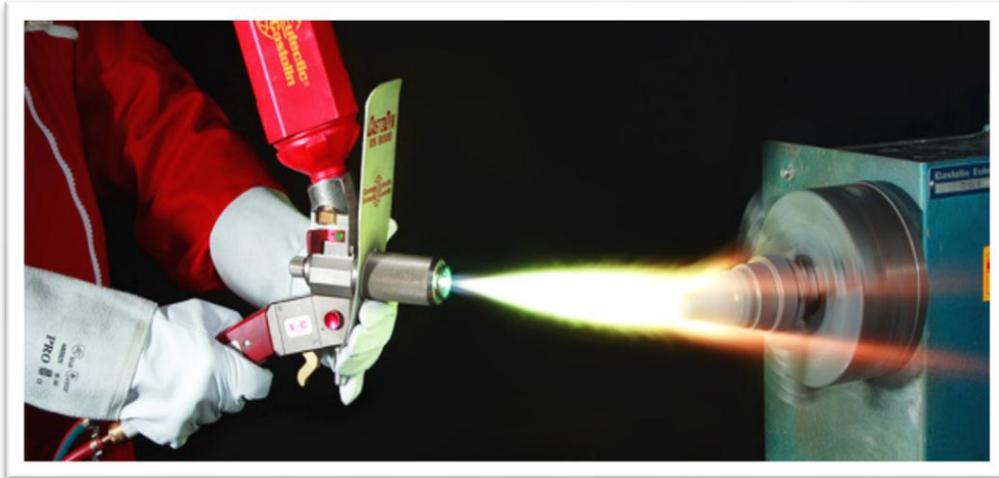


Figure 1.3: déposition par torche à flamme

Les premiers matériaux utilisés étaient le plomb et le zinc pour des applications de protection anticorrosion. Depuis, la gamme des matériaux ainsi que les applications ont été élargies. Des métaux pur comme Zn, Al, Cu, Sn, Pb, Ni, Mo, des aciers y compris des aciers inoxydables, des alliages à base de Zn, Cu, Ni ou Sn, mais aussi des polymères peuvent être utilisés comme matériaux d'apport sous forme de poudre ou en fils. Des céramiques Al_2O_3 , $Al_2O_3-TiO_2$, Cr_2O_3 , ZrO_2-CaO sous forme de cordons ou de baguettes peuvent être aussi déposées en utilisant cette technique.

1.2.2 Projection par arc électrique entre deux fils

La projection à l'arc est le premier procédé ayant utilisé l'énergie d'une décharge électrique. Il consiste en un arc électrique créé entre deux fils consommables et un jet de gaz comprimé qui sert à pulvériser et à projeter le métal fondu en fines gouttelettes sur le substrat. L'équipement consiste en un pistolet de projection, un système d'avancement des fils, un générateur de courant asservi par une régulation automatique et une source de gaz comprimé (généralement de l'air mais l'utilisation d'un gaz neutre est possible). Les fils sont amenés dans la zone de fusion du pistolet à travers des électrodes guides qui assurent leur bon positionnement et le transfert du courant [figure 1.4]. L'arc électrique est généré entre les deux fils en contact et permet de les fondre. La température dans la zone de fusion peut être de l'ordre de 6000 K. Le métal fondu est pulvérisé grâce au jet de gaz comprimé et projeté sur le substrat. Les épaisseurs des dépôts varient de 0.2 à 3 mm avec un taux de porosité de 5 à

10% et une adhérence de 20 à 40 MPa. La technique est simple et peu coûteuse et permet de déposer la matière avec un débit important (de 5 à 30 kg/h). L'utilisation d'un gaz neutre diminue sensiblement la présence d'oxydes dans le dépôt. Des modifications du pistolet et l'emploi d'un second jet de gaz ont permis de concentrer le flux de matière atomisée et de diminuer la porosité des couches.

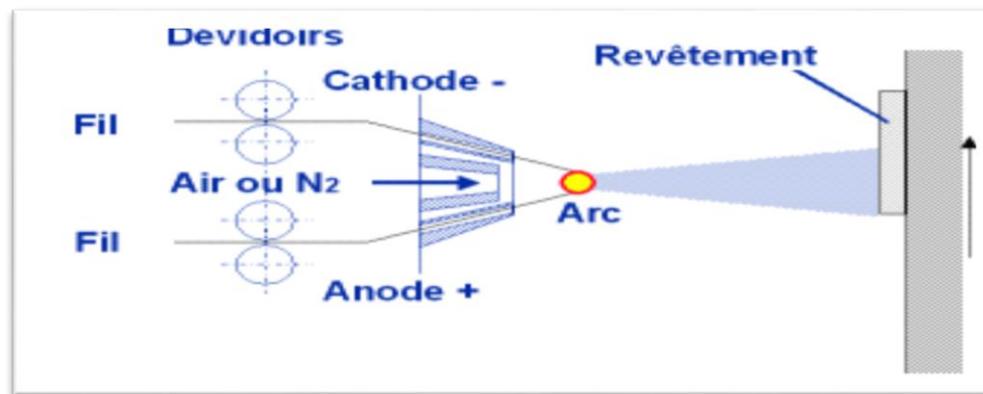


Figure 1.4: projection à arc électrique

Les matériaux projetés sont des métaux conducteurs électriques (aluminium, cuivre, zinc, molybdène), des aciers mais aussi des alliages NiCrAl, NiMoAl. L'une des limites importantes du procédé est la nature des matériaux (tréfilabilité et conductibilité). La gamme des matériaux projetés peut être élargie en utilisant la technologie des fils fourrés qui permet de déposer des carbures (CrC, WC, TiC) et des oxydes ainsi que d'élaborer des couches composites [11].

1.2.3 Projection HVOF

La projection supersonique HVOF (*High Velocity Oxy-Fuel*) utilise le principe des moteurs de fusée pour créer une flamme avec une vitesse d'éjection des gaz très rapide ($1600 < v \text{ (m/s)} < 2000$). Si la projection HVOF se caractérise par une grande énergie cinétique, la température des particules en vol est relativement modeste. La transformation de l'énergie cinétique des particules à l'impact provoque leur déformation plastique et induit une bonne adhérence du matériau projeté. Cette technique se distingue par un meilleur accrochage des particules sur le substrat et une faible porosité des dépôts. Les températures employées permettent ainsi de réduire la décarburation des carbures dans des matrices métalliques et l'oxydation pour les métaux. Ce qui explique que les dépôts réalisés présentent d'excellentes propriétés mécaniques :

Une grande densité qui protège les dépôts de la fissuration, une forte adhérence et une très bonne résistance à l'usure, ainsi qu'à la corrosion.

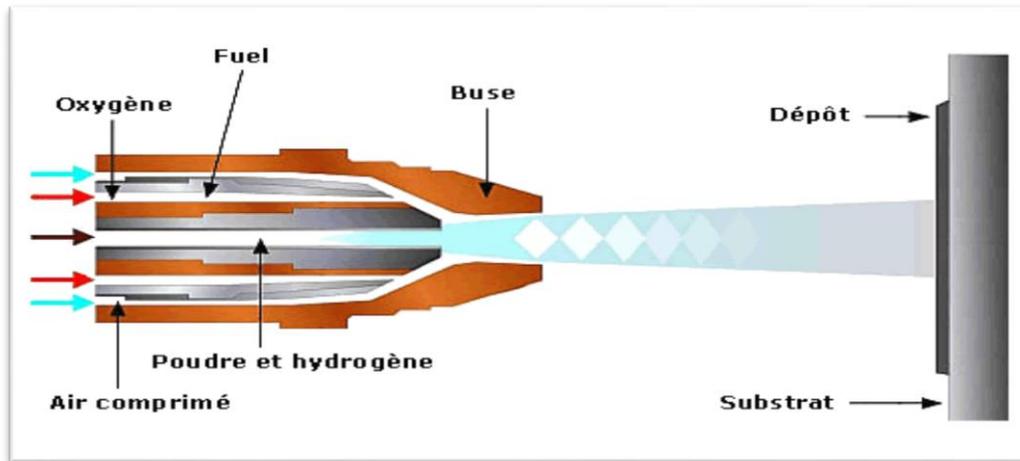


Figure 1.5: Principe de la projection thermique par HVOF

1.2.4 Projection à la torche à plasma

Le plasma, quatrième état de la matière, a été introduit par Langmuir en 1928, pour désigner les gaz ionisés. Entre une cathode axiale en tungstène et une anode en cuivre en forme de tuyère, toutes deux refroidies par circulation d'eau, un arc électrique est amorcé par haute fréquence et entretenu par une source de courant à basse tension dans un flux de gaz plasmagène (800 A - 100 V). Le mélange de gaz généralement utilisé pour former l'atmosphère plasmagène est constitué d'argon (ou d'azote) et d'hydrogène (ou d'hélium). L'argon est préféré en raison de sa masse molaire ($M_{Ar} = 4,024$ g/mol contre $M_N = 1,693$ g/mol pour l'azote). L'énergie contenue dans le gaz se libère différemment avec l'augmentation de la chaleur s'il est diatomique ou monoatomique. Pour développer beaucoup d'énergie avec une température moyenne, des gaz diatomiques (N_2 ou H_2) sont choisis, alors que pour une température élevée, des gaz monoatomiques sont préférés (Ar ou He). Sous l'effet d'une température élevée, il y a dissociation des molécules de gaz puis ionisation de ce dernier et obtention d'un milieu très conducteur (formation de plasma) permettant l'entretien d'un arc électrique entre la cathode et l'anode présentant une différence de potentiels. Lorsque cet arc électrique est confiné, les pertes énergétiques dans le milieu extérieur sont réduites et le phénomène est amplifié. Lors de son passage à l'anode, le gaz plasmagène, soumis à une forte expansion (plus de 100 fois son volume), contribue à la constriction de l'arc, ce qui augmente sa température et le force à sortir de l'anode. Dans la tuyère anode (relativement longue), il y a un échange de chaleur quasi complet entre l'arc et le gaz utilisé. La flamme plasma, constituée de gaz dissociés et partiellement ionisés, émerge de la tuyère à grande vitesse (Mach 1) et à haute température (jusqu'à $18000^{\circ}C$), permettant d'obtenir une bonne fusion et un bon étalement des particules lors de l'impact sur le subjectile.

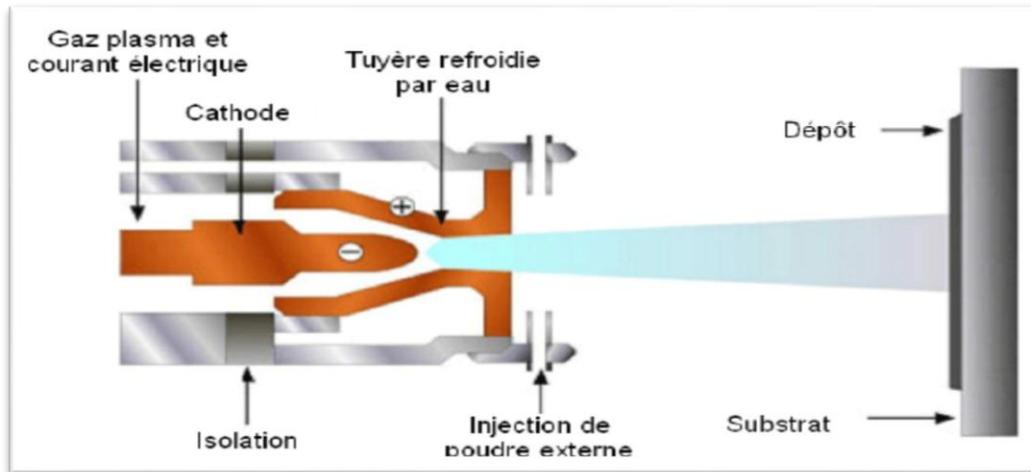


Figure 1.6: Principe de la projection plasma

1.3 Application potentielle de la projection thermique

1.3.1 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 ou ceux appelés communément matériaux d'ingénierie tels que l'aluminium et ses alliages [3].

1.3.2 Revêtements de protection

1.3.2.1 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, Al et d'inox 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 [4].

1.3.2.2 Revêtements résistants aux hautes températures

Les revêtements résistants aux hautes températures sont généralement constitués du matériau MCrAlY. Ils sont utilisés comme revêtements de barrière thermique. Les revêtements de Cu-Cr sont employés pour la protection contre l'oxydation sur les structures en alliage. Les dépôts de Cu-Cr-Nb sont adressés pour leur haute conductivité thermique et électrique comme protection dans les moteurs de fusée [5].

1.3.2.3 Revêtements anti-usure

Les revêtements anti-usure comprennent les cermets, composites à matrice métallique et les alliages anti-attribution (alliages Al ou de Zn ou de Bronze). Les plus prometteurs sont Al-12Si, 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 [6].

1.3.2.4 Revêtements fonctionnels

Avec le développement de la projection à froid, de nombreux revêtements fonctionnels ont été étudiés parmi lesquels les revêtements amorphes, les biomatériaux et les matériaux composites, les couches intermétalliques, les revêtements nano structurés, les revêtements photo catalytiques de TiO₂ ou encore les revêtements thermoplastiques. Aujourd'hui, il est envisagé d'étendre le développement de cette technique à d'autres types de matériaux et pour d'autres applications [7].

Chapitre 2
Revêtements composites

CHAPITRE 02

REVETEMENTS COMPOSITES

2.2 Propriétés et utilisations des oxydes

2.2.1 Oxyde de chrome(Cr_2O_3)

L'oxyde de chrome est un composé inorganique de la formule de Cr_2O_3 . C'est l'un des principaux oxydes de chrome est utilisé en tant que pigment. Dans la nature, il se produit comme l'eskolaite minéral rare. L'oxyde de chrome a l'aspect d'une poudre de couleur vert dont l'intensité peut varier. Également connu sous le nom de Sesquioxyde de chrome ou vert de chrome, l'oxyde de chrome est insoluble dans l'eau, les acides et les alcalis. Le vert de chrome est utilisé dans la fabrication de la porcelaine et du verre ainsi que dans l'industrie chimique comme intermédiaire de synthèse ou comme catalyseur.

Cette Poudre destinée au rechargement par projection thermique a l'aide du procédé Castodyn DS 8000.

Il s'agit d'un matériau complexe, stabilisé à l'oxygène, base de chrome, présentant une répartition spécifique des grains et une morphologie contrôlée.

Caractéristiques du dépôt :

- Structure compacte, lamellaire, à force de cohésion élevée.
- Excellente résistance à l'usure et à la corrosion, dureté très élevée, bas coefficient de frottement.
- Très haute résistance à l'usure par abrasion et érosion.

2.2.1.1 Caractéristiques Mécaniques Et Physiques

Tableau 2.1 propriétés mécanique et physique de Cr_2O_3

Sous-couche d'accrochage	Metaceram 28010
Point de fusion	2300 ⁰ c
Température max	500 ⁰ c
Micro-dureté nominale	2250 HV10
Granulométrie	22.5 à 45 μm
Densité apparente	5.2 g/3cm ³
Couleur de la poudre à l'état libre	Gris noir
Couleur du dépôt	Gris noir

2.2.1.2 Composition Chimique (%)

Tableau 2.2 Composition Chimique de Cr_2O_3

SiO_2		Fe_2O_3	Cr_2O_3
<0,25	<0,15	<0,10	SOILDE

2.2.1.3 Exemples D'applications

La combinaison d'une haute résistance à l'usure, d'un bas coefficient de frottement et d'une dureté très élevée, fait de METACERAM 28010 un produit particulièrement indiqué pour les revêtements de protection des portées de presse-étoupe, manchons protecteurs d'arbres, portées de joints Semmering, surface de contact d'anneaux de glissements, pistons plongeurs, arbres de pompes, portées de roulements, cylindres d'aménage, tôles de tamisage, boîtes de glissement.

2.2.2 Al₂O₃/ 13% TiO₂

Poudre destinée au rechargement par projection thermique à l'aide du procédé CastodynDS 8000. Il s'agit d'un matériau complexe, stabilisé à l'oxygène, à base d'aluminium-titane, présentant une répartition spécifique des grains et une morphologie contrôlée.

- Structure compacte, lamellaire, à force de cohésion élevée.
- Résistant à l'usure et à la corrosion.
- Dépôt dense et résistant, avec de bonnes caractéristiques de frottement.

Métaux de base :

Tous les aciers, alliages et matériaux industriels.

2.2.2.1 Caractéristiques Mécaniques et Physiques

Tableau 2.3: Caractéristiques mécaniques et physiques de Al₂O₃/ 13% TiO₂

Point de fusion	1 950°C
Température max. de service	1 000°C
Dureté du dépôt	1 600 HV/10 g
Densité	4,0 g/cm ³
Couleur de la poudre à l'état libre	blanche
Couleur du dépôt	gris foncé

2.2.2.2 Exemples D'applications

La combinaison d'une haute résistance à l'usure, d'un bas coefficient de frottement et d'une dureté très élevée, fait de METACERAM 28030 un produit particulièrement indiqué pour les revêtements de protection des cylindres d'imprimerie, rouleaux de transport de papier, guide-fil, plaque d'usure et de glissement, pièces de four à induction

2.3 Elaboration de composites

L'un des forts potentiels applicatifs de la projection cold spray réside dans la réalisation de matériaux composites. Ce thème est l'un des axes majeurs de développement de

ces dernières années. Le principe même de la projection cold spray, fondé sur la déformation plastique, réduit le champ d'application aux composites à matrice métallique et organique. Dans le cadre de cette étude, nous nous référerons uniquement aux composites à renfort métallique renforcés par une céramique ou un renfort métallique bien qu'il soit possible d'utiliser une matrice organique[8]. Ce paragraphe est principalement consacré aux composites élaborés par mélange de poudre qui est la méthode la plus directe pour obtenir ce type de matériau. Partant des inconvénients de cette méthode, nous en profiterons pour parler des techniques utilisées pour y remédier.

2.3.1 Dépôts composites métal+métal

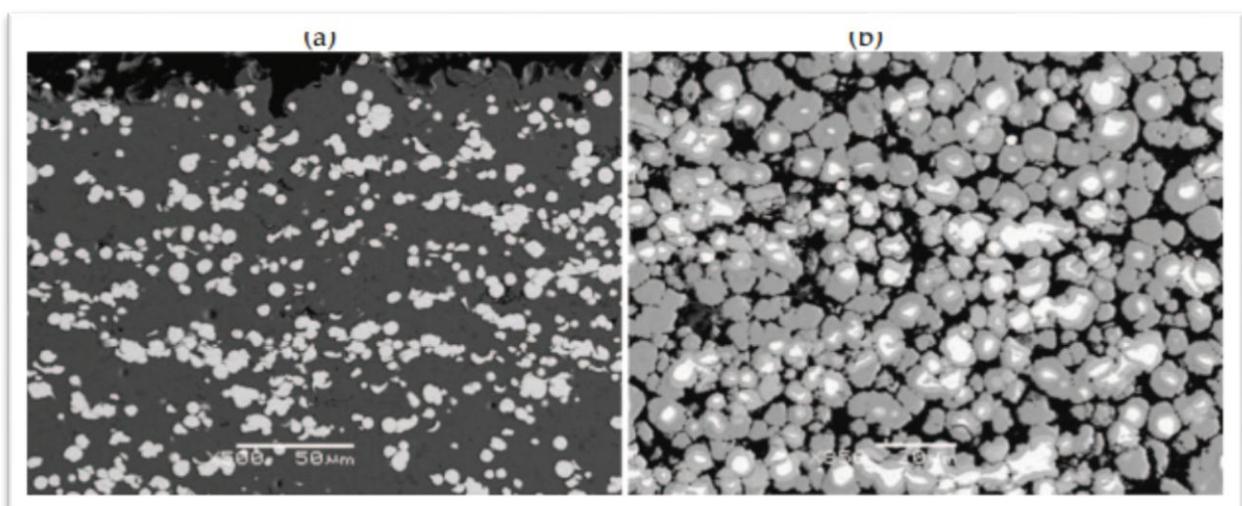
Les composites (métal+métal) élaborés par cold spray peuvent trouver des applications dans plusieurs domaines dont certains exemples sont donnés à titre indicatif :

- Applications à la résistance à l'usure (Al+AlSi).
- Applications à la résistance à la corrosion et à l'usure (Ni+Al)[11].
- Réalisation de composés intermétalliques (Ti+Al) (Fe+Al)[12].

