Réalisation et caractérisation des revêtements à base de laiton.

Chunjie Huang

▶ **To cite this version:**

Chunjie Huang. Réalisation et caractérisation des revêtements à base de laiton.. Cardiologie et système cardiovasculaire. Université Bourgogne Franche-Comté, 2018. Français. NNT : 2018UBFCA001 . tel-01865513

HAL Id: tel-01865513
https://theses.hal.science/tel-01865513

Submitted on 31 Aug 2018

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

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

SPIM

Thèse de Doctorat

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

Réalisation et caractérisation des revêtements à base de laiton

Chunjie HUANG

N° d'ordre: **Année: 2018**

Université de technologie de Belfort-Montbéliard
Ecole doctorale Sciences physiques pour l'Ingénieur et Microtechniques

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard en Sciences pour l'Ingénieur

Réalisation et caractérisation des revêtements à base de laiton

Soutenue publiquement le 30 Jan 2018

Chunjie HUANG

Rapporteurs

Madame Nathalie ALLAIN, Professeur des Universités, Université de Lorraine, Metz

Monsieur Alain DENOIRJEAN, Directeur de Recherche, Centre Européen de la Céramique, Limoges

Examinateurs

Monsieur Bernard NORMAND, Professeur des Universités, INSA Lyon

Monsieur Ghislain MONTAVON, Professeur des Universités, Université de Technologie de Belfort Montbéliard

Madame Marie-Pierre PLANCHE, Maitre de Conférences-HDR, Université de Technologie de Belfort Montbéliard

Monsieur Christophe VERDY, Ingénieur de Recherche, Université de Technologie de Belfort Montbéliard

Invité

Monsieur Hanlin LIAO, Professeur des Universités, Université de Technologie de Belfort Montbéliard

Introduction générale

Le procédé Cold Spray ou projection à froid a été largement étudié en raison de son rendement de projection et de la conservation des propriétés du matériau de départ. Par principe, le dépôt est formé grâce à la déformation plastique de particules solides à une température bien inférieure au point de fusion du matériau. Par conséquent, les effets néfastes de l'oxydation, des transformations de phase, de la décomposition, de la croissance des grains et d'autres problèmes inhérents aux voies de production classiques peuvent être minimisés ou éliminés. Ce procédé convient donc parfaitement aux matériaux métalliques sensibles à l'oxydation.

La projection à froid a montré des avantages évidents pour la fabrication de différents dépôts à base de cuivre et de ses alliages par rapport à d'autres techniques, comme l'électrodéposition, le Laser Cladding ou la projection thermique conventionnelle. L'un des principaux alliages de cuivre, le bronze, est recherché pour des applications aussi diversifiées que les roulements ou les matériaux lubrifiants. Les propriétés du bronze, telles que sa haute résistance, sa bonne élasticité, sa bonne tenue à l'usure, sa résistance à la corrosion, lui permettent d'être un candidat industriellement et économiquement intéressant et son utilisation ne cesse de croître. Un autre alliage de cuivre est tout aussi attractif : il s'agit du laiton qui s'implante dans les domaines de l'architecture et de l'industrie. Il est particulièrement attractif pour ses propriétés de légèreté, de résistance mécanique ou de résistance à la corrosion. Malheureusement, aujourd'hui, force est de constater qu'il n'existe que très peu de travaux sur les revêtements en laiton (qui ne sont réalisés d'ailleurs que par électrodéposition) limitant sérieusement leurs utilisations dans de nombreuses applications.

L'objectif de cette thèse s'est ainsi appliqué à élaborer des revêtements de laiton et de ses composites par des méthodes compétitives par rapport à l'électrodéposition. La poudre d'alliage de laiton Muntz de Cu60Zn40, un alliage biphasé (α+β) qui présente une résistance à la corrosion parmi les meilleures a été choisie pour fabriquer ce revêtement. Deux procédés de projection ont été sélectionnés : la projection plasma sous basse pression et la projection à froid qui permettent d'éviter les phénomènes d'oxydation. Les recherches conduites au cours de ce travail ont donc porté sur les performances des revêtements en laiton et leur optimisation, soit par changement de procédé, soit par un post-traitement de friction malaxage, soit par ajout de différents renforts céramiques. Les gains de performance obtenus à la fin de cette étude sont finalement concrétisés par la réparation d'une pièce endommagée de Cu60Zn40.

Ce mémoire est constitué de quatre chapitres:

1. Dans le premier chapitre, une recherche bibliographique sur les microstructures et les propriétés des revêtements de cuivre pur, les revêtements composites à base de cuivre (métal-Cu et céramique-Cu) et les revêtements à base de cuivre nanostructurés préparés par différents procédés (électrodéposition, Laser Cladding, projection thermique, projection à froid, etc.) est présentée. Une revue des microstructures et des propriétés de l'amélioration sur les revêtements modifiés par le post-traitement

de friction malaxage est également présentée.

2. Dans le deuxième chapitre, les systèmes de projection et leurs paramètres opératoires, les méthodes de caractérisation des dépôts, ainsi que la stratégie de réparation sont abordés.
3. Dans le troisième chapitre, les effets des procédés (VPS et CS) sur les microstructures, les phases, les textures, les propriétés mécaniques, les comportements à l'usure et à la corrosion sont étudiés. L'étude continue par les effets du post-traitement par friction malaxage sur la microstructure, les phases, les défauts et les propriétés mécaniques globales du revêtement en laiton déposé par projection à froid.
4. Dans le quatrième chapitre enfin, les effets des types de renforcement et des teneurs en renforcement sur les microstructures, les propriétés mécaniques, les diffusivités thermiques et les comportements en corrosion des revêtements composites sont analysés. Les microstructures entre le revêtement composite et le substrat de type Cu60Zn40 sont observées, les propriétés mécaniques et le comportement tribologique du revêtement composite et du substrat Cu60Zn40 sont mesurées pour caractériser la qualité de la réparation d'une pièce endommagée.

Liste de figures

Chapitre 1. Etat de l'art sur les revêtements de cuivre et ses alliages et leurs post-traitements

Figure 1-1. Principaux domaines d'utilisation du cuivre [1]..... 1

Figure 1-2. Cellule électrolytique pour l'obtention d'un dépôt de cuivre à partir d'une solution de sulfate de cuivre [2]..... 3

Figure 1-3. Micrographie en coupe transversale du revêtement de Cu électro-déposé sur le substrat NZ30K (a) etcourbes de polarisation potentiodynamique du substrat NZ30K (b) et du revêtement de Cu dans une solution de NaCl à 3.5 wt. % [3]..... 4

Figure 1-4. Différentes méthodes de Laser Cladding: (a) alimentation en pâte, (b) injection de poudre, (c) alimentation par fil, et (d) poudre pré étalée [4]..... 5

Figure 1-5. Principe général du procédé de projection thermique [6,7]..... 6

Figure 1-6. Microstructures en coupe transversale des revêtements: (a) HVOF et (b) AS [8]. 6

Figure 1-7. Résistance et allongement à la rupture des revêtements de cuivre par projection thermique [8,10]..... 7

Figure 1-8. Principe du procédé de projection à froid Cold Spray [11]..... 8

Figure 1-9. Image de la coupe transversale d'une particule de cuivre (a), d'une particule déposée sur un substrat en Cu par CS (b), et de la coupe transversale de la particule déposée par CS avec différentes zones choisies pour l'analyse de la déformation du grain (c) [12]..... 8

Figure 1-10. Images EBSD et figures de pôles des revêtements de cuivre en coupe transversale (a) avant et (b) après traitement thermique, et (c) montrant l'anisotropie de la résistance à la traction. La figure dans le coin inférieur droit de (a) montre le contraste de bande' correspondant [13]..... 9

Figure 1-11. (a) Conductivités électriques mesurées sur la surface polie de revêtements CS sur différents substrats et pour différentes températures de préchauffage [14], et (b) Résistivités électriques à température ambiante d'une feuille de Cu laminée et de revêtements obtenus par différents procédés de projection thermique [15]. 10

Figure 1-12. Microstructures en coupe transversale des revêtements composites W/Cu: (a) avec 25 % [16] et (b) 26 vol. % de Cu [17] obtenus par VPS, (c) avec 25 % [18] et (d) 30 wt. % de Cu [19] obtenus par CS. 11

Figure 1-13. Analyses DRX des revêtements APS avec: (a) 27SiC-73Cu; (b) 50Cu-50SiC; et (c) 40Cu-60SiC wt. % [35]. 13

Figure 1-14. Images MEB de traces d'usure du revêtement 100 vol. % de Cu (a) et du revêtement composite de 5 vol. % SiC-Cu élaboré par CS [37]. 14

Figure 1-15. Teneur en particules de renforts dans les revêtements par rapport à la teneur dans le mélange initial de poudres. 15

Figure 1-16. Microdureté du dépôt composite base Cu en fonction de la teneur en particules de renforts dans les dépôts. 16

Figure 1-17. Comparaison des coefficients de frottement du revêtement de nano-Cu et de micro-Cu en fonction de la charge appliquée: (a) par électrodéposition aux impulsions [51] et (b) par projection à froid CS [52]. 19

Figure 1-18. Morphologie de la surface de dépôts obtenus par électrodéposition (a) 30 g/L de Al_2O_3/Cu [53] et (b) 20 g/L de Si3N4/Cu [54]. 20

Figure 1-19. Microstructures en coupe transversale des revêtements CS (a) d'Al_2O_3-Cu [55] et (b) 43 vol. % TiB_2-Cu [56]. 20

Figure 1-20. Image TEM de revêtements déposés par: (a) électrodéposition aux impulsions [57] et (b) projection à froid [60]. 21

Figure 1-21. Microdureté de revêtements nanostructurés déposés par électrodéposition et projection à froid. 23

Figure 1-22. Secteurs d'utilisation du cuivre et ses alliages (Pourcentage annuel). 24

Figure 1-23. Diagramme de phase d'équilibre Cu-Zn [96]. 30

Figure 1-24. Diagramme microscopique de l'effet de mémoire de forme. 31

Figure 1-25. Microstructures en coupe transversale des revêtements de Cu-4Cr-2Nb (at. %) traités aux températures de (a) 250, (b) 350, (c) 450, (d) 550, (e) 650, (f) 750, (g) 850, (h) 950 ^oC et revêtement brut CS (i) [31]. 35

Figure 1-26. Effet de la température de recuit sur la microdureté des revêtements CS: (a) Cu4Cr2Nb [31] et (b) alumine-cuivre composites [55]. 36

Figure 1-27. Variation de la conductivité électrique en fonction de la température de traitement thermique [55]. 37

Figure 1-28. Schéma de principe du traitement par friction malaxage. 37

Figure 1-29. Images MEB en coupe transversale du dépôt VPS de W (a et c) avant et (b et d) après FSP à 400 tr/min [114]. 40

Figure 1-30. Macrostructures en coupe transversale de revêtements après FSP (b) [123] et cartographies EDS montrant la distribution des particules de renforcement dans les dépôts de WC-CoCr/Al (c) après CS et (d) après FSP [125]. 41

Figure 1-31. Microdureté des revêtements avant et après FSP. 43

Chapitre 2. Matériaux utilisés, moyens d'élaboration et caractérisation des revêtements

Figure 2-1. Images MEB des particules de poudre Cu60Zn40: (a) et (b) avec un grossissement plus élevé, et en coupe transversale avant (c) et après attaque chimique (d). 56

Figure 2-2. Distribution de taille de la poudre Cu60Zn40. 56

Figure 2-3. Images MEB des poudres: (a et b) SiC, (d et e) Al_2O_3, et images EDS: (c) SiC et (f) Al_2O_3. 57

Figure 2-4. Distribution granulométrique des poudres SiC et Al_2O_3. 58

Figure 2-5. Photos de l'enceinte de projection (a) et de son intérieur (b). 59

Figure 2-6. (a) Photo du système de refroidissement de la buse et (b) plan de la veine interne de la buse MOC-24, CGT. 60

Figure 2-7. (a) Machine du soudage par friction malaxage et (b) procédé FSP, et (c) morphologie de la soudure générée. 61

Figure 2-8. Schéma des paramètres du FSP. 62

Figure 2-9. (a) Photos des pièces usinées et sablées et (b) plan des pièces pour l'étude de la réparation. 62

Figure 2-10. (a) Détails des éprouvettes de traction, (b) photographies des éprouvettes de traction, et (c) système de traction. 64

Figure 2-11. Principe de la mesure de la dureté Vickers [23]. 64

Figure 2-12. Empreintes pour le calcul de la dureté Vickers. 65

Figure 2-13. Schéma de la cellule électrochimique. 65

Figure 2-14. Les conditions de cycle thermique de test de DSC. 66

Figure 2-15. Schéma de l'essai des tests tribologiques. 66

Figure 2-16. Schéma du dispositif de mesure de la diffusivité thermique. 68

Chapitre 3. Elaboration des revêtements laiton Cu60Zn40 par projection thermique et projection à froid

Figure 3-1. Cartographie EDS des compositions élémentaires de la poudre Cu60Zn40.. .. 72

Figure 3-2. Cartographie EDS des compositions élémentaires dans le revêtement VPS (a) et CS (b). 73

Figure 3-3. Spectres DRX de la poudre et des revêtements VPS et CS. 74

Figure 3-4. Images EBSD des revêtements (a) VPS et (c) CS, et leurs proportions de phase (b) et (d) les couleurs rouge, jaune et bleu correspondent aux phases de α, β' et γ, les traits jaunes indiquent les maclages. 75

Figure 3-5. Analyses MEB en coupe traversale des revêtements (a et b) VPS et (c et d) CS. 76

Figure 3-6. Analyses EDSD des revêtements (a) VPS et (b) CS, (c) distribution en taille de grains des deux revêtements, et (d) figures des plans (a), <110> et <111> où les directions sont marquées par de petits cercles. Les arcs circulaires rouges représentent les plans maclés (111)..... 77

Figure 3-7. Images EBSD des joints de grain dans les revêtements (a) VPS et (b) CS, lignes noires, bleues et rouges représentant respectivement les joints de grain sous grand angle ($\theta \geq 15^o$), les joints de grain sous petit angle ($15^o > \theta > 2^o$) et les joints de maclages. Distribution des angles de désorientation dans les revêtemen ts (c) VPS et (d) CS. 79

Figure 3-8. Figures de pôles des revêtements (a) VPS et (b) CS. 80

Figure 3-9. Micrographies MEB en coupe transversale des revêtements (a) VPSet (b) CS après indentation. 80

Figure 3-10. Microdureté des revêtements VPS et CS et images EDS des indentations correspondantes (les couleurs rouge et vert représentent les éléments Cu et Zn). 81

Figure 3-11. Coefficients de frottement des revêtements VPS et CS avec le temps de 10 min à température ambiante. 82

Figure 3-12. Taux d'usure des revêtements VPS et CS avec un temps de glissement de 10 min à température ambiante. 82

Figure 3-13. Morphologies des traces d'usure (a) et analyses EDS (b) du revêtement VPS, et (c) grossissement de l'image (a). 83

Figure 3-14. Morphologies des traces d'usure (a) et analyses EDS (b) du revêtement CS, et (c) par grossissement de l'image (a). 84

Figure 3-15. Courbes de polarisation Tafel des revêtements: (a) VPS et (b) CS. 85

Figure 3-16. Tracés de Nyquist (a) et de Bode (b) des revêtements VPS et CS. 86

Figure 3-17. Micrographies en coupe transversale des revêtements CS avant (a) et après post traitement par FSP (b). 88

Figure 3-18. Micrographies MEB (a) et analyse EBSD (b) du revêtement après traitement par FSP. 89

Figure 3-19. Cartographie des joints de grain (a) et distribution des angles de désorientation (b) du revêtement après friction malaxage, lignes noires, blanches et jaunes représentant respectivement les joints de grain sous grand angle ($\theta \geq 15o$), les joints de grain sous petit angle ($15o > \theta > 2o$) et et les joints de maclages. 90

Figure 3-20. Spectres DRX des revêtements CS: (a) avant et (b) après FSP..... 90

Figure 3-21. Analyses EBSD (a) et proportion de phase (b) du revêtement après FSP; les couleurs rouge, jaune et bleu correspondant respectivement aux phases α, β' et γ; Les lignes jaunes dans la phase α indiquent les maclages. 91

Figure 3-22. Courbes DSC des revêtements CS: (a) avant et (b) après FSP. 92

Figure 3-23. (a) Courbes de contrainte-déformation et (b) résistance à la traction des revêtements avant et après FSP et de l'alliage massif [32]..... 93

Figure 3-24. Micrographies MEB des surfaces de fracture des échantillons obtenus dans les revêtements CS: (a et b)avant FSP, et (c et d) après FSP. 94

Chapitre 4. Élaboration de revêtements composites de céramiques/Cu60Zn40 par projection à froid

Figure 4-1. Teneur en particules céramiques dans les revêtements en fonction du mélange initial. 103

Figure 4-2. Morphologies de surface MEB du dépôt d'alliage Cu60Zn40: (a) vue d'ensemble et (b) fort grossissement. 104

Figure 4-3. Morphologies de surface de revêtements composites: (a) 15S/L et (b) 15A/L, (c) 30S/L et (d) 30A/L, (e) 45S/L et (f) 45A/L, respectivement. 105

Figure 4-4. Composition à la surface des revêtements composites (Analyse EDS): (a) 15S/L, (b) 30S/L, (c) 45S/L, et (d) 15A/L, (e) 30A/L, (f) 45A/L..... 106

Figure 4-5. Masses volumiques du revêtement Cu60Zn40 pur et des revêtements composites (Al_2O_3 et SiC) en fonction de la teneur en céramique dans les dépôts. 107

Figure 4-6. Spectres DRX des revêtements composites: (a) SiC/Cu60Zn40 et (b) Al_2O_3/Cu60Zn40. 108

Figure 4-7. Micrographics MEB en coupe transversale des revêtements composites de SiC/Cu60Zn40 renforcé par: (a, b, c) 15 vol. %, (d, e, f) 30 vol. % and (g, i, h) 45 vol. %. . 109

Figure 4-8. Micrographies MEB en coupe transversale des revêtements composites de Al_2O_3/Cu60Zn40 renforcé par: (a, b, c) 15 vol. %, (d, e, f) 30 vol. % and (g, h, i) 45 vol. %. 110

Figure 4-9. Microdureté des revêtements composites en fonction de la teneur en particules céramiques dans les revêtements. 111

Figure 4-10. Courbes de polarisation Tafel des revêtements composites en fonction des différentes fractions volumiques SiC et Al_2O_3. 112

Figure 4-11. Curbes de Nyquist et Bode des revêtements composites en fonction des différentes fractions volumiques SiC et A l_2O_3. 113-114

Figure 4-12. Courbes de diffusivité thermique de revêtements composites renforcés par différentes fractions volumiques de (a) SiC et (b) Al_2O_3. 114-115

Figure 4-13. (a) Microstructure et (b) analyse d'EDS du substrat Cu60Zn40..... 117

Figure 4-14. Macrostructure du revêtement de 45 vol. % Al_2O_3/Cu60Zn40 déposé sur le substrat en Cu60Zn40..... 118

Figure 4-15. Photos numériques des pièces réparées: morphologie générale après projection CS..... 119

Figure 4-16. Microstructures à l'interfaciale entre le substrat en Cu60Zn40 et le revêtement composite de 45 vol. % Al2O3/Cu60Zn40. 120

Figure 4-17. Microdureté du substrat en Cu60Zn40 et du revêtement de 45 vol. % Al_2O_3/Cu60Zn40. 121

Figure 4-18. COF du substrat en Cu60Zn40 et du revêtement de 45 vol. % Al_2O_3/Cu60Zn40. 122

Figure 4-19. Taux d'usure du substrat en Cu60Zn40 et du revêtement de 45 vol. % Al_2O_3/Cu60Zn40. 123

Figure 4-20. MEB micrographies de la trace d'usure du substrat en Cu60Zn40..... 124

Figure 4-21. Micrographies MEB de la trace d'usure du revêtement 45 vol. % Al_2O_3/Cu60Zn40. 125

Liste de tableaux

Chapitre 1. Etat de l'art sur les revêtements de cuivre et ses alliages et leurs post-traitements

Tableau 1-1. Applications du cuivre et de ses alliages [1]. 2

Tableau 1-2. Propriétés physiques et mécaniques du cuivre recuit à 20 ^{o}C [1]. 2

Tableau 1-3. Revêtements à base de poudres de Cu nanostructurée élaboré par projection à froid CS et électrodéposition. 17

Tableau 1-4. Comparaison détaillée du bronze et du laiton..... 23

Tableau 1-5. Sélection de travaux publiés sur les revêtements (composites) de bronze. . 25

Tableau 1-6. Catégories de laiton en fonction de leur teneur en zinc..... 28

Tableau 1-7. Solutions solides et structures cristallines en alliage binaire Cu-Zn. 30

Tableau 1-8. Sélection de travaux publiés sur le bronze et ses revêtements composites . 32

Tableau 1-9. Comparaison des avantages et inconvénients de différentes méthodes de dépôt..... 32

Tableau 1-10. Revue d'articles sur les revêtements modifiés par FSP. 38

Tableau 1-11. Revue d'articles sur le comportement à l'usure des revêtements après FSP. 42

Chapitre 2. Matériaux utilisés, moyens d'élaboration et caractérisation des revêtements

Tableau 2-1. Composition chimique de Cu60Zn40 (wt. %). 55

Tableau 2-2. Mélanges de poudres et codification des essais..... 58

Tableau 2-3. Paramètres expérimentaux du procédé VPS utilisé dans ce travail. 59

Tableau 2-4. Paramètres expérimentaux du procédé CS. 60

Chapitre 3. Elaboration des revêtements laiton Cu60Zn40 par projection thermique et projection à froid

Tableau 3-1. Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation Tafel des revêtements VPS et CS. 85

Chapitre 4. Élaboration de revêtements composites de céramiques/Cu60Zn40 par projection à froid

Tableau 4-1. Mélanges de poudres et épaisseurs des dépôts. 108

Tableau 4-2. Résultats électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation Tafel. 112

Sommaire

Chapitre 1. Etat de l'art sur les revêtements de cuivre et ses alliages et leurs post-traitements 1

1. Le cuivre 1

1.1. Généralités 1

1.2. Propriétés et applications 1

2. Revêtements de cuivre pur 2

2.1. Revêtement de cuivre pur par électrodéposition 3

2.1.1. Procédé d'électrodéposition 3

2.1.2. Microstructures et propriétés mécaniques 4

2.2. Revêtement de cuivre pur par procédé laser 4

2.2.1. Procédé Laser Cladding 4

2.2.2. Microstructures et propriétés mécaniques 5

2.3. Revêtement de cuivre pur par projection thermique 5

2.3.1. Projection thermique 5

2.3.2. Microstructures et propriétés mécaniques 6

2.4. Revêtement de cuivre pur par projection à froid 7

2.4.1. Projection à froid 7

2.4.2. Microstructures et propriétés mécaniques 8

2.5. Conclusion sur les techniques de fabrication du revêtement de Cuivre pur 10

3. Revêtements composites à matrice Cu 10

3.1. Revêtements composites métal-Cu 11

3.1.1. Aspects généraux et applications 11

3.1.2. Propriétés des revêtements composites métal-Cu 12

3.1.3. Conclusion sur les revêtements métal-Cu 12

3.2. Revêtements composites céramique-Cu 13

3.2.1. Procédés plasma et Laser Cladding 13

3.2.2. Procédé CS 14

3.2.3. Conclusion sur les revêtements céramique-Cu 16

3.3. Revêtements nanostructurés à base de Cu 17

3.3.1. Aspects généraux 17
3.3.2. Techniques de mise en forme des poudres et des revêtements 17
3.3.3. Propriétés des revêtements de Cu à partir de poudres nano et micro cristallines 19
3.3.4. Revêtements nanostructurés composites céramique-Cu 19
3.3.5. Revêtements nanostructurés composites de nanotubes de carbone-Cu (CNTs-Cu) 21
3.3.6. Autres revêtements nanostructurés de Cu 22
3.3.7. Conclusion sur les revêtements nanostructurés à base de Cu 22
4. Alliages de cuivre 23
4.1. Le Bronze 24
4.2. Revêtements composites à base de bronze 24
4.3. Le laiton 28
4.3.1. Laiton type α 28
4.3.2. Laiton type (α + β) 29
4.3.3. Laiton type β 29
4.3.4. Diagramme de phase Cu-Zn 29
4.4. Revêtements composites de laiton 31
5. Comparaison des différentes méthodes de dépôt 32
6. Post-traitement des revêtements 33
6.1. Post-traitement par traitement thermique 34
6.1.1. Aspects généraux 34
6.1.2. Effet du traitement thermique sur la microstructure 34
6.1.3. Effet du traitement thermique sur les propriétés 35
6.2. Post-traitement des revêtements par friction malaxage 37
6.2.1. Introduction à la technique par friction-malaxage (FSP) 37
6.2.2. Avantages de la technique FSP 38
6.2.3. Applications de la technique FSP sur les revêtements 38
6.2.4. Effet de FSP sur la microstructure des revêtements 40
6.2.5. Effet de FSP sur le comportement à l'usure des revêtements 42
7. Objectifs de la thèse 44
Références 45

Chapitre 2. Matériaux utilisés, moyens d'élaboration et caractérisation des revêtements 55

1. Matériaux utilisés 55

1.1. Poudre de laiton 55

1.2. Poudres de renfort pour l'élaboration de revêtements composites 57

2. Poudres mélangées 58

3. Élaboration des dépôts 59

3.1. Dépôts par projection plasma sous vide (VPS) 59

3.2. Dépôts par projection à froid (CS) 60

4. Post-traitement: friction malaxage 61

5. Réparation de pièces en laiton par CS 62

6. Moyens de caractérisation des dépôts 63

6.1. Observation des microstructures et des phases 63

6.2. Déterminations des propriétés des dépôts 63

6.2.1. Mesure des propriétés mécaniques en traction 63

6.2.2. Mesure de dureté Vickers 64

6.2.3. Test électrochimique 65

6.2.4. Test de Calorimétrie différentielle à balayage 66

6.2.5. Test d'usure des dépôts 66

6.2.6. Propriété thermique à hautes températures 67

7. Conclusion 68

Références 69

Chapitre 3. Elaboration des revêtements laiton Cu60Zn40 par projection thermique et projection à froid 71

1. Influence des procédés VPS et CS sur les caractéristiques des revêtements 71

1.1. Introduction 71

1.2. Matériaux et paramètres de projection 72

1.3. Microstructures des revêtements Cu60Zn40 VPS et CS 73

1.3.1. Compositions élémentaires du revêtement en laiton 73

1.3.2. Transformation de phases dans les revêtements laiton 74

1.3.3. Microstructures des revêtements en laiton 75

1.3.4. Microtexturation des revêtements de laiton 79

1.4. Propriétés des revêtements Cu60Zn40 VPS et CS 80
1.4.1. Microdureté..... 80
1.4.2. Comportement tribologique 81
1.4.2.1. Coefficient de frottement et taux d'usure..... 81
1.4.2.2. Mécanismes tribologiques..... 83
1.4.3. Comportement électrochimique..... 84
1.5. Conclusion sur les procédés de projection thermique VPS et CS pour l'élaboration du revêtement Cu60Zn40 87
2. Effet du post-traitement par friction malaxage sur le revêtement Cu60Zn40 CS .. 87
2.1. Introduction 87
2.2. Evolution de la microstructure du revêtement après FSP..... 88
2.3. Changement de phase après post traitement FSP 90
2.4. Transformation de phase à basse température 91
2.5. Propriétés mécaniques après post traitement FSP 93
2.5.1. Résistance à la traction..... 93
2.5.2. Morphologies de rupture après traction..... 94
2.6. Conclusion sur l'effet du post traitement FSP du revêtement Cu60Zn40 CS..... 95
3. Conclusions..... 95
Références..... 97
Chapitre 4. Élaboration de revêtements composites de céramiques/Cu60Zn40 par projection à froid.....101
1. Préparation des revêtements composites de céramiques/Cu60Zn40 101
1.1. Introduction 101
1.2. Matériaux et paramètres de projection 102
1.3. Relation entre procédé de déposition et microstructure..... 102
1.3.1. Rendement du procédé de projection 102
1.3.2. Morphologies de surface des revêtements composites..... 104
1.3.2.1. Revêtement Cu60Zn40 104
1.3.2.2. Revêtements composites Cu60Zn40 104
1.3.3. Masse volumique des revêtements composites..... 106
1.3.4. Identification des phases dans les revêtements composites..... 107
1.3.5. Microstructures des revêtements composites 108

1.4. Propriétés des revêtements composites 110
1.4.1. Microdureté du revêtement composite..... 110
1.4.2. Comportement électrochimique des revêtements composites 112
1.4.3. Diffusivité thermique des revêtements composites..... 114
1.5. Conclusion sur la fabrication des revêtements composites Cu60Zn40..... 115
2. Pièces Cu60Zn40 réparées par projection à froid.....116
2.1. Introduction 116
2.2. Matériaux et paramètres de projection 117
2.3. Performances d'usinage du revêtement..... 118
2.4. Microstructure à l'interfaciale entre le revêtement et le substrat 119
2.5. Microdureté 121
2.6. Analyse tribologique 122
2.6.1. Coefficient de frottement et taux d'usure 122
2.6.2. Comportement tribologique 123
2.7. Conclusion sur la réparation du substrat Cu60Zn40 par projection à froid 125
3. Conclusions.....126
Références.....127
Conclusions générales et perspectives.....133
Résumé 137

Chapitre 1. Etat de l'art sur les revêtements de cuivre et ses alliages et leurs post-traitements

Dans ce premier chapitre, une recherche bibliographique sur les microstructures et les propriétés des revêtements de cuivre pur, les revêtements composites à base de cuivre (métal-Cu et céramique-Cu) et les revêtements nanostructurés à base de cuivre est présentée. Les différentes méthodes d'élaboration de ces revêtements (Electrodéposition, Laser Cladding, Projection Thermique, Projection à Froid) sont abordées. Enfin, une revue des microstructures et des propriétés des revêtements modifiés par des post-traitements finalise ce chapitre.

1. Le cuivre

1.1. Généralités

Le cuivre est un métal relativement doux de couleur rougeâtre qui a été reconnu comme l'un des conducteurs électriques et thermiques les plus performants de tous les éléments métalliques [1,2]. La Figure 1-1 illustre les principaux secteurs d'application du cuivre liés à ces performances en termes de conductivité électrique et de résistance à la corrosion principalement. Ce chiffre est basé sur les résultats d'une étude des principales propriétés requises lorsque le cuivre est sélectionné pour la fabrication de produits [1].

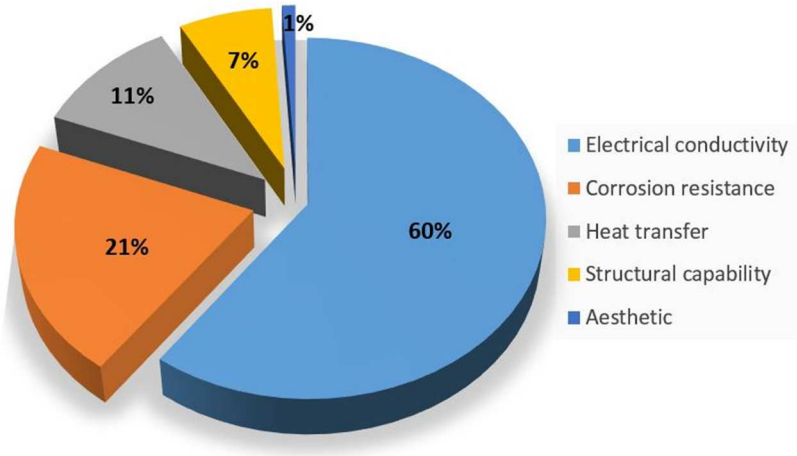

Figure 1-1. Principaux domaines d'utilisation du cuivre [1].

1.2. Propriétés et applications

Le cuivre est l'un des matériaux d'ingénierie les plus polyvalents [1,2]. On recense en effet une large gamme d'applications (Tableau 1-1) grâce à la combinaison de ses propriétés physiques et mécaniques (Tableau 1-2), telles qu'une résistance mécanique élevée, une

excellente conductivité thermique, une bonne résistance à la corrosion, ses propriétés anti-bactériologiques, une bonne usinabilité et ductilité.

Tableau 1-1. Applications du cuivre et de ses alliages [1].

Propriétés	Types d'applications industrielles
Esthétique	Architecture, sculpture, horlogerie, bijouterie, coutellerie.
Bactéricide	Moteurs marins à combustion interne, traitements de cultures.
Résistance à la pollution biologique	Ingénieries hydraulique et maritime, métallurgie, aérospatiale, production d'énergie, construction navale, plateformes pétrolières et gazières offshore.
Résistance à la corrosion	Tubes et accessoires de plomberie, toitures, procédés industriels de type décapage, gravure et distillation.
Conductivité électrique	Production d'énergie électrique, transmission et communications, soudage par résistance, électronique.
Fongicide	Agriculture, conservation des aliments et du bois.
Basse température	Cryogénie, traitement des liquides, supraconducteurs.
comportement mécanique/ductilité	Ingénierie générale, ingénierie maritime, défense, aérospatiale.
Comportement non-magnétique	Instrumentation, équipements géologiques, dragueurs, forage en mer.
Aspect visuel non étincelant	Mines et d'autres outils de sécurité, distribution d'oxygène.
Élasticité	Ressorts électriques et contacts, goupilles de sécurité, soufflets à instruments, conditionnement électronique.
Conductivité thermique	Echangeurs de chaleur et équipement de climatisation/réfrigération, radiateurs automobiles, moteurs à combustion interne, mines.

Tableau 1-2. Propriétés physiques et mécaniques du cuivre recuit à 20°C [1].

Point de fusion	Masse volumique	Conductivité thermique	Résistivité électrique	Résistance à la traction	Elongation
20°C	8.94 g/cm^3	399 W m^{-1} K	1.7×10^{-8} Ωm	200-240 MPa	45-50 %

2. Revêtements de cuivre pur

Une vaste gamme de matériaux, tels que l'acier, l'aluminium, les céramiques et même certains polymères, peut être modifiée de façon à augmenter les propriétés de ces matériaux vis-à-vis de leurs performances en électricité, à la tenue à l'usure ou à la résistance à la corrosion. Ainsi, les revêtements de cuivre sont souvent utilisés dans cet objectif. Basées sur les données de la littérature, les quatre méthodes que sont l'électrodéposition, le Laser

Cladding, la projection thermique conventionnelle la projection à froid, sont les plus fréquemment employées pour fabriquer ces revêtements de cuivre pur [2-15].

2.1. Revêtement de cuivre pur par électrodéposition

2.1.1. Procédé d'électrodéposition

Un courant électrique est établi à travers une solution électrolytique contenant des ions du métal à déposer entre une électrode métallique et le substrat. Le dépôt métallique résultant de ce courant électrique ne peut se réaliser que si une couche métallique adéquate (appelée 'seed layer') est présente à la surface du substrat. Le dépôt va seulement se former sur les parties du substrat recouvertes de cette couche métallique initiale. Les épaisseurs obtenues avec cette technique vont de quelques µm à plusieurs centaines de µm [2,3]. La Figure 1-2 présente le principe du procédé d'électrodéposition pour obtenir un dépôt de cuivre à partir d'une solution de sulfate de cuivre.

La vitesse d'élaboration et l'uniformité de ces dépôts dépendent de la densité du courant, de la composition de l'électrolyte, de l'agitation et de la recirculation de l'électrolyte, du type de polarisation (continue, pulsée).

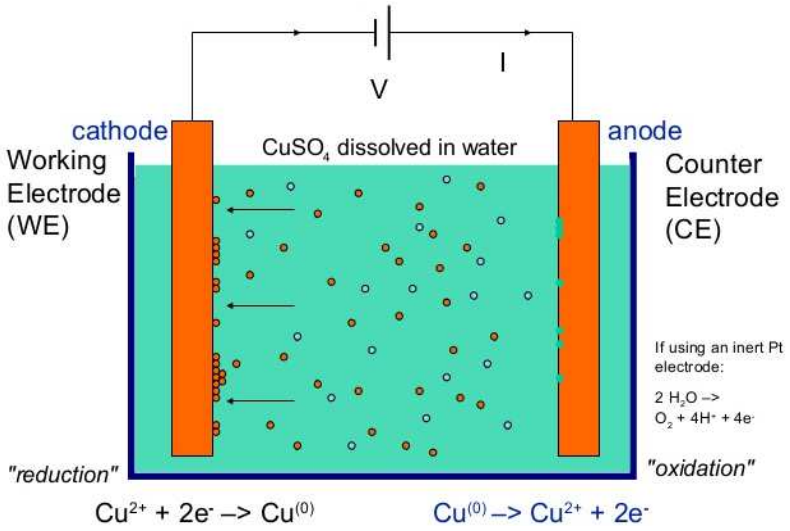

Figure 1-2. Cellule électrolytique pour l'obtention d'un dépôt de cuivre à partir d'une solution de sulfate de cuivre [2].