Dans l'ensemble des cas considérés, deux poudres distinctes sont mélangées et projetées [11] figure 2.1a L'utilisation d'un mélange de poudres entraîne souvent la perte d'une fraction de l'un ou l'autre des composants [10], la vitesse critique étant rarement la même pour les deux poudres.

Les dépôts à base de deux poudres métalliques sont rarement utilisés à l'état brut de projection. Un traitement thermique post-projection permet d'activer la diffusion à l'état solide voire liquide en vue de créer des intermétalliques (Al_3Ni , Al_3Ni_2) figure 2.1b, (Al_5Fe_2 , AlFe), (Al_3Ti), dont les propriétés mécaniques et thermiques sont particulièrement recherchées. Par exemple, l'intermétallique AlFe est sérieusement envisagé pour le remplacement des superalliages base Ni ou des aciers inoxydables [12].

Cependant, les traitements thermiques présentent l'inconvénient d'engendrer de la porosité par effet Kirkendall figure 2.1c.



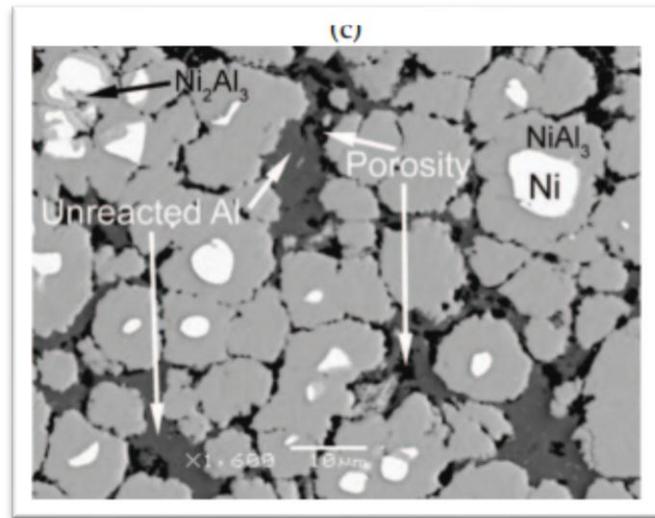


Figure 2.1: Composite Ni + Al (48% at.) : (a) Microstructure brute de projection, (b) Microstructure après 20h à 420°C, (c) Développement de porosité par effet Kirkendall (20h à 420°C) [9]

2.3.2 Dépôts composites métal+céramique

Les composites à matrice métallique renforcés par une céramique, cermets présentent un grand intérêt industriel notamment dans les secteurs automobiles et aéronautiques.

L'ajout du renfort céramique vise principalement à augmenter la résistance à l'usure tout en conservant les propriétés de base de la matrice qui peuvent être une bonne résistance à la corrosion ou encore un bon comportement en friction. A ce titre, les renforts les plus souvent incorporés à la matrice sont l'alumine (Al_2O_3), le carbure de silicium (SiC), le carbure de tungstène (WC), le nitrure de titane (TiN)...

Quelques applications de dépôts obtenus par cold spray sont trouvées dans la bibliographie :

- Addition de TiN ou AlCuFeB à une matrice de bronze visant à améliorer le comportement à l'usure de coussinet automobile [13].
- Addition de diamant à une matrice de bronze pour produire un matériau de meulage.
- Addition de SiC à une matrice Al12Si pour augmenter la résistance mécanique et la résistance à l'usure [14].
- Addition de Al_2O_3 à une matrice d'Al pour augmenter la résistance à l'usure tout en conservant une bonne résistance à la corrosion [15].

Le principal inconvénient à utiliser un mélange de poudre vient de la difficulté à maintenir une composition identique entre le mélange et le dépôt obtenu. Ainsi dans toutes les études utilisant un mélange, une perte de renfort céramique est systématiquement relevée [14]. Cette perte de renforts est bien souvent supérieure à 50% par rapport à la composition du mélange initial.

Une étude s'est attachée à évaluer l'influence de paramètres comme la distance de projection, la vitesse de particules et le débit de poudre sur la proportion de renfort incorporée au dépôt et sa qualité [16]. Ces trois paramètres apparaissent comme prépondérants et il semblerait que travailler à une distance de projection moyenne (50mm) tout en projetant à une forte vitesse et un faible débit de poudre serait favorable pour réduire la différence de composition. Cela reste un cas particulier qui n'a pas, cependant, été confirmé par d'autres études.

L'ajout d'un renfort à la matrice par mélange présente tout de même quelques avantages. Ainsi dans une étude visant à réaliser des dépôts résistants à la corrosion à partir d'une poudre Ni20Cr, l'ajout d'Al₂O₃ se révèle bénéfique pour éviter le bouchage de la buse en cours de projection. De plus, la température de projection peut être augmentée ce qui permet d'obtenir des dépôts plus denses donc plus résistants à la corrosion [17].

Une réduction de la porosité est observée pour les dépôts composites par rapport aux dépôts obtenus avec la matrice seule. De plus, l'ajout de céramique se fait aussi sentir sur l'adhérence des dépôts sur le substrat. L'adhérence peut être améliorée par la création d'une rugosité supérieure donc d'une plus grande surface de contact, la rugosité étant due à l'impact des particules céramiques. Cependant, dans une autre étude, l'adhérence diminue après addition de particules céramiques, l'ancrage mécanique de particules céramiques à l'interface dépôt/substrat pouvant limiter l'adhérence en diminuant la surface de contact [14].

Une approche plus générale fondée sur l'utilisation de deux matrices différentes (Al et Cu) et de renforts céramiques de différentes tailles et natures met en évidence une augmentation du rendement de projection ainsi qu'une diminution de la température « critique » nécessaire à la création d'un dépôt, lorsque des particules céramiques sont ajoutées [9]. Cet effet est d'autant plus perceptible que les particules céramiques sont de faible granulométrie. L'explication proposée repose sur l'hypothèse que les fines particules augmentent la rugosité de surface des particules métalliques tout en activant les surfaces en brisant la couche d'oxyde. Les grosses particules doivent avoir un effet similaire mais provoquent une érosion du dépôt préjudiciable à sa croissance.

La même équipe de chercheurs a étudié de manière plus théorique le phénomène en modélisant la projection du mélange composite. La probabilité de collision et le nombre de collision entre particules céramiques et métalliques sont augmentés lorsque la différence de vitesse entre particules métalliques et céramiques est conséquente au sein du jet. L'effet d'activation de surface par impacts répétés est privilégié lorsque les particules céramiques sont fines, et ont donc une vitesse supérieure aux particules céramiques. En outre, l'utilisation d'une buse à double injection développée par Klinkov et al contribue à faire croître la différence de vitesse donc l'effet d'activation de surface [18].

A la lumière de ce paragraphe, des questions concernant les influences de la taille et de la forme du renfort restent posées. En outre, l'effet d'activation de surface débouchant sur une augmentation du rendement de projection a été montré sur des matériaux sensibles à l'oxydation comme l'aluminium et le cuivre.

2.3.3 Dépôts composites à partir de poudres composites

L'ensemble des études relatives à des dépôts obtenus par mélange de poudres fait état d'une perte de renfort céramique durant la projection. Aussi afin de maintenir une composition analogue entre mélange initial et dépôt, l'idée réside dans l'utilisation d'une poudre composite.

Initialement, l'utilisation du cold spray pour projeter des poudres composites découle des défauts engendrés par les autres techniques de projection (plasma et HVOF). En effet, les températures élevées atteintes avec ces procédés entraînent une oxydation des poudres voire une modification des propriétés chimiques.

L'étude pionnière dans le domaine visait à projeter une poudre composite (W-Cu) pour une application de conduction électrique assortie d'une bonne stabilité thermique. Le but de cette expérience est d'éviter l'oxydation du cuivre donc la diminution de conduction électrique comme cela se produit avec une projection plasma. Malgré l'emploi d'une poudre composite, une perte de tungstène est constatée à l'issue de la projection probablement à cause de la déformation plastique réduite du tungstène. De plus, les dépôts obtenus présentent de la porosité dans les zones riches en tungstène, la forte concentration initiale en W (75% en masse) pouvant expliquer ces désagréments[19].

Une autre étude relative à la projection d'une poudre composite WC-Co a pour objectif d'éviter la décarburisation parfois relevée en projection HVOF. Deux poudres se différenciant par la nature du WC, l'une utilisant du WC nanocristallin l'autre du WC avec une taille de grain micro-nique, sont projetées. Il apparaît qu'une poudre nano - structurée est plus adaptée tant par rapport à l'épaisseur du dépôt résultante (rendement de projection) qu'à la dureté très élevée pouvant être atteinte grâce à une totale densification. Le préchauffage semble être particulièrement requis pour réduire la vitesse critique de formation du dépôt [20].

Au cours de ces dernières années, d'autres auteurs se sont lancés dans la réalisation de dépôts à partir de poudres composites.

Il est possible d'identifier différentes tendances qui tiennent avant tout à la méthode d'élaboration des poudres. Les poudres composites peuvent être élaborées par alliage mécanique (« ball milling »). Plus concrètement, les deux poudres à allier sont introduites dans une enceinte contenant des billes dures et denses (acier inox ou WC) servant à allier les poudres par les impacts répétés. Les poudres fabriquées peuvent présenter une structure feuilletée et une granulométrie élevée. Compte tenu de la méthode d'élaboration, les particules sont très écrouies et de grande résistance. Sans traitement thermique préalable, les particules sont difficiles à déformer lors de la projection et de la porosité est créée dans les dépôts [21].

Un autre moyen que l'alliage mécanique est l'enrobage du renfort à inclure dans le dépôt par la matrice ou un dépôt protecteur. Dans l'étude entreprise par Li et al, des agrégats d'alumine sont enrobés par une gangue de nickel déposée par voie chimique. Cette technique permet d'augmenter la proportion de renforts fins et légers donc peu adaptés à la projection

cold spray, de manière notable au sein des dépôts. Si la microstructure élaborée est homogène, une perte de renfort due à la rupture de la gangue de nickel lors de l'impact limite la proportion d'alumine dans les dépôts figure 2.2.

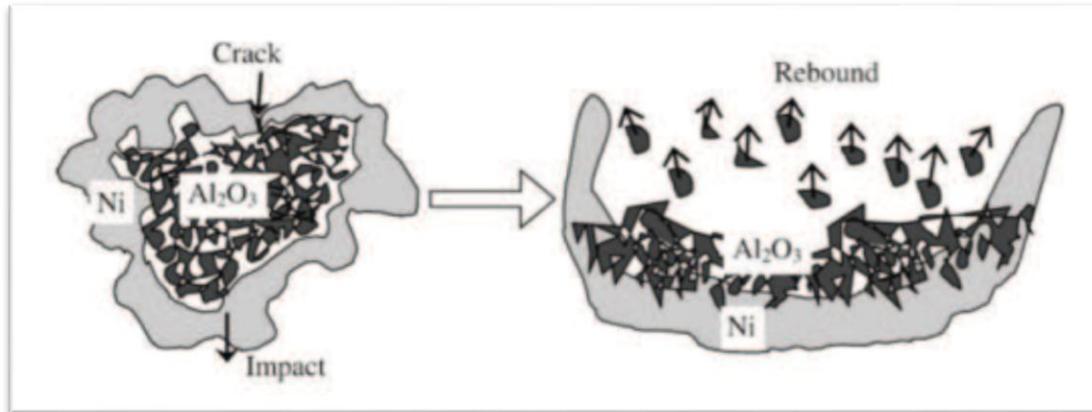


Figure 2.2: Mécanisme de rupture de la gangue métallique lors de l'impact [22].

2.4 Élaboration des dépôts composites à matrice métallique

2.4.1 Introduction

Les matériaux composites à matrice métallique (CMM) ont été développés à partir des années 1960-1965 en deux vagues successives. A cette date, les applications envisagées étaient exclusivement orientées vers l'aéronautique et l'espace. Dans les années 80, la disponibilité de n geage liquide, fonderie moyenne pression), dans un état semi-solide ou dans l'état solide (métallurgie des poudres). Selon la nature des éléments dispersés contenus dans la matrice métallique, les CMMs présentent de bonnes caractéristiques mécaniques spécifiques, une bonne résistance en température et aux chocs thermiques ainsi qu'une bonne résistance à l'usure et à l'abrasion. Ombreuses nouvelles fibres céramiques a relancé les recherches dans ce domaine avec des perspectives de développement industriel plus encourageantes. Des exemples d'applications industrielles ont été développés dans l'automobile et l'électronique .

Les composites à matrice métallique (CMM) sont constitués d'une matrice métallique et d'un renfort. Les métaux ou alliages métalliques et renforts utilisés dans la fabrication des CMMs sont généralement choisis en fonction de leurs propriétés spécifiques dans l'état non renforcé.

Ainsi, l'aluminium, le titane et le magnésium sont les métaux les plus couramment utilisés pour les matrices, et les particules de carbure de silicium (SiC) et d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3), ou parfois de borure de titane (TiB_2), de carbure de titane (TiC) ou de carbure de bore (B_4C), sont généralement employés comme renforts. Les procédés de fabrication des CMMs diffèrent selon que la matrice se trouve lors de l'introduction des renforts à l'état liquide (forgeage liquide, fonderie moyenne pression), dans un état semi-solide ou dans l'état solide (métallurgie des poudres). Selon la nature des éléments dispersés

contenus dans la matrice métallique, les CMMs présentent de bonnes caractéristiques mécaniques spécifiques, une bonne résistance en température et aux chocs thermiques ainsi qu'une bonne résistance à l'usure et à l'abrasion.

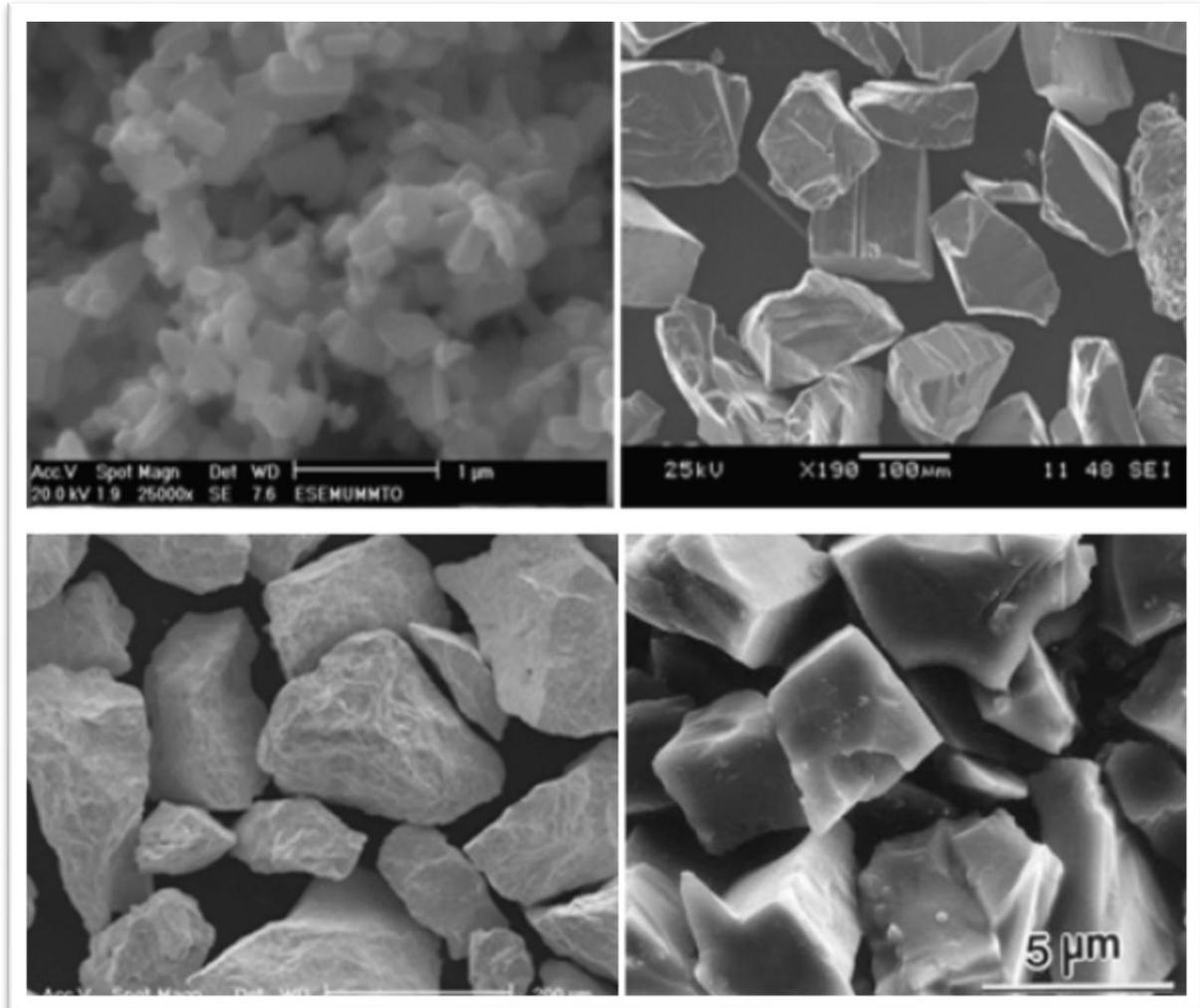


Figure 2.3 Exemples de diverses morphologies et tailles des particules.

Parmi les matériaux de matrice différents disponibles, les composites à matrice aluminium (CsMAI) sont les plus connus et les plus commercialisés en raison de leur facilité de production, de leur prix avantageux et de leurs propriétés mécaniques. Un nouveau genre de CsMAI est constitué de deux particules différentes (CsMAIP) : des particules de graphite revêtues par du nickel et des particules d'un matériau très dur (Al_2O_3 , SiC, etc.). Ces CsMAIs possèdent des propriétés autolubrifiantes (CsMAIPA ou GrA-Ni®) grâce aux particules de graphite. Ils présentent également des résistances à l'usure très élevées en raison des particules de renforcement et des liaisons métalliques entre le nickel et l'aluminium. Les GrA-Ni® sont conçus pour les applications suivantes :

- taux d'usure faible
- poids léger et conductivité thermique élevée

- présence d'un lubrifiant sec

Les couches supérieures des cylindres, des pistons, des différents types de freins et diffuseurs peuvent être des applications pour les GrA-Ni®. Ces matériaux, en raison de la nature de leurs particules, peuvent conduire à divers problèmes au cours des processus d'usinage :

- grande usure abrasive de l'outil de coupe
- rugosité de la surface usinée non contrôlable
- effort de coupe supérieur
- endommagement surfacique

Par conséquent, dans le cadre de cette étude, nous étudierons uniquement les composites à matrice aluminium (CsMAI) renforcés par des particules de carbure de silicium (SiC).