La solution électrolytique contient des ions cuivre Cu^{2+} chargés positivement (cations) et des ions sulfates chargés négativement (anions). Sous l'action du champ électrique externe, les cations migrent vers la cathode où ils sont déposés.

$$Cu^{2+} + 2e^- \Rightarrow Cu \text{ (métal)}$$

Le cuivre de l'anode se dissout dans la solution pour maintenir la neutralité électrique. Le procédé global est connu sous le nom d'électrolyse.

$$Cu \Rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

2.1.2. Microstructures et propriétés mécaniques

Zhu et al. [2] ont réalisé un revêtement de Cu uniforme et dense sur un substrat en alliage de magnésium AZ31 par électrodéposition. Le test d'adhérence par une grille de rayures a montré que le revêtement présentait une bonne adhérence au substrat. Les tests d'immersion dans une solution de NaCl à 5 % indiquent que le revêtement de cuivre forme une couche dense protégeant le substrat AZ31. De leur côté, Wang et al. [3] ont également déposé un revêtement de cuivre lisse, uniforme et dense avec une bonne adhérence sur l'alliage de magnésium NZ30K (Figure 1-3a). Le test de polarisation potentiodynamique dans la solution de NaCl à 3.5 wt. % a indiqué que le revêtement de Cu améliorait considérablement la résistance à la corrosion de l'alliage de magnésium NZ30K, en raison de sa structure dense et exempte de pores (Figure 1-3b).

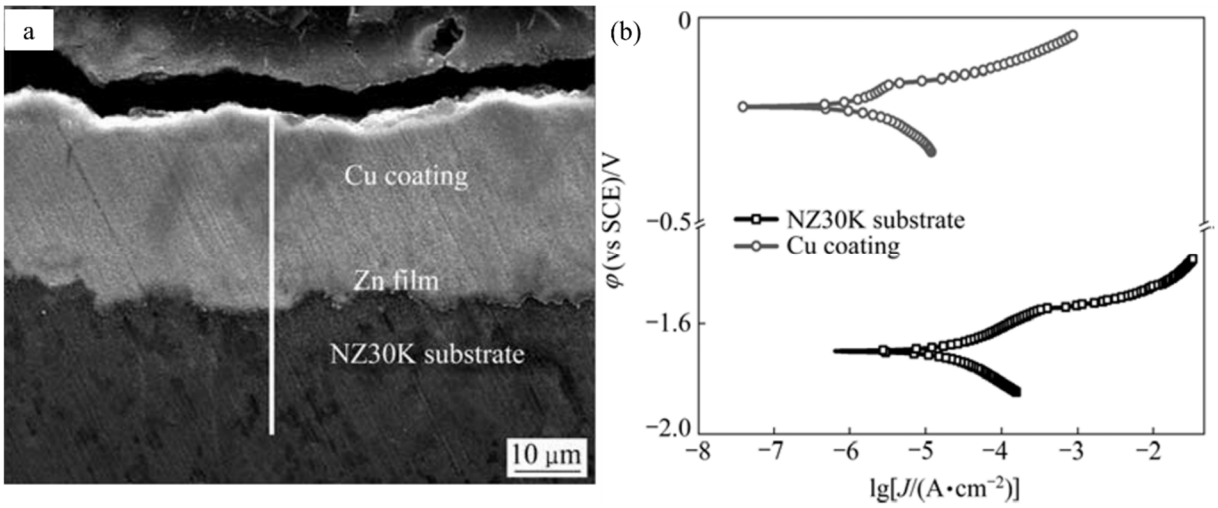

Figure 1-3. Micrographie en coupe transversale du revêtement de Cu électro déposé sur le substrat NZ30K (a) et courbes de polarisation potentiodynamique du substrat NZ30K (b) et du revêtement de Cu dans une solution de NaCl à 3.5 wt. % [3].

2.2. Revêtement de cuivre pur par procédé laser

2.2.1. Procédé Laser Cladding

Le Laser Cladding est une technique qui combine la technologie Laser à la fabrication assistée par ordinateur. Cette technique utilise une source de chaleur laser pour déposer une couche de matériaux sur un substrat en mouvement, Figure 1-4 [4].

Le déplacement du substrat est contrôlé via le système d'exploitation. L'échantillon après Laser Cladding est habituellement divisé en quatre parties: que sont la zone de gaine, la zone interfaciale, la zone affectée thermiquement et le substrat. Il existe plusieurs modes d'alimentation du matériau à déposer: les méthodes d'alimentation synchrone en une étape (Figure 1-4a, b et c) et du revêtement avec un lit de poudre (en deux étapes, Figure 1-4d).

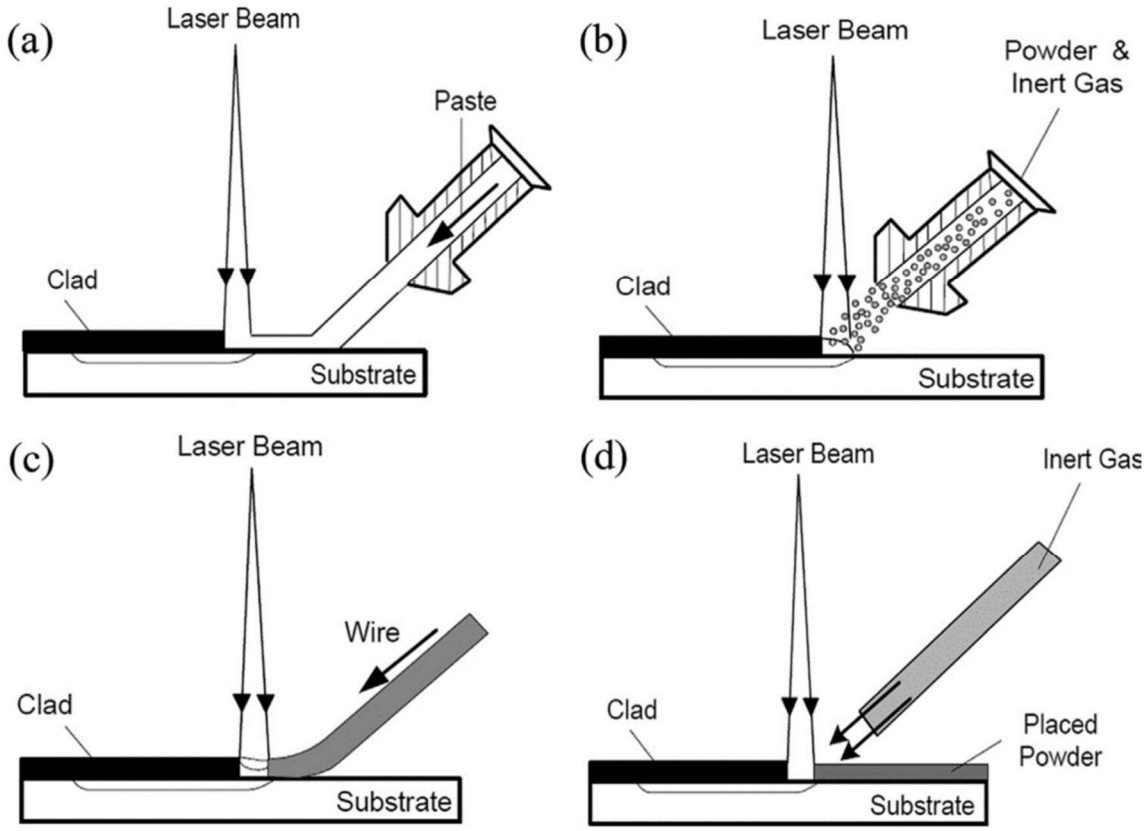

Figure 1-4. Différentes méthodes de Laser Cladding: (a) alimentation en pâte, (b) injection de poudre, (c) alimentation par fil, et (d) poudre pré étalée [4].

2.2.2. Microstructures et propriétés mécaniques

En 2014, Li et al. [5] ont fabriqué des couches de cuivre à la surface de substrats en fer pur pour lesquels les effets de la puissance du laser (2.8 et 3.5 kW) sur la microstructure et la microdureté du revêtement ont été étudiés. Ils ont trouvé que les grains à proximité de l'interface sont caractéristiques d'une fusion totale du cuivre et que le revêtement possédant la meilleure microdureté est obtenu avec la puissance du Laser la plus faible.

2.3. Revêtement de cuivre pur par projection thermique

2.3.1. Projection thermique

Le principe de la projection thermique est donné en Figure 1-6. Par cette technique, une large gamme de matériaux peut être déposée sous forme de poudres, de tiges en céramique, de fils ou de matières fondues [6,7]. Selon les sources de chaleur, on distingue plusieurs procédés de projection thermique, telles que la projection plasma atmosphérique (APS), la projection plasma sous basse pression (VPS), la projection à l'arc électrique (AS), la projection flamme (FS) ou encore la flamme à haute vitesse (HVOF).

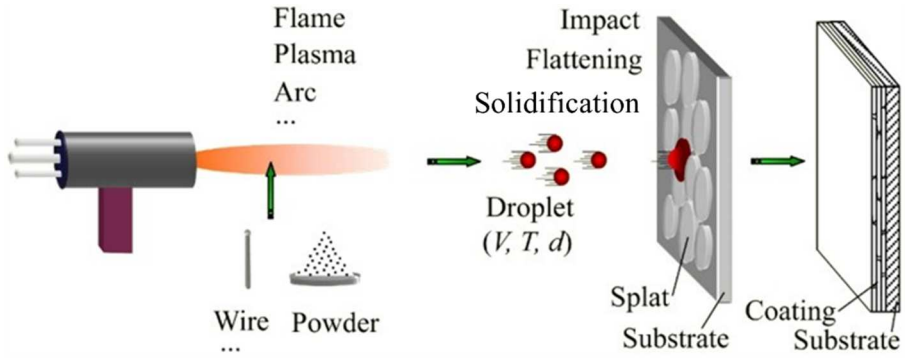

Figure 1-5. Principe général du procédé de projection thermique [6,7].

2.3.2. Microstructures et propriétés mécaniques

Gärtner et al. [8] ont déclaré que dans les procédés de projection thermique, la particule projetée était soit complètement soit partiellement fondue selon le procédé utilisé, les paramètres opératoires ou les propriétés de la poudre. On recense surtout deux procédés employés pour les revêtements de Cu: le procédé AS et le procédé HVOF. L'oxydation qui se produit pendant le vol depuis le passage dans la buse et ensuite dans le jet de gaz libre peut également avoir lieu pendant la solidification sur le substrat. Ainsi, le revêtement de cuivre obtenu par AS (Figure 1-6a) présente une microstructure inhomogène avec la présence de lamelles typiques de ce genre de dépôt et la présence d'oxydes à l'interface entre les lamelles et aussi dissous au sein de ces lamelles. Pour le revêtement obtenu par HVOF (Figure 1-6b), la microstructure est aussi non uniforme avec des régions lamellaires oxydées aux interfaces particule-particule et des oxydes sphéroïdes [9]. Par contre, le revêtement HVOF montre que les particules projetées sont moins aplaties et moins oxydées. La teneur en oxygène des revêtements a été mesurée à 1.46 wt. % (pourcentage massique) pour le revêtement AS contre 0.8 wt. % pour le revêtement HVOF. De plus, les revêtements AS et HVOF atteignent respectivement 19 % et 39 % de la conductivité du cuivre exempt d'oxygène à la température ambiante, soit 57.14 Ω cm [9].

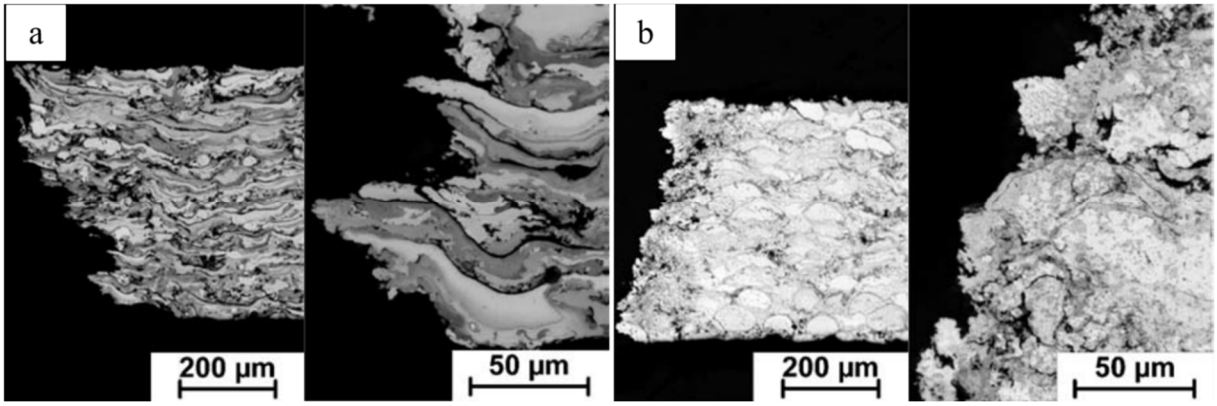

Figure 1-6. Microstructures en coupe transversale des revêtements: (a) AS et (b) HVOF [8].

Gassot et al. [10] ont étudié l'influence du type de procédé APS, HVOF et VPS sur les microstructures et les propriétés des revêtements de cuivre. Ils ont constaté que le

revêtement VPS avait une structure recristallisée avec une teneur en oxygène très faible (projection sous une atmosphère neutre d'argon) alors que les deux autres revêtements HVOF et APS présentaient des structures typiques d'écrasement de particules mais beaucoup moins de contraintes résiduelles en leur sein [8].

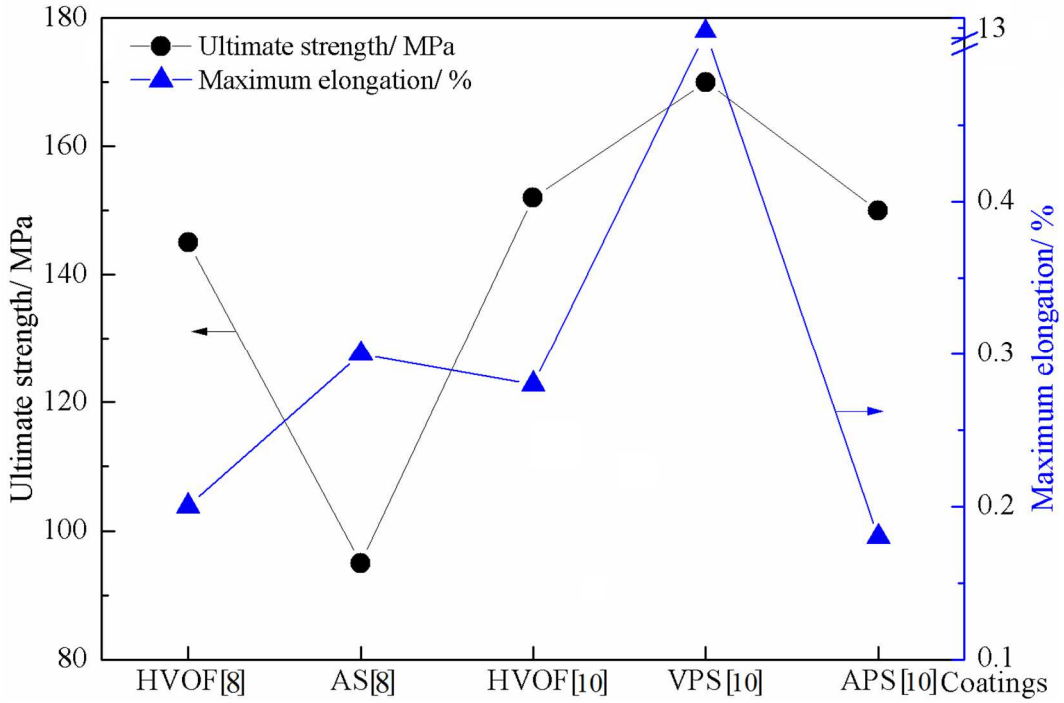

Figure 1-7. Résistance et allongement à la rupture des revêtements de cuivre par projection thermique [8,10].

Comme le montre la Figure 1-7, les dépôts de cuivre HVOF et APS sont très fragiles [8,10], l'allongement pour ces deux revêtements est plus faible que l'allongement pour le revêtement VPS. Les résultats des revêtements VPS peuvent être attribués à la faible quantité d'oxydes incorporés dus à l'environnement neutre de l'enceinte de travail. Cependant, la valeur d'allongement très importante du revêtement VPS réside également dans sa structure recristallisée. Les propriétés mécaniques de ce revêtement sont ainsi très proches de celles du cuivre massif [10].

2.4. Revêtement de cuivre pur par projection à froid

2.4.1. Projection à froid

La projection à froid (CS) est une technique de revêtement basée sur la dynamique des fluides supersoniques et la dynamique des impacts à grande vitesse [8,9]. Le procédé CS (Figure 1-9) permet donc aux particules de poudre généralement comprises dans une plage de taille de 5 à 50 µm d'être accélérées à une vitesse élevée de 300 à 1200 m/s et d'être projetées sur un substrat à une température bien inférieure à leur point de fusion [11]. Les

caractéristiques de ce type de procédé rendent cette technique particulièrement appropriée aux matériaux sensibles à l'oxydation, comme le cuivre par exemple [8,9].

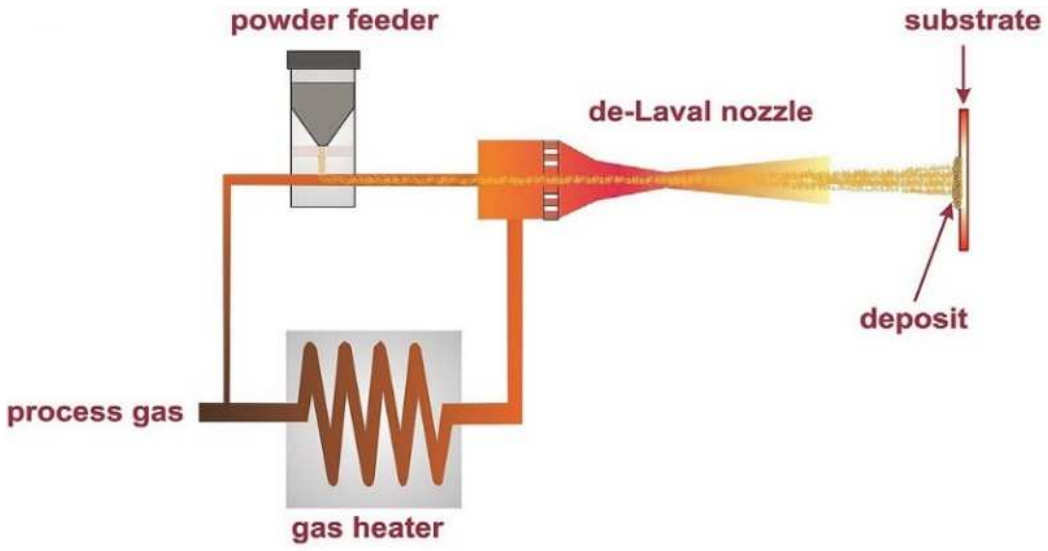

Figure 1-8. Principe du procédé de projection à froid Cold Spray (CS) [11].

2.4.2. Microstructures et propriétés mécaniques

King et al. [12] ont projeté des particules de cuivre avec un diamètre de grain moyen de 1.2 µm pour étudier la microstructure du revêtement CS (Figure 1-9a). La déformation de la particule est montrée sur la Figure 1-9b. Dans la Figure 1-9c, il est démontré que l'affinement microstructural atteint un niveau inférieur à 100 nm dans les zones les plus déformées. Ainsi, il a pu être conclu que des conditions thermomécaniques pouvaient être adaptées pour produire des revêtements avec une microstructure affinée d'un facteur 10 conduisant notamment à une résistance à l'usure améliorée.

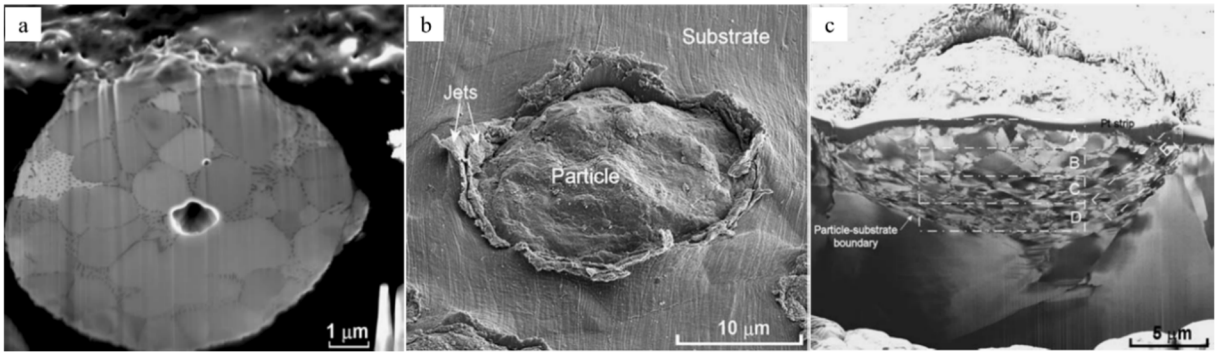

Figure 1-9. Image de la coupe transversale d'une particule de cuivre (a), d'une particule déposée sur un substrat en Cu par CS (b), et de la coupe transversale de la particule déposée par CS avec différentes zones choisies pour l'analyse de la déformation du grain (c) [12].

Plus récemment, Yang et al. [13] ont appliqué le procédé CS pour déposer des revêtements de cuivre épais. Dans la Figure 1-10a, on peut constater que l'impact à haute vitesse des particules rend les grains proches de l'interface plus petits que ceux présents à l'intérieur de

celles-ci en raison de la recristallisation dynamique. Les grains proches des frontières des particules sont orientés. Dans le cas du revêtement de cuivre après un traitement thermique de recuit, l'orientation du grain (Figure 1-10b) devient aléatoire en raison de sa recristallisation lors du traitement thermique. Comme le montrent les figures de pôle, l'orientation du grain dans la direction la plus évidente change après un traitement thermique (passage de <111> à <101>). Ils ont également démontré que le traitement thermique a un effet significatif sur les propriétés mécaniques : la résistance à la traction augmente de 34.2 % et la microdureté diminue de 43.6 %. L'analyse mécanique de l'anisotropie montre que la résistance en traction dans différentes directions est variable avec un minimum dans le sens de l'élaboration du revêtement (Figure 1-10c) [13].

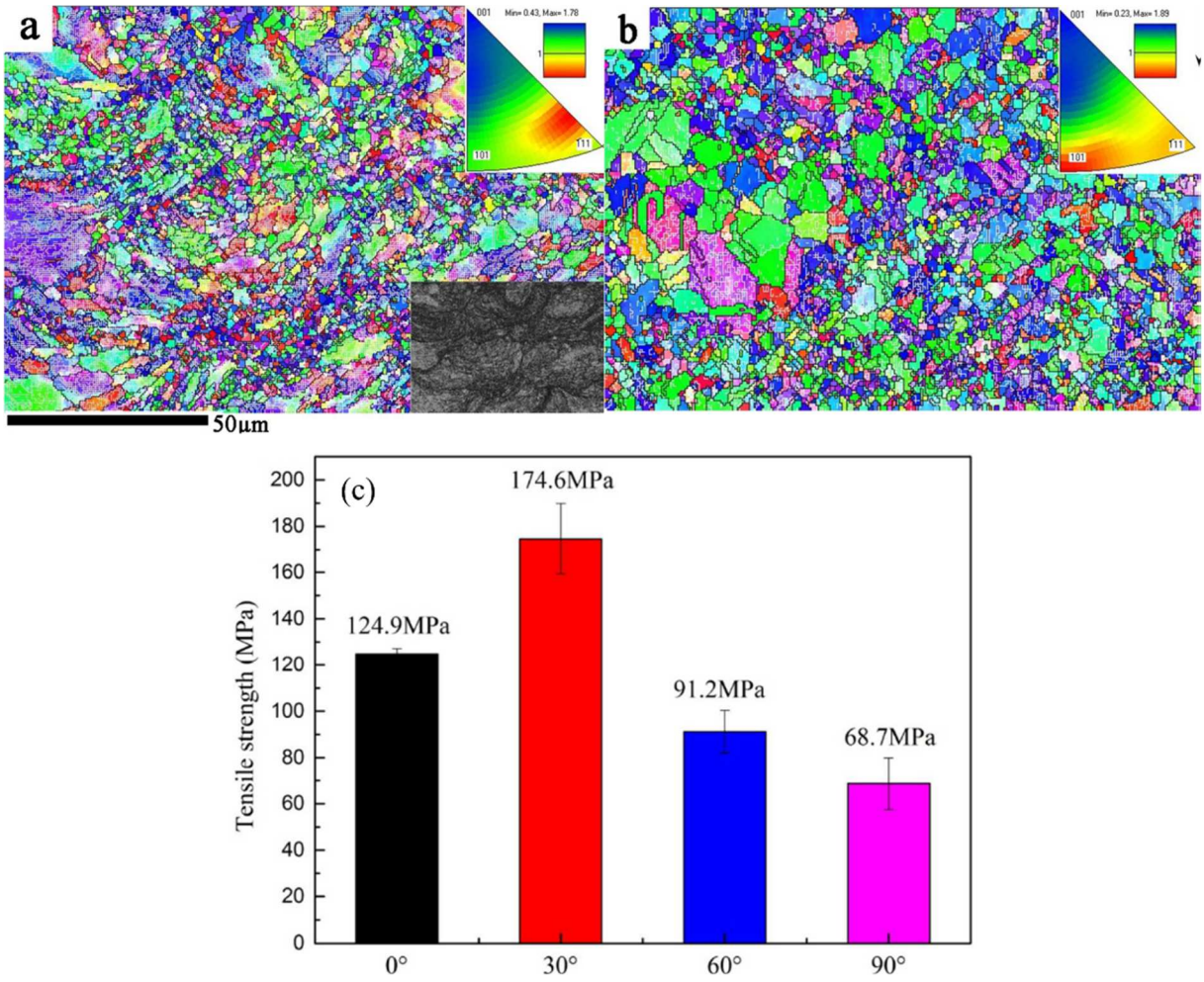

Figure 1-10. Images EBSD et figures de pôles des revêtements de cuivre en coupe transversale (a) avant et (b) après traitement thermique, et (c) montrant l'anisotropie de la résistance à la traction. La figure dans le coin inférieur droit de (a) montre le contraste de bande' correspondant [13].

Le revêtement CS déposé avec l'hélium présente une performance de traction similaire à celle obtenue à partir de feuilles de cuivre hautement déformées par laminage [8]. Arabgol et al. [14] ont rapporté que la conductivité électrique, pour tous les cas de revêtements CS projetés sur différents types de substrats, augmentait d'environ 20 % avec l'augmentation de la température de préchauffage des substrats de 20 à 350 °C. La conductivité est quasiment indépendante du substrat. Borchers et al. [15] ont présenté des mesures de résistivité

électrique à température ambiante de revêtements CS de cuivre et ont comparé ces mesures à d'autres obtenues sur des revêtements de cuivre fabriqués par des méthodes de projection thermique et aussi à celles de tôles de cuivre laminées à froid (Figure 1-11). La résistivité d'un revêtement de cuivre CS est de 1.7 ± 0.3 μΩ cm, valeur voisine de la résistivité du cuivre massif, alors que celles des revêtements de cuivre obtenus par projection thermique se situent entre 40 et 400 μΩ cm.

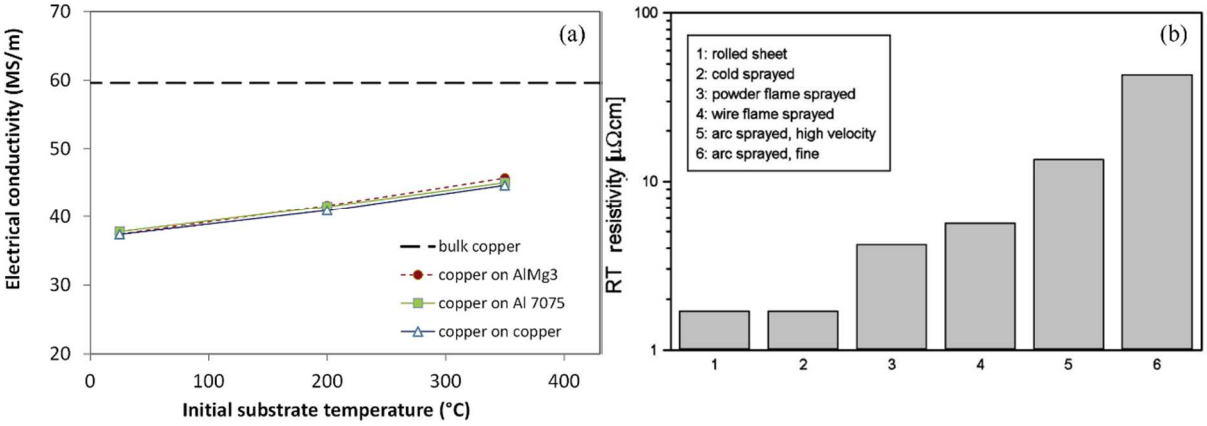

Figure 1-11. (a) Conductivités électriques mesurées sur la surface polie de revêtements CS sur différents substrats et pour différentes températures de préchauffage [14], et (b) Résistivités électriques à température ambiante d'une feuille de Cu laminée et de revêtements obtenus par différents procédés de projection thermique [15].

2.5. Conclusion sur les techniques de fabrication du revêtement de Cuivre pur

L'électrodéposition permet de produire un revêtement de Cu dense pour la protection et la décoration. Les revêtements de cuivre par CS utilisant de l'hélium présentent une structure très dense avec une performance similaire à celle du matériau massif écroui. Les revêtements obtenus par projection thermique AS et HVOF montrent des teneurs élevées en oxydes et ainsi de mauvaises performances en termes de propriétés mécaniques ou de conductivité électrique. A ce jour, il est encore difficile de fabriquer des revêtements de cuivre performants par Laser Cladding en raison de la grande réflectivité et de la forte conductivité de ce matériau.

3. Revêtements composites à matrice Cu

Afin d'améliorer les propriétés des revêtements de Cu pur, de nombreux travaux ont conduit à étudier la réalisation de revêtements composite à matrice Cu. En termes de notation, la phase de renfort sera présentée dans ce mémoire en première position, suivie de la matrice du revêtement.

3.1. Revêtements composites métal-Cu

3.1.1. Aspects généraux et applications

Les revêtements composites métal-Cu sont principalement recherchés pour des applications qui nécessitent des conductivités électrique et thermique élevées, une résistance à la corrosion forte. C'est par exemple le cas dans des cibles de dissipateur de chaleur et de pulvérisation cathodique. Sont listés ci-dessous quelqu'un de ces revêtements:

- Le composite W-Cu (Figure 1-12) est utilisé comme dissipateur de chaleur dans les éléments électroniques qui nécessitent une conductivité élevée et un faible coefficient de dilatation thermique [16-19].

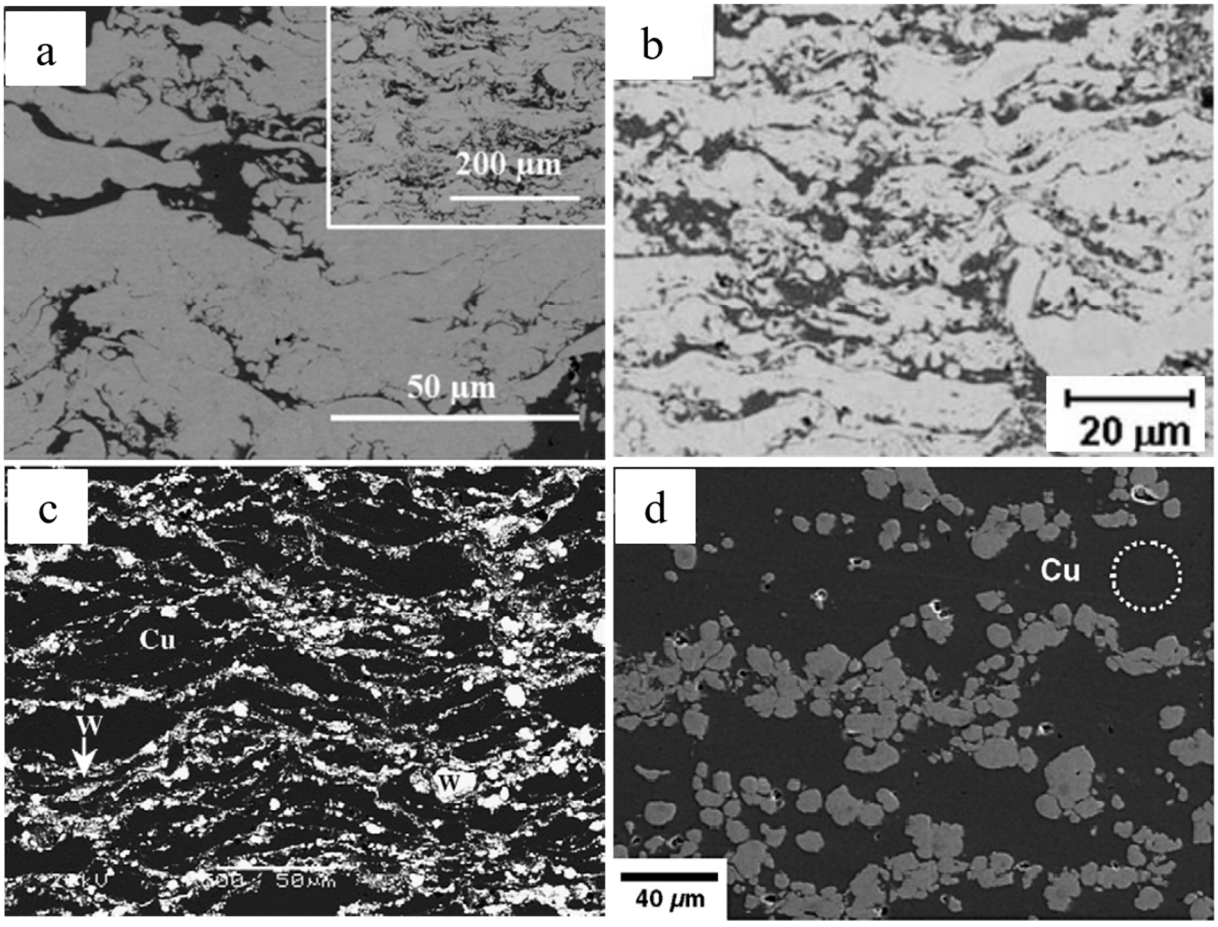

Figure 1-12. Microstructures en coupe transversale des revêtements composites W/Cu: (a) avec 25 % [16] et (b) 26 vol. % de Cu [17] obtenus par VPS, (c) avec 25 % [18] et (d) 30 wt. % de Cu [19] obtenus par CS.

- Le composite Mo-Cu [20] est utilisé comme dissipateur de chaleur.
- Les composites Al-Cu [21], Cu-Zr-Al [22] sont employés comme revêtements anti-corrosion dans les environnements salins et en atmosphère acide.
- Le composite In-Cu [23] est recherché comme cible de pulvérisation cathodique.

- Le composite Sn-Cu [24] est utilisé comme joints de soudure dans des emballages électroniques et les interconnexions.
- Le composite Cr-Cu [25,26] est un matériau de contact électrique car il possède une excellente conductivité électrique, une capacité de rupture et une résistance à la corrosion élevées dans les arcs électriques et les procédés de soudure par fusion de surface.

3.1.2. Propriétés des revêtements composites métal-Cu

Yang et al. [27] ont utilisé le Laser Cladding pour préparer un revêtement composite en Ti-Cu-Ni. Une amélioration de la microdureté de l'alliage TC4 a été constatée ce qui permet une réduction du frottement jusqu'à 0.25-0.5 en améliorant de manière significative la résistance à l'usure. Des revêtements en Ni/Cu [28,29] ont aussi été préparés par CS [30] et ils montrent une bonne résistance à la corrosion.

Ces revêtements présentent également de bonnes conductivités électrique et thermique. Wu et al. [11] ont utilisé le CS pour élaborer un revêtement 15 % Cr-Cu. Ce revêtement présente une faible porosité de 0.24 ± 0.04 %, une dureté de 232 ± 7 HV et une résistivité électrique de 71.5 ± 0.7 % IACS, valeurs qui permettent d'envisager un usage industriel.

De même, Li et al. [31] ont signalé que les dépôts CS de Cu-Cr-Nb (précipités de Cr_2Nb dans une matrice Cu) pouvaient être utilisés à des températures élevées dans les moteurs cryotechniques de fusée pour des conductivités thermique et électrique élevées aussi [32,33].

3.1.3. Conclusion sur les revêtements métal-Cu

Comme le montre clairement la Figure 1-12d, le procédé CS est un procédé qui permet d'obtenir facilement un matériau composite par projection de mélanges de poudres, conduisant à un revêtement avec une porosité limitée et des particules dures uniformément réparties dans une matrice plus ductile. Par exemple, pour le mélange W-Cu, les particules de Cu fortement déformées agissent comme une phase matricielle dense, tandis que les particules W légèrement déformées sont réparties de manière homogène dans la matrice Cu [19]. Le procédé CS permet ainsi de fabriquer des revêtements composites non oxydés métal-Cu d'une manière relativement simple et économique par rapport à la projection thermique [17,18]. Kang et al. [18] ont déposé le mélange W-Cu sur un substrat en acier avec les procédés CS et plasma APS. Aucune oxydation du Cu n'est apparue dans le revêtement CS, alors que le revêtement plasma présentait une forte concentration d'oxydes de cuivre. Par rapport au plasma ou au Laser Cladding, différentes phases intermétalliques peuvent être formées dans les couches revêtues [21,22]. On peut noter aussi que, lors de la projection CS, il n'y a pas de réaction ou de transformation de phase des matériaux. Les matériaux déposés peuvent alors être facilement usinés selon les formes attendues avant de former des composés intermétalliques par traitement thermique [34].