2.4.2 Propriétés générales des CMMp

D'une manière générale, à cause de la présence de particules de renfort très dures, les CMMp montrent une excellente combinaison de propriétés. Ces matériaux résistent à l'usure, aussi bien en abrasion qu'en érosion ou en frottement. Par rapport aux alliages d'aluminium, le module d'Young et la limite d'élasticité sont plus élevés, de l'ordre de 10 à 15 %. Comparés aux aciers, les CMMp offrent beaucoup d'intérêt.

Leur densité est plus faible (principal critère de choix). Ramenés à l'unité de masse volumique, la limite d'élasticité et le module d'Young sont plus élevés et la résistance à l'usure est meilleure.

2.5 Comportement tribologique des revêtements composites

L'incorporation de phases au sein d'une matrice pour former un dépôt composite peut modifier ses propriétés tribologiques. De plus, le mode de construction d'un dépôt peut conduire à la présence de porosité au sein du dépôt et à de la rugosité de surface. Ces deux paramètres microstructuraux, la porosité et la rugosité, sont également susceptibles d'avoir une influence sur le comportement tribologique du dépôt.

2.5.1 Rôle des renforts

Il est clairement établi que le comportement tribologique n'est pas une propriété intrinsèque du matériau mais dépend de l'ensemble des conditions du tribosystème. Lors d'un glissement sec, le comportement tribologique d'un matériau composite à renfort particulaire est fonction de l'environnement et de la sollicitation (charge appliquée et vitesse de glissement). Le type, la forme, la granulométrie, l'orientation et la proportion des renforts ainsi que la nature de la matrice et celle du matériau antagoniste influent également sur le frottement et sa résistance à l'usure.

En règle générale, l'incorporation de particules céramiques au sein d'une matrice augmente sa résistance à l'usure par rapport au revêtement non renforcé. Néanmoins, des résultats contradictoires ont été publiés dans la bibliographie concernant l'influence de la proportion de renforts sur la résistance à l'usure. Certains auteurs parlent d'une augmentation de la résistance à l'usure avec l'augmentation de la fraction volumique de renforts, quand d'autres observent une diminution de la résistance à l'usure. Dans ce dernier cas, la mauvaise cohésion des renforts avec la matrice a été incriminée. Ce paramètre microstructural se révèle ainsi être majeur pour le comportement tribologique de composites particuliers. La liaison particule-matrice dépend de la nature du renfort céramique, de celle de la matrice métallique et de leur mise en œuvre.

Lors de la projection de poudres métalliques sous air atmosphérique, des oxydes sont formés au sein du dépôt par oxydation des particules métalliques réactives. Ces phases peuvent avoir une influence sur les propriétés du revêtement. Des auteurs rapportent une amélioration de la résistance à l'usure avec la présence d'oxydes au sein de la matrice. D'autres observent que les oxydes formés entre les lamelles peuvent affecter la liaison inter-lamellaire et influencer ainsi sur la résistance à l'usure du dépôt. De façon générale, il convient de maîtriser la proportion d'oxydes au sein du dépôt et idéalement sa composition.

2.5.2 Rôle de la porosité

La nature même de la formation du dépôt projeté par plasma impact et solidification des particules séparées induit de la porosité au sein du dépôt. La présence de pores peut affecter les propriétés du dépôt projeté et notamment ses propriétés tribologiques. La bibliographie souligne le rôle complexe de la porosité sur la résistance à l'usure. Cependant, ce rôle n'a pas été clairement identifié, du fait de sa forte dépendance avec les conditions d'essais tribométriques.

En régime lubrifié, l'utilisation de matériaux poreux est courante. En effet, dans ce cas, la rétention de lubrifiant au sein des pores fournit continuellement une lubrification au cours du frottement.

En régime non lubrifié (glissement sec), différentes études sont consacrées à l'influence de la porosité sur la résistance à l'usure mais peu d'entre elles relie son rôle aux mécanismes d'usure. Rapportent que la présence de pores au sein de matériaux composites diminue l'aire de contact réelle entre les deux matériaux en contact, augmentant ainsi la pression de contact. En conséquence, des fissures apparaissent entre les pores, entraînant la formation de débris d'usure. La résistance à l'usure et le coefficient de frottement s'en trouvent ainsi diminués.

Les dépôts poreux obtenus par projection thermique pour des applications tribologiques s'emploient généralement en régime lubrifié ou après que les dépôts ont subi une refusion laser de leur surface pour éliminer la porosité et augmenter la dureté ou un post-traitement. Dans ces derniers cas, les auteurs ont montré une augmentation de la résistance à

l'usure après ces post-traitements. En effet, le rôle néfaste de la porosité des dépôts projetés a été mis en évidence : la présence de larges pores peut entraîner l'affaissement du dépôt au niveau de ces pores au cours du frottement et la fissuration des spalts situés à côté des pores. Néanmoins, une influence positive de la porosité sur la résistance à l'usure de dépôts projetés a également été démontrée. Dans le cas de dépôts à base de carbure de tungstène en contact avec du graphite, les pores servent de réservoirs à débris et sont ainsi remplis de particules abrasives et de débris contenant du graphite. Cela a pour effet de limiter le phénomène d'abrasion par des particules dures et d'augmenter l'effet lubrifiant par la rétention des particules à base de graphite, connu pour ses propriétés lubrifiantes.

Cette capacité des pores à piéger les débris d'usure a aussi été observée dans le cas d'alliages ferreux obtenus par frittage. Le remplissage des pores permet d'augmenter la résistance à l'usure de ce matériau poreux en augmentant l'aire de contact réelle et en diminuant la pression de contact. Par conséquent, la déformation plastique et la création de débris deviennent plus difficiles. De plus, le phénomène d'abrasion par des particules dures est réduit par le piégeage des particules abrasives dans les pores empêchant leur agglomération dans le contact. Au contraire, d'autres auteurs ont montré que la présence de pores au sein d'aciers frittés pouvait être à l'origine de fissuration et de création de débris d'usure et ont reporté le rôle néfaste de la porosité sur leurs propriétés tribologiques.

2.5.3 Rôle de la rugosité de surface

En projection plasma, lorsque la température d'une particule au moment de l'impact sur le substrat ou sur d'autres particules est faible, celle-ci s'étale mal. Un empilement de telles particules peut générer un dépôt à forte rugosité.

La rugosité est un paramètre essentiel lors de contact en frottement. Elle influe sur des facteurs qui régissent le comportement au frottement et à l'usure et, plus précisément, le mode de contact et le comportement du milieu interracial (troisième corps). En effet, la rugosité détermine l'aire réelle de contact (le contact s'effectue par les aspérités de surface) et donc la répartition des pressions superficielles. Par exemple, une augmentation de la rugosité de surface permet de diminuer l'aire de contact réelle et par conséquent de limiter les phénomènes d'adhésion. De plus, suivant la forme et l'orientation des rugosités, une rétention ou au contraire une circulation plus aisée du troisième corps (débris d'usure et lubrifiant) pourra avoir lieu. De façon générale, les exigences de rugosité dépendent de la nature des matériaux en présence et du niveau de sollicitation.

2.6 Revêtements composite multicouches

Depuis une dizaine d'années, différents systèmes stratifiés élaborés par PVD (TiN/CrN, TiN/NbN, TiN/AlN, TiN/TaN, TiN/VN, TiAlCN/VCN...) sont apparus dans la littérature. Ces revêtements sont composés de couches successives de deux matériaux, par

exemple de TiN et CrN. Le nombre de couches peut être restreint mais on peut également élaborer des dépôts contenant un nombre élevé de couches successives.

La période λ est définie comme étant l'épaisseur d'un type de revêtement. Plus récemment, une nouvelle génération de tels revêtements, nommés super-réseaux a vu le jour. Ces dépôts sont caractérisés par des périodes qui peuvent être inférieures à 5 nanomètres et qui présentent des propriétés améliorées par rapport à celles des couches individuelles. Les revêtements multicouches sont classés en deux catégories :

- Ordinaires : quelques (toujours 3 ou 4) monocouches simples déposées l'une sur l'autre avec une séquence bien définie. Dans les multicouches industrielles chaque sous-couche assure différentes propriétés ; en extrême surface: frottement réduit et éventuellement anticorrosion ; une ou plusieurs couches intermédiaires : dureté, solidité ; couche interne : adhérence. Comme exemple on peut citer un revêtement $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}/\text{TiC}$.
- Modulés : composés d'un large nombre de couches minces. Le revêtement est composé de matériaux de structures différentes. Dans ce cas la dureté totale peut présenter une augmentation de 20 % par rapport à la phase la plus dure (exemple TiC/TiB_2).

La nécessité d'élaborer de nouveaux matériaux susceptibles d'être soumis à de fortes sollicitations thermiques, mécaniques ou chimiques contraint à la recherche de nouvelles solutions efficaces. Désormais, dans cette perspective, les matériaux à gradient de fonctionnalité et les revêtements multicouches semblent présenter le potentiel le plus élevé pour satisfaire à des besoins multiples. Les mécanismes spécifiques d'usure des couches du revêtement sont liés uniquement à sa structure figure. 2.4. Les microfissurations générées sur la partie de la couche en extrême surface changent de direction de propagation lorsque l'interface entre les différentes sous-couches est atteinte. Ce phénomène augmente significativement la résistance à l'usure du revêtement multicouche en comparaison avec un revêtement monocouche.

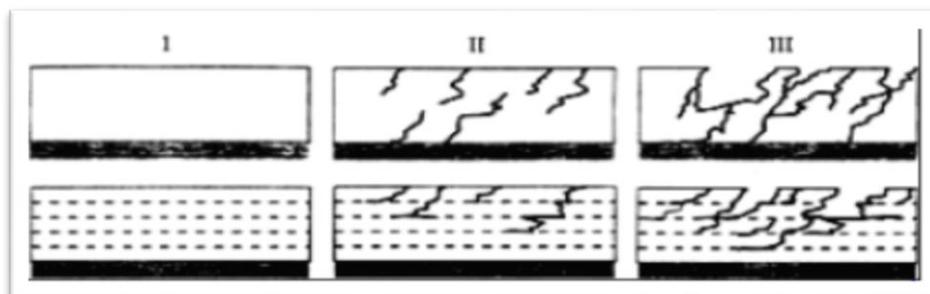


Figure 2.4: Etapes successives de la destruction mécanique du revêtement multicouche et monocouche : I) Etat initial, II) Propagation des fissures, III) Ecaillage.

D'une manière générale, le nombre conséquent de travaux publiés met en évidence tout l'intérêt de l'emploi de revêtements multicouches pour remplacer les dépôts

monocouches classiquement utilisés dans l'industrie mécanique. Cette nouvelle génération de revêtements possède des propriétés améliorées, en termes de dureté, de résistance à l'usure et à la corrosion.

Concernant ce type de revêtements, les avis des auteurs divergent toutefois sur les causes du durcissement engendré par l'emploi d'une structure stratifiée, ainsi que le rôle des interfaces présentes et de nombreuses justifications sont proposées. Certains soulignent l'influence de la texture des dépôts et son influence sur leur dureté. D'autres ont prouvé que l'adhérence est meilleure en cas de continuité dans la composition et dans les propriétés mécaniques du revêtement et du substrat. Autre aspect, les interfaces jouent également un rôle thermique important. L'interface est une couche de transition hétérogène, siège de défauts, dislocations, lacunes et composés d'inter-diffusion. Elle provoque la diminution des propriétés de conductivité. Il semble par ailleurs que la texture soit aussi la conséquence de la présence de contraintes résiduelles intenses au sein des dépôts.

Chapitre 03
Procédure expérimentale

CHAPITRE 03

PROCEDURE EXPERIMENTALE

3.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la partie expérimentale de notre travail. Les étapes de la réalisation de ce travail sont bien détaillées telles que la préparation des poudres, le découpage des échantillons, la préparation de leur surface, ainsi que la technique de réalisation des revêtements par projection thermique. Les différents moyens et techniques expérimentales utilisés dans cette étude sont décrits.

3.2 Substrat

Le matériau constituant le substrat, utilisé dans cette étude, est un acier faiblement allié XC10. Cet acier est choisi pour sa disponibilité (au niveau de l'atelier de soudage) sous forme de tôle de 2 mm d'épaisseur qui est très pratique pour réaliser nos revêtements. Son prix est très abordable comparativement aux autres nuances d'aciers.

3.2.1 Composition chimique

La composition chimique a été faite au niveau de laboratoire d'E.R.M.A aéro (Etablissement Renovation Matériel Aéronautique). par l'appareil de spectromètre d'émission optique d'étincelle de marque BAIRD. La figure 3.1 montre une photo du spectromètre utilisé.



Figure 3.1: L'appareil de Spectromètre d'émission optique d'étincelle

3.3 Découpage des échantillons

Des échantillons sous forme de plaquette de dimensions de (40x80x2) mm et de (90x90x2) mm et (20x20x2) mm ont été découpés à l'aide d'une guillotine. Le découpage est réalisé dans l'atelier de soudage du département de mécanique. La figure 3.2 montre la photo de la machine.



Figure 3.2: Guillotine.

3.4 Préparations des surfaces

L'adhésion des revêtements réalisés par projection thermique est basée principalement sur l'accrochage mécanique. Pour une meilleure adhérence du dépôt au substrat (plaquette), nous avons utilisé le grenailage pour créer la rugosité nécessaire pour favoriser l'ancrage mécanique. Cette opération est faite aussi pour éliminer toute trace de graisse de rouille et d'oxydes qui se trouvent éventuellement sur la surface des plaquettes. L'augmentation de la rugosité de surface est obtenue par un lancement à grande vitesse des grains de tailles micrométriques de sables d'alumine (Al_2O_3) contre l'échantillon à l'aide d'air comprimé sous une grande pression. Le sablage se fait perpendiculairement sur les substrats pendant 4 minutes. La machine Grenailleuse se trouve au niveau du laboratoire LTSM et est montrée à la figure 3.3.



Figure 3.3: Grenailleuse

3.5 Caractéristiques générales des poudres utilisées

Trois différentes poudres (Cr_2O_3 , Al_2O_3 -13 % TiO_2 , Zn) ont été déposées sur nos substrats par projection thermique. Leurs caractéristiques sont présentées ci-après :

Procédure D'utilisation

- Déposer avec le système de projection CastoDyn DS 8000.
- Les surfaces à revêtir doivent être parfaitement accessibles, de manière à ce que l'angle favorable de projection de 90° puisse être conservé. Préparation de la surface à revêtir :
- Les arêtes et les angles doivent être cassés ou arrondis.
- La surface à revêtir doit être propre et exempte de graisse. Les surfaces préparées doivent être légèrement préchauffées (environ 90°C) pour éviter un effet de condensation.
- Rendre la surface rugueuse alors que la pièce est encore à l'état préchauffé, de préférence par corindon nage ou par meulage (obtenir un Ra d'environ $30\ \mu\text{m}$). Dans le cas du meulage, utiliser une meule avec un liant céramique. Veiller à ce que la surface du métal ainsi préparée reste propre.

Technique de revêtement :

- Le revêtement de la pièce doit intervenir immédiatement après préparation de la surface DEM à manière à pouvoir profiter de la température de préchauffage.
- Il faut tout d'abord effectuer une sous-couche d'accrochage d'une épaisseur d'environ 0,15 mm avec Roto Tec 51000.
- Réaliser, ensuite, le revêtement anti-usure de surface avec la poudre concernée.

Le tableau 3.1 Caractéristiques Mécaniques et Physiques des poudres

Poudre	Caractéristiques	
Poudre Al_2O_3 -13 % TiO_2	<ul style="list-style-type: none"> – Point de fusion – Température max. de service – Dureté du dépôt – Densité – Couleur du dépôt 	<ul style="list-style-type: none"> 1 950°C 1 000°C 1 600 HV/10 g 4,0 g/cm³ gris foncé
Poudre Cr_2O_3	<ul style="list-style-type: none"> – Point de fusion : – Température max. de service : – Micro dureté nominale – Granulométrie – Densité apparente – Couleur du dépôt 	<ul style="list-style-type: none"> 2 300°C 500°C 2250 HV10 g 22,5 à 45 μm 5,2 g/cm³ gris noir
Poudre Zn	<ul style="list-style-type: none"> – Duret (HB) – Densité du dépôt (g/cm³) – Granulométrie – Température max. de service (°C) – Epaisseur du dépôt (mm) max. 	<ul style="list-style-type: none"> 23 7,2 36 à 125 μm 100 0,5

3.6 Projection thermique

Après la préparation des surfaces tel que décrit précédemment, l'élaboration de nos revêtements a été faite par projection thermique à la flamme oxyacétylénique. Deux torche à flamme de type Roto tec 80 de Castolin Eutectic et Castodyn DS 8000 ont été utilisées pour l'exécution des revêtements sur les substrats en acier. Les figures 3.4 et 3.5 rassemblent les principales caractéristiques de la torche à flamme.



Figure 3.4: Torche à flamme Roto tec 80 Castolin Eutectic.



Figure 3.5: Torche à flamme Castodyn DS 8000

3.6.1 Caractéristiques générales des torches

3.6.1.1 Torche à flamme CastoDyn DS 8000

Pistolet de projection thermique oxyacétylénique conçu pour permettre le dépôt d'une large palette d'alliages pour une grande variété d'applications. Ce pistolet peut s'utiliser en manuel mais également sur des installations robotisées

Les paramètres de projection utilisés lors de la projection thermique par la Castodyn8000 sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3.2 Paramètres de la projection par la Castodyn DS 8000

	Poudres 28010	Poudre 28030
Pression d'oxygène	4.0 bar	4.0 bar
Pression d'acétylène	0.7 bar	0.7 bar
Distance de projections	150 mm	150 mm
Vitesse de rotation de pièce	630 tr/ min	630 tr/ min
Réglage du porte-module	3	3

3.6.1.2 Torche à flamme Rototec 80

Torche de projection thermique pour le revêtement et la reconstruction d'une grande variété de composants mécaniques. Pour la projection thermique (à froid) des poudres Roto Tec et Proxon , sans déformation ou modification structurelle de la pièce.

Les paramètres de projection utilisés lors de la projection thermique par Roto tec 80 de Castollin Eutectic sont présentés dans le tableau 4.3 ci-dessous.

Tableau 3.3 Paramètres de la projection par la Rototec 80

	Poudres 29230
Pression d'oxygène	4.0 bar
Pression d'acétylène	0.7 bar
Distance de projections	200-250mm
Vitesse de rotation de pièce	630 tr/ min
Réglage du porte-module	4

3.7 Mesures d'épaisseur

Après projection thermique, les mesures d'épaisseur des revêtements déposés ont été prises avec l'appareil à ultrasons le Positest DFT montré à la figure 3.6.



Figure 3.6: Appareil de mesure des couches de revêtements

3.8 Balance électronique

Une balance électrique de marque OHAUS et de précision à 0.1 mg a été utilisée pour mesurer les masses des éprouvettes avant et après l'essai d'usure. La figure 3.7 montre une photo de la balance électronique.