3.2. Revêtements composites céramique-Cu

3.2.1. Procédés plasma et Laser Cladding

Les revêtements composites à matrice de cuivre renforcés par des particules céramiques combinent les propriétés intéressantes du Cu (conductivités électrique et thermique élevées) avec celles de la céramique (excellente résistance à l'usure, résistance à la corrosion et stabilité chimique). Ainsi, ces revêtements peuvent permettre d'augmenter la durée de vie des composants en utilisation [35-39].

La préparation des composites est devenue l'un des sujets d'actualité du monde de la recherche. En effet, l'élaboration de composites à haute performance reste difficile et en particulier par projection thermique. Kang et al. [35] ont préparé, par exemple un dépôt composite à matrice de Cu renforcé par SiC. L'analyse XRD des dépôts a révélé la présence notable des phases Cu_2O, CuO, Cu_3Si et Si dans les dépôts APS (Figure 1-13). Ceci traduit de fait une décomposition des éléments Si et C par formation du siliciure de cuivre. L'examen des échantillons a aussi révélé que la plupart des pores se trouvent à proximité du siliciure de cuivre en raison d'une part de la décomposition du SiC et d'autre part de la différence très importante des coefficients de dilatation thermique entre le SiC et le Cu (effet Kirkendall).

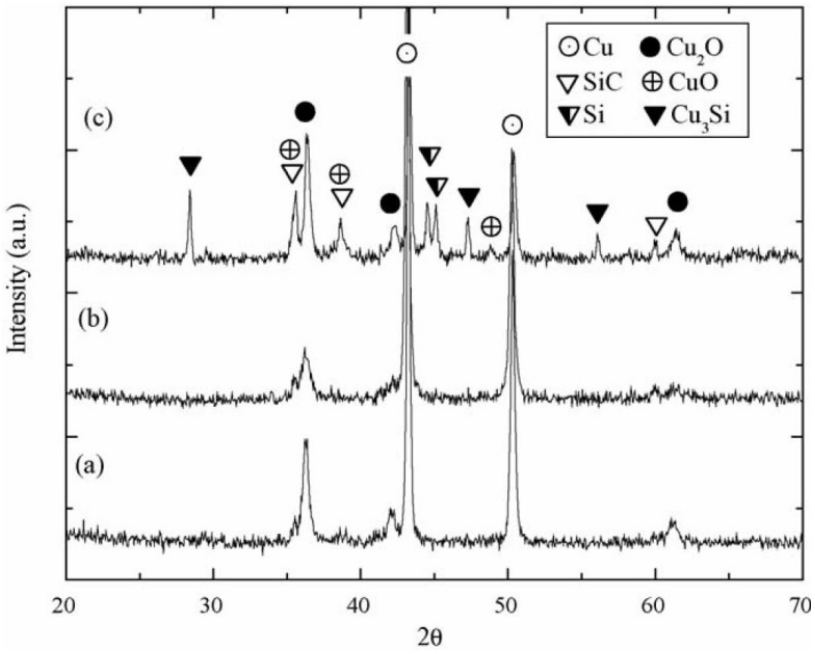

Figure 1-13. Analyses DRX des revêtements APS avec: (a) 27SiC-73Cu; (b) 50Cu-50SiC; et (c) 40Cu-60SiC wt. % [35].

D'autres essais ont été réalisés par Zeng et al. [36] pour injecter des particules de renfort, les céramiques WC, TiC, SiC, ZrO_2 ou Al_2O_3, à l'intérieur du bain en fusion créé par Laser Cladding. Cependant, ils se sont aperçus que la forme et la composition chimique des additifs céramiques détérioraient les propriétés finales, ceci étant provoqué par la diminution de la ténacité des revêtements composites en raison de réactions métallurgiques néfastes.

Ainsi, compte tenu de la température élevée en projection thermique [33,35] et en Laser Cladding [36], ces deux techniques ne semblent pas appropriées pour déposer le cuivre ou d'autres poudres de renforcement mixtes contenant des composants sensibles à l'oxydation et aux transformations de phase.

3.2.2. Procédé CS

Le procédé CS a montré un grand potentiel dans la production de revêtements composites [37-40]. En effet, les revêtements composites obtenus avec ce procédé sont denses, avec une microdureté élevée et une force de liaison élevée. Certains chercheurs [37] ont signalé que les particules de SiC augmentaient la dureté du revêtement, mais réduisaient son frottement en raison du retrait produit par les particules de céramique lors du glissement. Les morphologies des traces d'usure sont présentées sur la Figure 1-14.

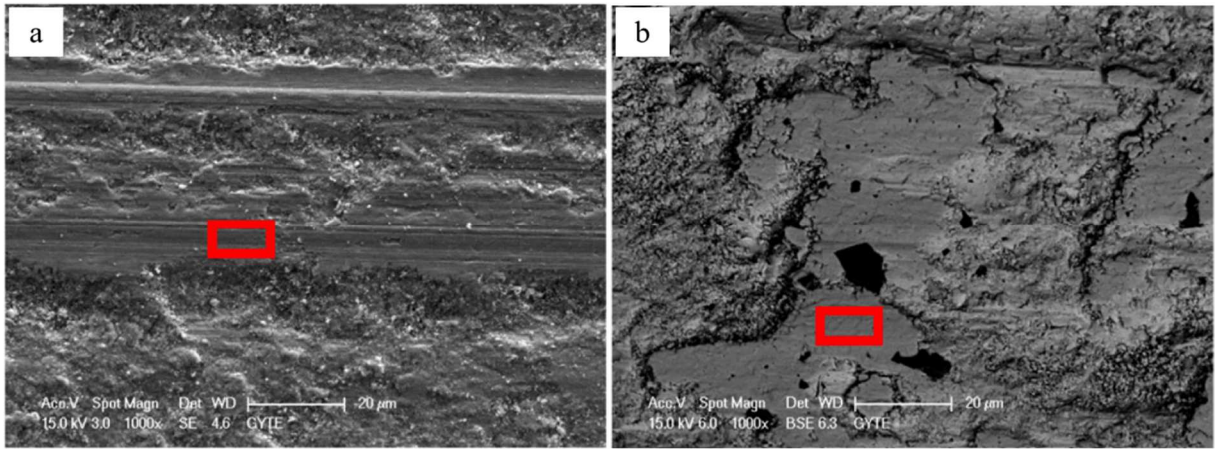

Figure 1-14. Images MEB de traces d'usure du revêtement 100 vol. % de Cu (a) et du revêtement composite de 5 vol. % SiC-Cu élaboré par CS [37].

L'addition des particules d'Al_2O_3 augmente en revanche la résistance à l'usure du revêtement Cu et sa dureté. Le coefficient de frottement et la cohésion de ces revêtements sont aussi maintenus, voire augmentés, avec l'augmentation des fractions d'Al_2O_3 dans le dépôt Al_2O_3-Cu [38]. Par contre, il est apparu que la taille des particules d'Al_2O_3 avait une influence significative car le taux d'usure des revêtements composites contenant des particules Al_2O_3 fines est inférieur à celui ayant des particules plus grosses.

Les revêtements CS renforcés par Al_2Cu ont été déposés avec succès sur un substrat en Cu. Ces revêtements composites renforcés à 5 % et 10 % en volume présentent une meilleure conductivité électrique (32.7 ± 0.3 MS/m) et une plus grande résistance à l'usure (0.2) que le revêtement de Cu pur [40]. Cependant, lorsque la présence des particules de renforts de Al_2Cu dépasse 15 % en volume, la résistance à l'usure ainsi que la conductivité électrique du revêtement diminuent, pour cette dernière à 21.5 ± 0.2 MS/m [40].

D'autres renforts, tels que des verres métalliques, du quasi-cristal ou des matériaux amorphes ont également été co-déposés avec du Cu sans qu'aucune cristallisation n'apparaisse dans le dépôt [41]. Ainsi, les poudres du verre métallique ZrCuAlNiTi ont amélioré

la résistance à l'usure du revêtement composite [41] et le revêtement composite renforcé en Cu amorphe (CuZrTiNi) a montré trois fois plus de résistance à l'usure que le revêtement en Cu pur [42].

Les revêtements composites CS à matrice Cu ont aussi été employés comme matériaux métalliques lubrifiants avec l'utilisation de particules de type auto-lubrifiant tels que le MoS_2. Les coefficients de frottement de ce genre de dépôt varient dans une plage de 0.04 à 0.26 en fonction de la teneur en MoS_2 [43]. La faible proportion de MoS_2 dans le dépôt n'a pas d'impact significatif sur la valeur d'équilibre du coefficient de frottement mais lorsque cette proportion dépasse une certaine fraction (1.8 wt. %), la résistance à l'usure diminue fortement en raison de la perte des propriétés mécaniques [44].

La Figure 1-15 présente la teneur (fraction en volume/poids) des particules céramiques dans les dépôts composites à base Cu en fonction du pourcentage initial dans le mélange initial.

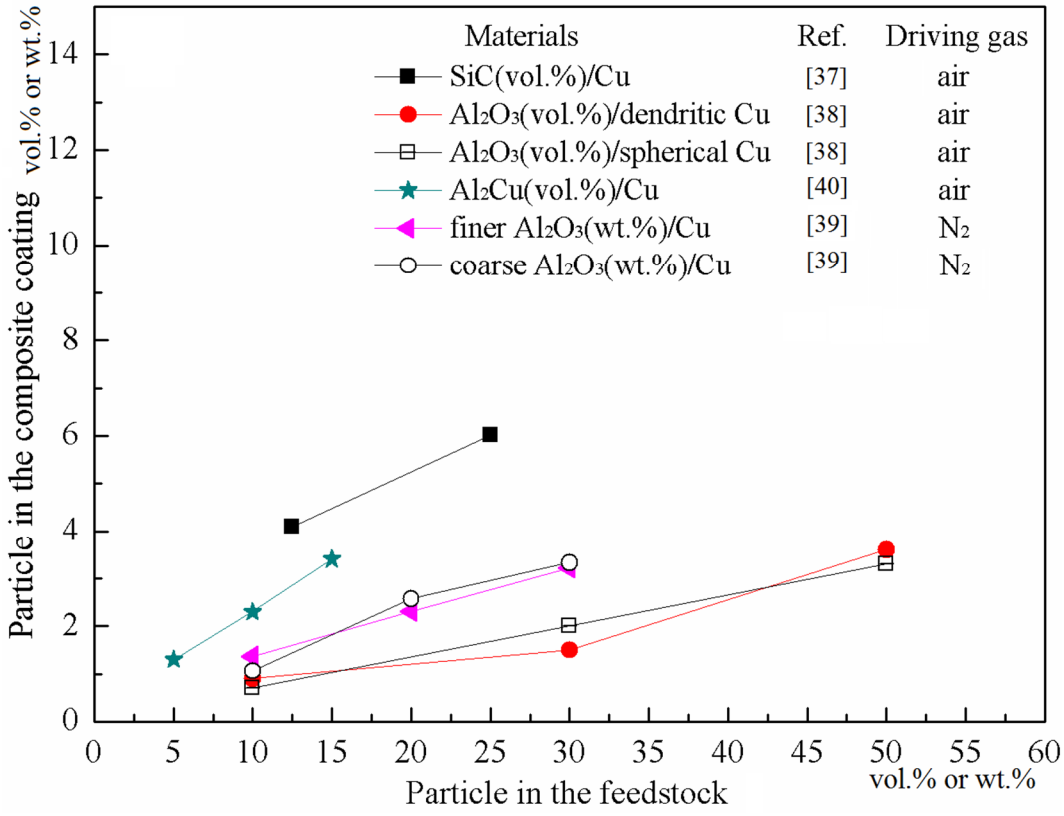

Figure 1-15. Teneur en particules de renforts dans les revêtements par rapport à la teneur dans le mélange initial de poudres.

On constate d'une façon générale que la perte des particules de renfort est importante entre le mélange de poudre et le dépôt en raison de rendements de projection relativement différents entre Cu et renforts.

Il n'est que très rarement observé que la fraction de céramique dans le revêtement soit supérieure à celle obtenue dans le dépôt en raison du rendement relativement élevé dans ce cas de la phase de renforcement.

Les expériences montrent clairement que le pourcentage de céramique peut être contrôlé en ajustant la teneur de céramique dans la poudre.

En complément à la Figure 1.15, la Figure 1-16 présente les résultats obtenus en micro dureté des dépôts composites céramiques-Cu en fonction de la nature des particules céramiques incorporées dans les dépôts. Quelle que soit la céramique ajoutée, la dureté des dépôts est supérieure à celle des dépôts d'alliages de cuivre pur, et elle augmente avec les teneurs en SiC et Al_2O_3 en raison de la déformation plastique plus sévère subie par la matrice Cu [39,40,45]. Les particules céramiques lorsqu'elles sont uniformément dispersées contribuent également à l'augmentation de la dureté du revêtement car elles limitent alors la déformation de la matrice Cu [45]. Il existe une forte dépendance de la dureté des revêtements à base de Cu en fonction de la teneur de particules en céramique.

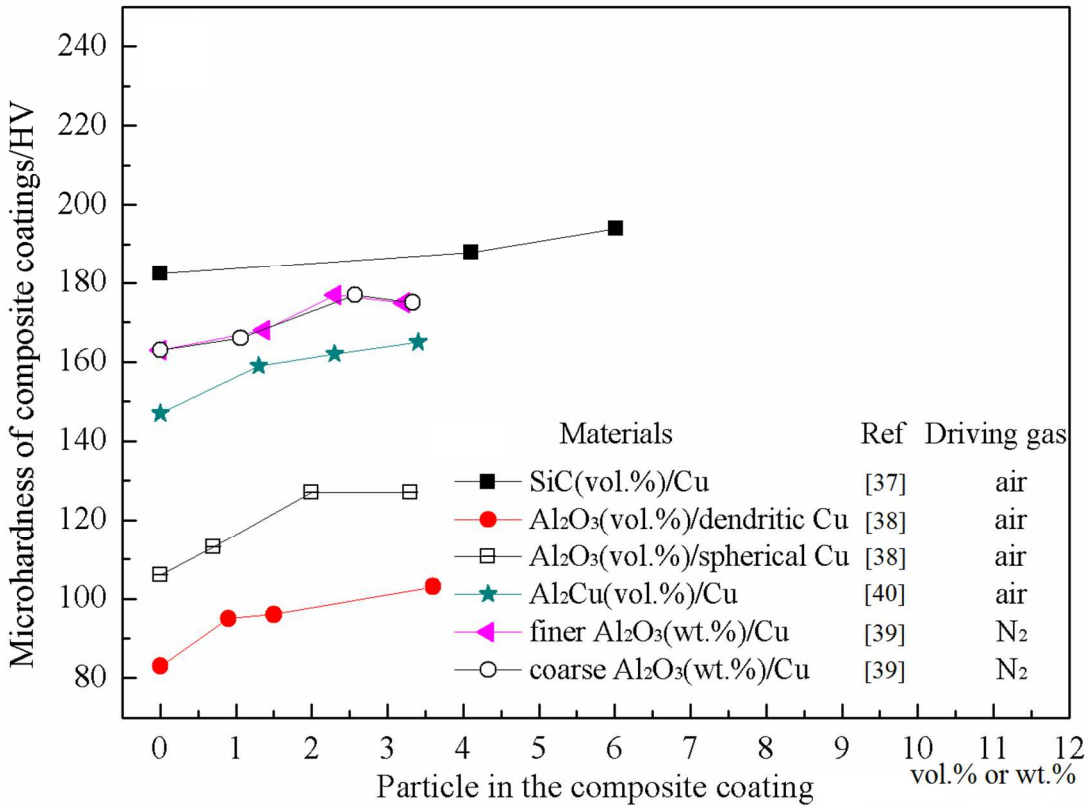

Figure 1-16. Microdureté du dépôt composite base Cu en fonction de la teneur en particules de renforts dans les dépôts.

Pour finir, il apparait que la dureté des dépôts renforcés par SiC est largement supérieure à celle des dépôts avec des particules d'alumine. Les revêtements de SiC-Cu présentent une structure plus compacte que les revêtements Al_2O_3-Cu ce qui permet d'augmenter leur dureté.

3.2.3. Conclusion sur les revêtements céramique-Cu

Comparé aux procédés AS ou Laser Cladding, le procédé CS peut être utilisé pour élaborer directement des revêtements composites céramique-Cu en raison de son rendement de

projection élevé et d'une absence de fusion et d'oxydation. De plus, les résultats obtenus (Figures 1-15 et 1-16) montrent que ce procédé permet d'ajuster la dureté du revêtement et les propriétés tribologiques en contrôlant le type et le pourcentage du renfort en céramique.

3.3. Revêtements nanostructurés à base de Cu

3.3.1. Aspects généraux

En raison de leurs propriétés très intéressantes par rapport aux matériaux classiques, les matériaux nanocristallins attirent l'attention dans le domaine de l'ingénierie mécanique et de l'électrochimie [46]. Les matériaux nanocristallins présentent par exemple une très haute résistance et une dureté forte aussi comparativement aux matériaux polycristallins classiques due à la réduction considérable de la taille de leurs grains. Ces propriétés très intéressantes suggèrent diverses applications, suscitant l'intérêt de nombreux chercheurs [46,47]. Dans ce contexte économique, le cuivre nanocristallin a été choisi en tant que matériau d'interconnexion dans les dispositifs microélectroniques et dans les circuits intégrés. Plus récemment, certaines études ont indiqué que les matériaux composites en cuivre renforcés par des nanotubes de carbone (CNT) présentent d'excellentes performances mécaniques et des propriétés mécaniques d'amélioration remarquables par rapport au Cu [48,49].

3.3.2. Techniques de mise en forme des poudres et des revêtements

Au cours de ces dernières années, de nombreuses techniques ont été explorées pour fabriquer des revêtements nanostructurés, comme la condensation de gaz inerte, la précipitation de solutions, la mécano synthèse, la solidification rapide, la projection thermique et la cristallisation à partir de phases amorphes [50]. Cependant, il est très difficile de produire des films métalliques nanostructurés sur de grandes surfaces ou des matériaux de grand volume. Le point critique consiste à éviter la croissance des grains et leur oxydation afin de conserver la nanostructure des revêtements métalliques. L'électrodéposition a été reconnue comme une méthode industriellement et économiquement viable pour la production de nano-revêtements ou nano-revêtements composites. Le procédé CS a montré un potentiel certain dans la fabrication de dépôts nanostructurés grâce à sa faible température de traitement. Le Tableau 1-3 présente une liste de revêtements obtenus et les applications qui en découlent.

Tableau 1-3. Revêtements à base de poudres de Cu nanostructurées élaborés par projection à froid CS et électrodéposition.

Nano-revêtements	Ref.	Substrat	Procédé	Applications
Cu nanocristallin	[51]	Laiton	Electrodéposition	Interconnexions dans des dispositifs microélectroniques
Cu nanocristallin	[52]	AA6061	CS	Pièces portant d'automobiles

Al_2O_3/Cu	[53]	Cuivre	Electrodéposition	Conduite d'électricité et de chaleur
Nitrure de silicium/Cu	[54]	Acier	Electrodéposition	Amélioration de la résistance à l'usure du cuivre
Cu nanocristallin et Al_2O_3/Cu	[55]	Cu	CS	Applications électriques à haute température
TiB_2-43 vol. % nano-Cu	[56]	Cuivre	CS	Commutateurs et murs en cuivre du réchauffeur d'arc
	[57]	Acier inox.	Electrodéposition	Collecteur de courant dans les dispositifs microélectroniques
	[58]	Laiton	Electrodéposition	Amélioration de la résistance à la corrosion
Multi-paroi CNTs/Cu	[59]	Cu	CS	Matériaux pour contact électrique
	[60]	Al	CS à basse pression	Matériaux pour dissipateur de chaleur dans les appareils électroniques
	[61, 62]	Cu	CS	Transfert de chaleur à ébullition nucléée
hydroxyapatite-Cu nanocomposite	[63]	Ti-6Al-4V	Electrophorétique	Applications biomédicales
Nano-CuNiTiZr verre métallique	[64]	Feuille BMG à base de Cu	CS	Applications structurelles et fonctionnelles

Des dépôts de Cu nanocristallins (NC) et microcristallins (MC) ont été fabriqués respectivement par les procédés d'électrodéposition par impulsions et d'électrodéposition en courant continu avec des électrolytes de sulfate de cuivre. [51]. Song et al ont indiqué que le film nanocristallin présentant une granulométrie de 56 nm montrait un durcissement plus élevé que celui du revêtement microcristallin, ainsi qu'un comportement électrochimique plus stable.

Pour déposer des matériaux nanocristallins par le procédé CS, il faut avant tout porter une attention spéciale à la préparation de la poudre. Aussi et généralement, les deux méthodes de préparation de la poudre sont la méthode du broyage à billes (mécanosynthèse) et la méthode d'agglomération-séchage de nanoparticules pour former des poudres microniques [52,55,56,61,62].

Un dépôt de Cu nanostructuré a été réalisé par Liu et al. [52] en 2012, en utilisant comme matière première des poudres broyées et des poudres atomisées au gaz. Ils ont constaté que la taille des grains dans le revêtement était d'environ 30 nm avec une dureté supérieure à celle des revêtements classiques, ceci étant attribué à l'effet d'Hall-Petch [52]. Cependant, il est important de noter aussi que la cohésion de ces revêtements nanostructurés n'est pas toujours bonne et demande à être améliorée.

3.3.3. Propriétés des revêtements de Cu à partir de poudres nano et micro cristallines

Les propriétés tribologiques des revêtements nanocristallins et microcristallins obtenus par électrodéposition et projection CS ont été respectivement étudiées et comparées par les tests de micro-scratch et de ball-on-disc. Les Figures 1-17a et 1-17b montrent la variation du coefficient de frottement avec la charge appliquée pour les revêtements obtenus par électrodéposition [51] et CS [52].

Comme le montre la Figure 1-17, les revêtements nanocristallins montrent un coefficient de frottement inférieur à celui des revêtements microcristallins. Le coefficient de frottement des revêtements nanocristallins élaborés par CS diminue fortement avec l'augmentation de la charge et tend vers une valeur critique d'environ 0.5, tandis que le coefficient de frottement des revêtements nanocristallins obtenus par électrodéposition augmente avec l'augmentation de la charge et tend vers une valeur finale de 0.19. Pour les deux revêtements nanocristallins, le taux d'usure est toujours inférieur à celui des revêtements microcristallins. Par conséquent, l'affinement des grains favorise la dureté des revêtements et améliore également la stabilité de la couche de surface.

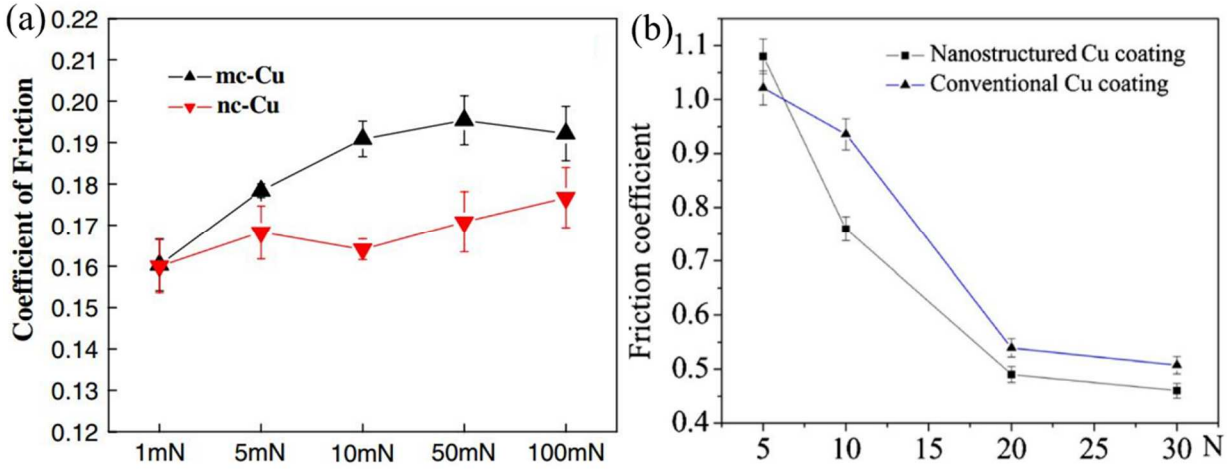

Figure 1-17. Comparaison des coefficients de frottement du revêtement de nano-Cu et de micro-Cu en fonction de la charge appliquée: (a) par électrodéposition aux impulsions [51] et (b) par projection à froid CS [52].

3.3.4. Revêtements nanostructurés composites céramique-Cu

Les revêtements composites élaborés à partir de poudres nanostructurées céramique et Cu attirent l'attention de nombreuses équipes de chercheurs [53-58]. Les composites à matrice métallique renforcés par des particules dures ultrafines présentent généralement une large gamme d'applications dont les matériaux anti-usure [53].

Le procédé d'électrodéposition a été identifié comme une technologie fiable et économiquement rentable pour produire les revêtements composites. Des dépôts Cu contenant des particules ultrafines de SiC, Al_2O_3, TiO_2, Si_3N_4, ZrO_2 et diamant ont été obtenus

par de nombreux chercheurs [53,54,58]. Dans l'étude de Maharana et al. [53], l'influence de la deuxième phase sur l'épaisseur du revêtement, sa dureté, sa résistance à l'usure et sa conductivité électrique ont été étudiés. Il ressort de cette étude qu'une quantité plus élevée d'Al_2O_3 conduit à une matrice plus grossière, présentant des pores et des fissures comme le montre la Figure 1-18a. Des dépôts lisses contenant des particules de nitrure de silicium bien réparties ont été obtenus par Robin (Figure 1-18b) [54].

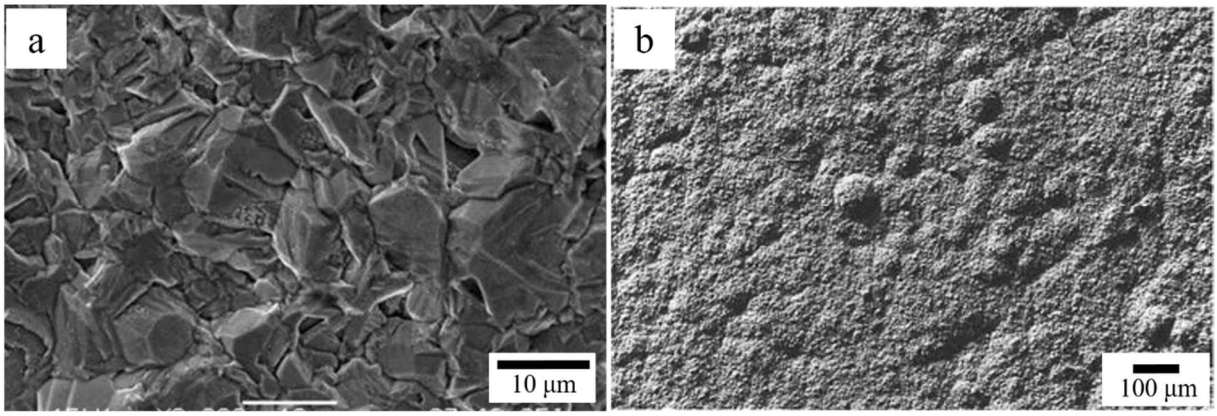

Figure 1-18. Morphologie de la surface de dépôts obtenus par électrodéposition (a) 30 g/L de Al_2O_3/Cu [53] et (b) 20 g/L de Si_3N_4/Cu [54].

Il est intéressant de noter que le procédé CS peut également être utilisé pour déposer des revêtements en céramique nanocristallins. Phani et al. [55] ont préparé les revêtements composites d'Al_2O_3/Cu nanostructurés avec des poudres mécaniquement broyées et ont étudié l'effet d'un traitement thermique sur la porosité, la conductivité thermique et la taille des grains (Figure 1-19). Le traitement thermique a peu d'effet sur la porosité, la conductivité augmente sensiblement avec l'augmentation de la température et la croissance du grain est freinée en raison de la présence des particules d'Al_2O_3 bien que la température du traitement thermique soit de 950 °C, ce qui est proche du point de fusion du cuivre.

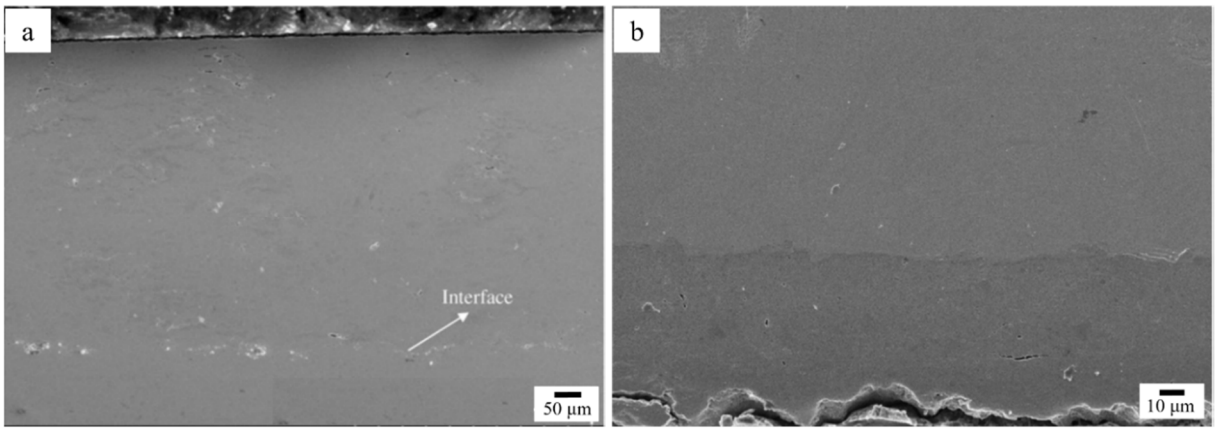

Figure 1-19. Microstructures en coupe transversale des revêtements CS (a) d'Al_2O_3-Cu [55] et (b) 43 vol. % TiB_2-Cu [56].

Kim et al. [56] ont indiqué que les revêtements nanocristallins de 43 vol. % TiB_2-Cu élaborés avec une poudre broyée présentent généralement une microstructure dense, sans fissures et une dureté plus élevée (Figure 1-19b).

3.3.5. Revêtements nanostructurés composites de nanotubes de carbone-Cu (CNTs-Cu)

Un autre renforcement intéressant a pu être obtenu à partir de CNT [57-62]. Les CNTs possèdent une excellente résistance à l'usure, un module élastique et une rigidité remarquables, des conductivités thermique et électrique élevées tout en ayant une faible expansion thermique. Tous ces avantages les rendent prometteurs pour synthétiser des dépôts composites légers à haute résistance. L'électrodéposition [57] et le procédé CS [59-62] sont les deux techniques privilégiées pour leur mise en forme car elles permettent surtout d'éviter des réactions indésirables entre le métal et les CNTs. Pour le revêtement préparé par la technique d'électrodéposition par impulsions [57], celui-ci provient de la formation in situ de cuivre avec la co-déposition de CNTs dispersés dans le bain électrolytique. Ce revêtement présente des renforts régulièrement dispersés de CNTs à l'intérieur du revêtement (Figure 1-20a).

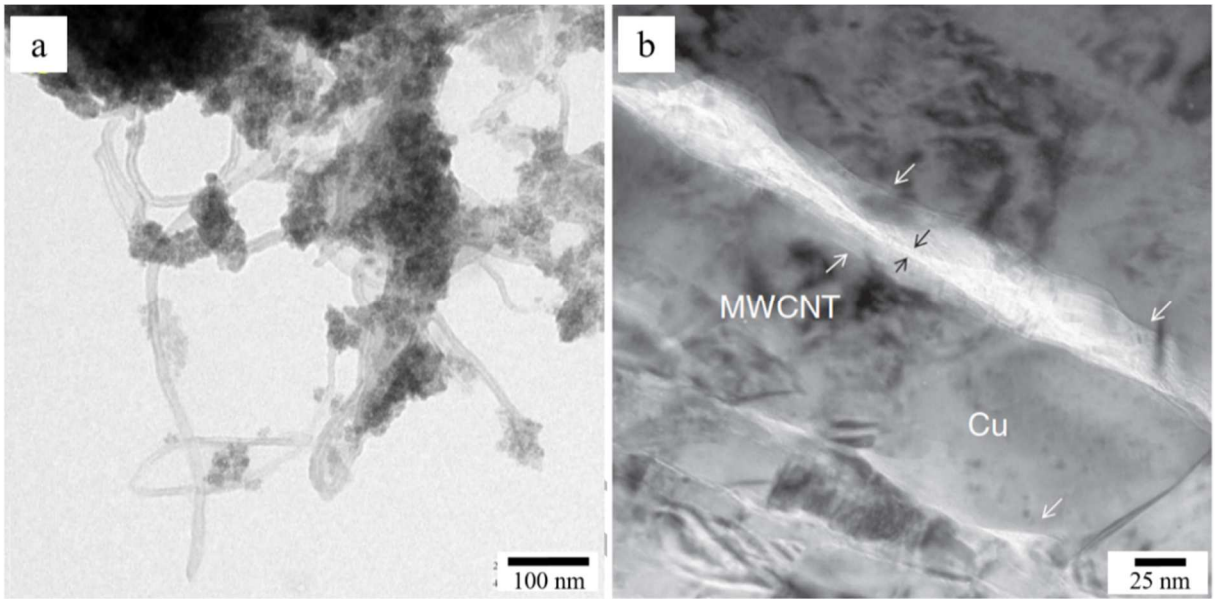

Figure 1-20. Image MET de revêtements déposés par: (a) électrodéposition aux impulsions [57] et (b) projection à froid [60].

Un autre revêtement de CNTs-Cu avec des CNTs uniformément dispersés dans la matrice de Cu a également été préparé par électrodéposition par Ramalingam et al. [58]. Les résultats de leurs essais indiquent que les CNTs-Cu présentent une valeur de microdureté 30 % supérieure à celle du revêtement de Cu pur. Les tests de Tafel [3] ont montré quant à eux que le revêtement composite de CNTs-Cu possède une résistance à la corrosion supérieure à celle du revêtement de Cu placé dans une solution de NaCl à 3.5 wt. %.

Cependant, dans les revêtements composites CS de CNTs-Cu, les MWCNTs sont en partie endommagés par les processus de broyage lors de la préparation des poudres puis par l'impact des particules [59,61]. Cela entraîne une résistivité électrique plus élevée et une adhérence plus faible [59,60]. Pour réduire ces effets néfastes sur les CNTs, Cho et al. [60] ont proposé un processus combiné de broyage à billes et de projection à froid à basse pression pour fabriquer un revêtement de CNTs-Cu. Ils ont montré qu'une légère augmentation des défauts de fracture sur les CNTs après projection avait lieu en raison de la faible pression. Les CNTs se sont dispersés uniformément dans la matrice Cu en maintenant leur structure tubulaire. Une bonne interface du cuivre nanocristallin avec les éléments CNTs est obtenue (Figure 1-20b). Enfin, ce revêtement composite a une diffusivité thermique plus élevée que le revêtement de Cu pur grâce à la dispersion des MWCNTs et les interfaces de CNTs-Cu de bonne qualité [60].

Pialago et al. [61] ont déposé un revêtement composite de CNTs-Cu par CS avec une quantité de CNTs atteignant jusqu'à 15 % en volume. La taille des particules et le rendement de dépôt diminuent avec l'augmentation du pourcentage en CNT dans le mélange initial. Le revêtement présente une structure lamellaire tandis que la couche de surface présente une morphologie rugueuse contenant 1.0 à 2.5 % de micropores. Ces revêtements composites de CNTs-Cu ont été utilisés pour le transfert de chaleur et il a été observé que le revêtement diminue la surchauffe grâce à l'augmentation du coefficient maximal de transfert de chaleur d'un facteur compris entre 1.2 et 1.7 par rapport à celui d'une plaque de Cu ordinaire [62]. L'addition de céramiques (SiC, AlN et BN) dans le composite CNTs-Cu augmente encore le transfert de chaleur et la combinaison de (5 vol. % CNTs + 95 vol. % Cu) + 20 vol. % AlN donne le meilleur résultat en atteignant 2.6.

3.3.6. Autres revêtements nanostructurés de Cu

En plus de ces revêtements nanostructurés métalliques ou céramiques-métalliques, les revêtements métalliques en nano matériaux de HA-Cu [63] et de verre métallique CuNiTiZr [64] ont également été fabriqués respectivement par déposition électrophorétique et projection à froid. D'un point de vue médical, les résultats ont montré que le revêtement nanocomposite de HA-3 wt. %-Cu possédait une cytocompatibilité plus élevée et une activité antibactérienne plus efficace et serait de fait le meilleur candidat pour les applications d'ingénierie sur les tissus osseux. Les résultats numériques et expérimentaux obtenus par Yoon et al. [64] ont démontré que le taux de cristallinité et l'énergie d'activation de nucléation dans les revêtements CuNiTiZr est fortement liée à l'énergie cinétique des particules.