Figure 3.7: Balance électronique

3.9 L'étude métallographie

La préparation métallographique sert à préparer les échantillons afin de révéler la microstructure au microscope optique. Nos échantillons sont découpés transversalement afin de visualiser le substrat et le revêtement.

3.9.1 Découpage par Micro tronçonneuse

On a utilisé un micro tronçonneuse de marque Buehler 1000 pour découper des petits échantillons pour les enrober.



Figure 3.8: micro tronçonneuse.

3.9.2 L'enrobage

Cette opération est nécessaire pour faciliter la manipulation des échantillons et d'assurer une planéité pendant l'opération de polissage. L'enrobeuse permet d'enrober les échantillons dans une résine thermodurcissable. La figure 3.9 montre une photo de l'enrobeuse de marque STRUERS.



Figure 3.9. Enrobeuse STRUERS

3.9.3 Le polissage

Après l'enrobage, les échantillons ont subi un polissage mécanique comportant trois stades : Le polissage grossier : Cette opération s'effectue manuellement avec des disques tournants en carbures de silicium (papiers abrasifs de 400, 600, 800, 1000, 1200, 2500, 3000 et 4000), à l'eau courant comme un lubrifiant. La figure 3.10 montre la polisseuse utilisée au niveau de laboratoire d'E.R.M.A aéro.



Figure 3.10: Polisseuse

3.9.4 Polisseuse de finition

Afin de donner à nos échantillons un effet miroir, on utilise une polisseuse de finition avec une pâte diamantée de 1.0 μm et 0.05 μm . La figure 3.11 montre la polisseuse de finition utilisée dans laboratoire d'E.R.M.A aéro.



Figure 3.11: Polisseuse de finition

3.9.5 Microscope optique

Le microscope qui se trouve dans le laboratoire E.R.M.A aéro est équipé de quatre objectifs d'agrandissement de 20X jusqu'à 100X, un oculaire de 10X (alors si on est en train de voir avec un objectif de 20X accouplé à l'oculaire de 10X alors l'agrandissement de la microstructure est de 200X). La Figure 3.12 montre le microscope optique de marque Carl Zeiss. Il est équipé d'un Micro – ordinateur afin de d'enregistrer les photos numériques microstructures obtenues.



Figure 3.12: Microscope optique

3.9.6 Attaque chimique

L'attaque chimique a pour rôle de révéler les joints des grains. Elle a été réalisée dans laboratoire d'E.R.M.A aéro avec le réactif de NITAL de composition chimique suivante :

- 5 ml d'acide nitrique ($\rho_{20}=1,33 \text{ g.ml}^{-1}$).
- 100 ml d'éthanol pur.

Durée d'attaque : 5s

3.10 Essai de Microscope Electronique à Balayage

Ce microscope de type JEOL-JSM6360LV est basé sur le principe du balayage synchrone d'un faisceau d'électrons (moins énergétiques) à la surface de l'échantillon. En chaque point, les électrons secondaires (rétrodiffusés) sont détectés et forment l'image de l'échantillon sur un écran à la résolution demandée (agrandissement), la Figure 3.13 montre l'appareille de MEB.



Figure 3.13: appareil de Microscope Electronique à Balayage

3.11 Essai usure abrasive Taber

L'abrasimètre Taber, montré sur la photo de la figure 3.14, permet de tester une large gamme de produits. Il peut être utilisé sur pratiquement tous les échantillons plats. Les meules abrasives Taber produisent une usure par frottement caractéristique. Montés sur un plateau rotatif, les échantillons sont soumis en frottement de deux meules abrasives. En fonction du déplacement de l'échantillon, les meules produisent des marques d'environ 30 cm².



Figure 3.14: abrasimètre circulaire Taber 5131

3.12 Essai de rugosité

La rugosité est le résultat de la modification micro géométrique d'une surface, provoqué par le bombardement intensif de projectiles abrasifs, ou par l'enlèvement organisé de matière créant un relief, dans le cas d'un usinage. Le profil mètre est un instrument utilisé pour mesurer le relief d'une surface (topographie), notamment dans le but d'en évaluer et

analyser la rugosité ou la micro géométrie. Le rugosimètre utilisé dans notre travail de type Hommel tester T500.

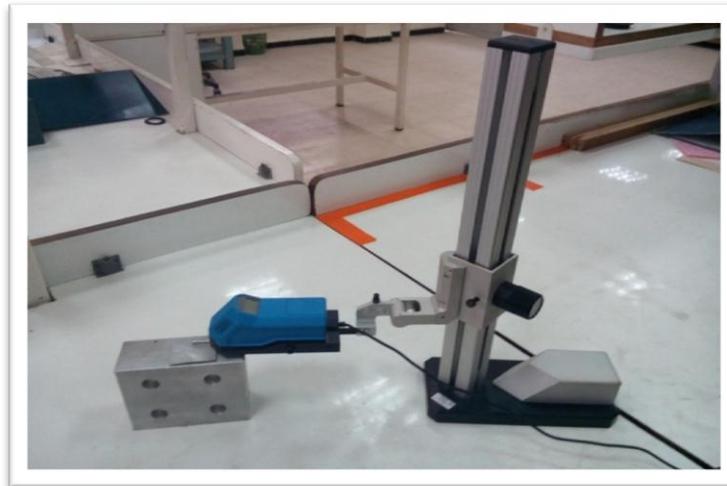


Figure.3.15 : Rugosimètre Hommel tester T500

3.13 Essai de micro dureté

Les essais de pénétration sont généralement utilisés pour les revêtements métalliques. Ces essais ont l'avantage d'être plus simple à réaliser et de donner des résultats reproductibles. Réalisés sous très faible charge, les essais de la micro dureté permettent des mesures très localisées environ 100 μm . La mesure de dureté Vickers (HV) se fait avec une pointe pyramidale normalisée à base carrée et d'angle au sommet entre face égal à 136° (figure 3.16). L'empreinte a donc la forme d'un carré et on mesure des deux diagonales ($d1$) et ($d2$) de l'empreinte la valeur de la dureté Vickers de formule suivante :

$$HV = 0.1892 (F/d^2)$$

F est la charge appliquée, d est la moyenne des deux diagonales de l'empreinte

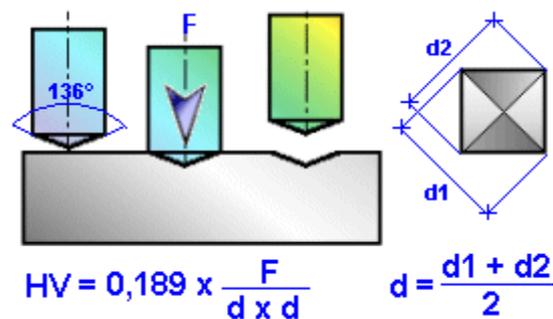


Figure 3.16 : schéma de fonctionnement de micro-dureté



Figure 3.17: micro-dure mètre TESTWELL type FM-300

3.14 Spectromètre de fluorescence X

L'EDX 800HS de marque Shimadzu et montré à la figure 3.18, est un spectromètre utilisé pour examiner des métaux. Le spectromètre peut mesurer un total de 81 éléments mesurables de sodium à l'uranium. Avec une précision de 0.01% - .05% déviation, l'instrument a une tension de tube de 5 - 50KV et un temps d'essai de 30 secondes. Équipé d'une chambre à vide pour des résultats précis, le dispositif est également établi avec 8 collimateurs différents et 5 filtres différents pour différents paramètres d'essais. Il est relié à un ordinateur et une imprimante.



Figure 3.18: Spectromètre de fluorescence X 800HS

3.15 Essai d'érosion

Dans la science des matériaux, l'usure des surfaces désigne le phénomène de dégradation des couches superficielles d'un solide sous l'action mécanique du milieu extérieur. Cette dégradation est souvent associée aux phénomènes chimiques dus à la corrosion, elle

peut prendre la forme d'une perte de masse, de cote, de forme, ou encore d'une modification de la structure. L'étude des phénomènes d'érosion est un des domaines de la tribologie



Figure 3.19: appareil d'érosion (Grenailleuse)

3.16 Essai de corrosion

Pour tracer les courbes de polarisation, nous avons utilisé un appareil appelé Potentiostat/Galvanostat EG&G 283. Il s'agit là d'un asservissement à trois électrodes et deux circuits (voir la figure 3.20), un circuit de mesure du potentiel, à très faible courant, et un circuit d'application du courant. Une régulation électronique assure le courant i nécessaire pour obtenir tout potentiel E demandé. Ceci montre au passage que même pour un potentiostat, E est une fonction d' i .

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence. Un courant stationnaire s'établit après un certain temps (quelques minutes à quelques heures) et il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre électrode (électrode auxiliaire).



Figure 3.20: Potentiostat/Galvano stat EG&G 283

Chapitre 4

Résultats et interprétations

CHAPITRE 4 RESULTATS ET INTERPRETATION

INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à la présentation des principaux résultats obtenus dans le cadre de cette étude suivi d'une discussion et des interprétations afin d'établir des relations entre les résultats de déposition thermique et les propriétés mécaniques et tribologiques tout en prenant en compte le procédé de déposition et technicité avec laquelle ces différents revêtements ont été réalisés.

4. Projection Thermique

4.1 Composition chimique du substrat

L'acier XC10 à 0,083% de carbone est considéré comme extra doux. Il est utilisé comme substrat pour la réalisation des dépôts.

Pour les échantillons, on a plusieurs modèles, en forme de tôles de 2mm d'épaisseur et entre (20 et 40) mm de coté pour la caractérisation des surfaces et des dépôts, et en forme cylindrique de diamètre de 45 mm et 45 mm de hauteur. Le tableau 4.1 donne la composition chimique de l'acier utilisé.

Tableau 4.1 : La composition chimique du substrat(XC10)

XC10	Fe	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	Mo
%	99.273	0.083	0.031	0.433	0.035	0.014	0.055	0.035

4.2 Poudres utilisées

Pour la projection de notre dépôt, on a utilisé trois poudres commerciales de Castolin Eutectic: celle servant de matrice pour les céramique, c'est à dire le zinc, et les poudres céramique une à base de Cr_2O_3 et l'autre à base de $Al_2O_3/13\%TiO_2$.

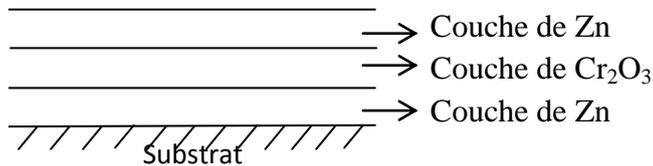
Les caractéristiques mécaniques et physiques ont été mentionnées au chapitre 3.

4.3 Fabrication du revêtement

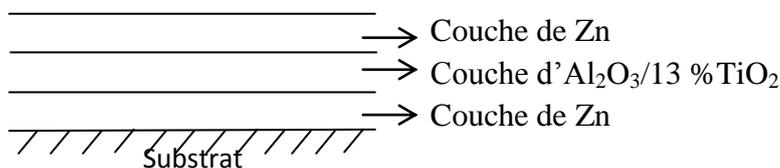
La fabrication des revêtements à matrice de zinc dans laquelle des particules dures de céramiques ont été incorporés a été réalisé en utilisant deux torches à flamme: la torche à flamme CastoDyn DS 8000 et la torche à flamme Rototec 80. Différentes manières de fabrication du revêtement composite ont été utilisées:

Pour la projection de la poudre Zn, on a utilisé la torche à flamme Rototec 80 Castollin Eutectic Et pour les oxydes (Cr_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3/13\% \text{TiO}_2$), on a projeté par la torche à flamme CastoDyn DS 8000.

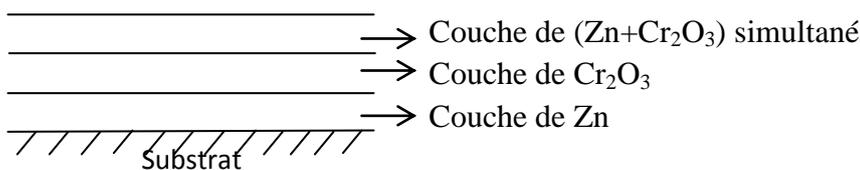
➤ Dépôt 1: ($\text{Zn} + \text{Cr}_2\text{O}_3$) alterné



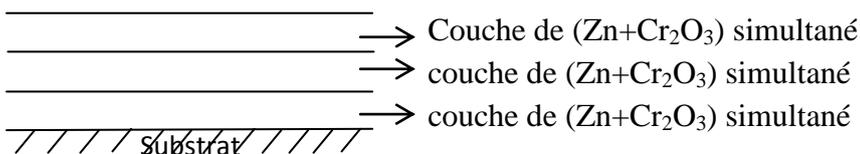
➤ Dépôt 2: ($\text{Zn} + \text{Al}_2\text{O}_3/13\% \text{TiO}_2$) alterné



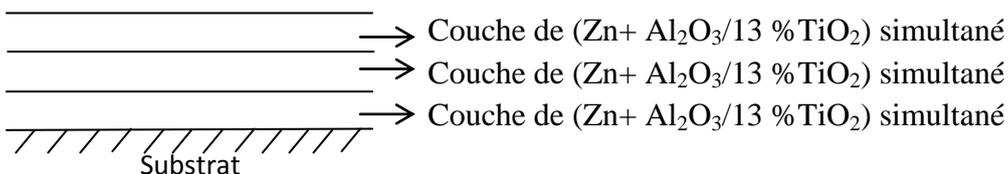
➤ Dépôt 3: ($\text{Zn} + \text{Cr}_2\text{O}_3$) alterné+simultané



➤ Dépôt 4: ($\text{Zn} + \text{Cr}_2\text{O}_3$) simultanée



➤ Dépôt 5: ($\text{Zn} + \text{Al}_2\text{O}_3/13\% \text{TiO}_2$) simultanée



Pour réaliser les dépositions, nous avons utilisés les paramètres opératoires suivants :

- débit oxygène: 4 bars /Acétylène : 0.7 bar
- Le débit de l'air: 6 bars
- La distance de projection : 150 mm

- Angle de projection : 90°
- Température de la flamme: 3000°C

La déposition de dépôts est faite sans sous couche d'accrochage, vue que la première couche de dépôt est la poudre de Zn.

Pour la projection thermique alternée, nous avons grenailé les échantillons et disposés sur un étau comme le montre la figure 4.1. Ensuite, une couche de zinc est déposée à l'aide de la torche Rototec 80 en balayant toute la largeur de l'échantillon. Elle est suivie immédiatement après par la déposition d'une céramique à l'aide de la torche CastoDyn DS 8000.



Figure 4.1 : différents types d'échantillons de la projection thermique

4.4 Analyse Microstructurale

Les échantillons revêtus ont été découpés et préparés métallographiquement pour observation au microscope optique. Les micrographies optiques obtenues pour les cinq types de préparation des revêtements sont présentées aux figures 4.2 à 4.9

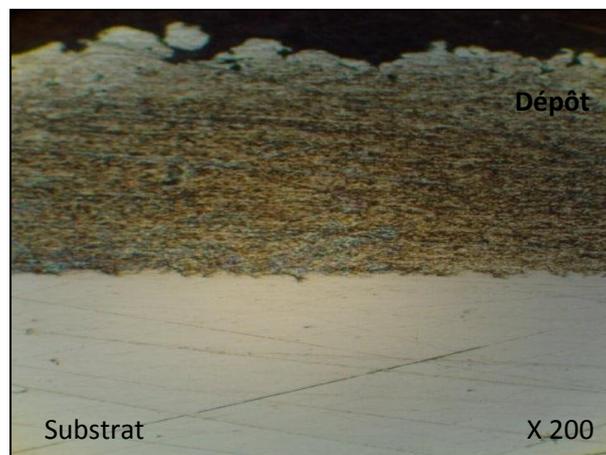
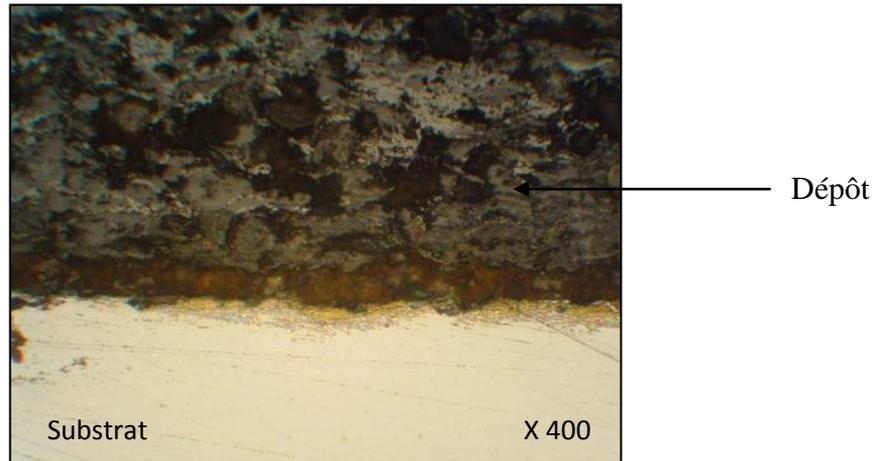
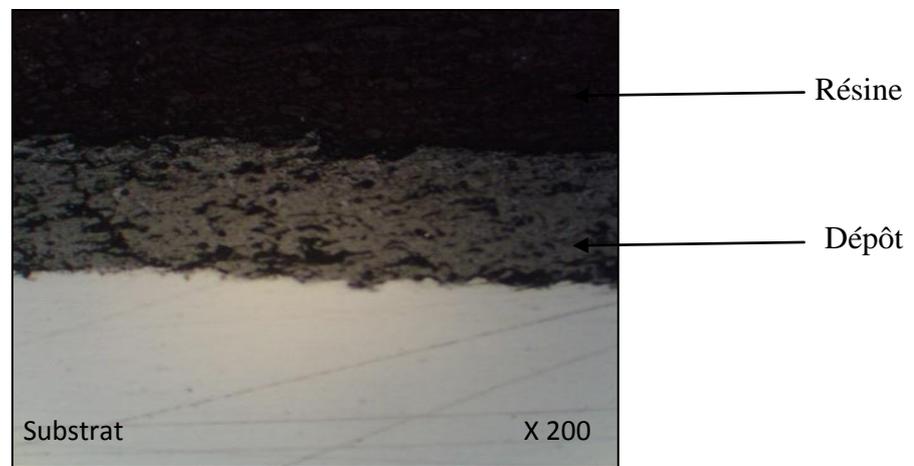
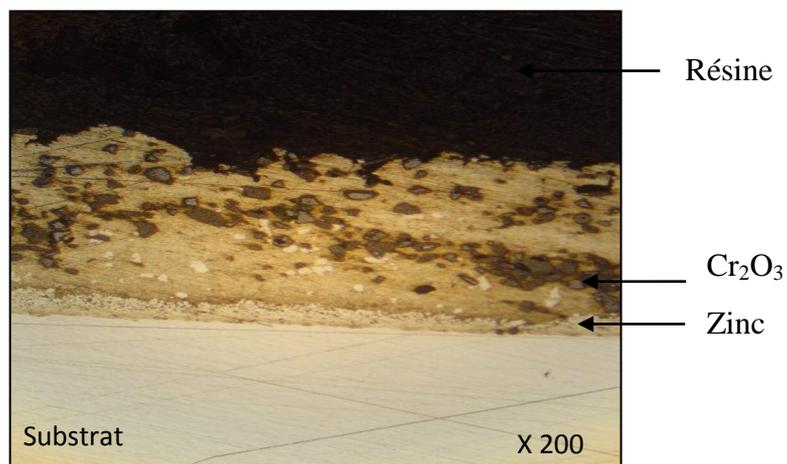


Figure 4.2 : Coupe transversale du Zn

Figure 4.3 : Coupe transversale $\text{Al}_2\text{O}_3/13\% \text{TiO}_2$ Figure 4.4 : Coupe transversale Cr_2O_3 Figure 4.5 : Coupe transversale $(\text{Zn}+\text{Cr}_2\text{O}_3)$ alternée

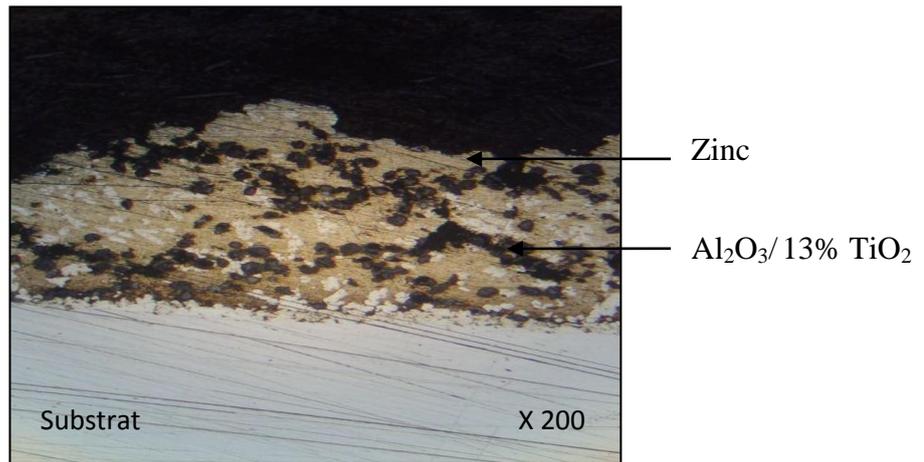


Figure 4.6 : Coupe transversale (Zn+ Al₂O₃/ 13% TiO₂) alternée

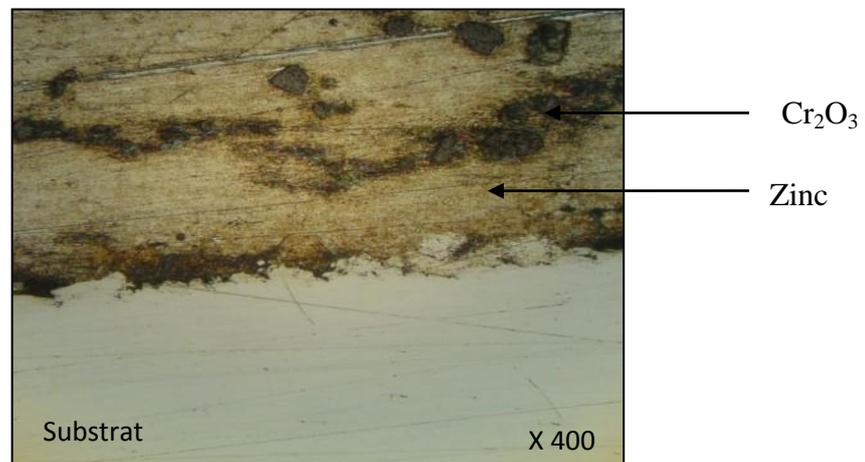


Figure 4.7 : Coupe transversale de (Zn+Cr₂O₃) alternée+simultanée

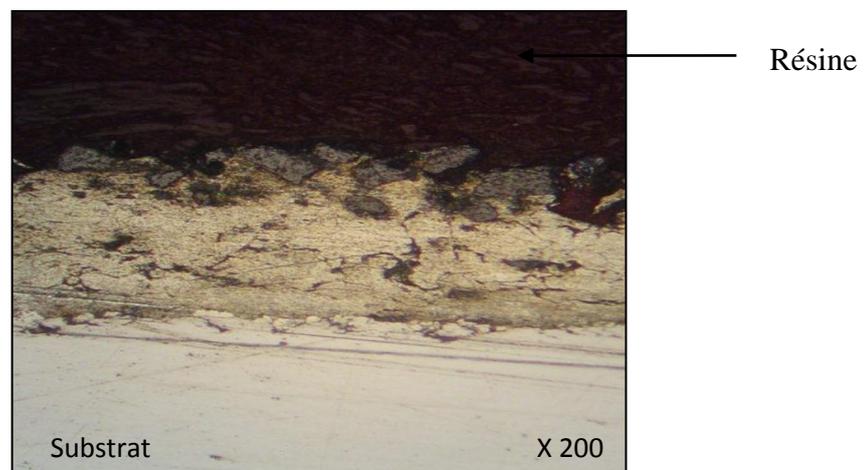


Figure 4.8: Coupe transversale (Zn+Cr₂O₃) simultanée

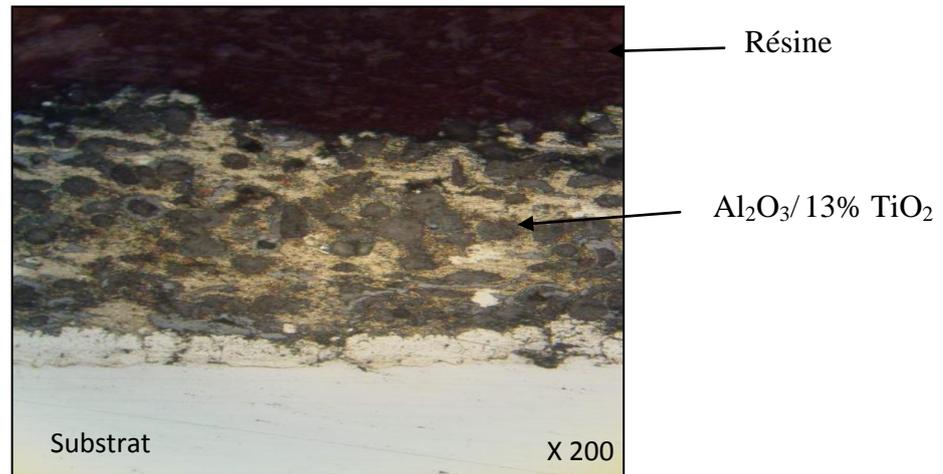


Figure 4.9: Coupe transversale (Zn+ Al₂O₃/ 13% TiO₂) simultanée

D'après ces micrographies:

- Lorsque la déposition est faite d'une façon alternée, on distingue clairement les couches séparées du zinc et de la céramique. Cependant, pour les deux céramiques utilisées, on note la présence de tâches claires réparties dans les revêtements. Ces parties claires sont beaucoup plus prononcées dans le cas de la déposition du zinc avec le Al₂O₃/ 13% TiO₂. D'autre part, une couche fine est présente à l'interface des revêtements composites. En l'absence de moyens de caractérisation, nous ne pouvons les identifier de façon formelle. Cependant, l'essai de micro dureté a confirmé qu'elles sont à prédominance de zinc.
- La couche blanchâtre présente à l'interface est présente dans le revêtement de céramique à base de Al₂O₃/ 13% TiO₂ comme le montre la figure 4.3. Par contre, pour le revêtement de céramique à base de Cr₂O₃, la couche blanchâtre n'est pas évidente pour ne pas être inexistante comme le montre la figure 4.4. Son apparition à la figure 4.5 du revêtement Zn/Cr₂O₃ n'est pas due à la céramique mais au zinc qui est déposé en premier sur le substrat.
- Dans la déposition simultanée des poudres de zinc et de céramiques, la répartition des particules de céramiques est aléatoire et ne présente plus cette forme lamellaire que nous avons observée pour les échantillons avec une déposition alternée.

4.5 Observation au microscope électronique à balayage

L'essai de MEB a été fait au niveau d'I.M.P (institut militaire polytechnique) sur un appareil de marque JEOL-JSM6360LV.

Les photos des figures 4.10 à 4.18 montrent les coupes transversales des échantillons préparés.

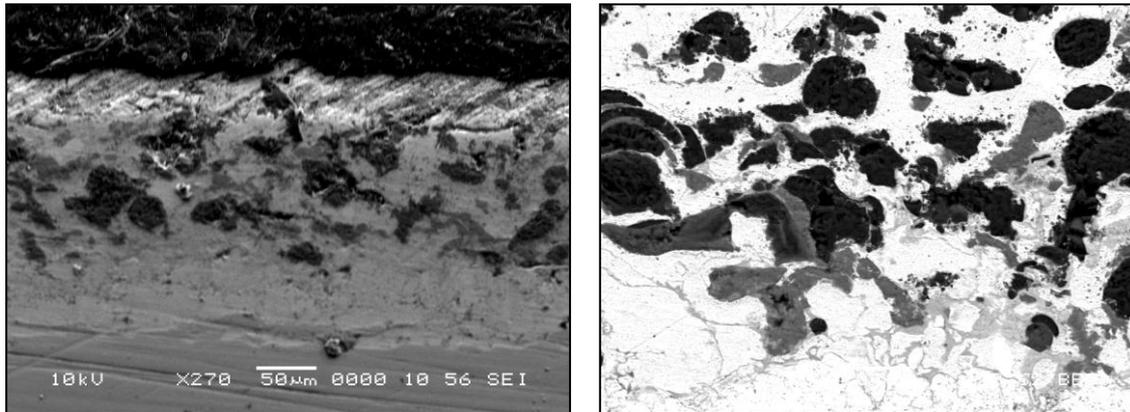


Figure 4.10 : Images du MEB du revêtement ($\text{Zn} + \text{Al}_2\text{O}_3 / 13\% \text{TiO}_2$) simultané

Nous remarquons à la figure 4.10 l'excellent étalement du revêtement de zinc au niveau du substrat. Les particules de céramiques sont tantôt en noir avec une forme aléatoire et répartie régulièrement au niveau central du revêtement. Ceci illustre bien la déposition alternée. Les particules noires représentent l'oxyde d'aluminium alors que les parties grisâtres représentent l'oxyde de titane. Une fine couche blanchâtre, discrète au MEB, est bien présente et mesure environ une dizaine de microns. Le revêtement paraît compact.

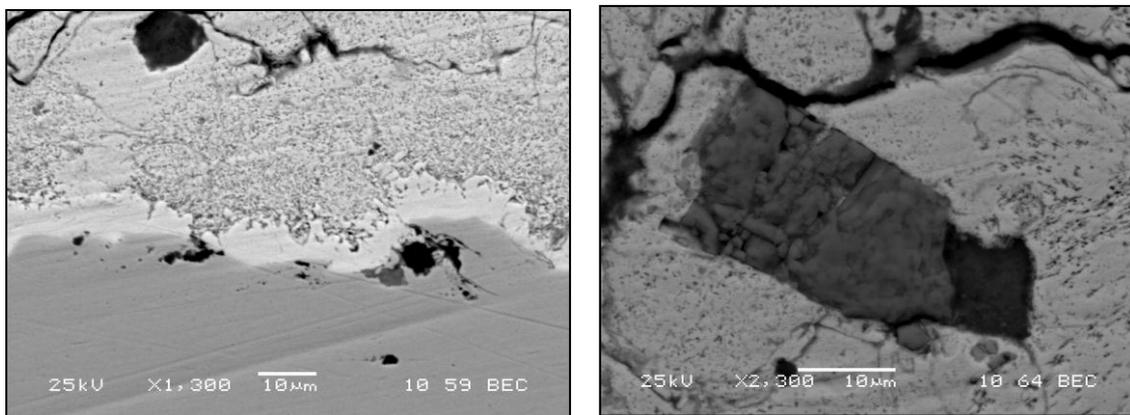


Figure 4.11 : Images du MEB du revêtement ($\text{Zn} + \text{Cr}_2\text{O}_3$) simultané

Pour les revêtements composites à base de Cr_2O_3 , nous remarquons la présence de failles dans le revêtement. Derrière ces failles, nous pensons qu'en fait, il y a les particules de céramiques recouvertes de zinc. La variation très prononcée des particules de céramiques et la méthode utilisée pour la fabrication du revêtement rend difficile le contrôle d'une déposition d'un revêtement de haute qualité. Enfin, nous distinguons au niveau de l'interface la couche blanchâtre qui est bien mise en évidence sur la photo de gauche de la figure 4.11.

Pour pousser encore plus nos observations sur la microstructure des revêtements, nous avons préparé des éprouvettes pour leur observation en surface avec des revêtements tels que déposés. La figure 4.12 montre la surface d'un revêtement $\text{Zn}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ en déposition alternée.

Nous remarquons que la surface est tourmentée. La présence de lamelles plates telles que l'on a l'habitude de voir dans un revêtement déposé par projection thermique est absente. Au lieu de cela, nous avons une surface très accidentée avec présence de trous et de failles. La présence des trous peut s'expliquer par le détachement de particules de céramiques qui ont mal adhérees au zinc. La présence des failles par les formes et tailles de particules très différentes qui, par un mauvais recouvrement de la matrice de zinc autour de ceux-ci occasionne des vides dans le revêtement.

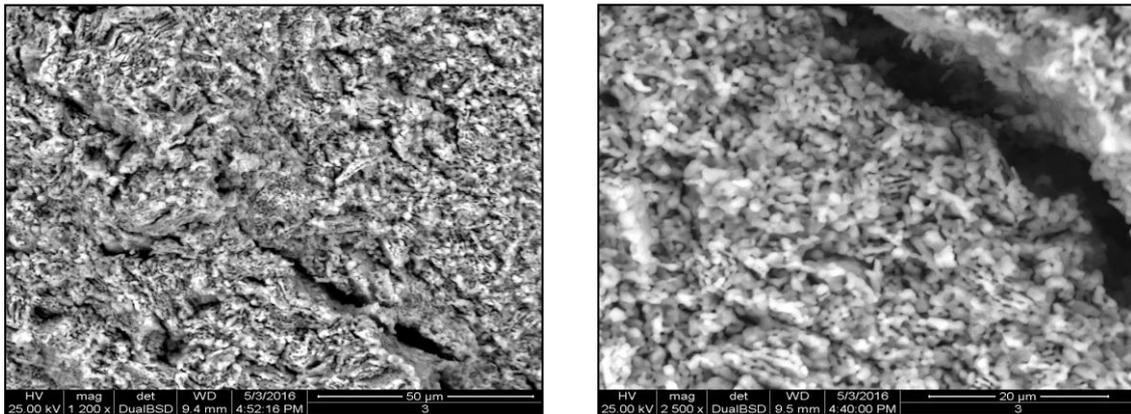


Figure 4.12 : Images du MEB du revêtement (Zn+Cr₂O₃) alterné

Dans le cas du revêtement de zinc avec particules de Al₂O₃/13% TiO₂, nous avons toujours la présence de trous et failles dont les raisons de leur présence sont identiques à celles mentionnées précédemment. Ces trous et failles augmentent la porosité ouverte.

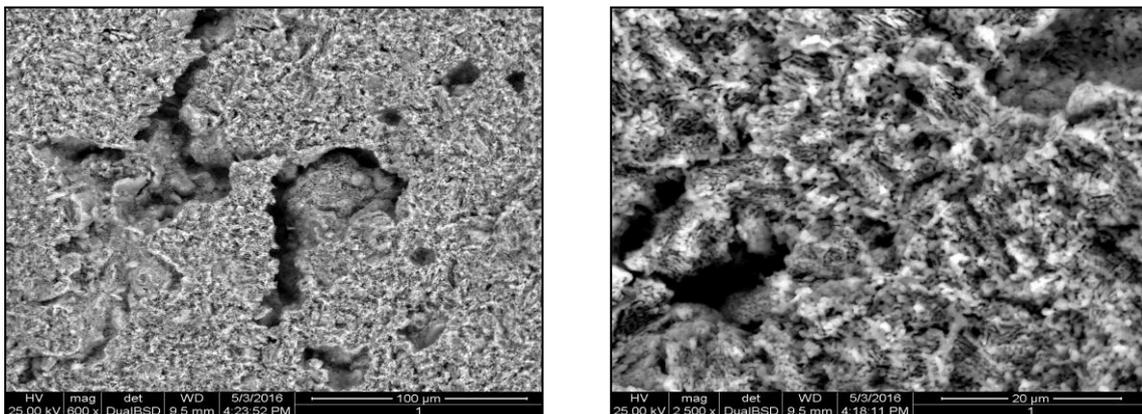


Figure 4.13 : Images du MEB du Revêtement (Zn+Al₂O₃/13% TiO₂) alterné

4.6 Résultat de spectromètre de fluorescence X à Dispersion D'énergie

L'essai d'EDX fait au niveau de E.R.M.A aéro au bloc de l'URD (unité recherche et développement). Cet essai permet de déduire la composition chimique de revêtements composites. Un logiciel nous assiste pour identifier les différents éléments présents dans les revêtements composites.

Les figures 4.14, 4.15, 4.16, 4.17 et 4.18 montrent les résultats de ces analyses.