3.3.7. Conclusion sur les revêtements nanostructurés à base de Cu

La Figure 1-21 résume les résultats de microdureté des revêtements nanostructurés susmentionnés déposés par électrodéposition et projection à froid. Il en ressort principalement:

- Pour les revêtements métalliques de Cu, le revêtement nanocristallin présente une dureté beaucoup plus élevée que le revêtement microcristallin.

- Pour les revêtements composites nanocristallins, la dureté est améliorée avec l'ajout de renforts céramiques. La dureté des revêtements préparés par électrodéposition est généralement plus élevée que celle des revêtements CS.

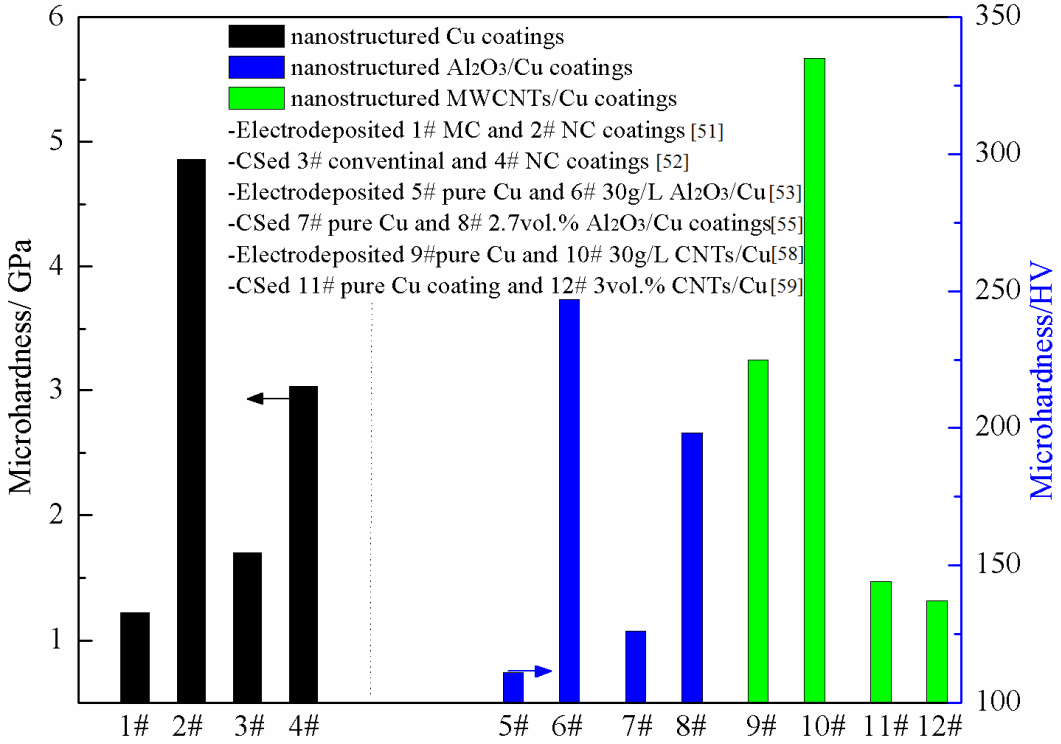

Figure 1-21. Microdureté de revêtements nanostructurés déposés par électrodéposition et projection à froid.

Les études menées sur ce sujet indiquent clairement le potentiel des dépôts nanostructurés obtenus par électrodéposition et projection à froid. Le défi actuel concerne la projection à froid puisqu'il réside dans le contrôle des paramètres de préparation et de traitement de la poudre pour obtenir des revêtements nanostructurés. L'adéquation de la poudre avec les paramètres de traitement rendra ces types de revêtements très attrayants pour les applications industrielles.

4. Alliages de cuivre

Les alliages de cuivre sont des alliages métalliques qui se composent de cuivre comme élément principal. Les plus traditionnels sont le bronze où l'étain est l'élément d'alliage et le laiton où le zinc est l'élément d'alliage. Une comparaison détaillée du laiton et du bronze vis-à-vis de leurs compositions, leurs couleurs, leurs propriétés et utilisations classiques est présentée dans le Tableau 1-4.

L'industrie de la construction est le plus grand consommateur de cuivre et de ses alliages, l'industrie des produits électroniques venant ensuite (Figure 1-22) [1].

Tableau 1-4. Comparaison détaillée du bronze et du laiton.

Comparaison	Bronze	Laiton
Composition	Cu (62-68 %) et Zn	Cu, Sn, Si, Al, Mn
Couleur	Brun rougeâtre	Jaune, semblable à de l'or
Propriétés	Plus doux et plus faible que l'acier, résiste à la corrosion et la fatigue métallique, et meilleure conductivité thermique et l'électricité que l'acier.	Moins fragile que le fer, points de fusion plus bas que ceux de l'acier ou du fer, plus lourd que l'acier.
Usages	Des cloches et des cymbales de haute qualité, des bateaux et des navires, des hélices, des marteaux et d'autres outils durables et des sculptures en bronze.	Tubes et accessoires de tuyauterie, accessoires et instruments de musique.

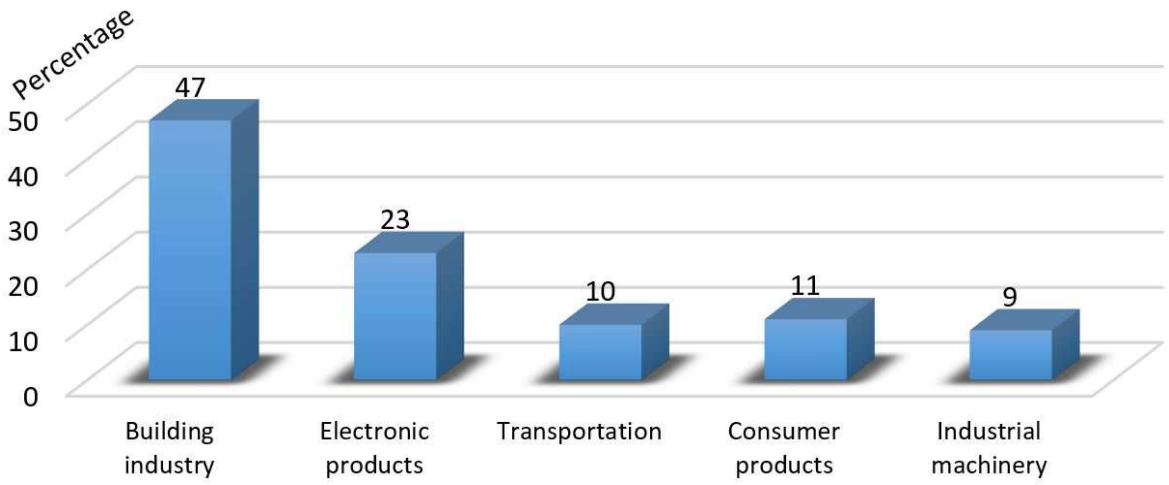

Figure 1-22. Secteurs d'utilisation du cuivre et ses alliages (Pourcentage annuel).

4.1. Le Bronze

Le bronze est largement utilisé comme matériau lubrifiant, anti-corrosion et anti-frottement dans les roulements par exemple. Ses propriétés intéressantes en termes de résistance à la corrosion, d'élasticité, d'usure ou encore de résistance à la corrosion, font de ce matériau un candidat sérieux pour le secteur industriel.

Les bronzes sont définis en fonction de leurs éléments d'addition. Si l'étain (Sn) ou l'aluminium (Al) sont les éléments d'addition principaux du cuivre, ils sont respectivement notés Sn-bronze et Al-bronze.

4.2. Revêtements composites à base de bronze

Il y a eu de nombreuses études sur les revêtements en bronze. Afin de leur conférer des propriétés améliorées, des composites à matrice bronze ont également été étudiés. Le

Tableau 1-5 donne une sélection des travaux publiés sur les revêtements en bronze et ses composites obtenus par électrodéposition, projection thermique, projection à froid et d'autres méthodes.

Tableau 1-5. Sélection de travaux publiés sur les revêtements (composites) de bronze.

Procédé	Ref.	Dépôt	Substrat	Application	Caractéristiques principales
Electrodéposition	[66]	Bronze	Plaque de cuivre	Revêtements brillants	L'alliage Cu-Sn est réalisé à partir d'un électrolyte de sulfate.
Electrodéposition	[67]	Nano-graphite/ bronze	Acier à faible teneur en carbone	Revêtement auto-lubrifiant	Le graphite à nano-taille améliore les propriétés de lubrification du revêtement.
Electrodéposition par impulsions	[68]	Graphite-bronze	Acier	Surfaces auto-lubrifiantes dans les moteurs automobiles	Une augmentation de la teneur en graphite du revêtement entraîne une moindre dureté et un plus faible COF.
Electrodéposition	[69]	Graphite-bronze	Acier laminé à froid	Revêtement auto-lubrifiant	La teneur en graphite dans les revêtements dépend de la concentration de particules dans le bain, de la densité de courant, du taux de mélange et du procédé de dépôt.
Electrodéposition	[70]	PTFE/ bronze	Acier doux	Roulements et lubrification solide	L'incorporation de PTFE dans la technique de SCD (Sediment Co-deposition) est supérieure à celle de électrodéposition conventionnelle.
Projection Plasma	[71]	Al_2O_3/ bronze	Acier dur	Revêtements anti-usure	Les revêtements d'Al_2O_3/bronze présentent des propriétés tribologiques et mécaniques améliorées par rapport aux revêtements de bronze pur.
Projection Plasma	[72]	Cu-14Al-4.5Fe(Ce)	Acier	Applications de terres rares sur la modification du bronze	L'addition d'une petite quantité de Ce (0.6 %) dans le revêtement Cu-14Al-4.5Fe améliore la diffusion des éléments et affine la microstructure du revêtement.
Projection Plasma	[73]	(Al_2O_3, Mo et Ni-graphite)/ CuAl	Aciers inox.	Revêtements de roulements souples	Avec le film de graphite lubrifiant, le revêtement de Ni-graphite/CuAl a un taux d'usure douze fois inférieur à celui des autres revêtements à base de CuAl.
Projection Plasma	[74]	Bronze aluminium	Acier inox.	Tribologie	les échantillons présentent une microstructure dense à haute dureté, faible COF et forte résistance à l'usure.
Projection Plasma	[75]	20 % poly-(p)-	Aciers inox.	Roulements à billes	Le revêtement de POB/CuAl possède un COF faible et stable avec un taux

		oxybenzoyl /bronze aluminium			d'usure considérablement réduit par rapport au revêtement de CuAl pur et à l'acier AISI-E52100.
Projection Plasma	[76]	Nano-Al_2O_3/CuAl	Acier inox.	Composants de frottement, guides de piston et tambours de frein	Le revêtement de nano-Al_2O_3/CuAl donne le COF le plus élevé et une résistance à l'usure supérieure par rapport aux revêtements de micro-Al_2O_3/CuAl et CuAl pur.
EWAS	[77]	Bronze aluminium	Acier doux	Applications à haute température	La bonne propriété de liaison et la résistance à l'oxydation font du bronze aluminium un matériau prometteur en service sous haute température.
HVOF	[78]	Nickel-bronze aluminium	4360 acier	Systèmes de refroidissement maritimes	Une corrélation a été établie entre les écarts types du bruit de courant électrochimique et les données gravimétriques associées à l'érosion-corrosion.
HVOF	[79]	Bronze aluminium	Acier / nickel AlCu	Génératrices et réacteurs dans les systèmes de refroidissement	Le taux d'érosion du revêtement est comparable à celui du nickel massif et environ le double des aciers inoxydables.
HVOF	[80, 81]	20 % alliage tribaloy/ bronze étain	Acier au carbone moyen	Roulements	Les propriétés tribologiques supérieures du composite T-401/bronze d'étain sont attribuées aux caractéristiques spéciales de l'alliage Tribaloy T-401.
Projections oxy-acétylène et HVOF	[81, 83]	Diamant/ bronze	Acier doux	Roue de polissage au diamant, lame de diamant, etc.	Le revêtement HVOF subit une abrasion relativement faible en raison de sa plus grande dureté et de la répartition uniforme du diamant.
CS	[84]	Bronze étain	Acier inoxydable	Revêtement pour roulements	Le revêtement par CS présente une microstructure dense, le traitement thermique influence considérablement la microstructure et la dureté.
CS	[85]	CuSn6, CuSn8	Acier doux	Revêtement pour roulements	Le revêtement de CuSn8 présente une microdureté plus élevée que celle du CuSn6. Après traitement thermique, les porosités du revêtement et sa résistance à l'usure sont considérablement réduites.
CS	[86]	50 vol. % (TiN et quazi crystal) bronze-étain	Acier doux	Remplacement des roulements contenant du Pb	Amélioration de la microstructure, microdureté et mécanismes tribologiques des revêtements composites.

CS	[87]	20 vol. % diamant/ bronze	Al 6061	Meules	Une fraction élevée de diamant dans le revêtement peut être obtenue à l'aide d'une faible vitesse d'avance et , d'une vitesse élevée des particules.
CS	[88]	20 vol. % Diamant/ bronze	Al 6061-Tdiamant 6	Meule abrasive	L'uniformité du revêtement est améliorée en adaptant la densité et la taille des particules. L'efficacité du dépôt est augmentée en appliquant un film protecteur en nickel.
CS et APS	[89]	Diamant enduit de Ni/bronze	Al 6061-T6	Outils de diamant	Une technique hybride (combinaison des projections thermique et à froid) a été introduite pour projeter des particules de diamant relativement grandes dans la matrice de bronze.
CS et APS	[90]	Al_2O_3/ bronze-aluminium	Acier ferritique - perlitique	Matériaux anti-corrosion et anti-friction	L'addition d'Al_2O_3 apporte de la performance au revêtement en termes de microdureté, d'abrasion et d'usure de glissement.
Métallurgie edes poudres	[91]	15 wt. % Cr-steel/ Cu-l0 %Sn	Acier fritté	Systèmes lubrifiés, comme anneaux de synchronisation dans des boîtes de vitesses manuelles.	Les nouveaux matériaux de friction à base de bronze ont atteint le niveau de performance tribométrique du revêtement de molybdène.
Procédé d'immersion	[92]	CuSn	Acier doux	Couche d'interface pour l'adhérence entre l'acier et le caoutchouc.	Les revêtements Cu-Sn avec 3 à 6.5 % en poids de Sn ont été déposés sur un substrat en acier par revêtement par immersion en faisant varier la teneur en $SnSO_4$ dans un bain d'électrolyte.
Technique de projection (98PSI, Japon)	[93]	Époxy-polyuréthane/bronze	Plaque d'étain	Revêtements d'émissivité infrarouge faible dans les applications civiles et militaires	Le revêtement d'EPU/bronze possède une bonne adhérence et une résistance aux chocs pour une teneur en bronze inférieure à 50 % en poids. Les propriétés mécaniques diminuent. avec le contenu en bronze variant de 50 à 60 wt. %, et les revêtements présentent une résistance à la corrosion intéressante.
Dépôt physique en phase vapeur	[94]	Bronze aluminium	QAL10-4-4	Eléments d'avion	Les revêtements multicouches en bronze aluminium sont préparés par un procédé de placage ionique HCD, l'épaisseur du revêtement atteint environ 20 µm.
Surface de friction	[95]	NiAl-bronze	substrat auto-accouplement	Erosion contre la cavitation, Hélices de navire	Les échantillons ont une meilleure résistance à l'érosion contre la cavitation dans l'eau distillée par rapport au matériau de base.

Les propriétés de ces revêtements sont étroitement liées aux procédés, à l'addition et à la quantité de particules (graphite, Al_2O_3 et diamant) et *in fine* à la microstructure. D'après les données du tableau précédent, on peut conclure que:

- Les particules de graphite, Al_2O_3 et diamant sont co-déposées avec succès avec le bronze par électrodéposition.
- L'ajout de céramique n'a aucun effet sur le comportement contre la corrosion du revêtement en bronze.
- Les performances d'usure des composites sont améliorées avec l'addition de particules de céramique.
- Des oxydes sont produits lors de la projection plasma.
- Le rendement de projection de la phase céramique par projection thermique est supérieur à celle de la projection à froid [90].

Le procédé CS permettrait donc de fabriquer des revêtements denses et remplacerait les procédés classiques d'électrodéposition et de projection thermique pour la production des revêtements composites à base de bronze.

4.3. Le laiton

Par rapport au cuivre pur, le laiton offre des propriétés plus intéressantes en termes de plasticité, de déformabilité supérieure, de résistance à l'usure ou encore de performance en corrosion. Ces avantages font du laiton un excellent candidat pour la fabrication dans certaines parties de composants de machines industrielles, de type tubes, condensateurs de centrales électriques et échangeurs de chaleur pétrochimiques.

Selon sa teneur en zinc, le laiton, peut ainsi être classé en différentes catégories [96,97] (Tableau 1-6).

Tableau 1-6. Catégories de laiton en fonction de leur teneur en zinc

Quantité de zinc (wt. %)	Type de laiton
< 36 %	Type α
entre 36 et 45 %	Type α+β
> 45 %	Type β

4.3.1. Laiton type α

Le laiton de type α contient moins de 36 % de zinc fondu dans le cuivre et il est ainsi nommé en raison de sa structure cristalline homogène α. Cette structure cristalline α apparaît lorsque le zinc se dissout dans le cuivre formant une solution solide de composition uniforme. Ces

laitons sont plus doux et plus ductiles que leurs homologues et, par conséquent, travaillés à froid, ils sont plus facilement soudés, étirés, pliés ou brasés.

Le laiton type α le plus utilisé est appelé 'Brass commun' (64/36), il est moins cher que le zinc qui lui est moins cher que le cuivre. On trouve aussi le 'Cartridge Brass' avec 30 % de Zn qui possède une bonne ductilité et une bonne résistance à la corrosion [97].

D'autres alliages existent encore avec des teneurs en zinc aussi faibles que 5 %. Ces alliages à proportion de cuivre très élevée ont une belle couleur dorée et sont connus comme des métaux dorés. Ils peuvent être coulés ou produits sous formes de feuille, tube et fil et sont assez couramment commercialisés [97].

4.3.2. Laiton type (α + β)

Le laiton type (α + β) est également connu sous le nom de laiton duplex ou laiton à chaud. Il contient entre 36 à 45 % de zinc et présente à la fois les structures de grain de type α et β [2,96,97]. L'alliage à deux phases le plus couramment utilisé est le laiton 60/40 (Muntz Metal) également connu sous le nom de métal jaune. L'un des avantages de Muntz Metal est son prix beaucoup moins cher par rapport au cuivre. Le secteur de l'architecture utilise de façon préférentielle le métal de Muntz comme alternative au cuivre. En plus, ce laiton Muntz a d'autres applications intéressantes, par exemple, dans l'architecture, la sculpture, le revêtement de coque dans les applications maritimes et la fabrication pour les hélices.

Parce qu'il offre de bonnes propriétés mécaniques, il s'affiche comme un alliage solide pour des applications industrielles qui couvrent le domaine des condenseurs et échangeurs de chaleur, des ressorts, des composants pour interrupteurs électriques et des prises, ou encore des produits de plomberie et éléments de fixation.

4.3.3. Laiton type β

Bien qu'il soit beaucoup plus rarement utilisé que le laiton de type α ou α+β, le laiton β constitue le troisième groupe d'alliages contenant plus de 45 % de zinc. Un tel laiton forme une structure β et est plus dur et plus résistant que les deux autres.

4.3.4. Diagramme de phase Cu-Zn

La combinaison entre le cuivre et le zinc est caractérisée par sa solidification péritectique comme le montre le diagramme d'équilibre binaire Cu-Zn (Figure 1-23). Ces deux éléments ont des structures atomiques différentes, si bien qu'une large gamme d'alliages aux microstructures et propriétés mécaniques diversifiées peut être créée en fonction de la proportion relative de l'un des éléments par rapport à l'autre et de la température de mise en forme [98]. Le système Cu-Zn est ainsi riche en phases d'équilibre et de non-équilibre. Ce diagramme indique la présence de deux solutions solides terminales [96,98]:

- Cu avec une structure cubique face centrée (*fcc)*.
- Zn avec une structure hexagonale compacte(*hcp)*.

Les quatre solutions solides intermédiaires et leurs structures sont sous les formes *β* (*cubique base centrée*), *β'* (ordonnée *cubique base centrée*), *γ* (complexe cubique), *δ* et *ε* (hexagonales). Ces structures cristallines sont détaillées dans le Tableau 1-7.

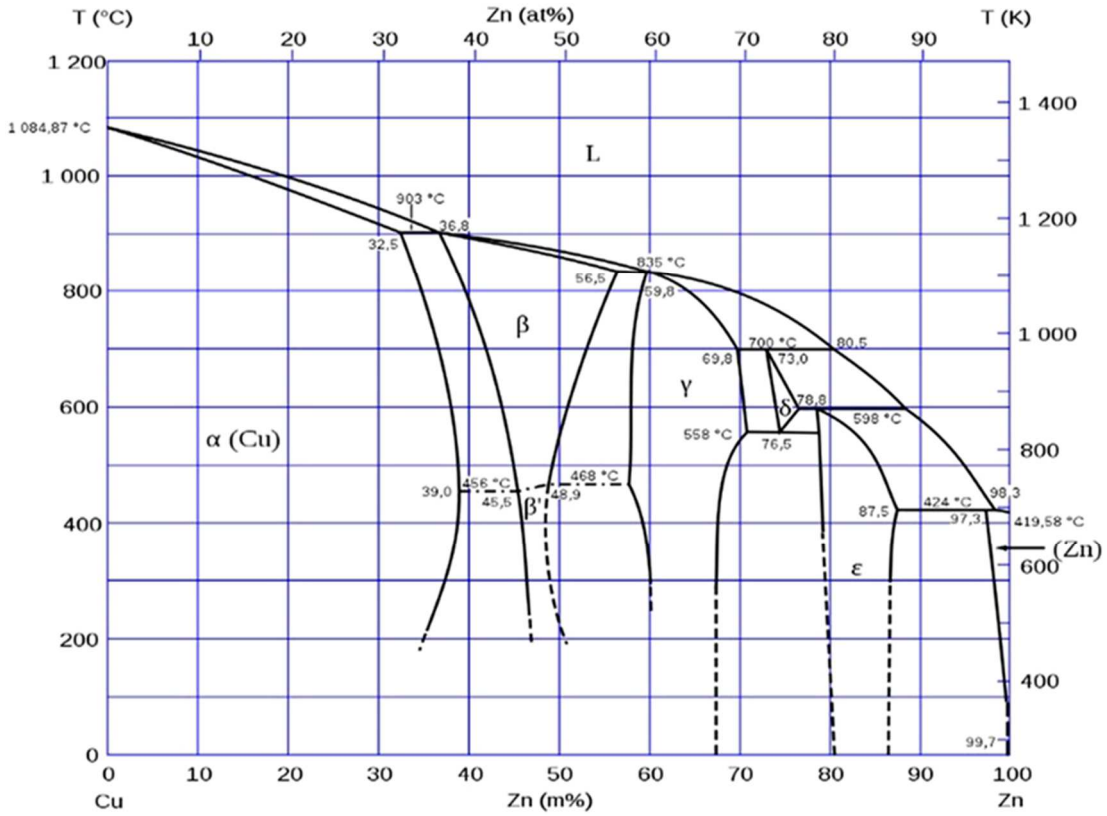

Figure 1-23. Diagramme de phase d'équilibre Cu-Zn [96].

Tableau 1-7. Solutions solides et structures cristallines en alliage binaire Cu-Zn.

Phase	Structure de phase			Constante de réseau/nm	Caractéristiques
	Formule moléculaire	Concentration électrons /atomes	Structure cristalline		
α	Cu_3Zn	-	*fcc*	0.3607-0.3693	bonne plasticité à froid et à chaud.
β, β'	CuZn	3/2	*bcc*	0.2942-0.2949	désordonnée β avec la bonne plasticité, travaillé à chaud; ordonné β 'avec des traits durs et fragiles,
γ	Cu_5Zn_8	21/13	complexe cubique	0.883-0.885	difficile à travailler à froid dur et fragile, inadapté au traitement de la pression.
δ	$CuZn_5$	7/4	*hcp*	0.3006-0.03018	-
ε	$CuZn_3$	7/4	*hcp*	0.274-0.276	-
η	-	-	*hcp*	0.2172-0.2659	-

La phase β 'est appelée solution solide ordonnée. À environ 450-470 °C, la phase β subit une transformation qui conduit à basse température à la formation de la phase β'. Cette transformation est due aux atomes de zinc qui passent d'un arrangement désordonné à un arrangement ordonné dans le réseau [99].

Cependant, sur le diagramme de phase, on constate que certaines frontières entre phases ne sont pas clairement définies (traits pointillés), leurs positions n'ont pas été exactement déterminées car le taux de diffusion est très lent à basse température et nécessite des durées longues pour atteindre l'équilibre [96].

Pour cet alliage, un intérêt autre réside dans son effet mémoire de forme. Le principe de l'effet 'mémoire de forme' est un phénomène associé à un nombre limité de systèmes d'alliage et a été étudié en 1951 dans le cas de certains alliages d'or et de cadmium [2]. Les caractéristiques de ces alliages reposent sur leur capacité à exister sous deux formes distinctes ou structures cristallines au-dessus et en-dessous d'une température de transformation critique (Figure 1-24).

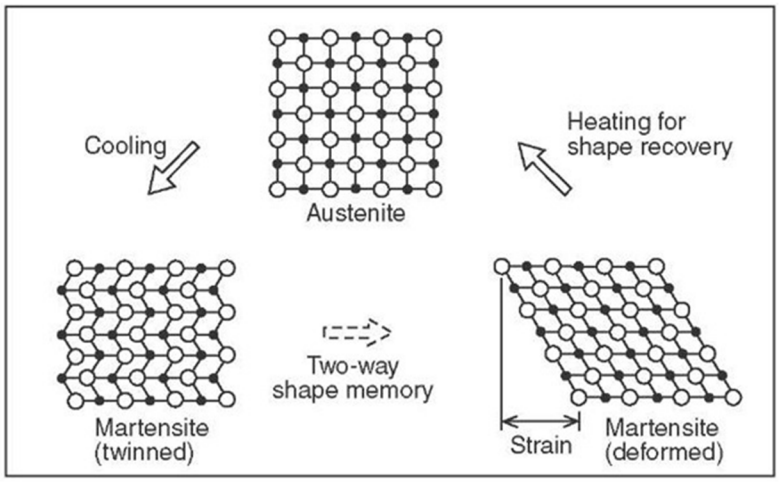

Figure 1-24. Diagramme microscopique de l'effet de mémoire de forme.

En dessous de la température critique, une structure de type martensitique se forme et se développe à mesure que la température diminue. Ce changement martensitique est différent de celui observé dans les aciers en ce sens qu'il est réversible: lorsque la température augmente, la phase martensite est absorbée et finit par disparaître. Ce changement de structure réversible est lié à un changement de dimension et l'alliage présente une faculté de 'mémoire' des formes à haute et basse températures [99]. Les 'métaux à mémoire' les plus connus dans le commerce sont les systèmes Cu-Zn-Al [99], des laitons dont les compositions varient de 55 à 80 % de cuivre avec 2 à 8 % d'aluminium, l'équilibre étant basé sur le zinc [2].

4.4. Revêtements composites de laiton

Dans la littérature, il existe quelques travaux sur les revêtements en laiton et les revêtements composites à base laiton. Ils sont principalement préparés par électrodéposition

et par pulvérisation cathodique magnétron (HIPIMS). Ces études sont résumées dans le Tableau 1-8.

Tableau 1-8. Sélection de travaux publiés sur le laiton et ses revêtements composites

Procédé	Ref	Revêtement	Substrat	Application	Caractéristiques principales
Electrodéposition	[100]	Film CuZn	1010 acier	Systèmes tubulaires de plomberie et échangeurs de chaleur	Les dépôts de Cu-Zn sans fissures présentent les phases $CuZn_2$, $Cu_{0.61}Zn_{0.39}$, Cu et CuO.
	[101]	Cu-Zn	Plaque d'acier	Matériaux décoratifs	L'interdiffusion de Cu et de Zn est très importante.
	[102, 103]	Laiton	Acier perlitique	Revêtement anti-corrosion	Pour l'acier et l'acier revêtu de laiton, la déformation plastique a eu une faible influence sur les réactions cathodiques, mais une influence significative sur la dissolution anodique.
	[102, 104]	graphite-laiton	Acier laminé à froid	Matériaux tribologiques	Le revêtement Cu70Zn30 obtenu avec environ 3.7 vol. % de graphite présente les meilleures propriétés tribologiques.
HIPIMS	[105]	film Cu65Zn35	Tissu poly	Textile anti microbien	Le film Cu65Zn35 anti microbien, résistant à la corrosion et à faible coût est déposé avec succès par HIPIMS sur du PET.

L'électrodéposition apparaît ainsi comme une technique conventionnelle qui permet de revêtir des objets par une protection et une décoration de films de laiton. Cependant, il n'existe qu'un nombre très limité d'études sur les revêtements en laiton et en composite céramique-laiton directement déposées par projection thermique et projection à froid.

5. Comparaison des différentes méthodes de dépôt

Les différentes méthodes d'élaboration des dépôts à base Cu ont chacune des avantages et inconvénients (Tableau 1-9). Le CS a démontré son potentiel pour fabriquer des revêtements de cuivre et de ses alliages, des revêtements composites et même nanostructurés.

Tableau 1-9. Comparaison des avantages et inconvénients de différentes méthodes de dépôt

Procédé	Avantages	Inconvénients
Electro déposition	-Les matériaux risquant la corrosion peuvent être revêtus d'une couche de matériau non corrosif.	-Nécessite beaucoup de temps. -L'électrolyte est une cause de préoccupation environnementale

	-Des revêtements décoratifs, brillants et lustrés servent à couvrir des surfaces ternes. Amélioration des caractéristiques mécaniques des métaux.	(problème de pollution).
Projection thermique	-Variétés de matériaux pouvant être projetés (métal, cermet et polymère, sous forme de poudre, de tige ou de fil). -Méthode clé pour former des revêtements fonctionnels sur une large gamme de substrats. -Procédé capable de synthétiser des revêtements spécialisés, hautement performants sur des surfaces fonctionnelles avancées aussi.	-Revêtement pouvant être extrêmement complexe, avec des propriétés et microstructures multiples. -Problème d'oxydation, de décomposition, de transformation de phase et de croissance du grain. -Installation et mise en place coûteuses.
Laser Cladding	-Production de meilleurs revêtements avec des couches plaquées plus minces ou d'épaisseur plus grande, présentant une dilution, porosité, distorsion minimales et une interface de liaison métallurgique entre les revêtements et le substrat intéressante. -Petite déformation thermique, petite zone affectée par la chaleur en raison du chauffage localisé du faisceau laser.	-Mauvaise reproductibilité qui résulte de la forte sensibilité de la puissance du laser, de la vitesse du faisceau et de la vitesse d'alimentation. Variation important de la taille des gains. Formation d'une surface rugueuse. -Coût élevé.
Cold rpray	-Large gamme de composants, compositions et caractéristiques des poudres. Peu d'influence thermique. Revêtements denses et épais. -Recyclage de la poudre et rendements de projection importants.	-Difficile de contrôler le contenu, la taille, la morphologie et la répartition des particules de renfort dans les composites. Densité élevée de dislocations et autres défauts. -Microstructure relativement inhomogène.

6. Post-traitement des revêtements

Le Tableau 1-9 présente les avantages indéniables des différentes techniques d'élaboration de dépôts à base Cu mais de nombreux chercheurs ont pointé les inconvénients qu'elles produisaient [110-125]. La conclusion de leurs études est résumée ci-après:

Pour le Laser Cladding [106,107]:

- Xiong et al. [110] se sont intéressés aux inconvénients du revêtement par Laser Cladding sur l'acier inoxydable austénitique qui nécessitait de résoudre deux préoccupations: comment affiner le grain du revêtement jusqu'à une taille nano et comment améliorer la liaison entre matrice et matériau de renfort.

- Liu et al. [111] ont montré que le revêtement présentait une surface rugueuse, des fissures et des porosités.

Pour la projection thermique [108-114]:

- Morisada et al. [112] concluent que la couche de WC-Co présente de nombreux défauts (en particulier d'adhérence) et sa dureté est beaucoup plus faible que celle du WC-Co fritté.
- Rahbar-Kelishami et al [113] repèrent également les mêmes défauts en termes de porosité et de faible adhésion dans un revêtement de WC-12 % Co.

Pour le procédé Cold Spray [115-121]:

- Les caractéristiques microstructurales étant attribuées à la déformation plastique sévère subie par les particules, l'existence d'une forte densité de dislocations et d'autres défauts (interfaces non liées au centre des zones d'impact) sont visibles. Par exemple, le dépôt de MMC présente une microstructure non homogène avec des renforts en grappe donnant des zones de matrice non renforcées et une délamination se produit entre le revêtement et le substrat, en raison de sa trop faible adhérence. La densité est améliorée par traitement thermique mais ce traitement a peu d'effet sur la taille, la morphologie et la répartition des renforts dans les revêtements MMC.

Par conséquent, trouver un post traitement adapté peut s'avérer primordial pour améliorer les microstructures et les propriétés des revêtements déposés par cette dernière technique.

6.1. Post-traitement par traitement thermique

6.1.1. Aspects généraux

Le traitement thermique après dépôt permet d'améliorer l'adhérence et la compacité du revêtement en réduisant les contraintes résiduelles et en éliminant des défauts par recristallisation [30, 106, 107]. De cette façon, les propriétés mécaniques et électriques des revêtements sont généralement améliorées. Ci-dessous sont précisés les effets du traitement thermique sur les microstructures et les propriétés mécaniques et physiques.

6.1.2. Effet du traitement thermique sur la microstructure

Li et al. [31] ont montré que la microstructure de l'alliage CuCrNb CS était modifiée de manière significative après un recuit sur une plage de température allant de 250 à 950 ^{o}C (Figure 1-25). Après recuit, les interfaces au sein du dépôt entre les particules ont tendance à disparaître et une liaison métallurgique de plus en plus forte se forme avec une température de recuit croissante. Ce phénomène a également été rapporté dans d'autres études [108,109]. Lorsque la température de recuit est de 650 ^{o}C, les interfaces ne présentent plus aucun défaut,

à l'exception de quelques régions isolées marquées par les flèches sur la Figure 1-25e. Lorsque la température augmente au-dessus de 650 °C, les frontières disparaissent tout comme la porosité qui diminue drastiquement. Cependant, on constate aussi que les précipités de Cr_2Nb ont tendance à croître, Figures 1-25 (f-h).

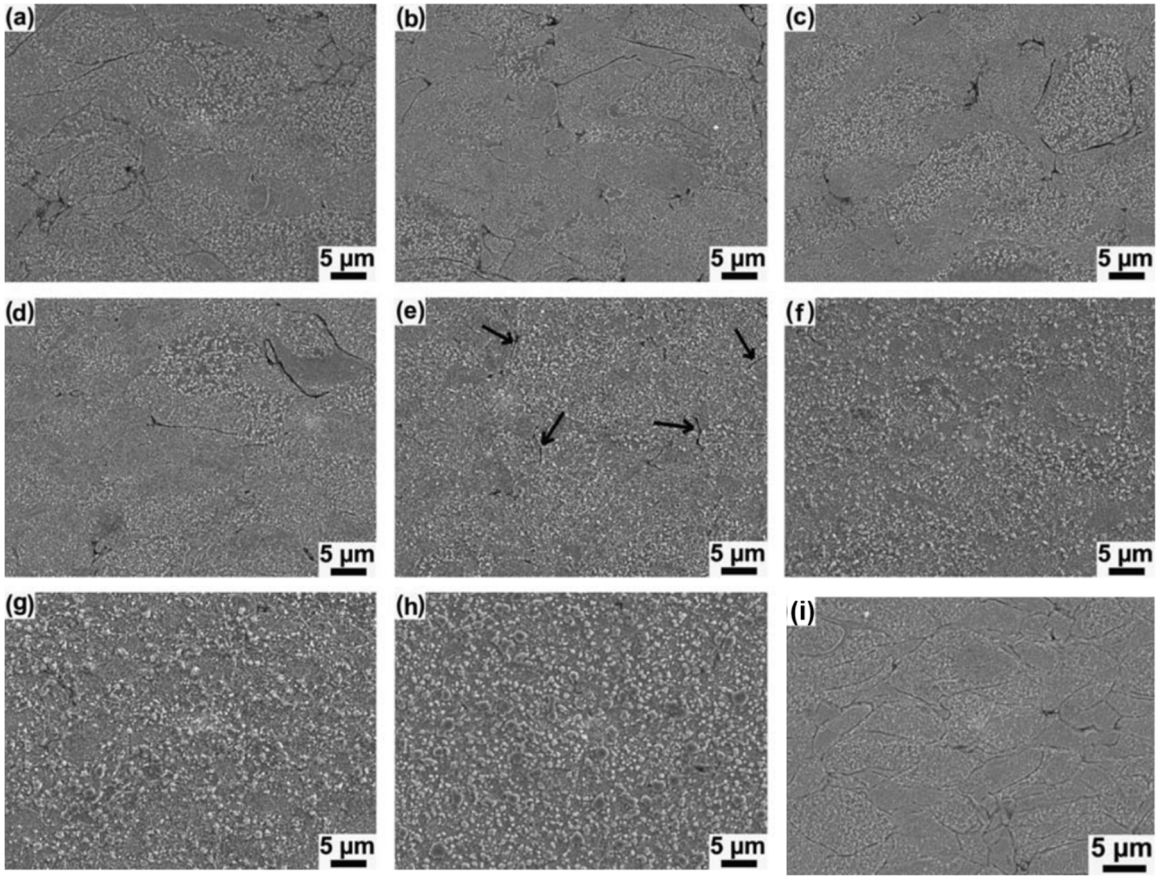

Figure 1-25. Microstructures en coupe transversale des revêtements de Cu-4Cr-2Nb (at. %) traités aux températures de (a) 250, (b) 350, (c) 450, (d) 550, (e) 650, (f) 750, (g) 850, (h) 950 °C et revêtement brut CS (i) [31].