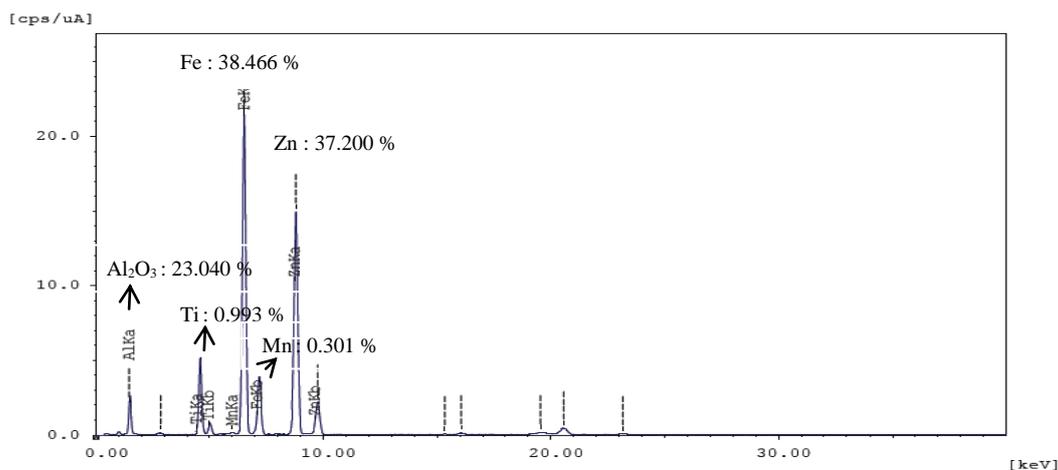


Figure 4.14 graphe EDX d'un dépôt (Zn+ Al₂O₃/ 13% TiO₂) alterné

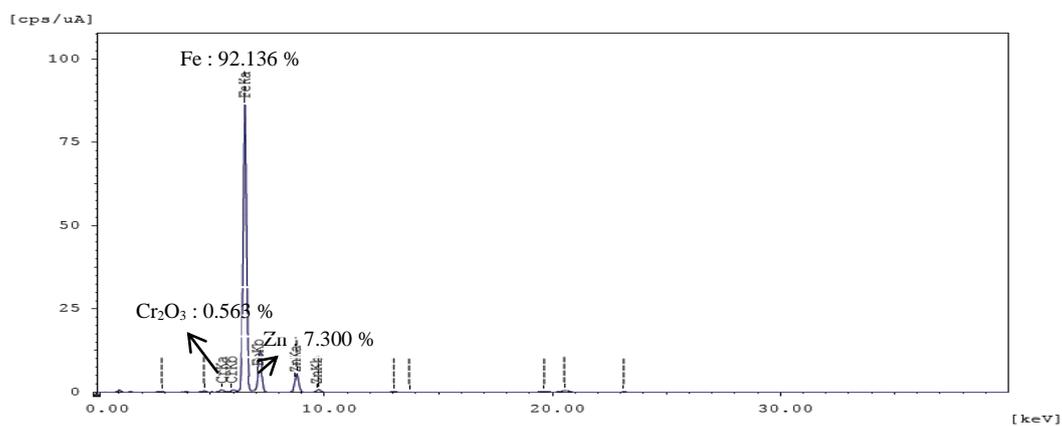


Figure 4.15 graphe EDX d'un dépôt (Zn+Cr₂O₃) alterné

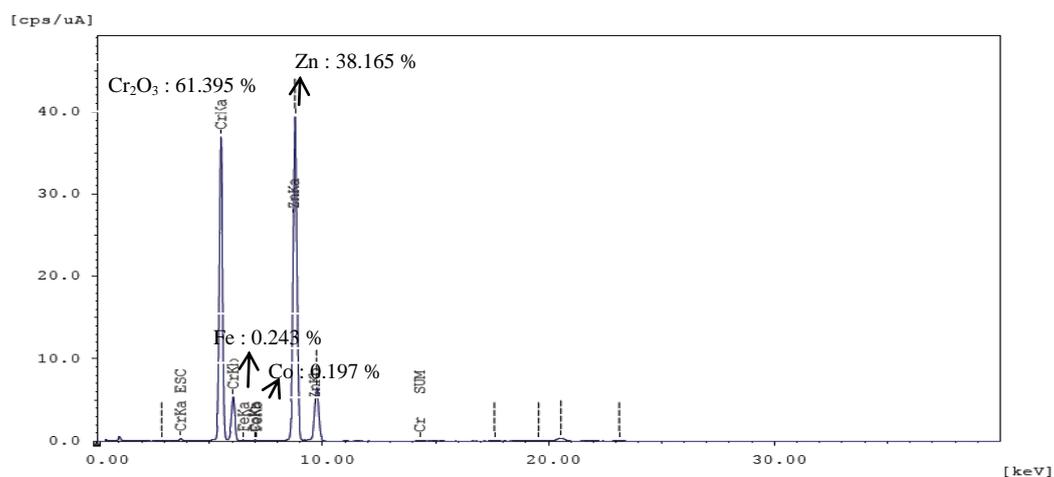


Figure 4.16 graphe EDX d'un dépôt (Zn+Cr₂O₃) alterné +simultané

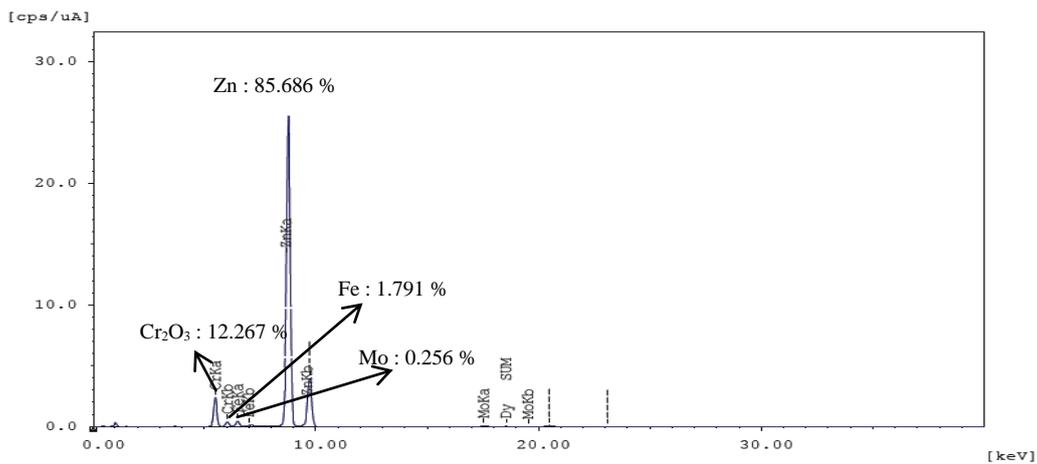


Figure 4.17 graphe EDX d'un dépôt (Zn+Cr₂O₃) simultané

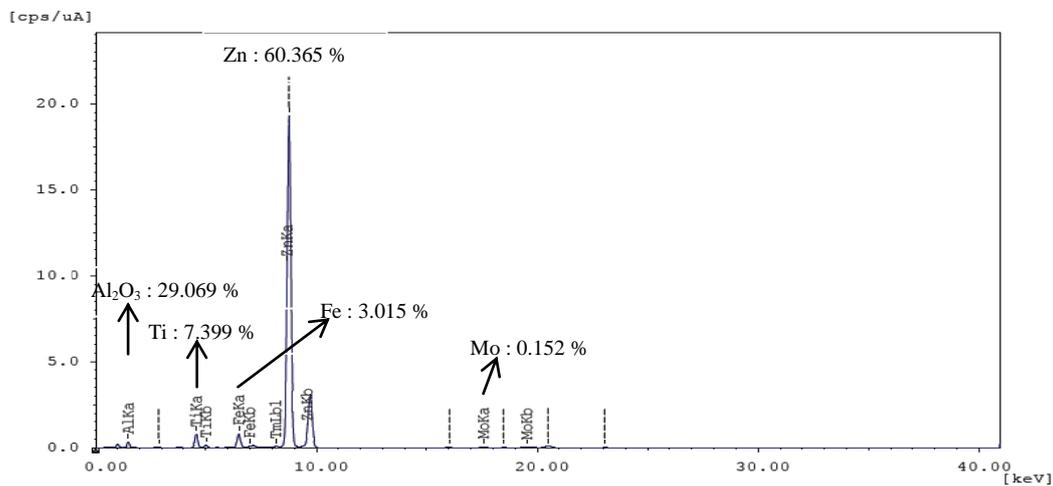


Figure 4.18 graphe EDX de dépôt (Zn+ Al₂O₃/13% TiO₂)

Ces résultats nous conduisent aux commentaires suivants:

- On retrouve tous les éléments élémentaires présents dans les poudres commerciales.
- Les différentes proportions de zinc par rapport aux céramiques sont la conséquence directe de la méthode adoptée lors de la déposition.
- La présence du fer est celle du substrat. Pour l'éviter, il faut analyser des revêtements relativement épais.

4.7 Mesure d'épaisseur

Les mesures d'épaisseur des revêtements composites ont été effectuées sur plusieurs endroits différents pour chaque échantillon. La mesure d'épaisseur est reportée au tableau 4.2 en calculant la moyenne.

Tableau 4.2 : Résultats des essais de mesure d'épaisseur

	échantillon	Epaisseur (μm)
(Zn+Al ₂ O ₃ / 13% TiO ₂) alternée	A	69.3750
(Zn+Cr ₂ O ₃) alternée	B	54.6540
(Zn+Cr ₂ O ₃) Alternée + Simultanée	C	305.00
(Zn+Cr ₂ O ₃) Simultanée	D	176.25
(Zn+Al ₂ O ₃ / 13% TiO ₂) Simultanée	E	395.25

4.8 Essai de Rugosité

La mesure de rugosité a été effectuée par un rugosimètre portable de type Hommel tester T500.

Le rugosimètre offre une fine résolution verticale maximale de quelques dixième mm, avec un déplacement horizontal maximal de 15mm. Il se prête donc parfaitement à l'analyse des surfaces avec un fort relief et donc il est bien adapté à analyser nos échantillons.

Le rugosimètre est équipé d'une imprimante portable. Les résultats de l'essai effectués sur les différents dépôts des échantillons sont illustrés à la figure 4.19.

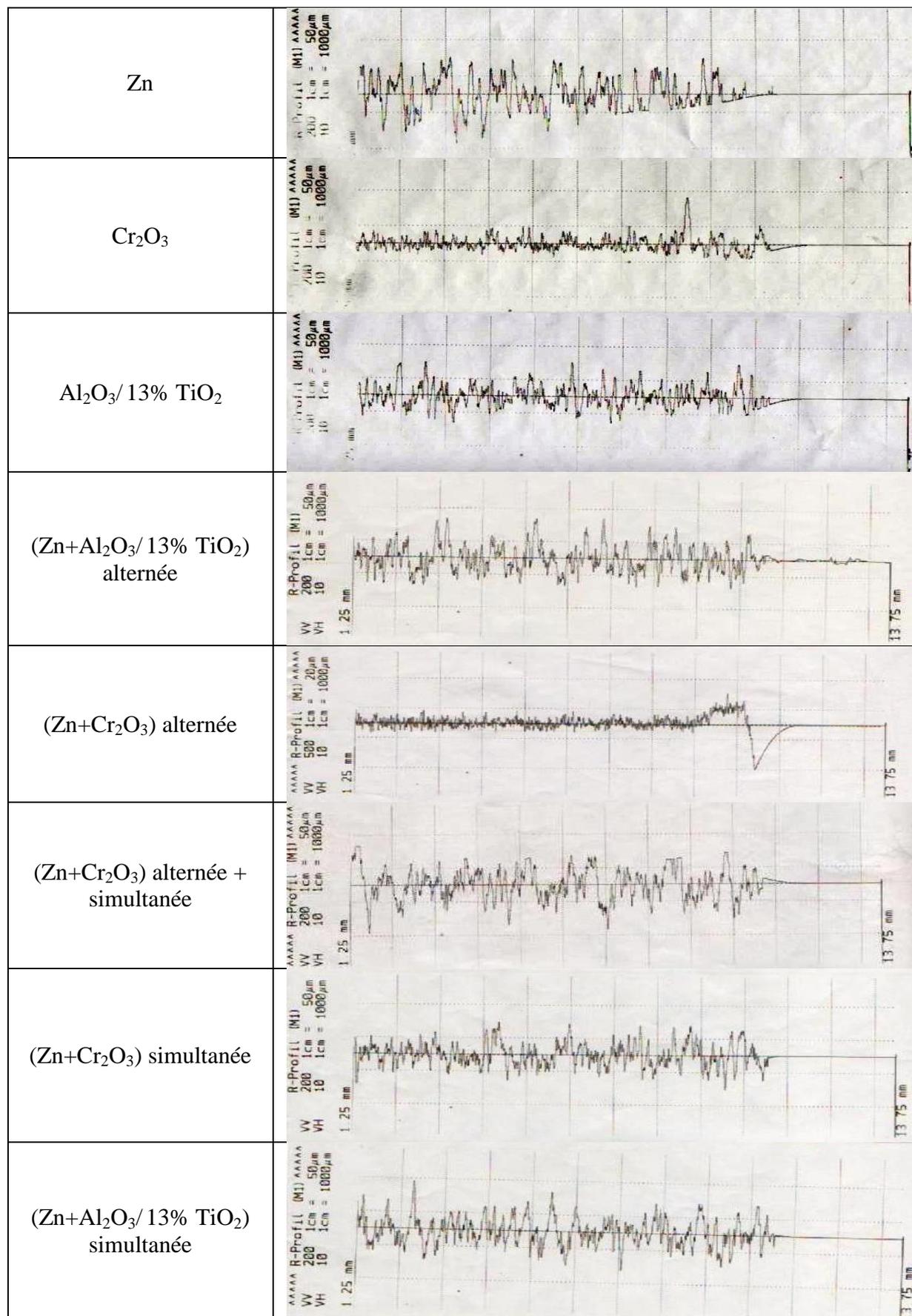


Figure 4.19: Rugosité des revêtements déposés.

Afin de mieux illustrer les valeurs des rugosités, un histogramme a été tracé et montré à la figure 4.20.

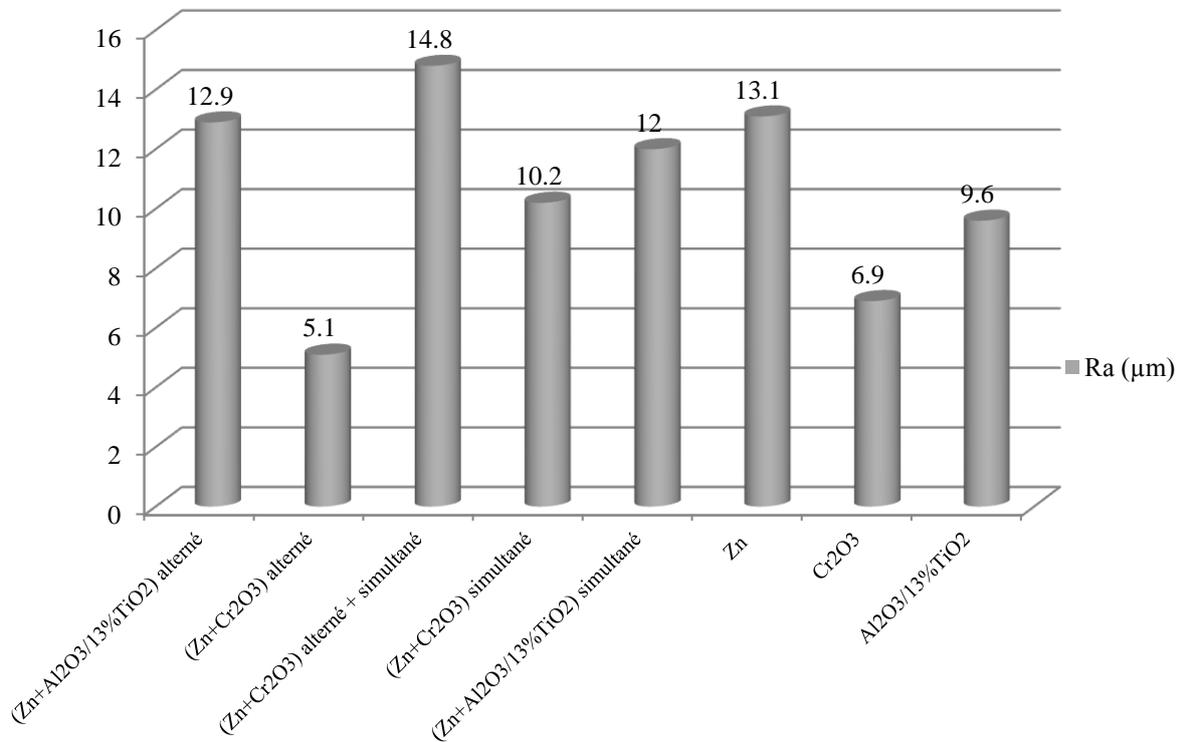


Figure 4.20: Histogramme des rugosités des revêtements composites.

Nous remarquons que le revêtement de zinc est déposé seul, sa rugosité est de 13.1 µm. Les rugosités des céramiques sont un peu plus basse car la granulométrie des poudres est plus fine, notamment destinées à la projection à flamme pour assurer un bon traitement thermique.

Hormis, le revêtement Zn/Cr₂O₃ en déposition alternée et simultanée, les rugosités des revêtements composites restent inférieures à celle du revêtement de zinc. Si on se réfère aux figures 4.10 et 4.11, les mélanges des poudres sont faits de manière aléatoire. Les méthodes de déposition sont aussi peu précises et surtout peu reproductibles. Il faut, pour assurer une meilleure distribution de particules de céramiques en surface, projeter les revêtements par un système à mouvement contrôlé ou un robot. De plus, il faut essayer à l'avenir de mélanger les poudres par broyage pour vérifier le revêtement composite obtenu.

4.9 Essais mécaniques

Les essais ont concerné l'usure abrasive, l'usure érosive et la micro dureté. Les sections suivantes présenteront les résultats des différents types d'essai.

4.9.1 Usure abrasive Taber

Des plaques de 100 x 100 mm ont été revêtues par les différents revêtements composites et testés à 1000 révolutions sous une charge de 1 Kg. Une meule abrasive CS - 17 est utilisée pour frotter contre les plaques revêtues. Les résultats des essais d'usure par abrasion sont présentés sur la figure 4.21, représentant les pertes de masse. En général, les méthodes de déposition en simultanée présentent les meilleures tenues à l'usure des revêtements composites que ceux déposés en alterné. La présence de particules céramiques plus importantes en surface dans la déposition simultanée est responsable de ce comportement. Cependant, il faut rappeler qu'il y avait un détachement de particules de céramiques, selon les images du MEB et que leur répartition n'est pas uniforme. Il faudra à l'avenir, déposer des revêtements composites en tenant du pourcentage de particules céramiques qu'on peut tolérer en surface et dans la masse et étudier le rôle de la taille des particules dans la matrice et leur effet sur l'usure abrasive.

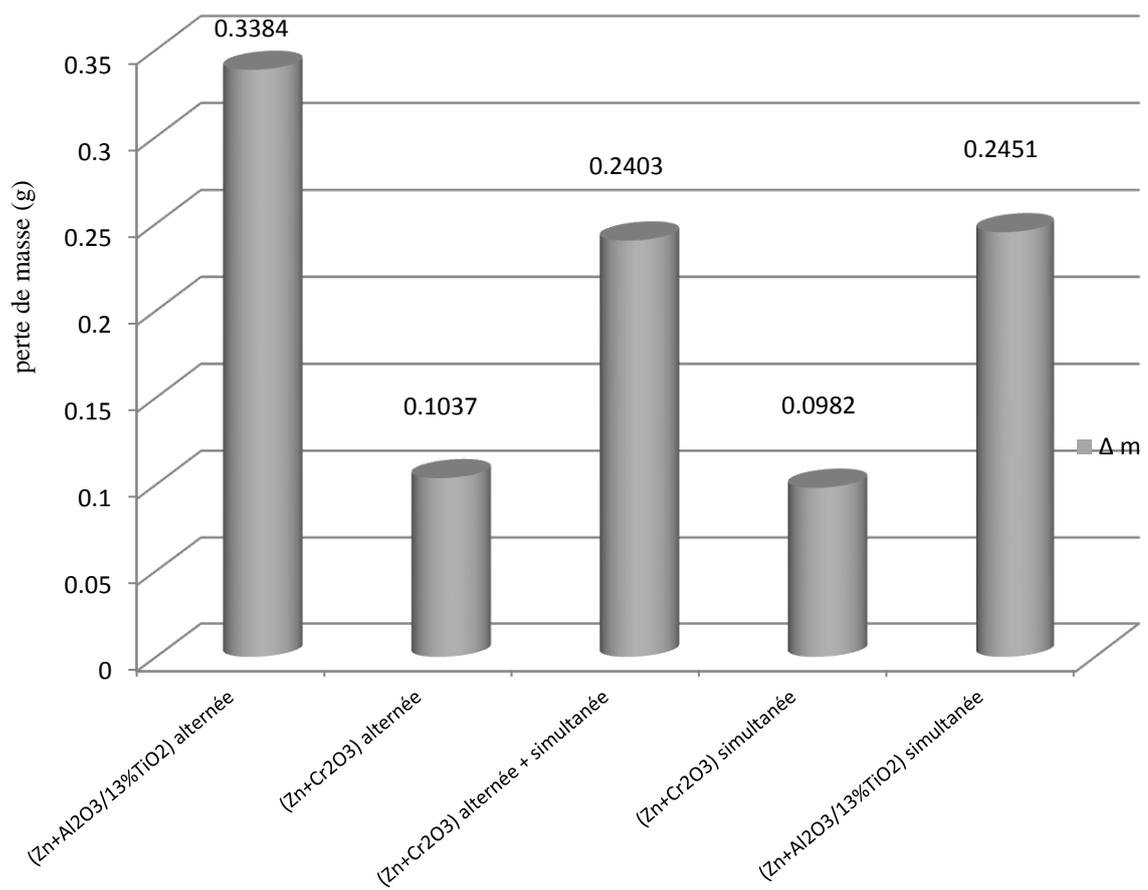


Figure 4.21 : Histogramme de perte de masse

4.9.2 Essais de micro-dureté

Les mesures de micro-dureté ont été effectuées avec un appareil de marque TESTWELL type FM-300, équipé d'un écran digital.

Les mesures de micro dureté Vickers HV ont été effectuées sur une coupe transversale sous une charge de 50 g. Pour avoir un bon profil de la micro dureté, nous avons pris sept points pour le dépôt et quatre points pour le substrat avec un pas de 3 centièmes de mm (30 μ m) en allant du substrat vers le dépôt.

Les micros duretés du substrat en acier doux et du revêtement de zinc sont montrées à la figure 4.22. Celle du revêtement céramique Al₂O₃/13% TiO₂ est montrée à la figure 4.23 et enfin la micro-dureté du revêtement Cr₂O₃céramique est montré à la figure 4.24.

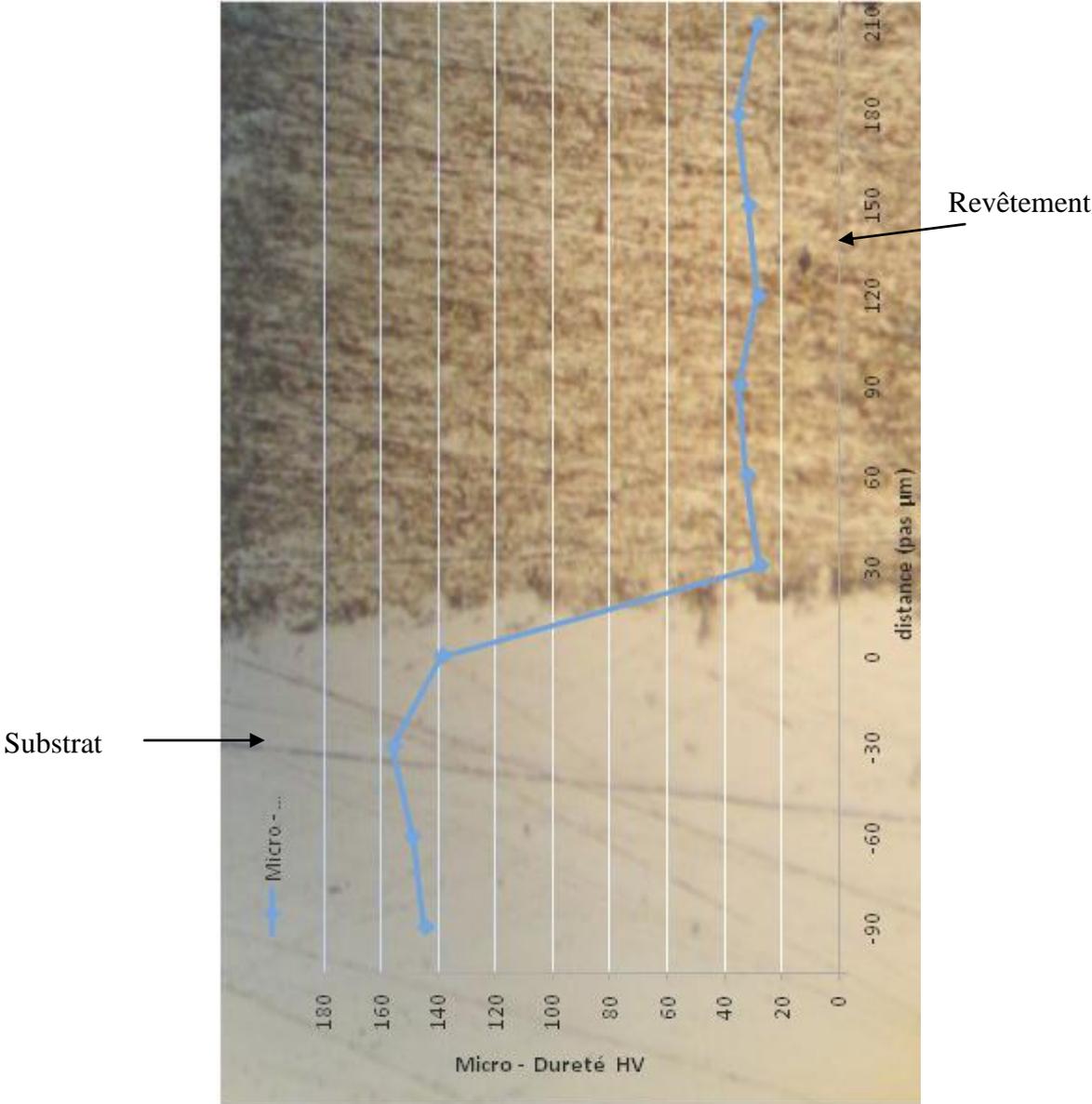


Figure 4.22 Courbe de Micro dureté de revêtements (Zn)

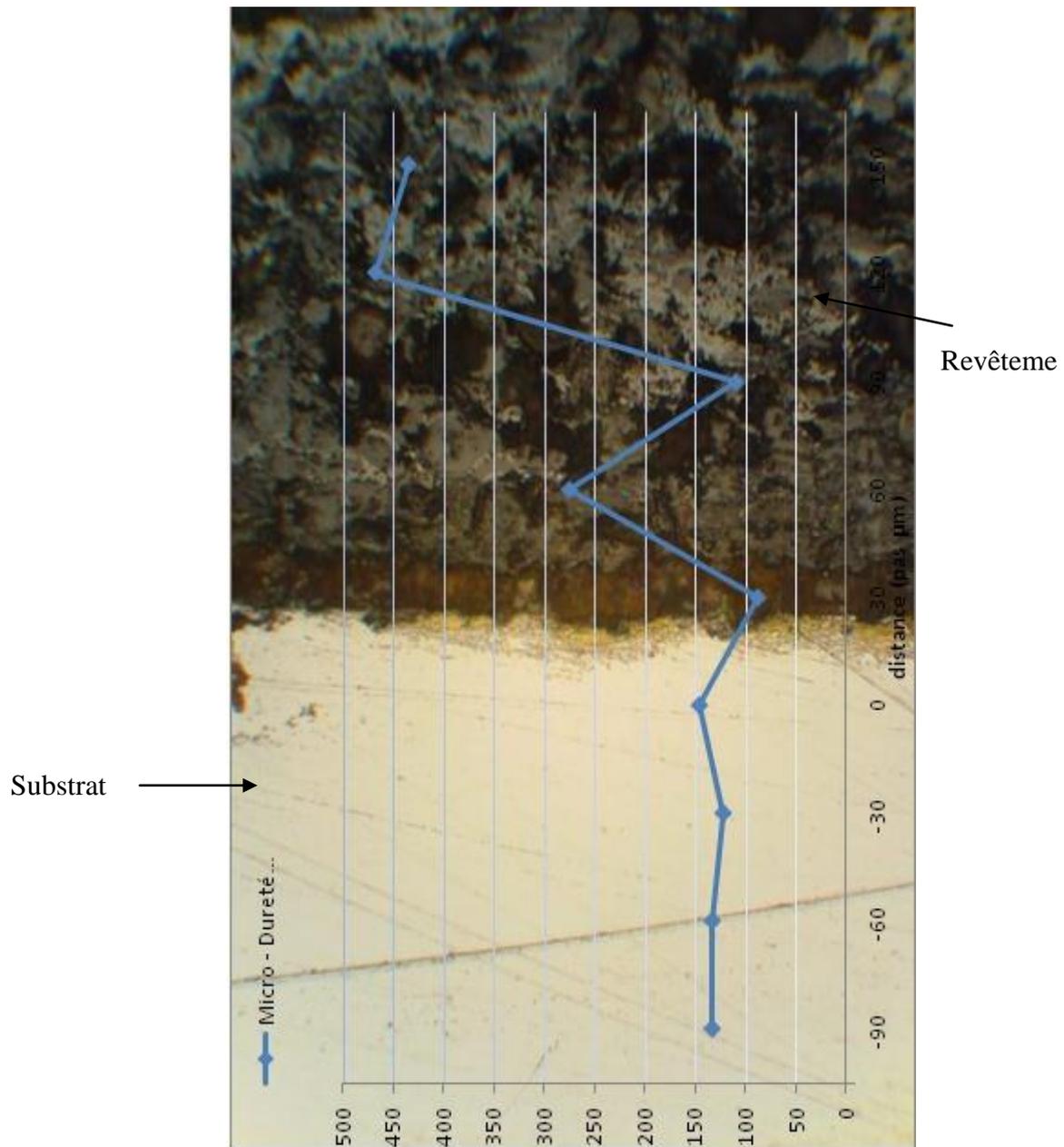


Figure 4.23 Courbe de Micro dureté de revêtements ($\text{Al}_2\text{O}_3/13\% \text{TiO}_2$)

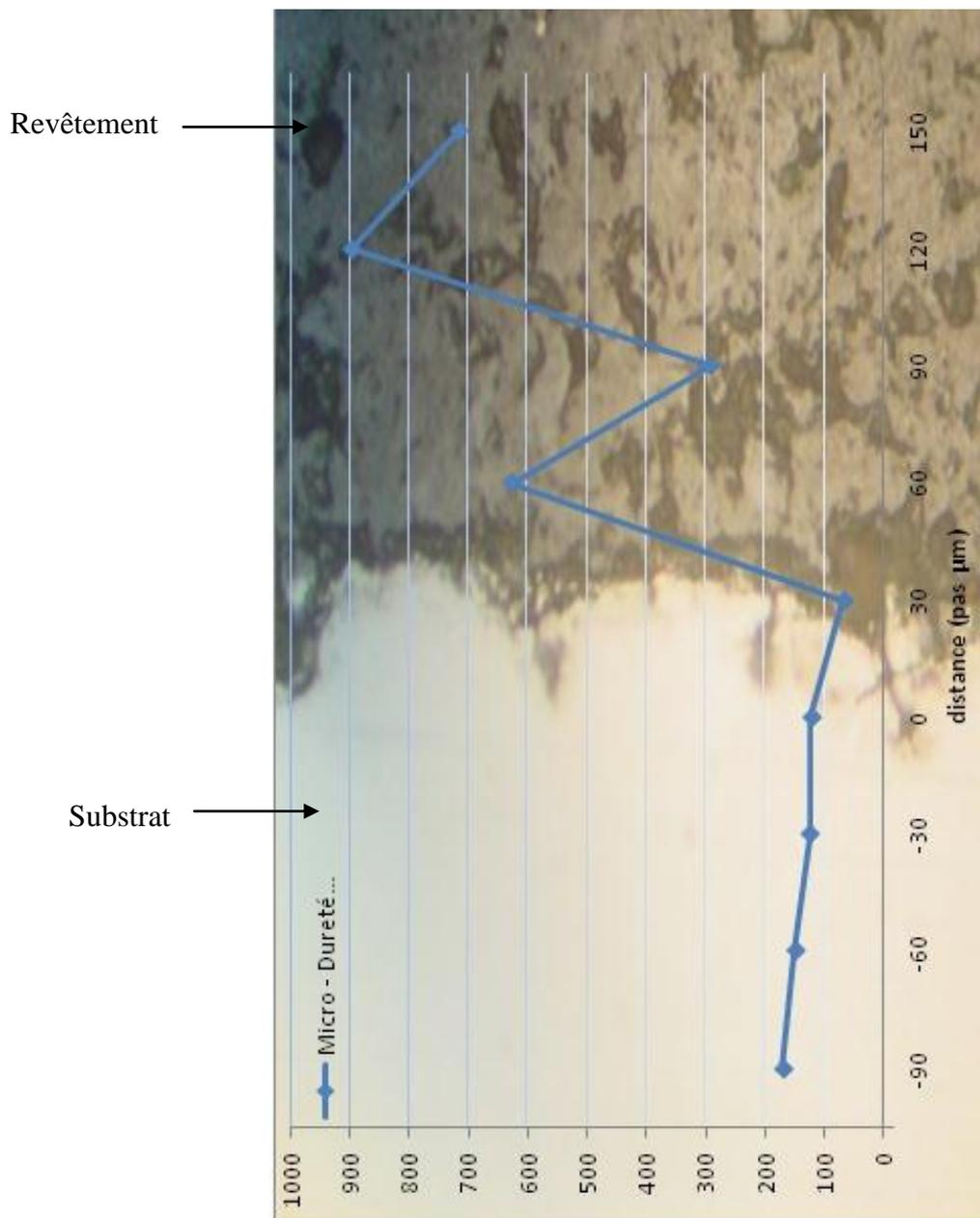


Figure 4.24 Courbe de Micro dureté de revêtements (Cr_2O_3)

D'après ces résultats, on remarque que :

- La dureté du substrat est de l'ordre de 138 HV_{50} .
- Une dureté moyenne du revêtement de $\text{Al}_2\text{O}_3/13\% \text{TiO}_2$ et qui de l'ordre de 440 HV_{50} .
- Une grande dureté de revêtement céramique Cr_2O_3 est de l'ordre de 900 HV_{50} .

Nous avons pris les micro-duretés des revêtements composites. Cependant, nous ne les avons pas reportés car Il y avait une grande disparité des nombres de dureté à cause de la présence des porosités ouvertes et fermées dont nous avons mentionné dans les sections précédemment développées.

4.9.3 Essais d'érosion

L'essai d'usure de type érosion consiste à placer l'échantillon dans l'appareil de grenailage à une distance de 10 cm de la buse de projection sur lequel on projette à grande vitesse des grains de Corundum à l'aide d'air comprimé sous une pression de 4.8 bars. L'angle d'attaque des particules abrasives est varié de 45°, 60° et 90°. La masse initiale de l'éprouvette est mesurée à l'aide de la balance de précision à 0.1 mg. L'échantillon est placé dans la grenailleuse et l'essai est démarré pour un angle d'attaque donné. Chaque 40 secondes, l'échantillon est enlevé et sa nouvelle masse est mesurée. On change l'angle d'attaque, et l'opération est répétée.

L'expression de la perte de masse Δm est calculée par:

$$\Delta m = m_i - m_f \text{ Avec}$$

m_i : la masse initiale de l'échantillon (g). m

m_f : la masse finale (g) de l'échantillon.

Pour le revêtement composite Zn/ (Al₂O₃/13% TiO₂), les figures 4.25 et 4.26 montrent l'aspect des surface des échantillons à la fin des essais d'érosion.

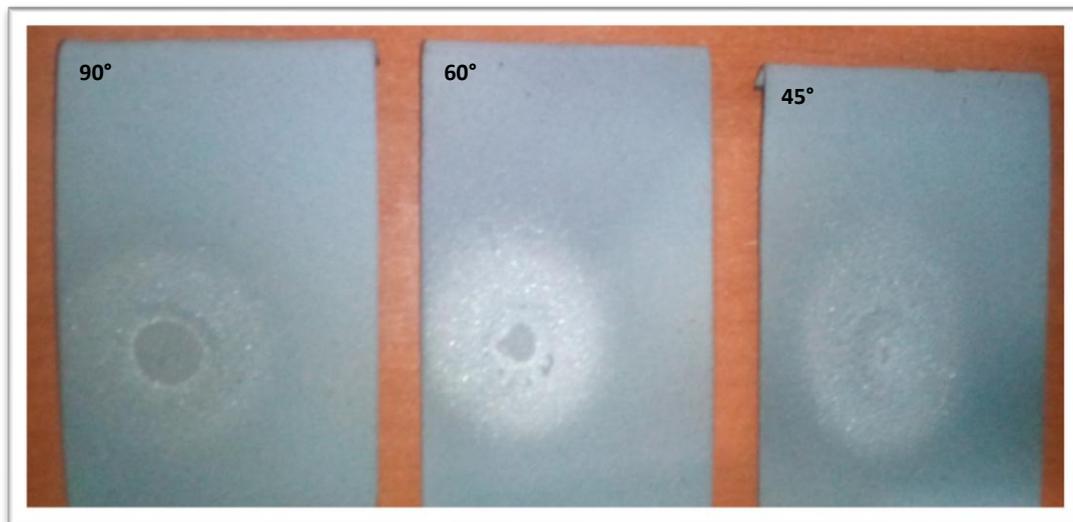


Figure 4.25 : Erosion du revêtement (Zn+ Al₂O₃/13% TiO₂) alterné

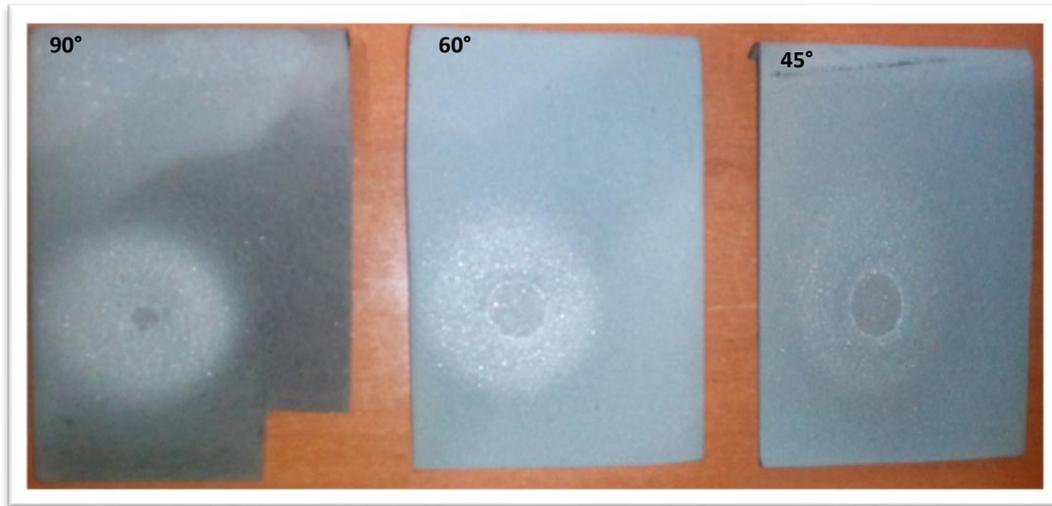


Figure 4.26 : Erosion du revêtement (Zn+ Al₂O₃/13% TiO₂) simultané

Les échantillons d'érosion des revêtements composites à base de Cr₂O₃ sont montrés aux figures 4.27, 4.28 et 4.29.