Phani et al. [55] ont étudié l'effet du traitement thermique sur la granulométrie des revêtements d'alumine-cuivre. La croissance du grain a été mise en évidence par analyse d'images: la taille moyenne des grains était de 37 ± 5 nm pour l'échantillon brut et 55 ± 7 nm pour l'échantillon traité thermiquement à 950 °C. Par ailleurs pour la céramique présente dans le dépôt, il a été constaté que le traitement thermique a peu d'effet sur la taille, la morphologie et la distribution des particules d'alumine [45].

6.1.3. Effet du traitement thermique sur les propriétés

La cohésion du dépôt de Cu4Cr2Nb par CS peut être considérablement augmentée après un recuit à des températures élevées mais les propriétés mécaniques du revêtement peuvent toutefois être à l'inverse dégradées en raison de la croissance des précipités de Cr_2Nb au-dessus de 650 °C [31]. Il apparaît que la microdureté change peu lorsque le revêtement subit un recuit jusqu'à 250 °C (Figure 1-26a) car la microstructure n'évolue pas. Quand la

température de recuit augmente à 350 °C, la microdureté du revêtement atteint sa valeur maximale, ceci pouvant être causé par un effet généré au niveau des interfaces. En augmentant la température de recuit au-dessus de 350 °C, la microdureté du dépôt diminue progressivement en raison du réarrangement des dislocations conduisant à un ramollissement de la matrice Cu (perte de l'effet d'écrouissage des particules), la croissance de la phase Cr_2Nb ne s'opérant qu'à partir de 600 °C.

Comme le montre la Figure 1-26b, la dureté des revêtements composites d'alumine-cuivre est comparativement plus élevée que celles des revêtements de cuivre et cela quelle que soit la température du traitement thermique [55]. Une diminution considérable (jusqu'à 55 %) de la microdureté avec la température de traitement a été observée dans le cas des revêtements CuCrNb, contrairement au cas des revêtements composites d'alumine-cuivre, qui présentaient une diminution de 9 % de leur microdureté pour la même plage de température de traitement.

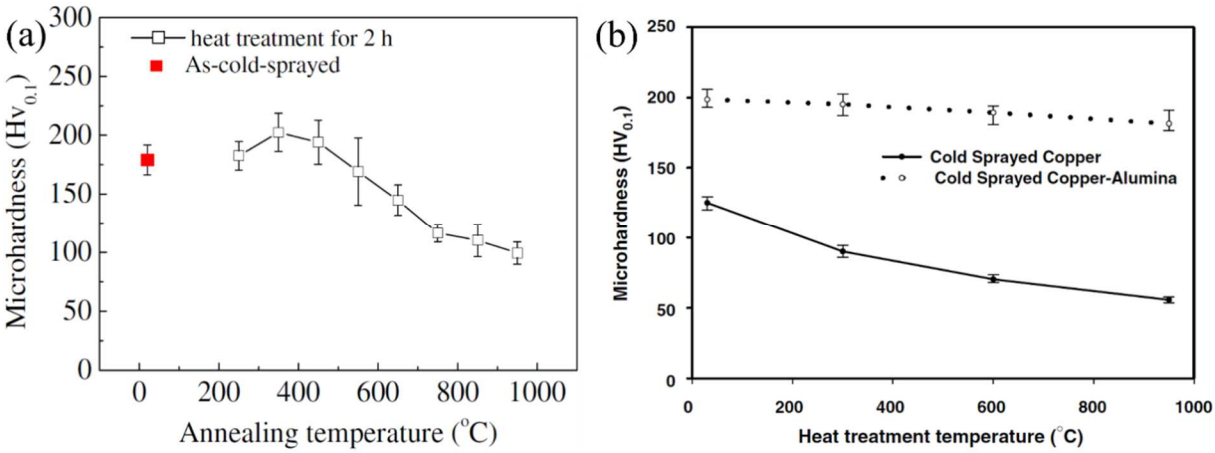

Figure 1-26. Effet de la température de recuit sur la microdureté des revêtements CS: (a) Cu4Cr2Nb [31] et (b) alumine-cuivre composites [55].

La Figure 1-27 montre la conductivité électrique des revêtements d'alumine-cuivre et de cuivre pur pour différentes températures de traitement et compare les valeurs avec la conductivité électrique des échantillons de cuivre. Il est constaté que la conductivité des revêtements de cuivre pur à grains grossiers s'améliore de manière spectaculaire (augmentation de 175 %) après le traitement thermique, contrairement aux revêtements d'alumine-cuivre à nano grains qui ne présentent qu'une augmentation de 50 %.

Par ailleurs, l'amélioration de la conductivité n'a pas été observée dans le cas des revêtements de cuivre pur au-delà de 300 °C puisqu'ils ont déjà atteint la valeur maximale possible, contrairement aux revêtements d'alumine-cuivre qui présentent une amélioration continue mais marginale en fonction de l'augmentation de la température de traitement jusqu'à 950°C.

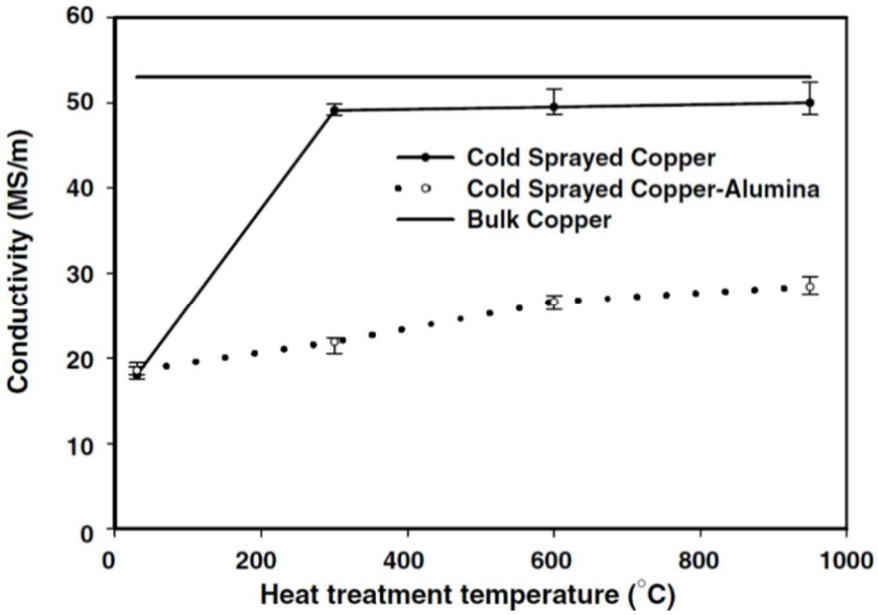

Figure 1-27. Variation de la conductivité électrique en fonction de la température de traitement thermique [55].

6.2. Post-traitement des revêtements par friction malaxage

6.2.1. Introduction à la technique par friction-malaxage (FSP)

Sur les principes de base du soudage par friction malaxage (FSW), Mishra et al. [116] ont récemment développé une nouvelle technique de traitement par friction malaxage (FSP) pour la modification microstructurale des matériaux. Un schéma de cette technique est illustré sur la Figure 1-28.

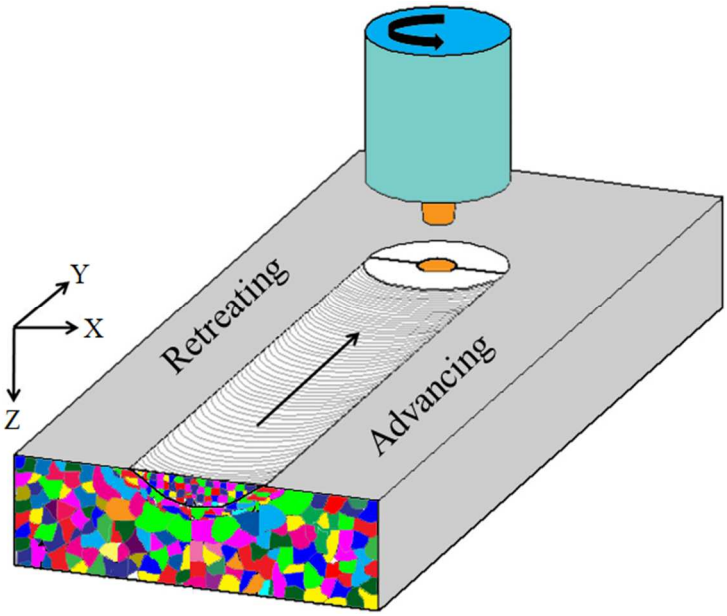

Figure 1-28. Schéma de principe du traitement par friction malaxage.

Un outil cylindrique rotatif avec une sonde profilée est introduit dans un revêtement, jusqu'à ce que l'épaulement, qui a un plus grand diamètre que la broche, touche le revêtement. Après un court temps de séjour à la même position, l'outil est déplacé à une vitesse de soudage préétablie. La chaleur de friction est générée entre l'outil résistant à l'usure et le revêtement. Cette chaleur, adiabatique dans le matériau ainsi que celle générée par le processus de mélange mécanique, font que les matériaux sollicités se ramollissent sans fondre. [113,116].

6.2.2. Avantages de la technique FSP

Les atouts recensés sur cette technique sont:

- La durée du traitement en un point est courte conduisant à une densification et une homogénéité de la microstructure [110,112].
- Le contrôle précis de la microstructure et des propriétés mécaniques de la zone traitée est obtenu en optimisant la conception de l'outil, les paramètres du procédé et les paramètres connexes de refroidissement/chauffage.
- La profondeur de la zone traitée peut être réglée en changeant la longueur de la broche de l'outil. Celle-ci peut varier entre plusieurs centaines de micromètres et des dizaines de millimètres.
- La technique est écologique (sans utilisation de gaz néfaste pour l'environnement, sans bruit) et économiquement satisfaisante (économe en énergie, la chaleur provient de la friction et de la déformation plastique).
- Aucune modification de la forme et la taille des composants traités.

6.2.3. Applications de la technique FSP sur les revêtements

Pour atténuer les défauts sur les revêtements précités, en particulier modifier leur microstructure, affiner les grains, améliorer la répartition des particules de renforts, la technique FSP a été utilisée sur plusieurs types de revêtements, Tableau 1-10.

Tableau 1-10. Revue d'articles sur les revêtements modifiés par FSP.

Dépôts	Substrat	Réf. Année	Outil/ vitesse de rotation pm	Caractéristiques principales
Procédé Laser Cladding + FSP				
Ni80-Al20 (masse. %)	Acier inox.	[110] 2015	WC-Co/ 1000	Une forte liaison mécanique a été formée entre le revêtement et le substrat. La dureté plus élevée améliore la résistance au frottement du revêtement.
Al-Si (15, 30, 45 wt. %)	AZ31B Mg	[111] 2016	1500	Les revêtements Al-Si après malaxage présentent une bonne résistance à la corrosion, le potentiel de corrosion a augmenté de 14.7 % par rapport à celui de AZ31B par Laser Cladding.

Procédé projection thermique + FSP				
HVOF WC-20CrC-7Ni	SKD61	[112] 2010	WC-Co/ 600	Les défauts de la couche de carbure ont disparu et la dureté de la couche de carbure a augmenté.
Hi-Cr steel par AS	Acier	[113] 2014	WC-3 %Co/ 600	La résistance à l'usure et la dureté de l'acier AISI 52100 sont améliorées d'environ 7 et 2 fois.
W par VPS	F82H IEA-heat	[114,115] 2015	WC-Co/ 600	Le dépôt de W obtenu par VPS montre une amélioration significative de sa microstructure, de ses propriétés mécaniques et thermiques.
WC-12 %Co par PS	Acier	[116] 2015	WC-3 %Co/ 600	La dispersion plus importante des particules de WC plus petites est obtenue ainsi que la production d'un nouvel intermétallique dense avec une dureté plus élevée et une résistance à l'usure élevée.
(Al_2O_3-40 wt.%TiO_2)/ Cu par PS	T2 Copper	[117] 2016	WC-13 %Co/ 1200	Les matériaux Cu/Al_2O_3-TiO_2/Cu ont été adoptés pour fabriquer un revêtement composite par FSP.
Al-30 wt.% Fe par PS	Acier	[118] 2017	WC-Co/ 700	L'application du FSP sur la couche d'Al-Fe a conduit à la formation d'intermétallique de Fe/Al. En augmentant le nombre de passes, plus de composés équilibrés Fe ont été formés.
Procédé Cold Spray + FSP				
(25, 50, 75, 90wt.%)Al_2O_3/Al	AA6061	[119]	894 et1723	Les particules d'Al_2O_3 ont été dispersées entre les particules d'Al après FSP.
Al-12Si	Acier	[120]	H13 acier/ 950	Les particules de Si aux limites des grains ont été divisées et uniformément dispersées par FSP, et la dureté a été considérablement augmentée.
WC-12Co(96, 92, 75, 50 wt.%)/Ni	Acier	[121]	900	Une plus grande résistance à l'usure a été obtenue pour le revêtement de WC-Ni. Cependant, la porosité a augmenté et certains défauts ont été produits dans le revêtement.
45 vol.% SiC/Al 5056	Al	[122]	H13 acier/ 1400	L'affinement des renforts et l'amélioration des propriétés mécaniques ont été obtenus sur une sonde filetée
15 vol.% SiCp/Al 5056	Al	[123]	H13 acier/ 600 et1400	Aucune réaction n'a lieu entre la matrice et le renforcement, la dureté du revêtement après FSP présente un ramollissement général.
WC-CoCr/AISI316 Al_2O_3/AISI316	Acier inox.	[124]	pcBN/800 W-Re/250	La résistance à l'érosion a été augmentée en raison de la réduction de l'espacement des zones inter particules et du durcissement de la matrice.
40 vol.% (WC-CoCr, Cr_3C_2-NiCr, Al_2O_3)/Al	AA5083	[125]	H13 acier/ 600	Les particules Al_2O_3 permettent d'obtenir une grande performance face à l'érosion. Après FSP, la perte de volume diminue d'environ 40 %.

6.2.4. Effet de FSP sur la microstructure des revêtements

Tanigawa et al. [112,114] ont travaillé sur la modification microstructurale par traitement par friction malaxage du revêtement de tungstène déposé sur les aciers ferritiques/martensitiques (Figure 1-29).

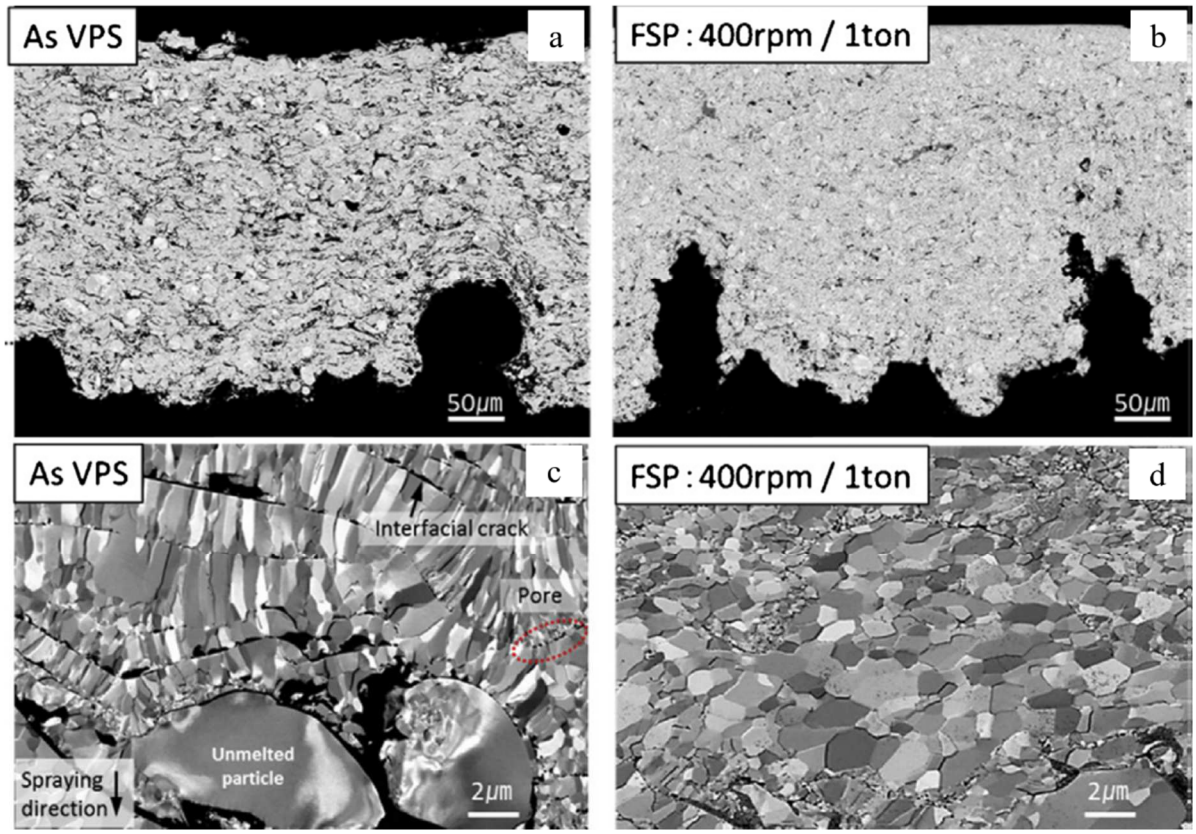

Figure 1-29. Images MEB en coupe transversale du dépôt VPS de W (a et c) avant et (b et d) après FSP à 400 tr/min [114].

Leurs résultats montrent que les grains initialement allongés et parallèles à la direction de projection sont devenus plus fins, équiaxes et uniformes en taille après FSP. Les fissures interfaciales et les pores (Fig. 1-29c) ont été réduits après FSP (Figure 1-29d). Ceci a suggéré que cette technique de post traitement pourrait contribuer à une amélioration significative de la microstructure de revêtement VPS de tungstène. Xiong et al. [110] ont également présenté qu'une couche de grains très fines d'une épaisseur de 100 µm a été obtenue après FSP. Ceci est dû à l'effet d'une déformation plastique sévère lors du post traitement qui permet d'affiner le grain.

En ce qui concerne la modification microstructurale par FSP de revêtements composites en métal renforcé par des particules céramiques, (revêtement composite Al5056 avec 15 vol. % de SiC), un agitateur avec une broche filetée de 3.4 mm a été utilisé à 600 et 1400 tr/min pour traiter le revêtement composite, (respectivement Figure 1-30a et 1-30b) [123]. Le revêtement après FSP à 600 tr/min montre une épaisseur comparable (632 µm) au revêtement CS non traité (665 µm), tandis que le revêtement FSP à 1400 tr/min présente une épaisseur relativement inférieure (415 µm). Lors de l'observation des interfaces après FSP entre le

revêtement et le substrat, il a été constaté que l'interface était bien métallurgiquement liée, et le phénomène similaire a également été signalé dans d'autres articles [111-119].

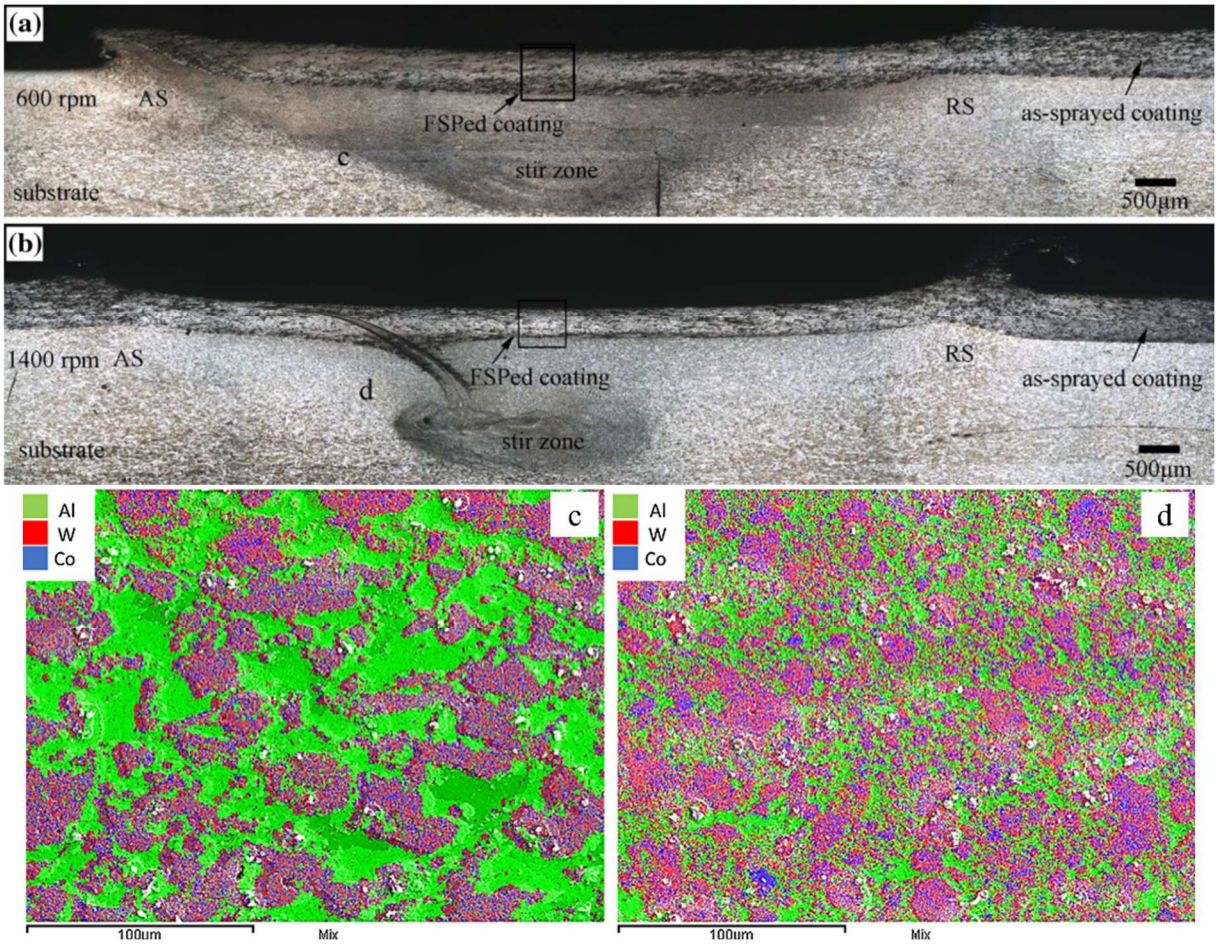

Figure 1-30. Macrostructures en coupe transversale de revêtements après FSP (b) [123] et cartographies EDS montrant la distribution des particules de renforcement dans les dépôts de WC-CoCr/Al (c) après CS et (d) après FSP [125].

Peat et al. [125] ont étudié la distribution des particules avant et après FSP (Figures 1-30c et 1-30d). Des images EDS ont permis de montrer la distribution des particules et permis de calculer le pourcentage massique des différents éléments dans le revêtement. Après FSP, les particules de WC-CoCr ont été décomposées en plus petites particules et se sont dispersées dans toute la matrice. Cet affinement est attribuable aux forces de cisaillement exercées par l'outil lors du malaxage du matériau. Ces observations corroborent celles de l'étude de Hodder et al. [119] qui montrent que, dans les revêtements CS du mélange Al/Al_2O_3, la technique FSP est efficace pour disperser les particules Al_2O_3 au sein de la matrice.

6.2.5. Effet de FSP sur le comportement à l'usure des revêtements

Le tableau 1-11 résume les comportements à l'usure de revêtements avant et après FSP. Comme observé précédemment (Tableau 1-10), l'ajout de particules céramiques dans les matrices métalliques a des effets variables sur le COF du revêtement après FSP. Par exemple,

les revêtements après malaxage montrent un COF plus élevé que celui des revêtements non traités [109, 110, 113, 116, 122]. Ce phénomène intéressant a été attribué à des causes différentes. Ainsi, Xiong et al. [110] pensent que l'augmentation du COF après FSP est due à l'introduction de WC dans les dépôts alors que Rahbar-kelishami et al. [109] l'attribuent à une dureté inférieure de l'échantillon après FSP. Cependant, dans une autre étude de Rahbar-kelishami et al. [116], il a été constaté que les deux revêtements affichaient une valeur du COF similaire entre 0.05 et 0.07 et que l'échantillon après FSP était plus uniforme.

En ce qui concerne le taux d'usure, tous les revêtements après FSP présentent un taux d'usure beaucoup plus faible, en raison d'un taux de porosité réduit et aussi du renforcement par les grains plus fins et uniformément dispersés.

Peat et al. [124,125] ont examiné la résistance à l'usure de ces revêtements. Ils ont indiqué que les revêtements composites après FSP présentaient une réduction nette de leur perte de volume d'environ 40 %. La performance améliorée face à l'érosion semble donc être directement liée à la réduction de l'espacement entre particules et au durcissement de la matrice grâce au renforcement produit par dispersion des ajouts dans la matrice.

Tableau 1-11. Revue d'articles sur le comportement à l'usure des revêtements après FSP.

Dépôt	Procédé	Réf.	Méthode d'essai	Homologue	Caractéristiques principales
Ni80-Al20 (masse. %)	Laser Cladding	[110]	Ball-on-disc	Acier au chrome	Le COF a augmenté après FSP. La zone d'usure de l'échantillon brut en Laser Cladding atteint 32 µm alors qu'elle n'est que de de 15 µm pour l'échantillon après FSP.
Hi-Cr acier	AS	[112]	Pin-on-disc	Disque rond en céramique	Les COF des deux revêtements ont une valeur similaire. L'échantillon après FSP avait une perte de poids beaucoup plus faible.
WC-12 % Co	FS	[116]	Pin-on-disc	Sphères d'alumine	Les COF des échantillons avant et après FSP sont de 0.4 et 0.6, et les profondeurs d'usure sont de respectivement 5.2 µm et 21 µm.
45 vol. % SiCp/Al 5056	CS	[122]	Ball-on-disc	Balle SiN	La présence de particules affinées dans le revêtement après FSP augmente le COF.
WC-CoCr/acier Al_2O_3/acier	CS	[124]	Essai d'érosion des boues	NaCl 3.5 % et sable de silice	La tenue à l'érosion après FSP augmente nettement avec une diminution de la perte de volume d'environ 40 %.
40 vol. % WC-CoCr/Al	CS	[125]	Essai d'érosion des boues	NaCl 3.5 % et sable de silice	La présence de WC-CoCr après FSP réduit de 77 % la perte de volume.

6.2.6. Effet de la technique FSP sur l'évolution de la dureté des revêtements

L'évolution de la dureté des revêtements avant et après FSP est illustrée sur la Figure 1-31.

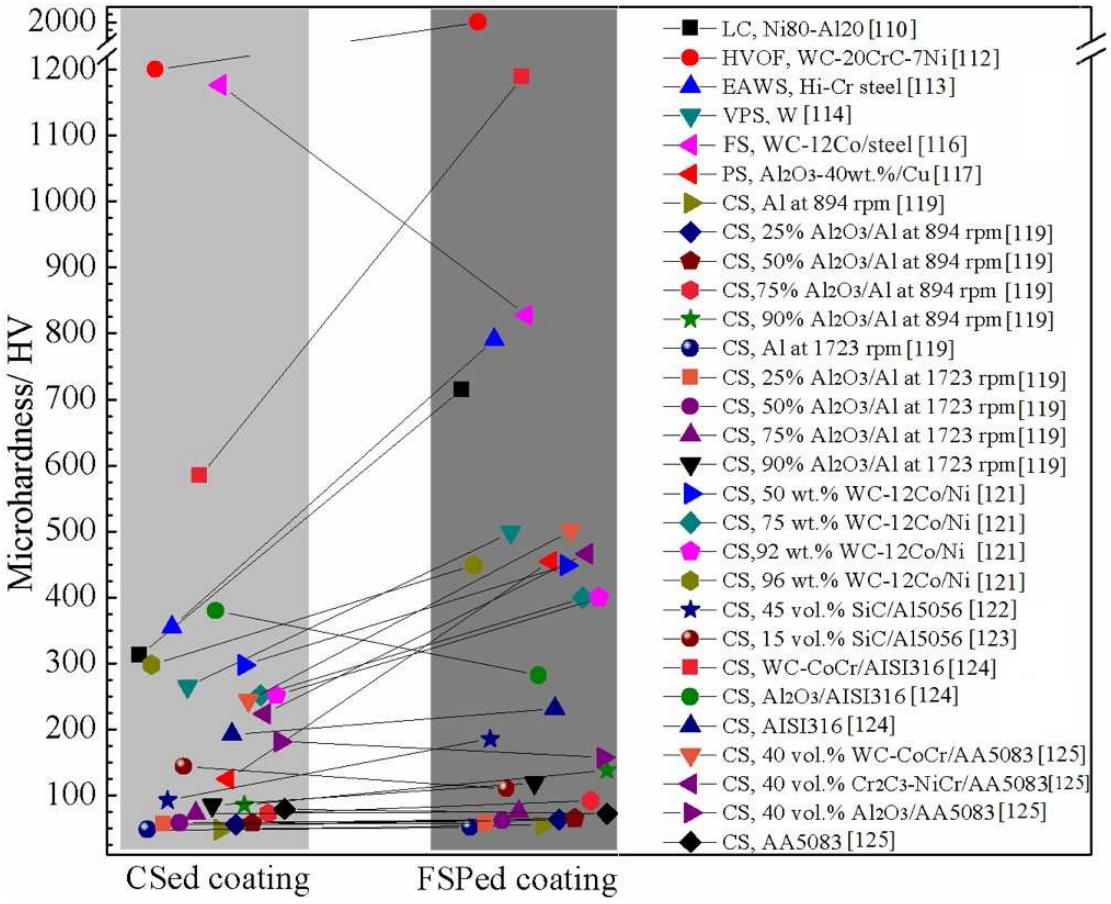

Figure 1-31. Microdureté des revêtements avant et après FSP.

En fonction du matériau déposé, on peut constater que deux évolutions inverses sont provoquées par le traitement par FSP: soit une augmentation, soit une diminution de la dureté du revêtement. Ainsi, on observe que le grossissement de la ferrite et de la perlite de la matrice pendant le traitement FSP devient évident car la dureté du revêtement diminue de 1177 HV à 828 HV [116].

Une diminution de la dureté a également été observée dans les revêtements Al_2O_3/AISI316 et Al_2O_3/AA5083 après FSP [124,125], ce qui a été attribuée d'une part à une plus petite quantité de particules de renfort dans le composite et d'autre part à la distance augmentée entre les particules voisines.

Au travers de ces deux résultats, il ressort que la microstructure et la granulométrie du revêtement sont totalement modifiées après FSP, conduisant à une résistance à l'usure et une dureté considérablement modifiées aussi.

7. Objectifs de la thèse

Le cuivre et ses alliages sont des matériaux très utilisés. La combinaison de leurs propriétés physiques en termes de conductivités thermique et électrique, de la résistance à la corrosion et à l'encrassement naturel et aussi de leur facilité d'usinage les rend adaptés à une large gamme d'applications, des composants électriques à l'industrie de la construction ou des transports.

Jusqu'à présent, une grande variété de revêtements en cuivre et ses alliages (cuivre pur, composite métal/cuivre, composite céramique/cuivre, composite nanostructuré à base de cuivre ou encore composite à base de bronze) a été fabriquée à partir de différentes méthodes: électrodéposition, Laser Cladding, projection thermique ou projection à froid. En revanche, en ce qui concerne les revêtements composites à base laiton, il n'existe que quelques études sur leur mise en forme et elles concernent le méthode d'électrodéposition, mais par contre cette technique nécessite beaucoup de temps et induit des problèmes de pollution. Pourtant, il est fait le constat que ces revêtements sont très attractifs en raison de leurs excellentes propriétés. Il faut indiquer qu'avec ces deux méthodes tout n'est pas permis en termes de formes, de coût ou d'applications. C'est pourquoi, il nous est apparu intéressant d'approfondir les connaissances sur ce type de revêtements composites à base laiton et de proposer des méthodes de dépôt alternatives à l'électrodéposition et au HIPIMS de manière à élargir leurs utilisations et ouvrir le champ à de nouveaux secteurs d'applications: anti-corrosion, échangeurs de chaleur, …

Ainsi dans cette étude, la poudre d'alliage de laiton Muntz Cu60Zn40 (% massique) a été projetée car elle présente une résistance à la corrosion parmi les meilleures. L'objectif de la thèse vise à élaborer des revêtements en Cu60Zn40 et ses composites et de les caractériser pour identifier des potentialités d'applications industrielles. Quatre voies ont été étudiées:

1) La comparaison des procédés de projection VPS et CS sur les microstructures, phases, textures, propriétés mécaniques, comportements à l'usure et en corrosion du revêtement Cu60Zn40.

2) Les effets du post-traitement par friction malaxage sur les microstructures, phases, textures, et propriétés mécaniques du revêtement CS Cu60Zn40.

3) Les effets des types de renfort et de leurs quantités dans les revêtements composites Cu60Zn40 sur les microstructures, les phases, les propriétés mécaniques et thermiques, les comportements à la corrosion

4) Les études de la microstructure à l'interface entre le revêtement composite de céramique/Cu60Zn40 et le substrat Cu60Zn40 ainsi que les propriétés mécaniques et les comportements tribologiques entre eux.

Références

1. http://www.copper.org/publications/newletters/innovations/2001/08/intro_to_copper.html.
2. American Society for Metals, Source Book on Copper and Copper Alloys, 1980 Higgins, R. A., Engineering Metallurgy (Part II), Edward Arnold, 1986. West, E.G., Copper and its Alloys, Ellis Horwood, 1982。
3. S.H. Wang, X.X. Guo, C. Sun, J. Gong, L.M. Peng, and W.J. Ding, Electrodeposition of Cu coating with high corrosion resistance on Mg-3.0Nd-0.2Zn-0.4Zr magnesium alloy, Trans Nonferrous Met Soc China, 2014, 24, p. 3810-3817.
4. J.L. Liu, H.J. Yua, C.Z. Chen, F. Weng, and J.J. Dai, Research and development status of laser cladding on magnesium alloys: A review, Optic Laser Eng, 2017, 93, p. 195-210.
5. N. Li, J. Luo, P. Zhao, M. Sha, S. Li, and J. Zhang, Microstructure and property of laser treated copper cladding on pure iron, Mater Res Innov, 2014, 18, p. S2 310-S2 315.
6. L. Pawlowski, The science and engineering of thermal spray coatings, John Wiley & Sons, 2008.
7. P. Fauchais, and M. Vardelle, Plasma spraying: present and future, Pure Appl Chem, 1994, 66(6), p. 1247-1258.
8. F. Gärtner, T. Stoltenhoff, J. Voyer, H. Kreye, S. Riekehr, and M. Koçak, Mechanical properties of cold-sprayed and thermally sprayed copper coatings, Surf Coat Tech, 2006, 200, p. 6770-6782.
9. T. Stoltenhoff, C. Borchers, F. Gärtner, and H. Kreye, Microstructures and key properties of cold-sprayed and thermally sprayed copper coatings, Surf Coat Tech, 2006, 200, p. 4947-4960.
10. H. Gassot, T. Junquera, V. Ji, M. Jeandin, V. Guipont, C. Coddet, C. Verdy, and L. Grandsire, Comparative study of mechanical properties and residual strss distributions of copper coatings obtained by different thermal spray processes, Surf Eng, 2001, 17, p. 317-322.
11. H. Assadi, H. Kreye, F. Gartner, and T. Klassen, Cold spraying-A materials perspective, Acta Mater, 2016, 116, p. 382-407.
12. P.C. King, S.H. Zahiri, and M. Jahedi, Microstructural refinement within a cold-sprayed copper particle, Metal Mater Trans A, 2009, 40, p. 2115-2123.
13. K. Yang, W.Y. Li, X.P. Guo, X.W. Yang, and Y.X. Xu, Characterizations and anisotropy of cold-spraying additive-manufactured copper bulk, J Mater Sci Tech, 2017, in press.
14. Z. Arabgol, M.V. Vidaller, H. Assadi, F. Gartner, and T. Klassen, Influence of thermal properties and temperature of substrate on the quality of cold-sprayed deposits, Acta Mater, 2017, 127, 287-301.
15. C. Borchers, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Assadi, and H. Kreye Microstructural and macroscopic properties of cold sprayed copper coatings, J Appl Phys, 2003, 93, 10064-

10070.