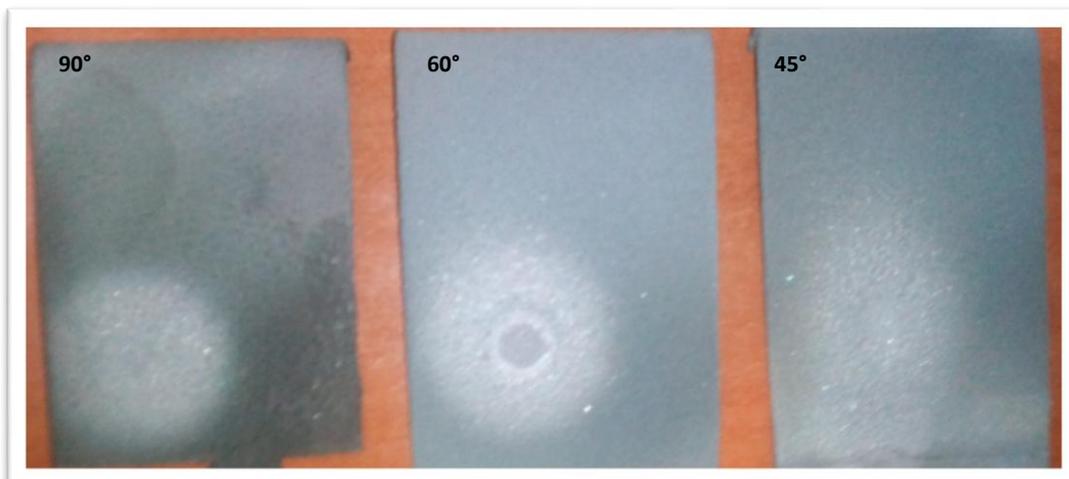


Figure 4.27 : Erosion du revêtement (Zn+Cr₂O₃) alterné

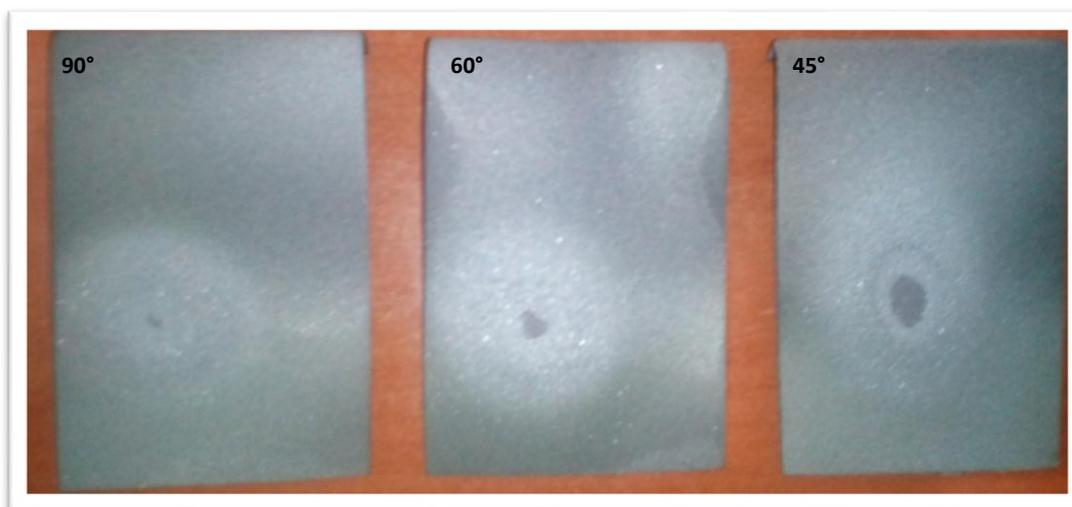


Figure 4.28: Erosion du revêtement (Zn+Cr₂O₃) simultané

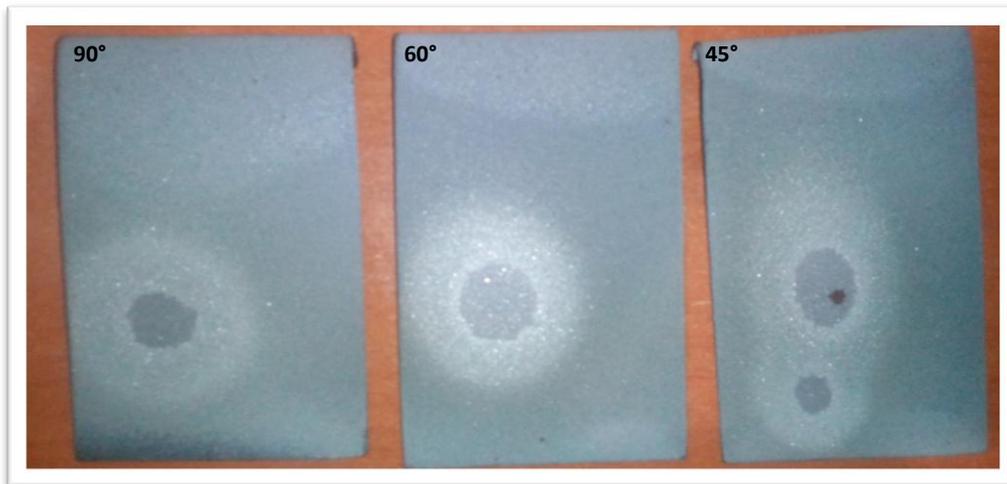


Figure 4.29 : Erosion du revêtement ($Zn+Cr_2O_3$) alterné + simultané

Afin de mieux illustrer la résistance à l'érosion des différents revêtements composites en fonction de la méthode de dépôt utilisée, nous avons reporté leurs courbes d'usure érosive sur un graphe et qui sont illustrés à la figure 4.30.

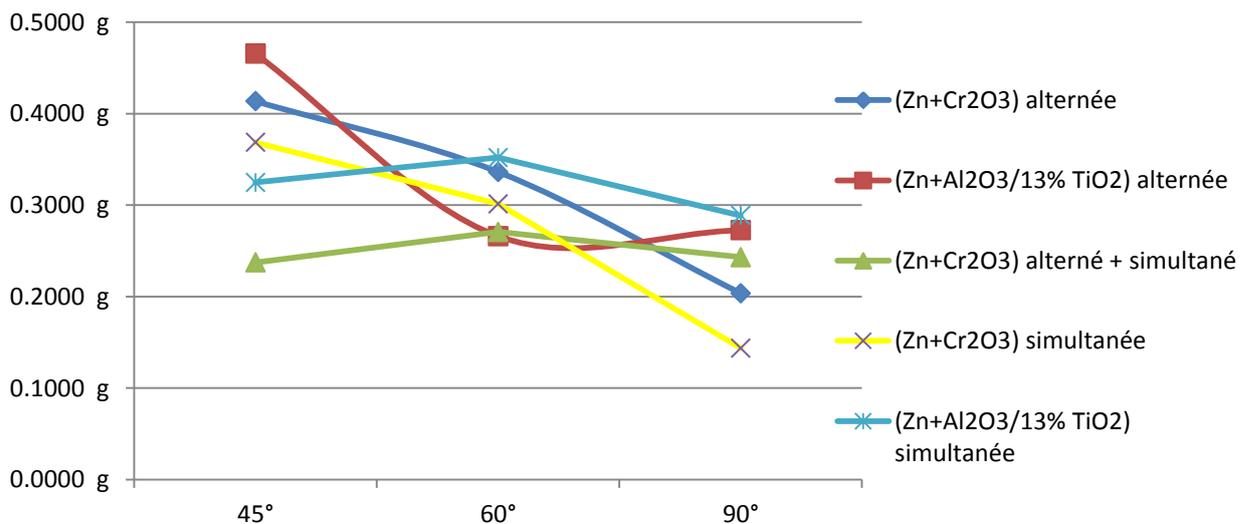


Figure 4.30: Essais d'érosion des différents revêtements composites.

D'après ces courbes, nous pouvons dire que :

- le meilleur angle de résistance à l'essai d'usure par érosion pour tous les revêtements composites est observé pour l'angle de 90°.
- La méthode de projection de dépôt simultané est meilleure que la méthode de projection alternée. Dans cette méthode, cependant il faut noter qu'il y avait plus de revêtement de zinc que de revêtement composite.
- La compacité des revêtements composites affecte le comportement général des revêtements composites face à l'usure érosive.

4.10 Essais de corrosion

La corrosion est un phénomène spontané et inévitable qui engendre de nombreux problèmes ayant de sérieux impacts économiques et environnementaux. Les alliages à base de fer, largement utilisés dans l'industrie, sont particulièrement sensibles aux milieux corrosifs naturels tels les environnements marins. La corrosion induite par l'eau de mer entraîne la dégradation rapide des ouvrages métalliques qui y sont exposés et met conséquemment en péril leur bon fonctionnement.

On a utilisé le Potentiostat/Galvano 283 de EG&G pour tracer les courbes de polarisation. Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence. Un courant stationnaire s'établit après un certain temps et il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre électrode (électrode auxiliaire).

Avant chaque test électrochimique, les électrodes de travail sont immergées à leur potentiel d'abandon jusqu'à l'obtention d'un état stationnaire ou quasi-stationnaire. Les courbes potentiodynamiques des revêtements composites sont montrées sur les figures 4.31, 4.32, 4.33, 4.34 et 4.35.

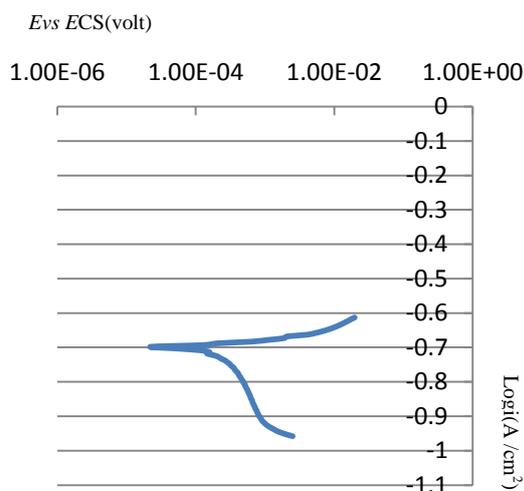


Figure 4.31: Courbe de Tafel d'un dépôt (Cr₂O₃+Zn) Simultané

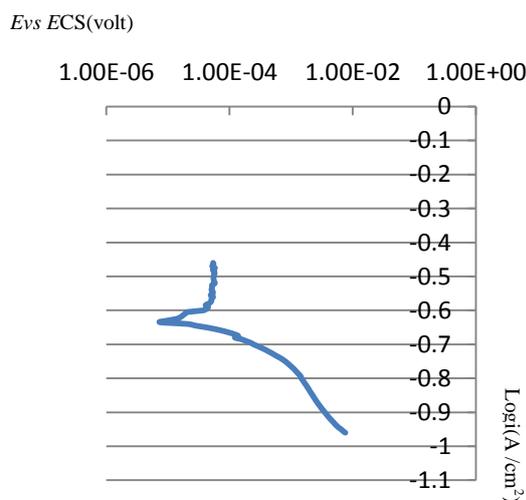


Figure 4.32: Courbe de Tafel d'un dépôt (Cr₂O₃+Zn) alterné

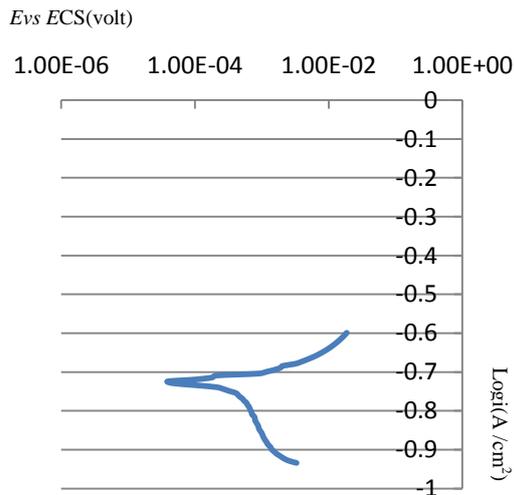


Figure 4.33 : Courbe de Tafel d'un dépôt (Al₂O₃+Zn) Simultané

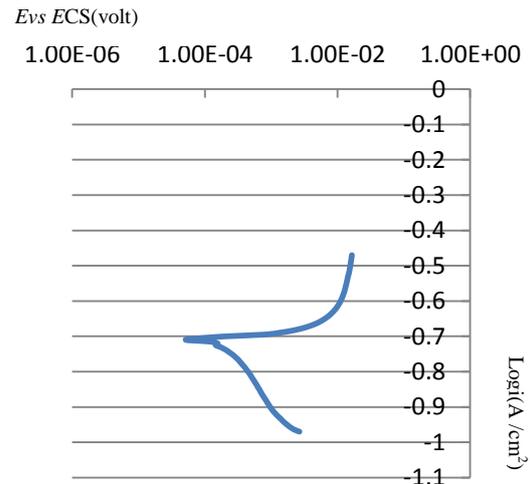


Figure 4.34 : Courbe de Tafel d'un dépôt (Al₂O₃+Zn) alterné

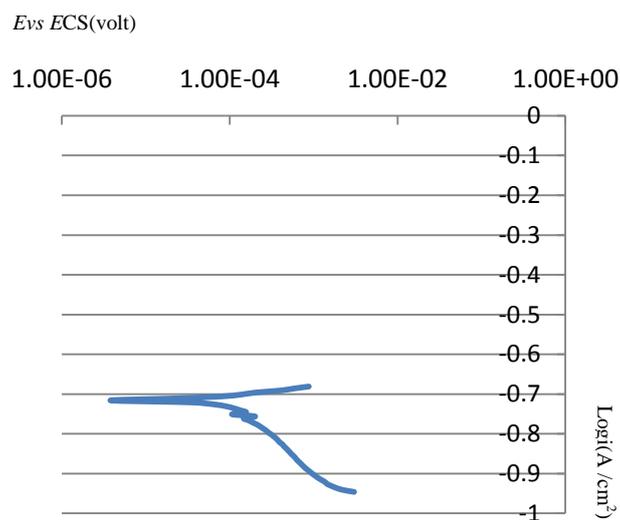


Figure 4.35 : Courbe de Tafel d'un dépôt (Cr₂O₃+Zn) alterné +Simultané

En général, la majorité des potentiels de corrosion se situe a -0.7 V. Ceci indique que la production de revêtements composites à base de zinc est une piste à exploiter pour développer des revêtements de protection cathodique à base de zinc sans perte notable de leur pouvoir cathodique. De plus, associé à une résistance à l'usure abrasive de part la présence des céramiques, le revêtement composite aura une bonne tenue à l'usure tout en gardant son pouvoir de protection des structures métalliques.

Conclusion Générale

Les travaux présents dans ce mémoire ont pour objectifs d'étudier et fabriquer des revêtements composites à matrice métallique.

Les résultats de nos interprétations nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

- les méthodes de déposition en simultanée présentent les meilleures tenues à l'usure des revêtements composites que ceux déposés en alterné car la surface de revêtement de la méthode simultanée est un mélange entre le Zinc et le céramique qui augmente la résistance abrasive.
- En général le revêtement composite aura une bonne tenue à l'usure tout en gardant son pouvoir de protection des structures métalliques Il faut cependant optimiser le procédé de déposition pour mieux contrôler le taux de porosité, améliorer la répartition des céramiques dans la matrice de zinc, mélanger les poudres céramiques avec la matrice de zinc par broyage mécanique afin de limiter les disparités constatées dans les micro-duretés et le détachement des particules de céramique du revêtement.
- La production de revêtements composites à base de zinc, dans une application d'anti-glissement; est une piste à exploiter pour développer des revêtements de protection cathodique à base de zinc sans perte notable de leur pouvoir cathodique.

Référence bibliographique

- [1]. Dembinski, L., et al. *Le plasma-formage d'alliages base cuivre: conditions d'élaboration, microstructure et propriété*. in *Matériaux 2002-21-25 octobre 2002-Tours-sur cdRom*. 2002. SF2M.
 - [2]. Antou, G., et al. *Analyses par diffraction de rayons X sur des revêtements barrières thermiques réalisés par un procédé hybride plasma-laser*. in *Journal de Physique IV (Proceedings)*. 2004. EDP sciences.
 - [3]. Weinert, H., E. Maeva, and E. Leshchynsky, *Low pressure gas dynamic spray forming near-net shape parts*, 2006, May. p. 15-18.
 - [4]. Bu, H., et al., *Post-heat treatment effects on cold-sprayed aluminum coatings on AZ91D magnesium substrates*. *Journal of thermal spray technology*, 2012. 21(3-4): p. 731-739.
 - [5]. Wu, X.-k., et al., *Deposition behavior and characteristics of cold-sprayed Cu-Cr composite deposits*. *Journal of thermal spray technology*, 2012. 21(5): p. 792-799.
 - [6]. Spencer, K., D. Fabijanic, and M.-X. Zhang, *The use of Al-Al₂O₃ cold spray coatings to improve the surface properties of magnesium alloys*. *Surface and Coatings Technology*, 2009. 204(3): p. 336-344.
 - [7]. Spencer, K. and M.-X. Zhang, *Heat treatment of cold spray coatings to form protective intermetallic layers*. *Scripta Materialia*, 2009. 61(1): p. 44-47.
 - [8]. Xu, Y. and I. Hutchings, *Cold spray deposition of thermoplastic powder*. *Surface and Coatings Technology*, 2006. 201(6): p. 3044-3050.
 - [9]. Sova, A., 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.
 - [10]. Novoselova, T., et al., *Formation of TiAl intermetallics by heat treatment of cold-sprayed precursor deposits*. *Journal of Alloys and compounds*, 2007. 436(1): p. 69-77.
 - [11]. Lee, H.Y., et al., *Alloying of cold-sprayed Al-Ni composite coatings by post-annealing*. *Applied surface science*, 2007. 253(7): p. 3496-3502.
 - [12]. Wang, H.-T., et al., *Cold spraying of Fe/Al powder mixture: coating characteristics and influence of heat treatment on the phase structure*. *Applied surface science*, 2008. 255(5): p. 2538-2544.
 - [13]. Guo, X., et al., *Investigation of the microstructure and tribological behavior of cold-sprayed tin-bronze-based composite coatings*. *Applied surface science*, 2009. 255(6): p. 3822-3828.
 - [14]. Sansoucy, E., et al., *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.
 - [15]. Irissou, E., et al., *Investigation of Al-Al₂O₃ cold spray coating formation and properties*. *Journal of thermal spray technology*, 2007. 16(5-6): p. 661-668.
 - [16]. Shin, S., et al., *The influence of process parameters on deposition characteristics of a soft/hard composite coating in kinetic spray process*. *Applied surface science*, 2008. 254(8): p. 2269-2275.
 - [17]. Koivuluoto, H. and P. Vuoristo, *Effect of ceramic particles on properties of cold-sprayed Ni-20Cr+ Al₂O₃ coatings*. *Journal of thermal spray technology*, 2009. 18(4): p. 555-562.
-

-
- [18]. Klinkov, S., et al., *Deposition of multicomponent coatings by cold spray*. Surface and Coatings Technology, 2008. 202(24): p. 5858-5862.
- [19]. Kang, H.-K. and S.B. Kang, *Tungsten/copper composite deposits produced by a cold spray*. Scripta Materialia, 2003. 49(12): p. 1169-1174.
- [20]. Kim, H.-J., C.-H. Lee, and S.-Y. Hwang, *Fabrication of WC-Co coatings by cold spray deposition*. Surface and Coatings Technology, 2005. 191(2): p. 335-340.
- [21]. Tria, S., et al., *Ball milled Ni-Ti powder deposited by cold spraying*. Journal of Alloys and compounds, 2009. 483(1): p. 334-336.
- [22]. Li, W.-Y., et al., *Characterizations of cold-sprayed Nickel-Alumina composite coating with relatively large Nickel-coated Alumina powder*. Surface and Coatings Technology, 2008. 202(19): p. 4855-4860.
-