16. Y.R. Niu, D. Lu, L.P. Huang, J. Zhao, X.B. Zheng, and G. Chen, Comparison of W-Cu composite coatings fabricated by atmosphericand vacuum plasma spray processes, Vacuum, 2015, 117, p. 98-103.
17. G. Pintsuk, I. Smid, J.E. Doring, W. Hohenauer, and J. Linke, Fabrication and characterization of vacuum plasma sprayed W/Cu-composites for extreme thermal conditions, J Mater Sci, 2007, 42, p. 30-39.
18. H.K. Kang, and S.B. Kang, Tungsten/copper composite deposits produced by a cold spray, Scripta Mater, 2003, 49, p.1169-1174.
19. S. Shin, S. Yoon, Y. Kim, and C. Lee, Effect of particle parameters on the deposition characteristics of a hard/soft-particles composite in kinetic spraying, Surf Coat Tech, 2006, 201, p. 3457-3461.
20. S.O. Chwa, D. Klein, H.L. Liao, L. Dembinski, and C. Coddet, Temperature dependence of microstructure and hardness of vacuum plasma sprayed Cu-Mo composite coatings, Surf Coat Tech, 2006, 200, p. 5682-5686.
21. Y.L. Gao, C.S. Wang, H.J. Pang, H.B. Liu, and M. Yao, Broad-beam laser cladding of Al-Cu alloy coating on AZ91HP magnesium alloy, Appl Surf Sci, 2007, 253, p. 4917-4922.
22. C.S. Wang, T. Li, B. Yao, R. Wang, and Q. Wang, Composition design and laser cladding of Cu-Zr-Al alloy coating on the magnesium alloy, Mater Sci Forum, 2010, 654-656, p. 1872-1875.
23. Y.M. Jin, J.H. Cho, D.Y. Park, J.H. Kim, and K.A. Lee, Manufacturing and macroscopic properties of cold sprayed Cu-In coating material for sputtering target, J Therm Spray Tech, 2011, 20, p. 497-507.
24. J.F. Li, P.A. Agyakwa, C.M. Johnson, D. Zhang, T. Hussain, and D.G. McCartney, Characterization and solderability of cold sprayed Sn-Cu coatings on Al and Cu substrates, Surf Coat Tech, 2010, 204, p. 1395-1404.
25. X.K. Wu, X.L. Zhou, H. Cui, X. Zheng, and J.S. Zhang, Deposition behavior and characteristics of cold-sprayed Cu-Cr composite deposits, J Therm Spray Tech, 2012, 21(5), p. 792-799.
26. S. Kikuchi, S. Yoshino, M. Yamada, M. Fukumoto, and K. Okamoto, Microstructures and thermal properties of cold-sprayed Cu-Cr composite coatings, J Therm Spray Tech, 2013, 22(6), p. 926-931.
27. Y.L. Yang, S.Y. Cao, S, Zhang, C. Xu, and G.W. Q, Microstructure and wear resistance of Ti-Cu-N composite coating prepared via laser cladding/laser nitriding technology on Ti-6Al-4V alloy, Appl Phys A, 2017, 123, 474.
28. S.H. Wang, X.W. Guo, H.Y. Yang, J.C. Dai, R.Y Zhu, J. Gong, L.M. Peng, and W.J. Ding, Electrodepositon mechanism and characterization of Ni-Cu alloy coatings from a eutectic-based ionic liquid, Appl Surf Sci, 2014, 288, p. 530-536.
29. D. Saranya, D. Velayutham, V. Suryanarayanan, Electrodeposition of Ni-Cu alloys from a

protic ionic liquid medium-voltammetric and surface morphologic studies, J Electroanalytical Chem, 2014, 734, p. 70-78.

30. H. Koivuluoto, A. Milanti, G. Bolelli, L. Lusvarghi, and P. Vuoristo. High-pressure cold-sprayed Ni and Ni-Cu coatings: improved structures and corrosion properties, J Therm Spray Tech, 2014, 23, p. 98-103.
31. W.Y. Li, X.P. Guo, C. Verdy, L. Dembinski, H.L. Liao, C. Coddet, Improvement of microstructure and property of cold-sprayed Cu-4at.%Cr-2at.%Nb alloy by heat treatment, Scripta Mater, 2006, 55, p. 327-330.
32. P. Coddet, C. Verdy, C Coddet and F. Debray, On the mechanical and electrical properties of copper-silver and copper-silver-zirconium alloys deposit manufactured by cold spray, Mater Sci Eng A, 2016, 662, p. 72-79.
33. P. Coddet, C. Verdy, C Coddet and F. Debray, Mechanical properties of Cu-0.1Ag alloys deposited by cold spray with various powder feed rate and heat treatment, J Thermal Spray Tech, 2015, 24(1-2), p. 119-125.
34. T. Novoselova, S. Celotto, R. Morgan, P. Fox, and W. O'neill, Formation of TiAl intermetallics by heat treatment of cold-sprayed precursor deposits, J Alloy Compd, 2007, 436, p. 69-77.
35. H.K. Kang, and S.B. Kang, Thermal decomposition of silicon carbide in a plasma-sprayed Cu/SiC composite deposit, Mater Sci Eng A, 2006, 428, p. 336-345.
36. D.W. Zeng, C.S. Xie, and M.Q. Wang, In situ synthesis and characterization of Fep/Cu composite coating on SAE 1045 carbon steel by laser cladding, Mater Sci Eng A, 2003, 344, p. 357-364.
37. O. Tazegul, O. Meydanoglu, and E.S Kayali, Surface modification of electrical contacts by cold gas dynamic spraying process, Surf Coat Tech, 2013, 236(24), p. 159-165.
38. H. Koivuluoto, and P Vuoristo, Effect of powder type and composition on structure and mechanical properties of Cu+Al2O3 coatings prepared by using low-pressure cold spray process, J Therm Spray Tech, 2010, 19(5), p. 1081-1092.
39. K.I. Triantou, D.I. Pantelis, V. Guipont, and M. Jeandin, Microstructure and tribological behavior of copper and composite copper+alumina cold sprayed coatings for various alumina contents, Wear, 2015, 336-337, p. 96-107.
40. O. Tazegul, V. Dylmishi, and H. Cimenoglu, Copper matrix composite coatings produced by cold spraying process for electrical applications, Arch Civil Mech Eng, 2016, 16(3), p. 344-350
41. N. Kang, P. Coddet, H.L. Liao, and C. Coddet, The effect of heat treatment on microstructure and tensile properties of cold spray Zr base metal glass/Cu composite. Surf Coat Tech, 2015, 280, p. 64-71.
42. K.A. Lee, D.J. Jung, D.Y. Park, W.G. Kang, J.K. Lee, and H.J. Kim, Study on the fabrication and physical properties of cold-sprayed, Cu-based amorphous coating, J Phys: Conference Series, 2009, 144.

43. M. Yamada, J. Wakabayashi, J. Kitamura, and M. Fukumoto, Fabrication of Cu-MoS2 Composite Coating by Cold Spraying and Evaluation of Its Property. International Thermal Spray Conference. 2019

44. Y. Zhang, J.M. Shockley, V. Phuong, and R.R. Chromik, Tribological behavior of a cold-sprayed Cu-MoS2 composite coating during dry sliding wear. Tribol Let, 2016, 62(1), p. 1-12.

45. W.Y. Li, C. Yang, and H.L. Liao. Effect of vacuum heat treatment on microstructure and microhardness of cold-sprayed TiN particle-reinforced Al alloy-based composites, Mater Desi, 2011, 32, p.388-394.

46. M.A. Meyers, A. Mishra, and D.J. Benson, Mechanical properties of nanocrystalline materials, Prog Mater Sci, 2006, 51, p. 427-556.

47. D.B. Witkin, and E.J. Lavernia, Synthesis and mechanical behavior of nanostructured materials via cryomilling, Prog Mater Sci, 2006, 51, p. 1-60.

48. S.R. Bakshi, D. Lahiri, and A. Agarwal, Carbon nanotube reinforced metal matrix composite-a review, Int Mater Rev, 2010, 55, p. 41-64.

49. K.T. Kim, S.I. Cha, and S.H. Hong, Hardness and wear resistance of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites, Mater Sci Eng A, 2007, 449-451, p. 46-50.

50. A. Moridi, S.M Hassani-Gangaraj, M. Guagliano, and M. Dao, Cold spray coating: review of material systems and future perspectives, Surf Eng, 2014, 36, p. 369-395.

51. T. Song, and D.Y. Li, Tribological, mechanical and eletrochemical properties of nanocrystalline copper deposits produced by pulse electrodeposition, Nanotech, 2006, 17, p. 65-78.

52. J.C. Liu, X.L. Zhou, X. Zheng, H. Cui, and J.S. Zhang, Tribological behavior of cold-sprayed nanocrystalline and conventional copper coatings, Appl Surf Sci, 2012, 258, p. 7490-7496.

53. H.S. Maharana, A. Ashok, S. Pal, and A. Basu, Surface-mechanical properties of electrodesposited Cu-Al2O3 composite coating and effects of processing parameters, Metal Mater Trans A, 2016, 47A, p. 388-399.

54. A. Robin, J.C.P. Santana, and A.F. Sartori, Characterization of copper-silicon nitride composite electrocoatings, J Appl Electrochem, 2010, 40, p. 507-513.

55. P. S. Phani, V. Vishnukanthan, and G. Sundararajan, Effect of heat treatment on properties of cold sprayed nanocrystalline copper alumina coatings, Acta Mater, 2007, 55, p. 4741-4751.

56. J.S. Kim, Y.S. Kwon, O.I. Lomovsky, D.V. Dudina, V.F. Kosarev, S.V. Klinkov, D.H. Kwon, and I. Smurov, Cold spraying of in situ produced TiB2-Cu nanocomposite powders, Comp Sci Tech, 2007, 67, p. 2292-2296.

57. R. Chakraborty, S. Sengupta, S. Das, P. Saha, and K. Das, Synthesis and characterization of MWCNT reinforced nano-crystalline copper coating from a highly basic bath through pulse electrodeposition, Surf Interface, 2017, 9, p. 28-35.

58. S. Ramalingam, K. balafrishnan, S. Shanmugasamy, and A. Subramania, Electrodeposition and characterisation of Cu-MWCNTs nanocomposite coatings, Surf Eng, 2016, 33(5), p369-374.

59. Y. Xiong, K. Kang, S. Yoon, and C. Lee, The fabrication of carbon nanotubes reinforced copper coating by a kinetic spray process, J Nanosci Nanotech, 2008, 8 p. 5561-5565.

60. S. Cho, K. Takagi, H. Kwon, D. Seo, K. Ogawa, K. Kikuchi, and A. Kawasaki, Multi-walled carbon nanotube-reinforced copper nanocomposite coating fabricated by low-pressure cold spray process, Surf Coat Tech, 2012, 206(16), p. 3488-3494.

61. E.J.T Pialago, and C.W. Park, Cold spray deposition characteristics of mechanically alloyed Cu-CNT composite powders, Appl Surf Sci, 2014, 308, p. 63-74.

62. E.J.T. Pialago, O.K. Kwon, and C.W. Park, Nucleate boiling heat transfer of R134a on cold sprayed CNT-Cu composite coatings. Appl Therm Eng, 2013, 56, p. 112-119.

63. M. Hadidi, A. Bigham, E. Saebnoori, S.A. Hassanzadeh-Tabrizi, S. Rahmati, Z.M. Alizadeh, V. Nasirian, and M. Rafienia, Electrophoretic-deposited hydroxyapatite-copper nanocomposite as an antibacterial coating for biomedical applications, Surf Coat Tech, 2017, 321, p. 171-179.

64. S. Yoon, G. Bae, Y. Xiong, S. Kumar, K. Kang, J.J. Kim, and C. Lee, Strain-enhanced nanocrystallization of a CuNiTiZr bulk metallic glass coating by a kinetic spraying process, Acta Mate, 2009, 57(20), p. 6191-6199.

65. L.N. Bengoa, W.R. Tuckart, N. Zabala, G. Prieto, and W.A. Egli, Bronze electrodeposition from an acidic non-cyanide high efficiency electrolyte: Tribological behavior; Surf Coat Tech, 2014, 253, p. 241-248.

66. G.I. Medvedev, N.A. Makrushin, and O.V. Ivanova, Electrodeposition of copper-tin alloy from sulfate electrolyte, Russian J Appl Chem, 2004, 77, p. 11041107.

67. T. Nickchi, M. Ghorbani, A. Alfantazi, and Z. Farhat, Fabrication of low friction bronze-graphite nano-composite coatings, Mater Des, 2011, 32, p. 3548-3553.

68. T. Nickchi, and M. Ghorbani, Pulsed electrodeposition and characterization of bronze-graphite composite coatings, Surf Coat Tech, 2009, 203, p.3037-3043.

69. A. Afshar, M. Ghorbani, and M. Mazaheri, Electrodeposition of graphite-bronze composite coatings and study of electroplating characteristics, Surf Coat Tech, 2004, 187, p. 293-299.

70. R. Balaji, M. Pushpavanam, K.Y. Kumar, and K. Subramanian, Electrodeposition of bronze-PTFE composite coatings and study on their tribological characteristics, Surf Coat Tech, 2006, 201, p. 3205-3211.

71. J.M. Miguel, S. Vizcaino, C. Lorenzana, N. Cinca, and J. M. Guilemany, Tribological behavior of bronze composite coatings obtained by plasma thermal spraying, Tribol Lett, 2011, (42), p. 263-273.

72. W.S. Li, Y, Lu, K.Y. Yuan, and C.G. Yuan, Effects of cerium on microstructure and bonding strength of Cu-14Al-4.5Fe bronze plasma sprayed coating, J Rare Earths, 2011, 29, p. 363-

368.

73. J. Yang, Y.J. Zhang, X.Q. Zhao, Y.L. An, H.D. Zhou, J.M. Chen, and G.L. Hou, Tribological behaviors of plasma sprayed CuAl/Ni-graphite composite coating, Tribol Inter, 2015, 90, p. 96-103.
74. S. Alama, S. Sasaki, and H. Shimura, Friction and wear characteristics of aluminium bronze coatings on steel substrates sprayed by a low pressure plasma technique, Wear, 2001, 248, p. 75-81.
75. J.M. Chen, J. Yang, X.Q. Zhao, Y.L. An, G.L. Hou, J. Chen, and H.D. Zhou, Preparation and properties of poly-(p)-oxybenzoyl/aluminium bronze composite coating by atmosphere plasma spraying, Surf Coat Tech, 2014, 253, p. 261-267.
76. X.Q. Zhao, Y.L. An, G.L Hou, H.D. Zhou, and J.M. Chen, Preparation and tribological properties of plasma sprayed nano and micro-structure alumina-reinforced CuAl composite coatings, Tribol Inter, 2016, 101, p. 255-263.
77. Z.L. Zhang, D.Y. Li, S.Y. Wang, High temperature performance of arc-sprayed aluminium bronze coatings for steel, Trans. Nonferrous Met. SOC. China, 2006, 16, p. 868-872.
78. K.S. Tan, J.A. Wharton, and R.J.K. Wood, Solid particle erosion-corrosion behaviour of a novel HVOF nickel aluminium bronze coating for marine applications-correlation between mass loss and electrochemical measurements, Wear, 2005, 258, p. 629-640.
79. K.S. Tan, R.J.K. Wood, and K.R. Stokes, The slurry erosion behaviour of high velocity oxy-fuel (HVOF) sprayed aluminium bronze coatings, Wear, 2003, 225, p. 195-205.
80. F. Gao, R. Liu, and X.J. Wu, Tribaloy alloy reinforced tin-bronze composite coating for journal bearing applications, Thin Solid Film, 2011, 519, p. 4809-4817.
81. F. Gao, R. Liu, and X.J. Wu, Tribological behavior of T-401/tin-bronze composite coating deposited by HVOF on the bushing of planet journals, Wear, 2010, 269, p. 724-732.
82. K. Venkatesarlu, V. Rajinikanth, T. Naveen, D.P. Sinha, Atiquzzaman, and A.K. Ray, Abrasive wear behavior of thermally sprayed diamond deposited with both oxy-acetylene and HVOF techniques, Wear, 2009, 266, p. 995-1002.
83. K. Venkatesarlu, A.K. Ray, M.K. Gunjan, D.P. Mondal, and L.C. Pathak, Tribological wear behavior of diamond reinforced composite coating, Mater Sci Eng A, 2006, 418, p. 357-363.
84. W.Y. Li, C.J. Li, H.L. Liao, and C. Coddet, Effect of heat treatment on the microstructure and microhardness of cold-sprayed tin bronze coating, Appl Surf Sci, 2007, 253, p. 5967-5971.
85. X.P. Guo, G. Zhang, W.Y. Li, L. Dembinski, Y. Gao, H.L. Liao, and C. Coddet, Microstructure, microhardness and dry friction behavior of cold-sprayed tin bronze coatings, Appl Surf Sci, 2007, 254, p. 1482-1488.
86. X.P. Guo, G. Zhang, W.Y Li, Y. Gao, H.L. Liao, and C. Coddet, Investigation of the microstructure and tribological behavior of cold-sprayed tin-bronze-based composite coatings, Appl Surf Sci, 2009, 255, p. 3822-3828.
87. S. Shin, Y.M. Xiong, Y. Ji, H.J. Kim, and C.H. Lee, The influence of process parameters on

deposition characteristics of a soft/hard composite coating in kinetic spray process, Appl Surf Sci, 2008, 254, p. 2269-2275.

88. H. Na, G. Bae, S. Shin, S. Kumar, H. Kim, and C.H. Lee, Advanced deposition characteristics of kinetic sprayed bronze/diamond composite by tailoring feedstock properties, Composit Sci Tech, 2009, 69, p. 463-468.

89. H. Na, G. Bae, K. Kang, H.J. Kim, J.J. Kim, and C.H. Lee, Effect of thermally softened bronze matrix on the fracturing behavior of diamond particles in hybrid sprayed bronze/diamond composite, J Thermal Spray Tech, 2010, 19(5), 902-910.

90. J.M. Miguel, J.M. Guilemany, and S. Dosta, Effect of the spraying process on the microstructure and tribological properties of bronze-alumina composite coatings, Surf Coat Tech, 2010, 205, p. 2184-2190.

91. J.M. Tura, A. Traveria, M.D. de Castellar, J. Pujadas, J. Blouet, R. Gras, H.G. Magham, P. Belair, T. Hanau, and A. Romero Frictional properties and wear of a molybdenum coating and a bronze (Cu-l0%Sn) with friction modifier fillers, Wear, 1995, 189, p. 70-76.

92. A. Banerjee, R. Kumar, M. Dutta, S. Bysakh, A.K. Bhowmick, and T. Laha, Microstructural evolution in Cu-Sn coatings deposited on steel substrate and its effect on interfacial adhesion, Surf Coat Tech, 2015, 262, p. 200-209.

93. X.X. Yan, and G.Y. Xu, Corrosion and mechanical properties of epoxy-polyurethane/bronze composite coatings with low infrared emissivity, Surf Coat Tech, 2010, 205, p. 2307-2312.

94. L. Wang, X.L. Xu, J.J. Xu, and Z.K. He, Microstructures and properties of PVD aluminum bronze coatings, Thin Solid Film, 2000, 376, p. 159-163.

95. S. Hanke, A. Fischer, M. Beyer, and J. Santos, Cavitation erosion of NiAl-bronze layers generated by friction surfacing, Wear, 2011, 273, p.32-37.

96. J. Andrade-Gamboa, F.C. Gennari, P.A. Larochette, C. Neyertz, M. Ahlers, and J.L. Pelegrina, Stability of Cu-Zn phases under low energy ball milling, Mater Sci Eng A, 2007, 447(1-2), p. 324-331.

97. Y.F. Sun, N. Xu, and H. Fujii, The microstructure and mechanical properties of friction stir welded Cu-30Zn brass alloys, Mater Sci Eng A, 2014, 589, p. 228-234.

98. W. Gierlotka, and S.W. Chen, Thermodynamic descriptions of the Cu-Zn system, J Mater Res, 2008, 23(1), p. 258-263.

99. R. Romero, and M. Ahlers, On the martensitic transformation temperature and its stress dependence in Cu-Zn and Cu-Zn-Al single crystals, J Phys Condensed Matter, 1989, 1(20), p. 3191-3200.

100. M.R.H. Almeida, E.P. Barbano, M.G. Zacarin, M.M. Brito, P.C. Tulio, and I.A. Carlos, Electrodeposition of CuZn films from free-of-cyanide alkaline baths containing EDTA as complexing agent, Surf Coat Tech, 2016, 87, p. 103-112.

101. R. Juskenas, V. Karpaviciene, V. Pakstas, A. Selskis, and V. Kapocius, Electrochemical and XRD studies of Cu-Zn coatings electrodeposited in solution with D-mannitol, J Electroanaly

Chem, 2007, 602, p. 237-244.

102. V. Rault, V. Vignal, H. Krawiec, and O. Tadjoa, Corrosion behaviour of heavily deformed pearlitic and brass-coated pearlitic steels in sodium chloride solutions, Corros Sci, 2014, 86, p. 275-284.

103. V. Vignal, V. Rault, H. Krawiec, A. Lukaszczyk, and F. Dufour, Microstructure and corrosion behaviour of deformed pearlitic and brass-coated pearlitic steels in sodium chloride solution, Electrochimica Acta, 2016, 203 , p. 416-425.

104. M. Ghorbania, M. Mazaheria, K. Khangholib, and Y. Kharazi, Electrodeposition of graphite-brass composite coatings and characterization of the tribological properties, Surf Coat Tech, 2001, 148, p. 71-76.

105. Y.H. Chen, G.W. Wu, and J.L. He, Antimicrobial brass coatings prepared on poly (ethylene terephthalate) textile by high power impulse magnetron sputtering, Mater Sci Eng C, 2015, 48, p. 41-47.

106. H. Koivuluoto, and P. Vuoristo, Structural analysis of cold-sprayed nickel-based metallic and metallic-ceramic coatings, J Therm Spray Tech, 2010, 19, p. 975-989.

107. X. Zhou, and P. Mohanty, Electrochemical behavior of cold sprayed hydroxyapatite/titanium composite in Hanks' solution, Electrochim Acta, 2012, 65, p.134-140.

108. M. Yu, W.Y. Li, C. Zhang, and H.L. Liao, Effect of vacuum heat treatment on tensile strength and fracture performance of cold-sprayed Cu-4Cr-2Nb coatings, Appl Surf Sci, 2011, 257, p. 5972-5976.

109. P.D. Eason, S.C. Kennett, T.J. Eden, I. Krull, B. Kowalski and J.L. Jones, In situ observation of microstrain relief in cold-sprayed bulk copper during thermal annealing, Scripta Mater, 2012, 67, p. 791-794.

110. Y.J. Xiong, Z.L. Qiu, R.D. Li, T.C. Yuan, H. Wu, and J.H. Liu, Preparation of ultra-fine grain Ni-Al-WC coating with interlocking bonding on austenitic stainless steel by laser clad and friction stir processing, Trans Nonferrous Met Soc China, 2015, 25, p. 3685-3693.

111. F.J. Liu, Y. Ji, Q.S. Meng, and Z.S. Li, Microstructure and corrosion resistance of laser cladding and friction stir processing hybrid modification Al-Si coatings on AZ31B, Vacuum, 2016, 133, p. 31-37.

112. Y. Morisada, H. Fujii, T. Mizuno, G. Abe, T. Nagaoka, and M. Fukusumi, Modification of thermally sprayed cemented carbide layer by friction stir processing, Surf Coat Tech, 2010, 204, p. 2459-2464.

113. A. Rahbar-kelishami, A. Abdollah-zadeh, M.M. Hadavi, R.A. Seraj, and A.P. Gerlich, Improvement of wear resistance of sprayed layer on 52100 steel by friction stir processing, Appl Surf Sci, 2014, 316, p. 501-507.

114. H. Tanigawa, K. Ozawa, Y. Morisada, S. Noh, and H. Fujii, Modification of vacuum plasma sprayed tungsten coating on reduced activation ferritic/martensitic steels by friction stir

processing, Fusion Eng Des, 2015, 98-99, p. 2080-2084.

115. K. Ozawa, H. Tanigaw, Y. Morisada, and H. Fujii, Impacts of friction stir processing on irradiation effects in vacuum-plasma-spray coated tungsten, Fusion Eng Des, 2015, 98-99, p. 2054-2057.

116. A. Rahbar-kelishami, A. Abdollah-zadeh, M.M. Hadavi, A. Banerji, A. Alpas, and A.P. Gerlich, Effects of friction stir processing on wear properties of WC-12%Co sprayed on 52100 steel, Mater Des, 2015, 86, p. 98-104.

117. C. Li, X.M. Feng, Y.F. Shen, and W.H. Chen, Preparation of Al2O3/TiO2 particle-reinforced copper through plasma spraying and friction stir processing, Mater Des, 2016, 90, p. 922-930.

118. B. Satari, M. Shamanian, A. Ashrafi, M. Salehi, and F. Salimijazi, Effect of number of passes on the corrosion behavior of Fe/Al surface composites produced by plasma spraying and friction stir processing, J Mater Process Tech, 2017, 250, p. 35-44.

119. K.J. Hodder, H. Izadi, A.G. McDonald, and A.P. Gerlich, Fabrication of aluminium-alumina metal matrix composites via cold gas dynamic spraying at low pressure followed by friction stir processing, Mater Sci Eng A, 2012, 556, p. 114-121.

120. C.J. Huang, W.Y. Li, J.F. Li, M. Yu, and H.L. Liao. Investigation on microstructure and property of cold sprayed Al-12Si alloy coating followed by friction stir processing, China Surf Eng, 2013, 26, p. 54-58. (in Chinese)

121. H. Ashrafizadeh, A. Lopera-Valle, A. McDonald, and A. Gerlich. Proceedings of the International Thermal Spray Conference (ASM International), May 11-14, 2015, Long Beach, CA, USA, p. 41-47.

122. C.J. Huang, W.Y. Li, Z.H. Zhang, M.S. Fu, M.P. Planche, H.L. Liao, and G. Montavon, Modification of a cold sprayed SiCp/Al5056 composite coating by friction stir processing, Surf Coat Tech, 2016, 296, p. 69-75.

123. C.J. Huang, W.Y. Li, Z.H. Zhang, M.P. Planche, H.L. Liao, and G. Montavon, Effect of tool rotation speed on microstructure and microhardness of friction-stir-processed cold-sprayed SiCp/ Al5056 composite coating, J Therm Spray Tech, 2016, 55, p. 1357-1364.

124. T. Peat, A. Galloway, A. Toumpis, R. Steel, W. Zhu, and N. Iqbal, Enhanced erosion performance of cold spray co-deposited AISI316MMCs modified by friction stir processing, Mater Des, 2017, 120, p. 22-35.

125. T. Peat, A. Galloway, A. Toumpis, P. McNutt, and N. Iqbal, The erosion performance of cold spray deposited metal matrix composite coatings with subsequent friction stir processing, Appl Surf Sci, 2017, 396, p. 1635-1648.

Chapitre 2. Matériaux utilisés, moyens d'élaboration et caractérisation des revêtements

Ce chapitre présente l'ensemble des dispositifs expérimentaux mis en œuvre pour ce travail de thèse:

-Dans un premier temps, les procédés de projection à froid (CS) et de projection par plasma sous vide (VPS), leurs équipements connexes conçus au laboratoire ICB-LERMPS (UTBM, France), les matériaux concernés (poudres et substrat) par l'étude et le post traitement de friction malaxage.

-Dans un deuxième temps, les techniques de préparation des échantillons et leur caractérisation.

1. Matériaux utilisés

1.1. Poudre de laiton

Les alliages de laiton ont donc été choisis comme matériau de base en raison de leurs excellentes propriétés [1] (légèreté, résistance mécanique, résistance à la corrosion, etc.) et de leurs nombreuses applications dans divers domaines tels que l'architecture et l'industrie [2]. Pour cette thèse, nous avons choisi l'alliage de laiton Muntz Cu60Zn40 (breveté en 1832 par G.F. Muntz) [3], un alliage biphasé (α+β) (Tableau 2-1) qui présente une résistance à la corrosion parmi les meilleures. Le laiton Muntz devint rapidement le matériau principal pour l'hélice et le revêtement du bateau. Et il continue d'être un excellent choix pour les environnements marins.

Tableau 2-1. Composition chimique de Cu60Zn40 (wt. %).

Eléments	Cu	Fe	Pb	Sn	Zn
Composition	58.5-61.5	≤ 0.15	0.25-0.7	≤ 0.26	Balance

La Figure 2-1a montre la morphologie de la poudre Cu60Zn40 (ECKA Granules Metal Powders Ltd., UK) obtenue par atomisation au gaz azote. La poudre présente une forme irrégulière (Figure 2-1b) et les particules semblent exemptes de porosité (Figures 2-1c et d). La taille des grains dans les particules est d'environ 2 µm, taille déterminée à partir de l'analyse de la microstructure en coupe transversale de la poudre après enrobage (Figure 2-1d).

La distribution en taille des particules de Cu60Zn40 a été mesurée par granulométrie laser (Mastersizer 2000, UK) [4]. La distribution granulométrique s'étend de 15.1 à 69.7 µm et présente un diamètre moyen de 35.5 +/- 3 µm (Figure 2-2). Cette analyse en taille donne accès

à différentes données quantitatives comme le d_{50} qui correspond à la taille limite en dessous de laquelle se situe 50 % du volume de la population des particules considérées.

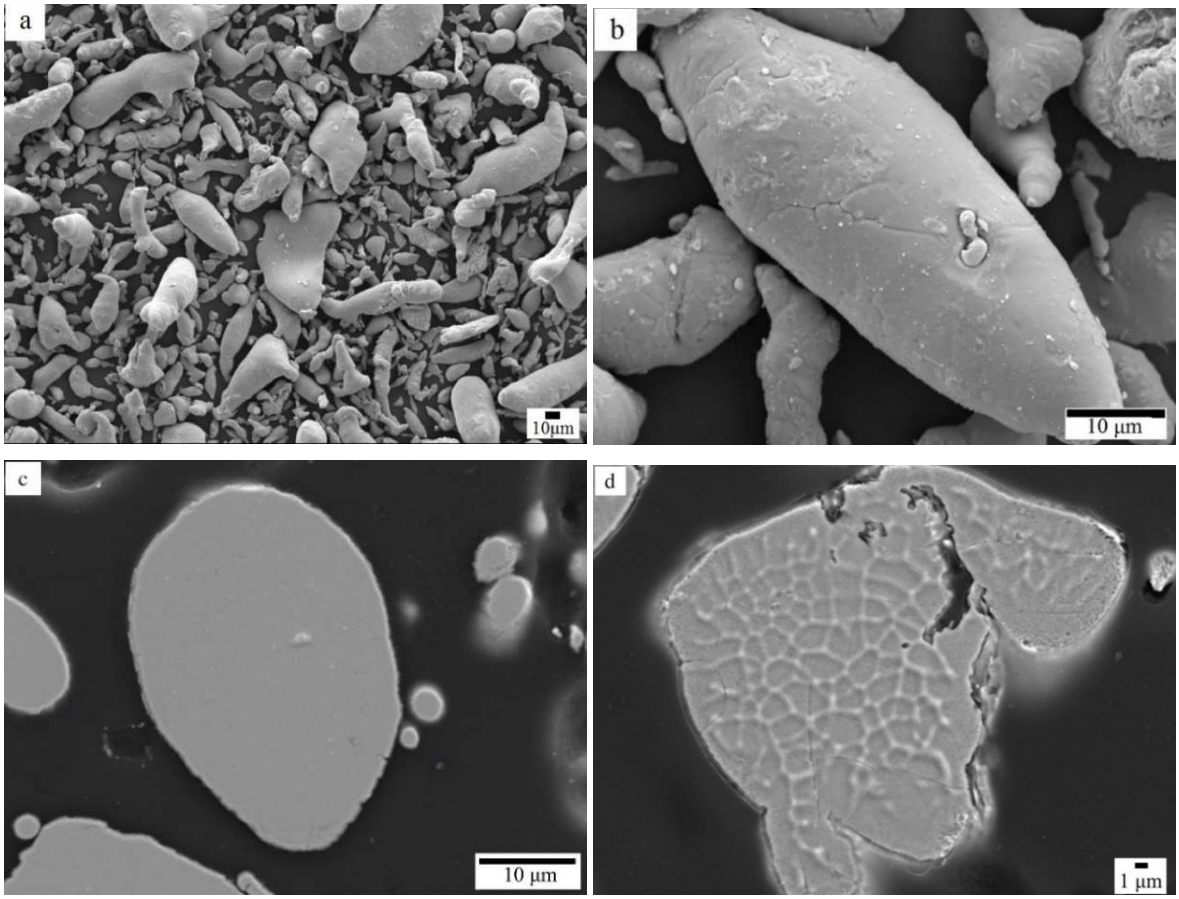

Figure 2-1. Images MEB des particules de poudre Cu60Zn40: (a) et (b) avec un grossissement plus élevé, et en coupe transversale avant (c) et après attaque chimique (d).

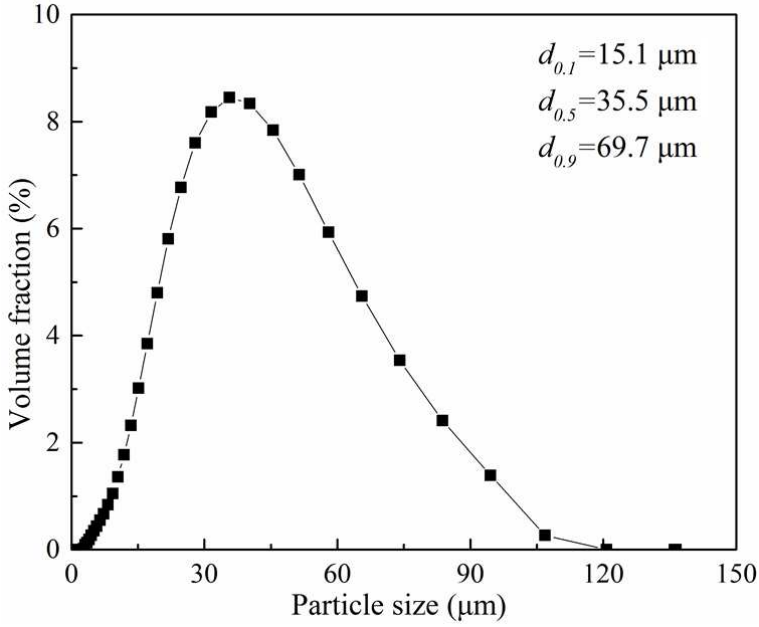

Figure 2-2. Distribution de taille de la poudre Cu60Zn40.

1.2. Poudres de renfort pour l'élaboration de revêtements composites

Les alliages de cuivre renforcés par des particules de SiC et d'Al_2O_3 [5-9] permettent d'augmenter la dureté [7,8,10] et la résistance à l'usure des revêtements par rapport à celles des mêmes matériaux sans renfort [5,8-10]. Cependant, il est encore rapporté que si les particules de SiC augmentent la dureté des dépôts, elles réduisent aussi leur résistance à l'usure à cause du retrait des particules céramiques lors du glissement [7].

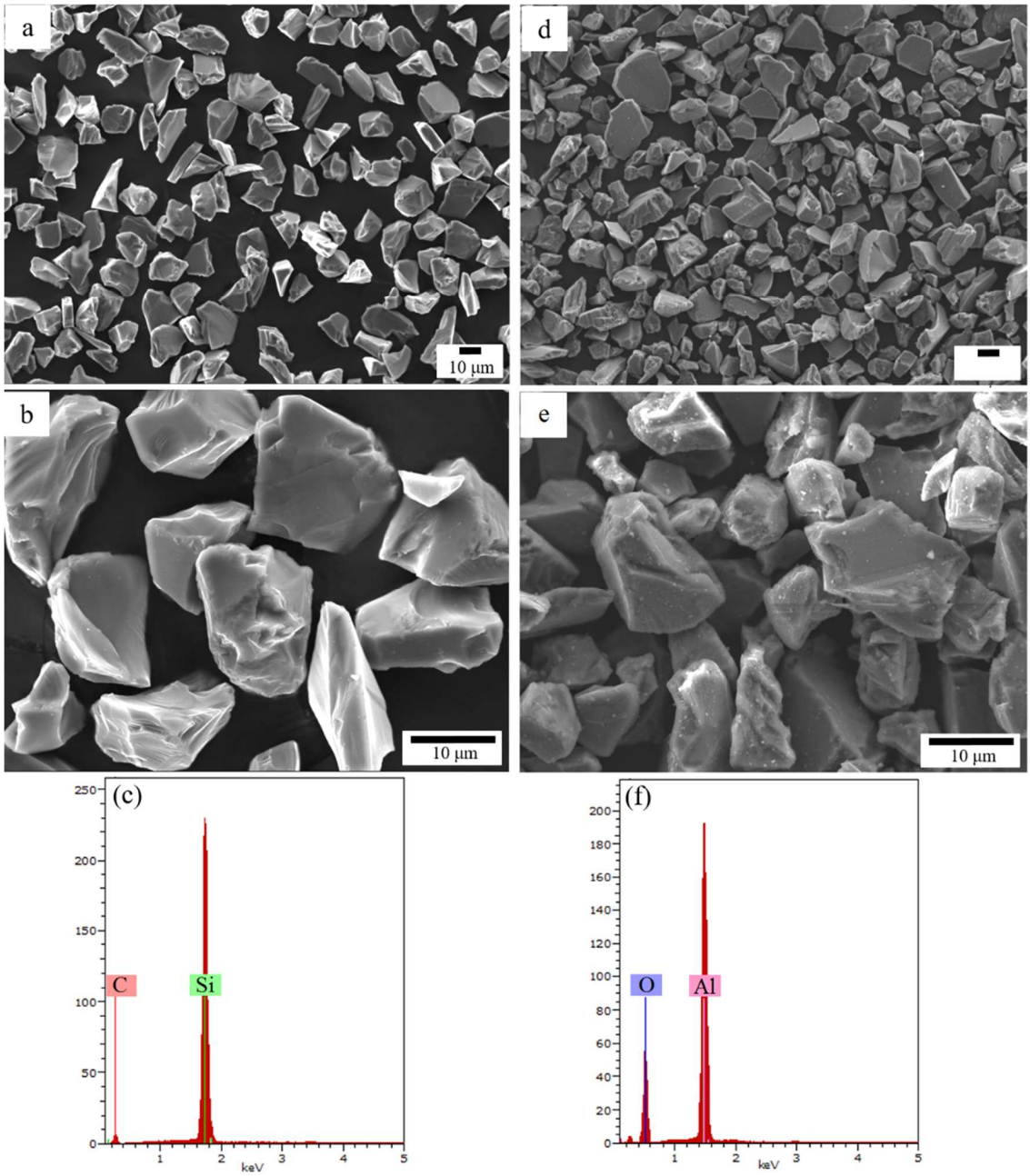

Figure 2-3. Images MEB des poudres: (a et b) SiC, (d et e) Al_2O_3, et images EDS: (c) SiC et (f) Al_2O_3.

Ces deux types de renforts céramiques ont donc été retenus pour élaborer les dépôts composites à base laiton. Leurs masses volumiques (SiC: 3.21 g/cm³ et Al_2O_3: 3.95 g/cm³) sont

légèrement différentes. Les morphologies irrégulières des poudres SiC et Al_2O_3 proviennent de leur élaboration par broyage (Figure 2-3). Les analyses EDS des poudres de SiC (99.1 wt. %) et d'Al_2O_3 (99.8 wt. %) sont respectivement données dans les Figures 2-3 c et f.

Les distributions de taille des deux poudres de SiC et Al_2O_3 ont été mesurées par granulométrie Laser (Figure 2-4). Ces deux types de poudre présentent une distribution gaussienne avec un diamètre moyen de 14.9+/- 1.8 µm pour la poudre SiC et 13.3+/- 1.5 µm pour la poudre Al_2O_3.

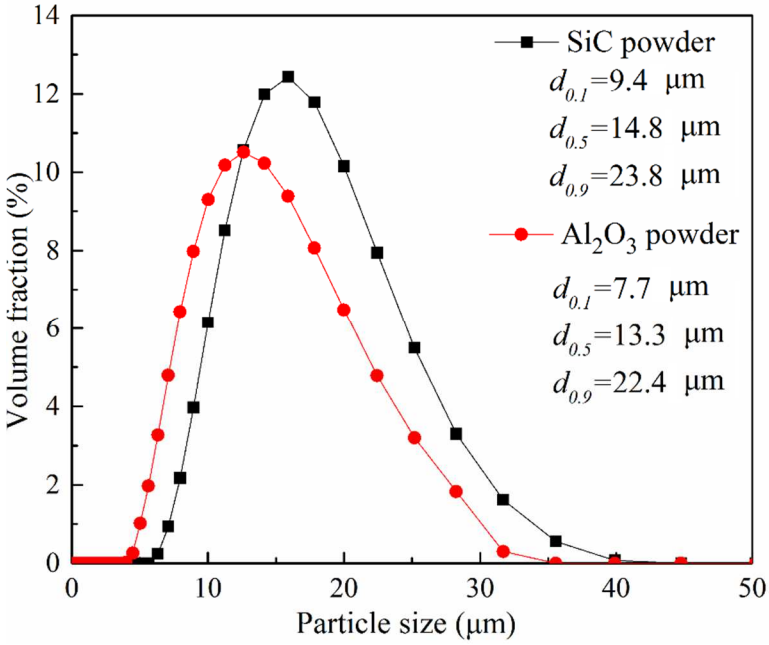

Figure 2-4. Distribution granulométrique des poudres SiC et Al_2O_3.

2. Poudres mélangées

La poudre de laiton Cu60Zn40 a été mélangée mécaniquement avec les poudres céramiques, soit la poudre SiC, soit la poudre Al_2O_3. Ce mélange mécanique est obtenu à l'aide d'un mélangeur Turbula [4,6,7,11,12]. Pendant le mélange, aucune réaction de diffusion, ni déformation matricielle ne sont générées. Dans ce travail, trois rapports volumiques (SiC ou Al_2O_3/Cu60Zn40) de 85:15, 70:30 et 55:45 ont été testés. Le Tableau 2-2 résume les proportions des différentes poudres dans les mélanges et les références des essais [4].

Tableau 2-2. Mélanges de poudres et codification des essais.

Matériaux	Pure Cu60Zn40	Cu60Zn40 +15SiC	Cu60Zn40 +30SiC	Cu60Zn40 +45SiC	Cu60Zn40 +15Al_2O_3	Cu60Zn40 +30Al_2O_3	Cu60Zn40 +45Al_2O_3
Référence	P-L	15S/L	30S/L	45S/L	15A/L	30A/L	45A/L
SiC vol. %	0	15	30	45	0	0	0
Al_2O_3 vol. %	0	0	0	0	15	30	45

3. Élaboration des dépôts

3.1. Dépôts par projection plasma sous vide (VPS)

La projection plasma sous vide est effectuée dans une enceinte de projection remplie d'un gaz inerte (argon) pour un fonctionnement sous faible pression (Figure 2-5).

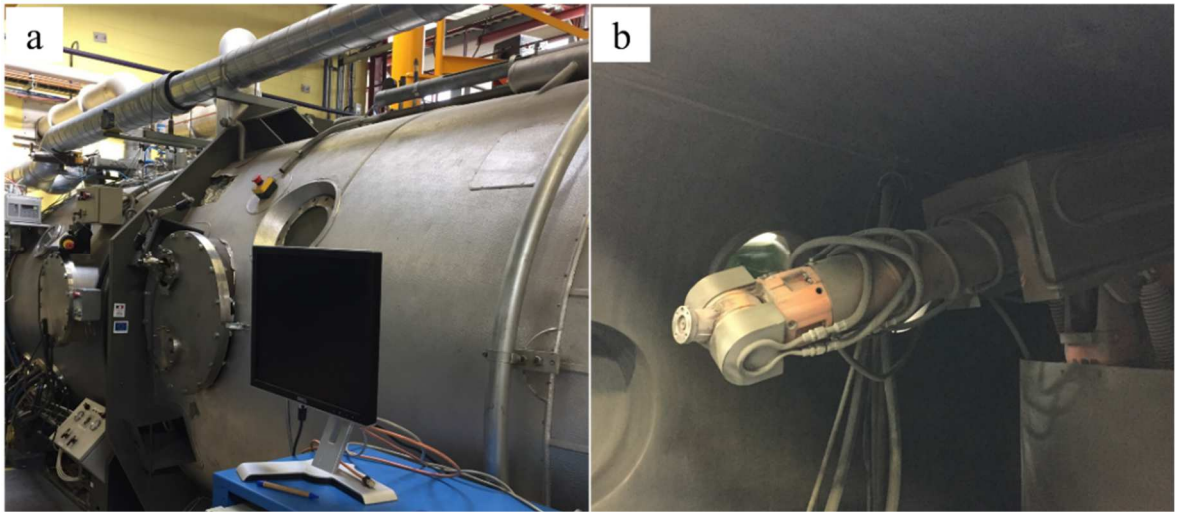

Figure 2-5. Photos de l'enceinte de projection (a) et de son intérieur (b).

Avant de démarrer le procédé plasma, les gaz sont pompés jusqu'à un vide primaire pour garantir une atmosphère d'argon de haute pureté avec un très faible taux résiduel d'oxygène (en général moins de 100 ppm). Dans le cadre de notre étude, le système de pompage a régulé la pression d'argon à une valeur de 100 mbars. Dans ces conditions, la longueur du jet de plasma atteint alors environ 150 mm. La torche plasma est de type F4-VB (Sulzer Metco, Suisse). Cette torche est montée sur le bras articulé d'un robot 6 axes pour permettre son déplacement. La torche fonctionne avec une intensité de courant de 720 A et un mélange de gaz plasmagènes argon et hydrogène dans un rapport de 10. Dans ces conditions, la tension d'arc conduit à une puissance nette de 43 kW. Les principaux paramètres opérationnels du VPS sont résumés dans le Tableau 2-3.

Tableau 2-3. Paramètres expérimentaux du procédé VPS utilisé dans ce travail.

Pression	Courant d'arc	Tension d'arc	Débit d'argon	Débit d'hydrogène	Débit de gaz porteur	Débit de poudre	Distance de projection
100 mbar	720 A	60 V	50 NL/min	5 NL/min	3 NL/min	15 g/min	250 mm

Au cours de la projection, la distance de projection (sortie de torche/substrat) a été maintenue à 250 mm et la température de surface des substrats d'acier revêtus a été mesurée à 800 °C par un pyromètre monochromatique (Land Infrared type M2). Une vitesse de balayage de la torche de 150 mm/s a été adoptée ainsi qu'un pas de balayage de 12 mm.

Le revêtement de laiton Cu60Zn40 a été effectué sur 5 substrats (plaques d'acier en E355) préalablement sablés avec des particules de corindon blanc (Al_2O_3) de nuance F60 sous une pression dynamique de 3 bars.

3.2. Dépôts par projection à froid (CS)

L'élaboration des dépôts CS a été réalisée en employant le système Kinetic 3000 commercialisé par la société allemande CGT GmbH. Cette installation se compose d'une armoire de commande, d'un réchauffeur de gaz, d'un distributeur de poudre et d'un pistolet de projection. Ce pistolet peut être équipé de différentes buses (buse De Laval) en fonction de la nature des matériaux à projeter. Une buse (MOC-24 en WC-Co, CGT) possédant une section cylindrique avec un diamètre au col de 2.7 mm a été employée dans cette étude. Elle est refroidie par eau par un système conçu à l'ICB-LERMPS (Figure 2-6a et 2-6b).

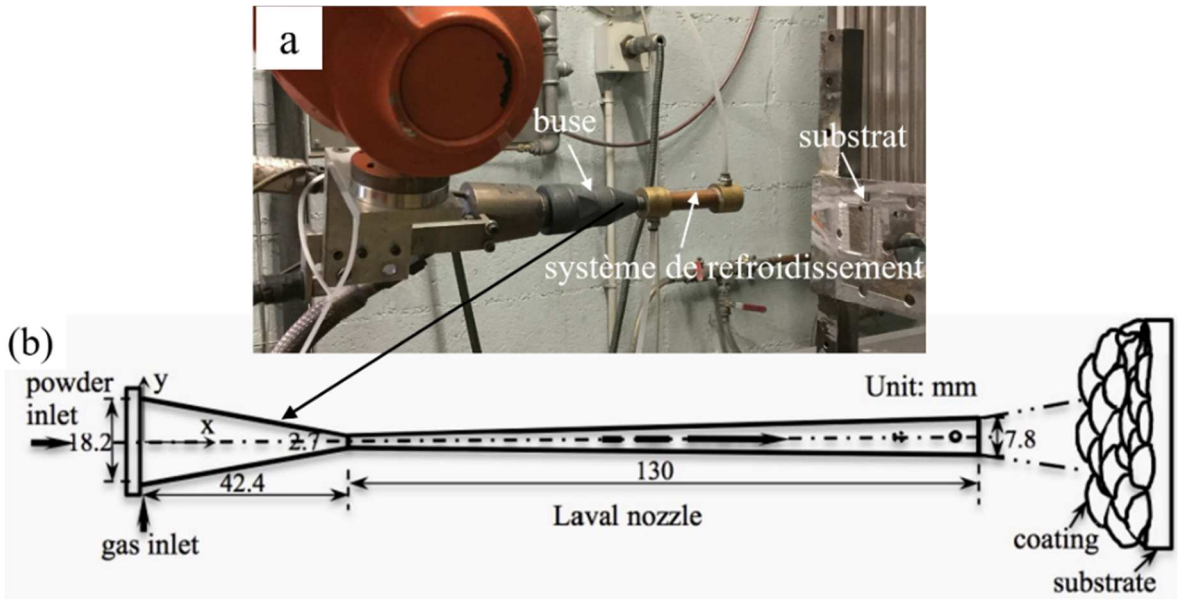

Figure 2-6. (a) Photo du système de refroidissement de la buse et (b) plan de la veine interne de la buse MOC-24, CGT.

L'air comprimé a été employé comme gaz principal avec des pressions de l'ordre de 2.8 MPa au niveau de la préchambre (en amont de la buse) alors que l'air comprimé sous une pression d'environ 3 MPa a été utilisé comme gaz porteur. La température du gaz dans la préchambre a été ajustée à 450 ^{o}C. La distance de projection, de la sortie de la buse à la surface du substrat, a été fixée à 30 mm (Tableau 2-4).

Tableau 2-4. Paramètres expérimentaux du procédé CS.

Pression	Température du gaz principal	Distance de projection	Gaz principal
2.8 MPa	450 °C	30 mm	air comprimé

Avec le procédé Cold Spray, les revêtements de Cu60Zn40 pur et de ses composites ont été projetés sur deux types de substrat: cuivre et alliage d'aluminium (2017). Le revêtement en laiton pur a été déposé sur des plaques en cuivre alors que les revêtements composites céramique-laiton ont été effectués sur des plaques en alliage d'aluminium. Il convient de noter que le point de fusion élevé du cuivre peut l'empêcher de fondre pendant le traitement FSP. Les plaques sont préalablement sablées sous une pression dynamique de 3 bars avec des particules de corindon blanc de nuance F 60.

4. Post-traitement: friction malaxage

Pour améliorer les microstructures et les propriétés du revêtement de laiton Cu60Zn40 déposé par projection à froid, celui-ci a ensuite subi un post-traitement par friction malaxage (FSP) sur une machine dédiée initialement au soudage par friction malaxage (FSW-RL31-010, Beijing FSW Technologie Co. Ltd., PR Chine, Figure 2-7a) [13]. Le procédé FSP appliqué sur le dépôt en laiton CS est représenté sur la photo en Figure 2-7b. La plaque arrière en acier, indiquée par la flèche noire sur la Figure 2-7b, de dimension 255 x 250 × 9.4 mm, a été utilisée pour dissiper la chaleur apportée à l'échantillon lors du traitement.

Les paramètres du FSP sont précisés en Figure 2-8. Pour cet essai, la vitesse de malaxage est 200 mm/min, tandis que la vitesse de rotation de l'outil est de 1500 tr/min. L'outil rotatif (l'axe Z) est orienté à 2.5° par rapport à la direction verticale. L'outil rotatif présente une partie filetée avec un diamètre de base de 3.4 mm et une longueur de 1 mm ainsi qu'un épaulement concave de 10 mm de diamètre.

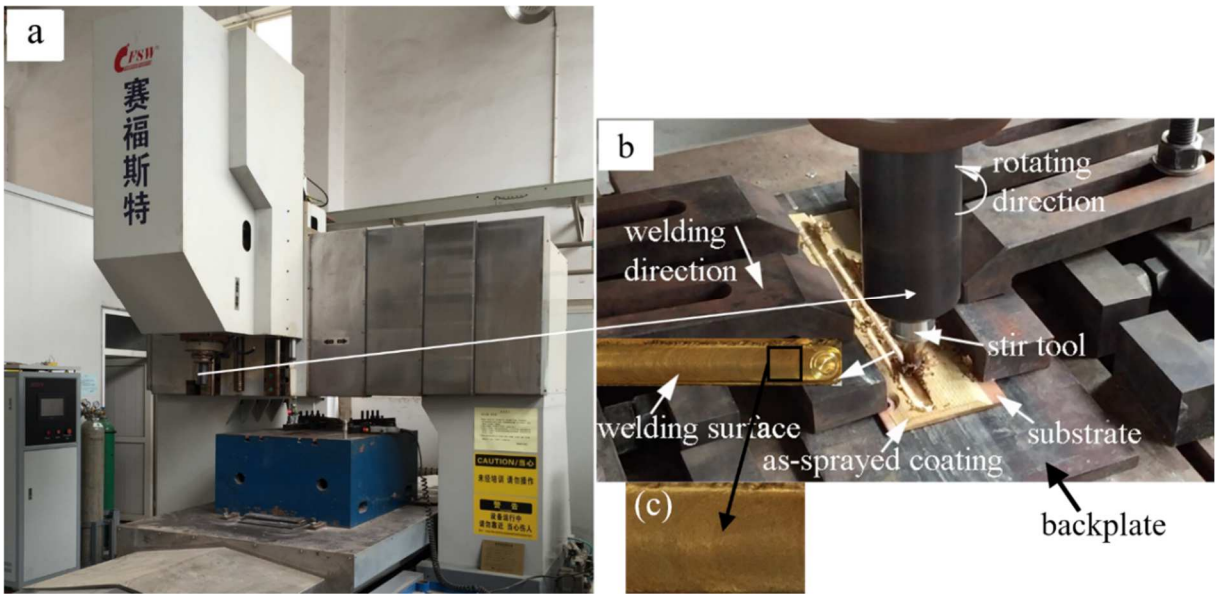

Figure 2-7. (a) Machine du soudage par friction malaxage et (b) procédé FSP, et (c) morphologie de la soudure générée.

En complément, la Figure 2-7c montre la morphologie générale du traitement FSP sur le dépôt en laiton CS. On note que le FSP a été effectué avec succès sur le revêtement en laiton

sans décollement et écaillage du dépôt. La vitesse de rotation élevée est efficace pour produire une surface lisse. En outre, il n'y a aucune preuve visuelle évidente d'apparition de défauts ou de vides

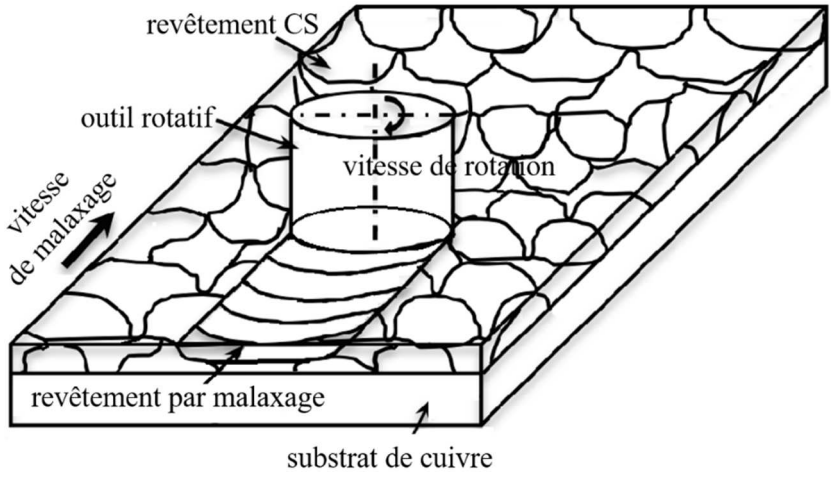

Figure 2-8. Schéma des paramètres du FSP.

5. Réparation de pièces en laiton par CS

Jusqu'à présent, de nombreux travaux ont porté sur la réparation de composants avec différents matériaux en utilisant le procédé CS. Ces composants sont par exemple des pales de turbine, des blocs-moteurs, des hélices d'hélicoptère, des trains d'atterrissage, des pistons, des soupapes, des arbres à came et des réducteurs [14-21].

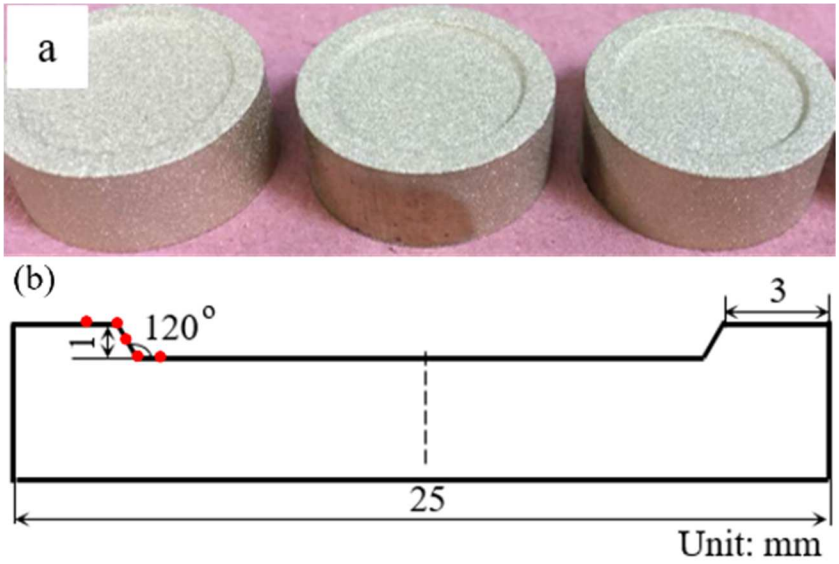

Figure 2-9. (a) Photos des pièces usinées et sablées et (b) plan des pièces pour l'étude de la réparation.

Dans ce travail de thèse, il s'agit d'étudier les performances de réparation par CS de pièces en laiton en rebouchant une cavité de 1 mm de profondeur. Les pièces employées ont été

obtenues par usinage et sont représentées sur la Figure 2-9a. La dimension des pièces est illustrée sur la Figure 2-9b, les cinq points rouges représentent des zones privilégiées pour l'observation de la microstructure. Il s'agit d'une cavité de géométrie simple présentant toutefois un angle de 120° qui peut être préjudiciable à la construction du revêtement composite par CS.

6. Moyens de caractérisation des dépôts

6.1. Observation des microstructures et des phases

Les microstructures des échantillons ont été observées en microscopie optique à l'aide d'un microscope (OM, Nikon, Japon). Les dépôts polis ont été attaqués chimiquement avec une solution aqueuse de 5 g $FeCl_3$ + 10 ml HCl + 100 ml H_2O. Cet appareil a notamment permis de réaliser les observations jusqu'à × 500. Des observations à plus fort grossissement ont été conduites à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB, JSM5800LV, JEOL, Japon) incluant la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS, Oxford Instruments INCA system, UK). L'estimation de la teneur en céramique dans les revêtements composites a été obtenue à partir de l'analyse de dix micrographies. En complément, la technique de diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) a également été utilisée pour déterminer la microstructure, l'orientation cristalline et l'identification des phases dans les dépôts. Les échantillons ont été préparés par des techniques métallographiques standard puis ils ont été polis par une suspension de silice colloïdale et finalement par un polissage vibratoire de 4 heures. L'analyse d'image logiciel est HKL Channel 5.

Pour finir, les phases au sein des dépôts ont également été déterminées par analyse par rayons X (DRX), avec une anti cathode au Cobalt fonctionnant à 35 kV et 40 mA (Brucker AXSD8 Focus).

6.2. Détermination des propriétés des dépôts

6.2.1. Mesure des propriétés mécaniques en traction

Le plan des éprouvettes de traction et leurs photographies sont présentés sur les Figures 2-10a et 2-10b. La direction de l'échantillon pour l'essai de traction est parallèle à la direction de la traverse et à celle du malaxage. Trois échantillons ont été testés en traction pour chaque essai. Les essais de traction ont été réalisés selon la norme ISO 6892: 2009 [22], en employant une machine de traction SHIMADZU AG-X, Figure 2-10c.

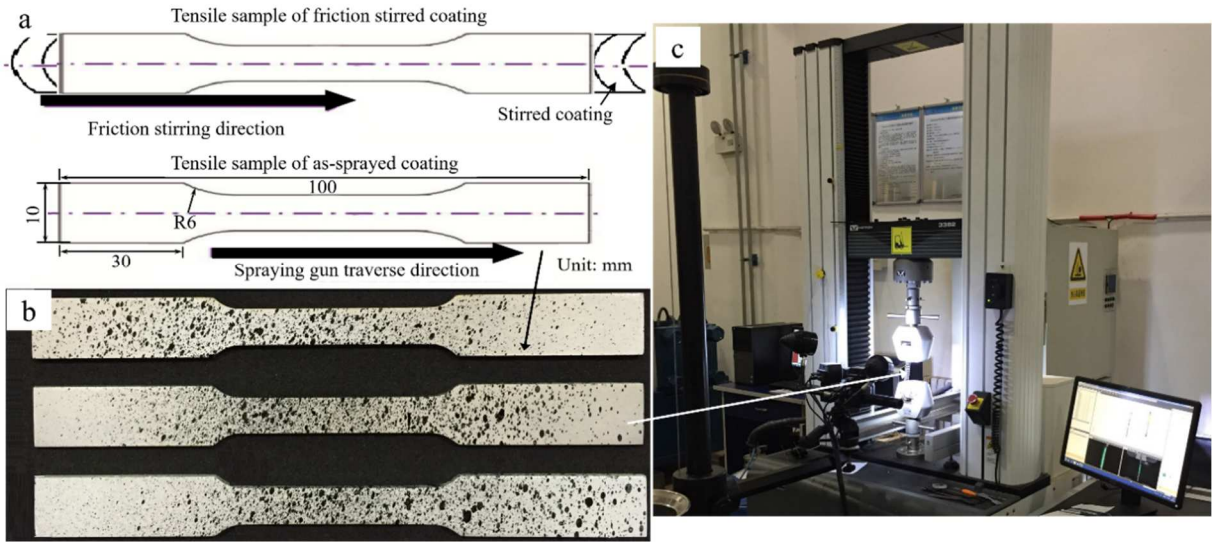

Figure 2-10. (a) Détails des éprouvettes de traction, (b) photographies des éprouvettes de traction, et (c) système de traction.

6.2.2. Mesure de dureté Vickers

La mesure de la dureté des dépôts a été déterminée par microdureté Vickers. Cette mesure s'effectue à l'aide d'un indenteur en diamant de forme pyramidale normalisée de base carrée et d'angle au sommet entre faces égal à 136° (Leitz, Allemagne). L'empreinte présente donc la forme d'un carré.

Le principe de la mesure consiste à mesurer les deux diagonales d_1 et d_2 du carré observé par un appareil optique (Figure 2-11). La moyenne des diagonales d_1 et d_2 est utilisée pour le calcul de la dureté. La force et la durée de l'appui sont également normalisées. Les conditions d'essai correspondent à une charge de 300 g pour un temps d'exposition de 15 s. Dix points de mesure ont été réalisés sur chaque dépôt pour obtenir une valeur moyenne et un écart type de mesure (Figure 2-12).

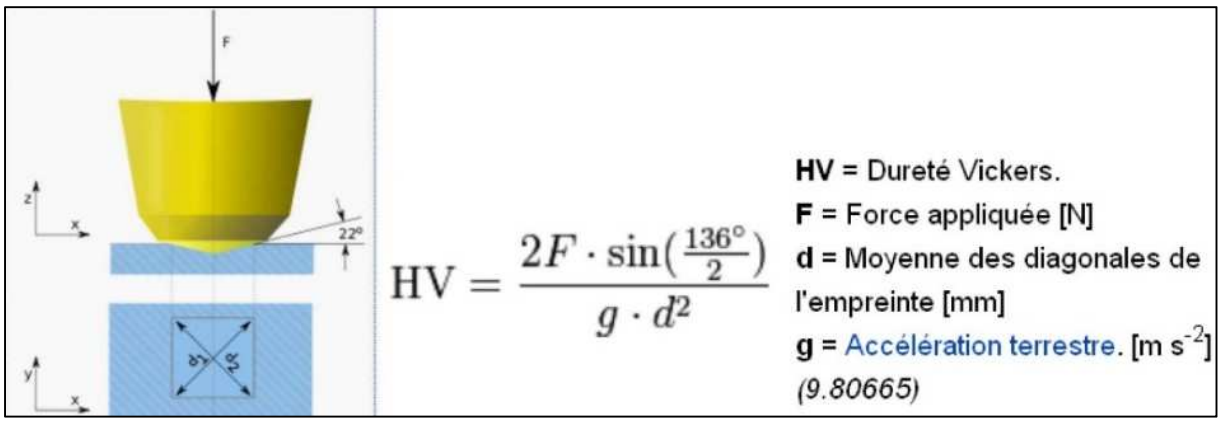

Figure 2-11. Principe de la mesure de la dureté Vickers [23].

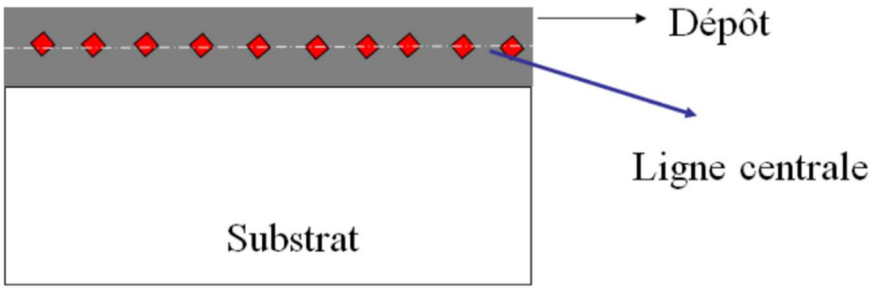

Figure 2-12. Empreintes pour le calcul de la dureté Vickers.

6.2.3. Test électrochimique

Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un montage classique à trois électrodes. Ce montage permet d'enregistrer le comportement électrochimique des systèmes revêtus. Il est composé de trois électrodes. L'électrode de travail correspond au système revêtu étudié, la contre électrode est une électrode inerte en platine de grande surface pour éviter les limitations cinétiques, l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée en conformité avec la solution étudiée qui est de type NaCl concentré à 3.5 wt. % de NaCl. L'ensemble des expérimentations est piloté par un potentiostat (défini comme 'électrochemical station' sur la Figure 2-13). L'ensemble de la cellule électrochimique est maintenu à température ambiante.

Préalablement aux essais électrochimiques, les échantillons ont été polis avec des papiers abrasifs jusqu'au grade P 2000 puis rincés dans un bain à ultrasons contenant de l'acétone.

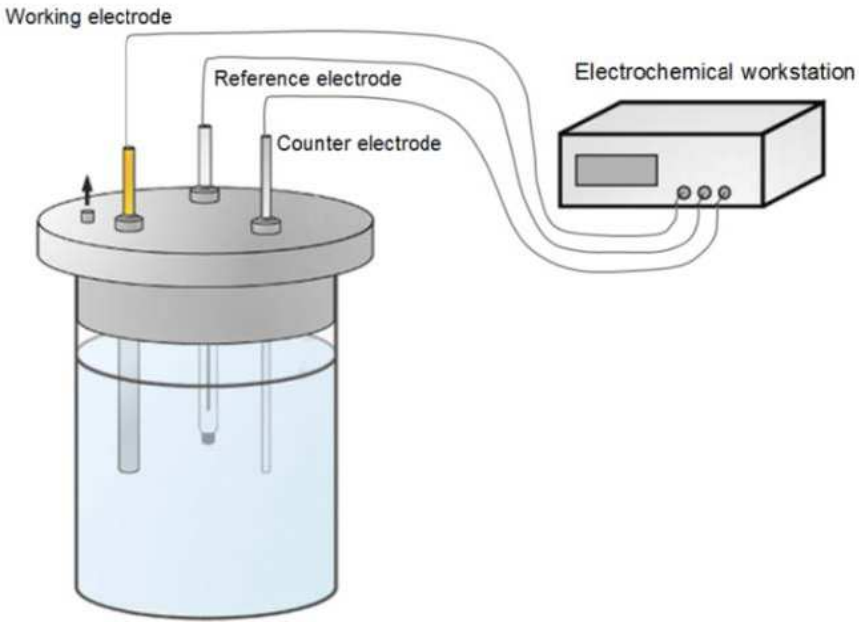

Figure 2-13. Schéma de la cellule électrochimique.

Le potentiel de corrosion (OCP) fut d'abord enregistré pendant 1.5 heure afin de mesurer l'évolution du système électrochimique et sa stabilisation.

Les courbes de polarisation ont été tracées pour des potentiels compris entre -0.25 V à +0.25 V par rapport au potentiel de corrosion, pour une vitesse de balayage de 0.167 mV/s préalablement définie comme la vitesse assurant la réversibilité des réactions électrochimiques. La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) a été réalisée à titre exploratoire avec une amplitude en potentiel de ± 5 mV pour s'assurer de la linéarité de la réponse électrochimique, après que le système ait atteint son état stationnaire et pour des fréquences comprises entre 0.01 à 100 kHz. Ce spectre de fréquence a été choisi pour analyser la réponse capacitive de l'interface revêtements solution (hautes fréquences) et les phénomènes de corrosion (basses fréquences).

6.2.4. Test de calorimétrie différentielle à balayage

L'effet de mémoire de forme a été caractérisé en utilisant un calorimètre à balayage différentiel à basse température (DSC, Q1000, TA Instruments) avec un rinçage à l'hélium alpha 1 (pureté de 99.999 %). Une condition de cycle thermique effectué est présentée ci dessous avec : une isotherme pendant 5 min à 40 °C, suivie d'une descente en température de 40 °C à -130 °C à la vitesse de 5 °C/min, suivie d'une isotherme de 5 min à -130 °C, suivie d'une montée en température de -130 °C à 40 °C à la vitesse de 5° C/min (Figure 2-14).

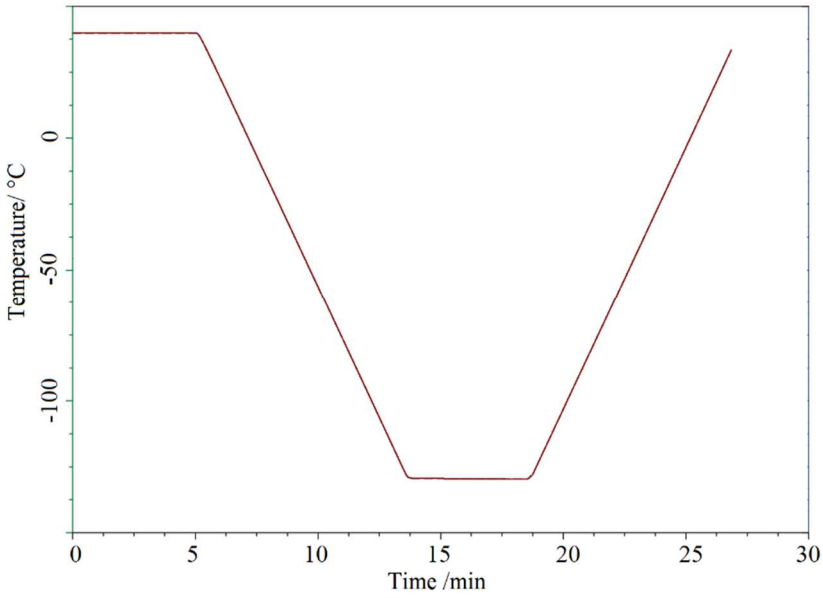

Figure 2-14. Conditions de cycle thermique de test de DSC.

D'autres essais ont été réalisés pour d'autres rampes de températures. Les données seront présentées ultérieurement.

6.2.5. Test d'usure des dépôts

Les tests de frottement ont été effectués par essai BOD (Ball On Disc) avec un tribomètre CSM sous atmosphère ambiante [24], Figure 2-15.

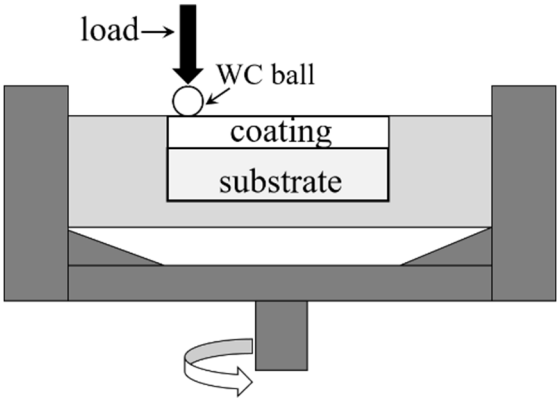

Figure 2-15. Schéma de l'essai des tests tribologiques.

Préalablement à ces tests de frottement, toutes les surfaces des revêtements ont été polies pour obtenir une rugosité moyenne (Ra) d'environ 0.05 µm. La bille utilisée est une bille en WC-Co de diamètre 6 mm présentant une surface polie miroir. La force de frottement est mesurée en continu par un capteur et enregistrée automatiquement. Le coefficient de frottement est calculé en effectuant le rapport entre la force de frottement et la charge appliquée. Pour nos essais, la charge appliquée et la vitesse de glissement sont respectivement de 2 N et 2 cm/s. Le rayon de la piste d'usure est de 6 cm.

Le taux d'usure est défini comme le volume d'usure par unité de charge appliquée et par la distance de glissement. L'inverse du taux d'usure peut alors être considéré comme la résistance à l'usure. Dans ce travail, un profilomètre 3D (AltiSurf 500, Altimet) a été employé pour mesurer les profondeurs des sections transversales des pistes d'usure après le test de frottement. Le volume d'usure total (en m^3) est calculé en multipliant la superficie des sections transversales des traces d'usure (en m^2) et le périmètre de la piste de glissement (en m). En complément, les morphologies de surface des traces d'usure ont été observées au MEB.

Le taux d'usure défini comme le volume porté par unité de charge normale et la distance de glissement a été calculé en utilisant la formule:

$$v_r = \frac{2\pi r S}{p \times l}$$

où *r* (mm) est le rayon de la trace d'usure, *S* (mm^2) est la section transversale, *p* (N) est la charge et *l* (m) est la distance de glissement. Au terme, la profondeur de la trace d'usure a été mesurée à 3 positions aléatoires le long de la piste d'usure pour chaque échantillon.

6.2.6. Propriété thermique à hautes températures

Les mesures à hautes températures de la diffusivité thermique ont été réalisées à l'aide d'un dispositif laser flash LFA 427 de la société Netzsch. Le schéma du dispositif de mesure est reproduit en Figure 2-15. Le pulse thermique est délivré par un laser solide Nd: GGG (néodyme: gallium - gadolinium - garnet) de longueur d'onde λ=1064 nm et d'une puissance maximale de 20 J par impulsion, connecté au système par une fibre optique. L'élévation de la température de la face arrière de l'échantillon est relevée par un détecteur infrarouge (InSb à

filtre Ge) refroidi à l'azote liquide. Une circulation d'eau (1 l/min) tempérée imposée à la base du four permet de prévenir tout risque de surchauffe. Une interface de contrôle, dans laquelle sont entrés les paramètres laser et échantillon, permet de gérer la mesure selon deux modes: manuel ou automatique. L'appareil est généralement utilisé en mode automatique en renseignant les conditions dans un programme (dimensions - pas de température - rampe de chauffe 5 K/min - largeur de pulse 0.3 ms-durée entre chaque pulse 1 min - tension du laser 430 V). Le logiciel gère automatiquement les différents paramètres relatifs à la qualité des enregistrements (gain, diaphragme, durée d'acquisition) et assure une bonne reproductibilité des mesures en répondant à de nombreux critères (écart à la température de consigne T < 0.5 K, stabilité en température T < 0.3 K pendant 30 s, stabilité de la ligne de base <1 $V.10s^{-1}$). Les mesures ont été conduites sous un flux d'argon (75 ml/min) après trois cycles de pompage-remplissage successifs pour limiter au maximum la teneur en oxygène.

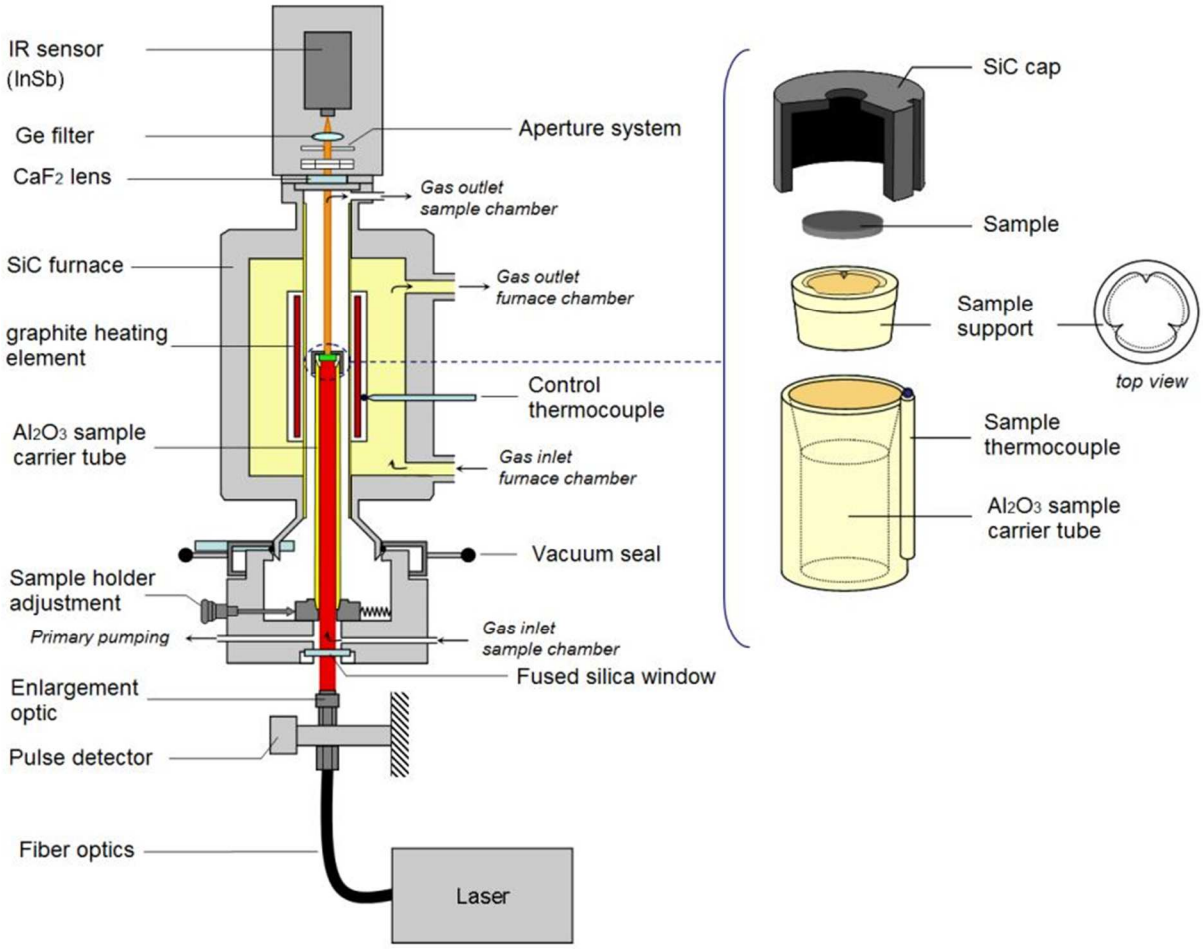

Figure 2-16. Schéma du dispositif de mesure de la diffusivité thermique.

Les pastilles cylindriques (Ø ~10 mm) ou bien carrées sont découpées avec une scie à fil diamanté dans les lingots issus du frittage. Parmi les différents porte-échantillons existant, nous avons opté pour celui de Ø = 10 mm afin d'éviter des étapes supplémentaires d'usinage des pièces. Les surfaces doivent être polies avec une grande précision (Ra < 0.02mm) et les dimensions sont vérifiées au pied à coulisse. Pour limiter les effets de réflexion dûs à l'éclat

métallique de nos revêtements, les deux faces sont recouvertes d'une couche de graphite fine et homogène (épaisseur idéale de 5 à 10 µm) à l'aide d'un spray.

7. Conclusion

Au travers de ce chapitre, une présentation des matériaux et des différents procédés utilisés pour la réalisation des dépôts et de leurs post-traitements a été effectuée. Les différentes méthodes de caractérisation ont ensuite été présentées pour compléter cette approche expérimentale.

Sur cette base, le chapitre suivant livre les principaux éléments de cette étude fondée sur la recherche de l'élaboration de revêtements de laiton Cu60Zn40.

Références

1. A Tuthill, Guidelines for the use of copper alloys in sea water, NiDl Pubilication, 1988.
2. H. Imai, S.F. Li, K. Kondoh, Y. Kosaka, T. Okada, K. Yamamoto, M. Takahashi, and J. Umeda, Microstructure and mechanical properties of Cu-40%Zn-0.5%Cr alloy by powder metallurgy, Mater Trans, 2014, 55, p. 528-533.
3. H.S. Rawdon, Typical cases of the deterioration of Muntz metal (60-40 brass) by selective corrosion, Washington, D.C.: Dept. of Commerce, Bureau of Standards: 1918.
4. M. Yu, W.Y. Li, X.K. Suo, and H.L. Liao, Effects of gas temperature and ceramic particle content on microstructure and microhardness of cold sprayed SiCp/Al 5056 composite coatings. Surf Coat Tech, 2013, 220, p. 102-106.
5. B. Torres, M.A. Garrido, A. Rico, P. Rodrigo, M. Campo, and J. Rams, Wear behavior of thermal spray Al/SiCp coatings, Wear, 2010, 268(5-6), p. 828-836.
6. E. Sansoucy, P. Marcoux, L. Ajdelsztajn, and B. Jodoin, Properties of SiC-reinforced aluminum alloy coatings produced by the cold gas dynamic spraying process, Surf Coat Tech, 2008, 202(16), p. 3988-3996.
7. O. Tazegul, O. Meydanoglu, and E.S Kayali, Surface modification of electrical contacts by cold gas dynamic spraying process, Surf Coat Technol, 2013, 236(24), p. 159-165.
8. H. Koivuluoto, and P Vuoristo, Effect of powder type and composition on structure and mechanical properties of Cu+Al2O3 coatings prepared by using low-pressure cold spray process, J Therm Spray Tech, 2010, 19(5), p. 1081-1092.
9. K.I. Triantou, D.I. Pantelis, V. Guipont, and M. Jeandin, Microstructure and tribological behavior of copper and composite copper+alumina cold sprayed coatings for various alumina contents, Wear, 2015, 336-337, p. 96-107.
10. J. M. Miguel, S. Vizcaino, C. Lorenzana, N. Cinca, and J. M. Guilemany, Tribological behavior of bronze composite coatings obtained by plasma thermal spraying, Tribol Lett, 2011, (42), p. 263-273.
11. Q. Wang, K. Spencer, N. Birbilis, and M.X. Zhang, The influence of ceramic particles on bond strength of cold spray composite coatings on AZ91 alloy substrate, Surf Coat Tech, 2010, 205, p. 50-56.
12. M. Yandouzi, P. Richer, and B. Jodoin, SiC particulate reinforced Al-12Si alloy composite coatings produced by the pulsed gas dynamic spray process: microstructure and properties, Surf Coat Tech, 2009, 203, p. 3260-3270.
13. Z.H. Zhang, W.Y. Li, J.J. Shen, Y.J. Chao, J.L. Li, and Y.E. Ma, Effect of backplate diffusivity on microstructure and mechanical properties of friction stir welded joints, Mater Des, 2013, 50, p. 551-557.
14. R.N. Raoelison, C. Verdy, and H.L Liao, Cold gas dynamic spray additive manufacturing today: Deposit possibilities, technological solutions and viable applications, Mater Des,

2017, in press.

15. W.Y. Li, K. Yang, S. Yin, X.W. Yang, Y.X. Xu, and R. Lupoi, Solid-state additive manufacturing and repairing by cold spraying: A literature review, J Mater Sci Tech, 2017, in press.
16. J.S. Zhang, Studying of repairing UH-60 helicopter by cold spraying of Air Force Research Laboratory, Inf Surf Eng, 2012, (1), p. 18-18. (In Chinese)
17. J. Villafuerte, and Wright D, Practical cold spray success: Repair of Al and Mg alloy aircraft components, Adv Mater Process, 2010, (168), p. 53-55.
18. V.K. Champagne, and D. Helfritch, The unique abilities of cold spray deposition, Inter Mater Rev, 2016, (61), p. 437-455.
19. J.C. Lee, H.J. Kang, W.S. Chu, S.H Ahn, Repair of damaged mold surface by cold-spray method, CIRP Annals-Manuf Tech, 2007, 56, p. 577-580.
20. C.Y. Chen, S. Gojon, Y.C. Xie, S. Yin, C. Verdy, Z.M. Ren, H.L. Liao, and S.H. Deng, A novel spiral trajectory for damage component recovery with cold spray, Surf Coat Tech, 2017, 309, p. 719-728.
21. L.X. Chen, and M. Chen, The coating performance of cold spraying Cu-Zn-A12O3 for repairing the waterway corrosion area of steyr engine, Mach Des Res, 2013, (29), p. 69-74. (In Chinese)
22. GB/T228-2010/ISO 6892: 2009. Tensile test method for the metal materials at room temperature. Standardization Administration of the People's Republic of China; 2010.
23. Http://fr.wikipedia.org/wiki/Duret%C3%A9_%28mat%C3%A9riau%29.
24. M. Yu, Elaboration de composites à matrice métallique d'alliages d'aluminium par projection à froid, Université de Technologie Belfort-Montbéliard, 2013.

Chapitre 3. Elaboration des revêtements laiton Cu60Zn40 par projection thermique et projection à froid

La littérature a permis de mettre en évidence des résultats sur les revêtements en laiton et les revêtements composites à base laiton, principalement préparés par électrodéposition [1-5] et par pulvérisation cathodique magnétron [6].

Dans ce chapitre, nous avons choisi d'étudier les revêtements de laiton réalisés par projection compte tenu du nombre très faibles de tentatives pour les fabriquer avec les procédés de projection. Ce matériau étant extrêmement sensible à l'oxydation, nous avons décidé de les élaborer à l'aide des deux techniques de projection les plus adaptées : le procédé sous basse pression (VPS) et le procédé à froid (CS). Les microstructures et les propriétés de ces revêtements seront étudiées et comparées. L'amélioration de la microstructure et des propriétés mécaniques par élimination des défauts seront exposées en évaluant les apports du post traitement par friction malaxage.

1. Influence des procédés VPS et CS sur les caractéristiques des revêtements

1.1. Introduction

La projection par plasma d'arc soufflé peut être scindée en deux catégories : l'une regroupant la projection à la pression atmosphérique (APS) et l'autre concernant la projection sous atmosphère contrôlée (VPS) [7]. La différence la plus critique entre ces deux catégories réside dans le taux d'oxygène obtenu dans les dépôts métalliques:

a. Lorsque le revêtement est élaboré à l'atmosphère, les particules sont oxydées par l'oxygène de l'air et la densité du revêtement n'est pas élevée (2 à 5 %) à cause de la faible vitesse des particules [7,8].

b. Lorsque le revêtement est formé sous atmosphère contrôlée d'argon (VPS, pression absolue comprise généralement entre 50 et 200 mbars), l'oxydation de la poudre devient nulle. La plus faible pression d'argon permet d'obtenir des vitesses de particules plus élevées, conduisant à des dépôts denses (de l'ordre de 1 %). De plus, le procédé VPS opère généralement à des températures de subjectiles élevées permettant la formation de revêtements avec une microstructure recristallisée.

Un autre procédé de projection permet d'atteindre les performances du procédé VPS en termes de densité et de faible teneur en oxygène : apparu il y a une dizaine d'années, il s'agit

de la projection à froid (Cold Spray). Concernant les dépôts à base de cuivre, en se référant à certaines études sur la comparaison de revêtements déposés par projection VPS et projection CS [9-12], il est constaté que:

c. Il n'y a pratiquement pas d'oxydation dans le dépôt quel que soit le mode de projection.

d. Les dépôts VPS et CS sont denses.

e. Les porosités de ces deux dépôts sont estimées à moins de 1 %.

f. Les revêtements CS montrent une apparence plus uniforme et des propriétés en termes de résistance à l'usure, conductivité électrique et dureté plus élevées que celles des revêtements VPS.

Cette partie s'attache donc à comparer les propriétés des revêtements de Cu60Zn40 élaborés par ces deux procédés afin de mettre en évidence l'effet des différences de microstructure, de phases et de textures sur les propriétés mécaniques, sur le comportement à l'usure et en corrosion.

1.2. Matériaux et paramètres de projection

La poudre utilisée dans cette étude présente un diamètre moyen de 35.5 +/- 3 µm. Ses morphologies (images MEB) en surface et en coupe transversale ont été présentées au chapitre précédent (Figure 2-1). La composition chimique de la poudre a été analysée par EDS: Cu: 59.45 wt. % et Zn: 40.55 wt. % (Figure 3-1). Ceci est en accord avec les données techniques du fournisseur: 58.5 à 61.5 wt. % en Cu.

Les paramètres opérationnels correspondant à chacune des deux projections VPS et CS ont été donnés dans les Tableaux 2.3 et 2.4 du chapitre précédent. Les revêtements de laiton Cu60Zn40 par procédé VPS et CS ont été effectués sur des plaques en acier et en cuivre de dimension 60 × 30 × 2 mm^3 et 200 × 100 × 3 mm^3.

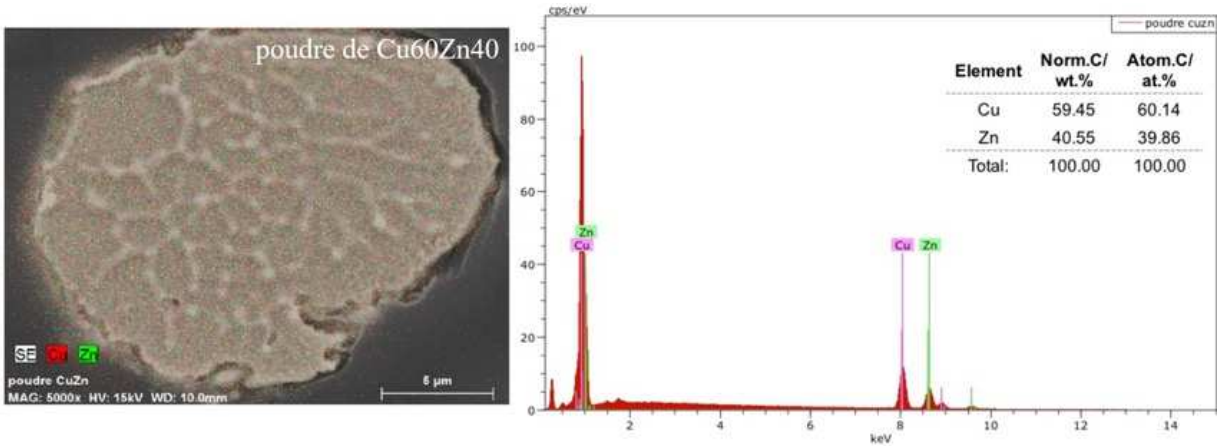

Figure 3-1. Cartographie EDS des compositions élémentaires de la poudre Cu60Zn40.

1.3. Microstructures des revêtements Cu60Zn40 VPS et CS

1.3.1. Compositions élémentaires du revêtement en laiton

La Figure 3-2 montre les analyses EDS des compositions élémentaires de Cu et Zn pour les deux revêtements.

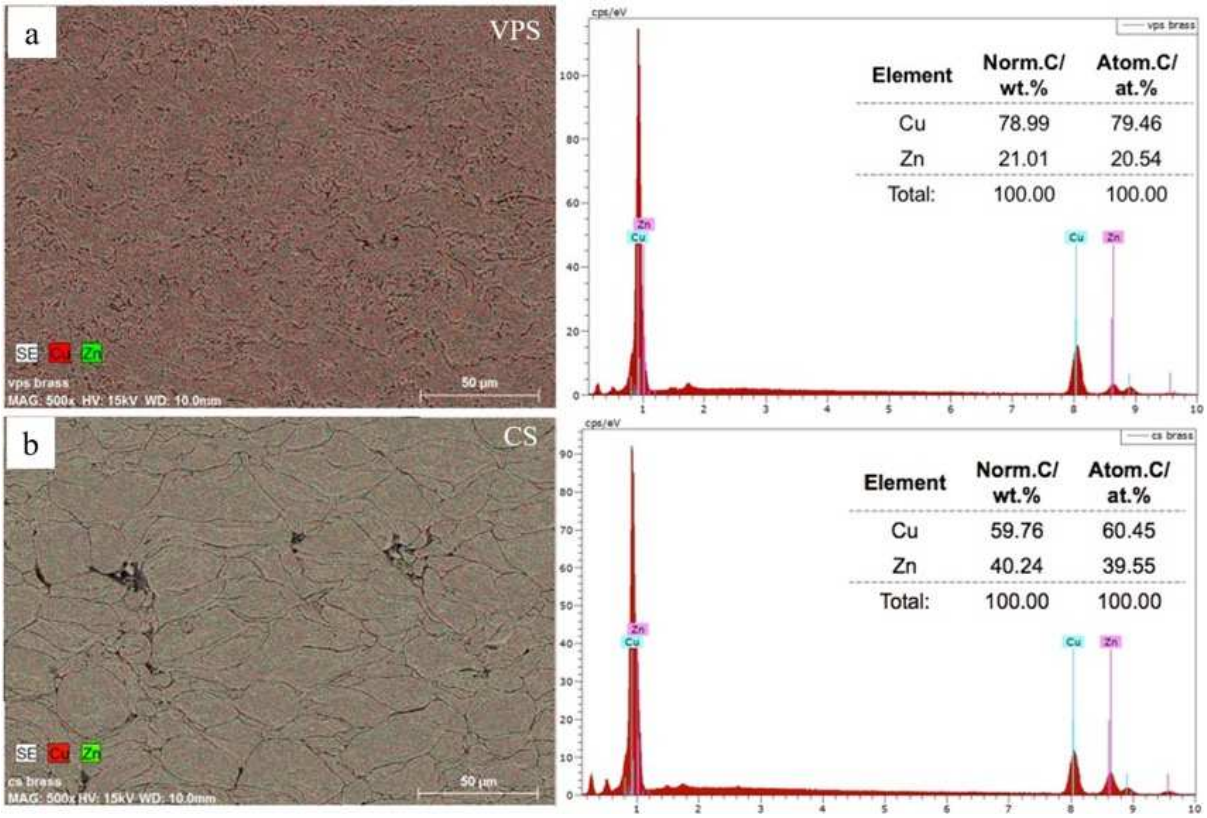

Figure 3-2. Cartographie EDS des compositions élémentaires dans le revêtement VPS (a) et CS (b).

Avec un pourcentage de 59.45 wt. % dans la poudre Cu60Zn40, une perte importante de zinc intervient pour le dépôt élaboré avec le procédé VPS, conduisant de fait à une augmentation proportionnellement forte du Cu jusqu'à 79 wt. %. L'une des raisons expliquant cette modification de composition provient de la température mise en œuvre pendant le procédé VPS [13]. En effet, le zinc possède un point de fusion et une température d'ébullition très basse, respectivement de 419.5 °C et 907 °C [14]. Par conséquent, la vaporisation préférentielle du zinc ou des phases riches en Zinc se produit, la température du jet de plasma atteignant localement 10000 K et le substrat se stabilisant à une température de 800 °C lors de la projection [15].

Concernant les résultats pour le revêtement CS (Figure 3-1b), la composition reste quasiment identique à celle de la poudre d'origine, la température du procédé CS (préchauffage du gaz à 450 °C) ne permettant pas aux particules d'atteindre la température de fusion du Cu60Zn40 (905 °C) [14]. Une modélisation avec le logiciel KSS (Kinetic Spray Solutions GmbH) a été effectuée pour valider ce dernier point.

1.3.2. Transformation de phases dans les revêtements laiton

Les spectres DRX de la poudre, des revêtements VPS et CS ont été obtenus (Figure 3-3). Il est mis en évidence que la poudre est constituée entièrement de la phase β'.

Pour le revêtement VPS, la perte de zinc conduit logiquement à la formation d'une solution solide α. L'augmentation de l'intensité des pics dans le revêtement VPS indique une taille de grains recristallisés plus élevée et les maclages dans les grains α conduisent aussi à un décalage vers la droite de ces pics α.

Dans le revêtement CS, les phases α et β' sont générées. Les largeurs des pics sont plus importantes, ce qui pourrait être dû à la formation de sous-grains et de micro-contraintes sous l'effet de la déformation plastique des particules.

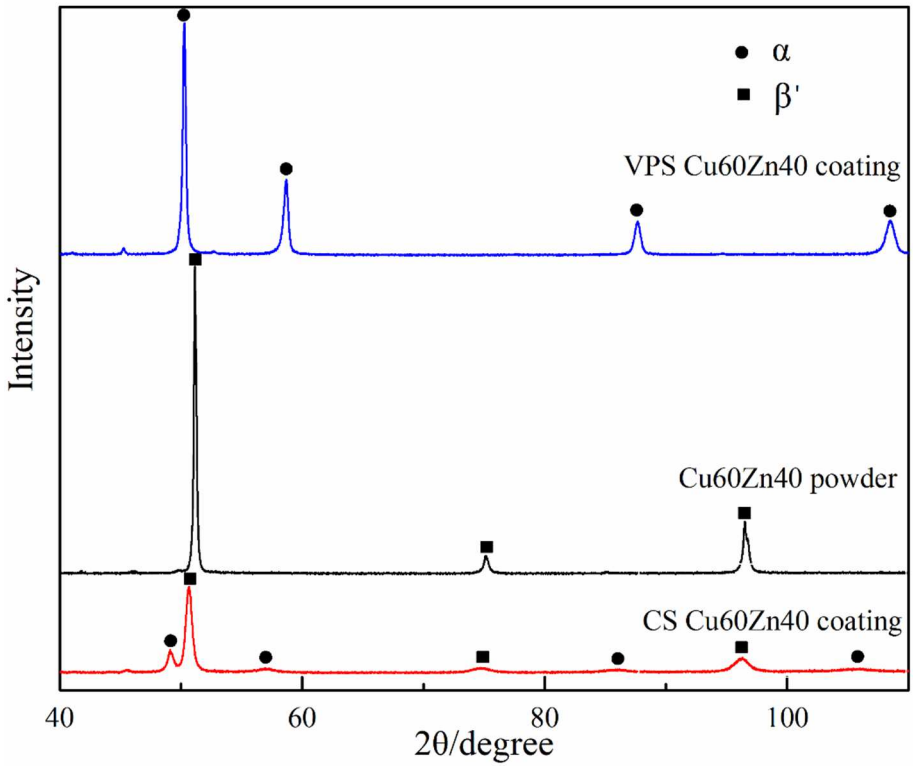

Figure 3-3. Spectres DRX de la poudre et des revêtements VPS et CS.

Des analyses EBSD (Figure 3-4) ont été réalisées dans le but d'identifier l'évolution précise des phases. Comme le montre la Figure 3-4a, la phase majoritaire α et une grande quantité de maclages, représentés par les lignes jaunes, peuvent être observées dans le revêtement VPS. Ces maclages de recuit (refroidissement lent des pièces après projection) sont uniformément répartis et ceci uniquement dans la phase α représentée par la couleur rouge. Une faible fraction de la phase non équilibrée γ-Cu_5Zn_8 (en couleur bleue) avec une structure cubique complexe a été produite dans des zones ayant une concentration plus élevée en Zn en raison de l'effet thermomécanique généré pendant le procédé VPS.

Pour le revêtement CS, la présence de deux solutions solides est obtenue avec toutefois une nette prépondérance de la phase α (couleur rouge) par rapport à la phase intermétallique

β (couleur jaune) (Figure 3-4c). Dans la phase α, quelques maclages sont identifiés, ce qui peut être attribué à la déformation induite par l'impact à grande vitesse ou à des particules peu déformées présentant déjà des macles.

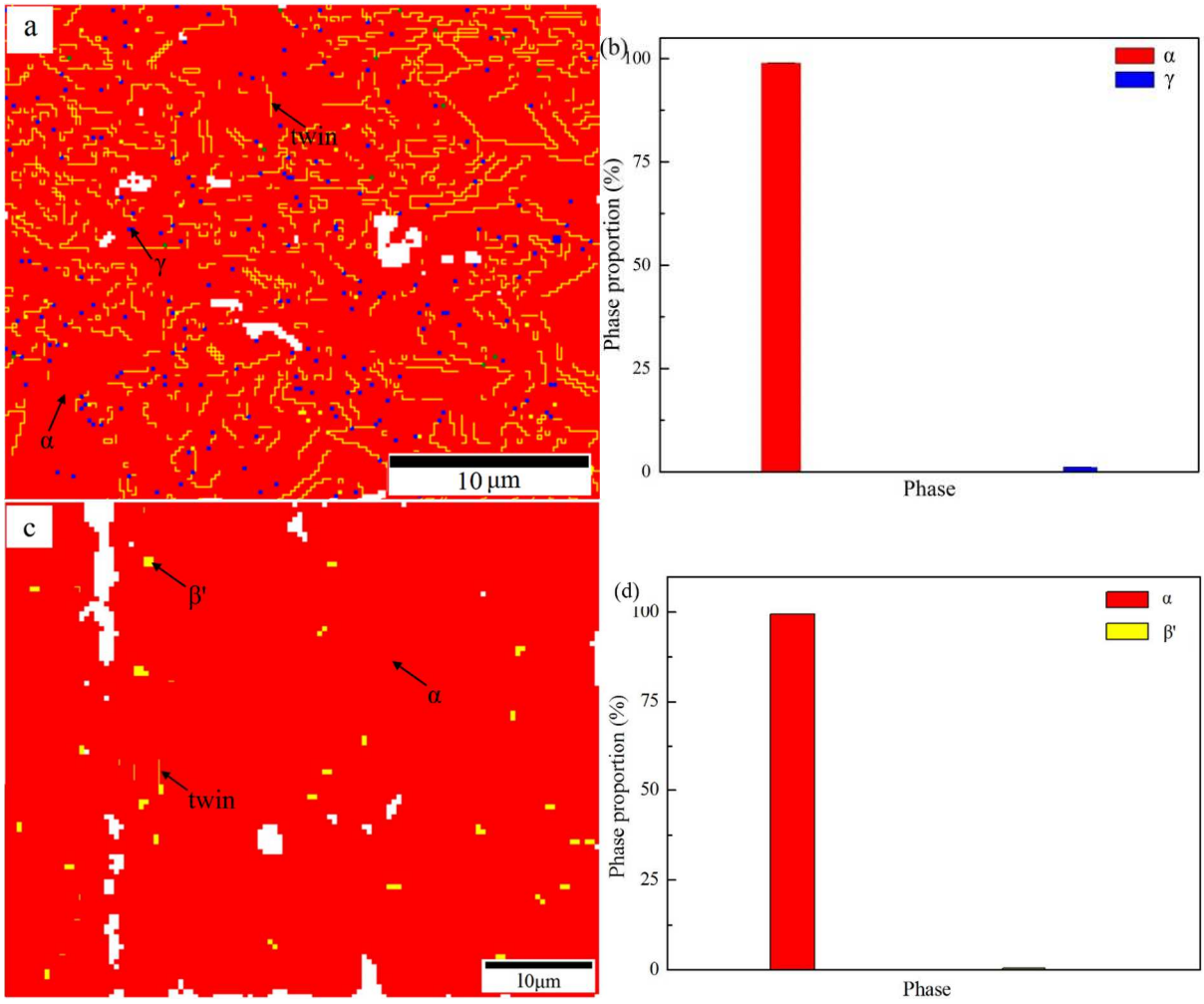

Figure 3-4. Images EBSD des revêtements (a) VPS et (c) CS, et leurs proportions de phase (b) et (d) les couleurs rouge, jaune et bleu correspondent aux phases de α, β' et γ, les lignes jaunes indiquent les maclages.

1.3.3. Microstructures des revêtements en laiton

Les microstructures (vues en coupe transversale) des revêtements VPS et CS élaborés avec la poudre Cu60Zn40 sont présentées sur la Figure 3-5. Le revêtement VPS montre une microstructure dense (porosité de 0.35 %), composée de particules fondues et semi-fondues donnant une structure lamellaire (Figure 3-5a). En raison de la température élevée générée lors du procédé VPS, une structure recristallisée apparaît dans le revêtement (Figure 3-5b). Cela suggère qu'une liaison métallurgique s'est formée entre les interfaces des particules, corroborant ainsi les analyses de Gassot et al. [15]. Au cours de ce procédé enfin, les particules ont subi d'une part la vaporisation partielle du zinc puis la solidification rapide des particules à l'impact sur le substrat. Le zinc restant se trouve alors dissous dans le cuivre et forme une

solution solide substitutive de Zn dans Cu. Comme il est mentionné dans la littérature [16], la formation de solutions solides substitutives de Zn dans Cu est régie par les règles de Hume-Rothery. Ces règles préconisent que la solubilité d'un métal avec une valence plus élevée existe dans un solvant de valence inférieure, ce qui est le cas entre le Zn, plus soluble, et le Cu. En plus, une énergie de défaut d'empilement plus faible de l'alliage Cu-Zn contribue à former des maclages fins dans la solution solide comme cela apparaît en plus fort grossissement (Figure 3-5b).

Pour le revêtement CS (Figure 3-5c), il semble que les particules de poudre ont subi une déformation sévère et semblent être fortement liées mécaniquement les unes aux autres. En effet, la présence d'une interface tout à fait visible entre les particules encastrées suggère que la liaison mécanique est le principal mécanisme de liaison dans le revêtement CS. Cependant, par rapport au revêtement de cuivre pur [10,11], la déformabilité des particules de laiton n'est pas suffisante pour remplir tous les interstices entre particules déposées en raison de leur dureté (95 HV) pratiquement deux fois plus élevée que celle du cuivre pur (50 HV). En conséquence, ce revêtement présente des pores (porosité totale 1.12 %) et des jonctions imparfaites entre particules (Figure 3-5d). Par rapport à la microstructure des particules de la Figure 2-1d, le maclage de déformation induit par l'impact des particules est clairement identifiable dans la particule interne (flèche sur la Figure 3.5d).

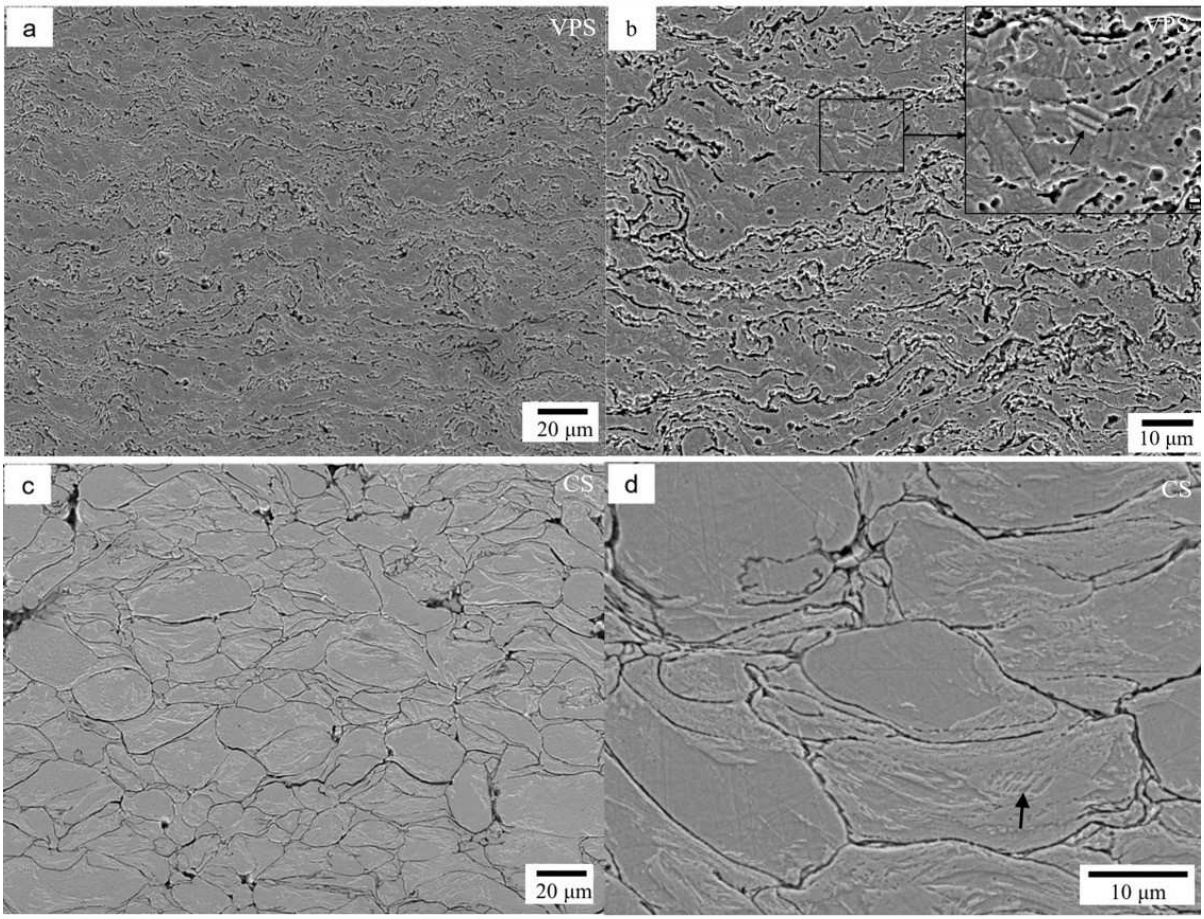

Figure 3-5. Analyses MEB en coupe transversale des revêtements (a et b) VPS et (c et d) CS.

Des analyses EBSD ont également été effectuées pour étudier les microstructures des revêtements déposés par VPS et CS. La Figure 3-6 donne les images des cartographies d'orientation et de distributions des tailles de grains dans ces deux revêtements.

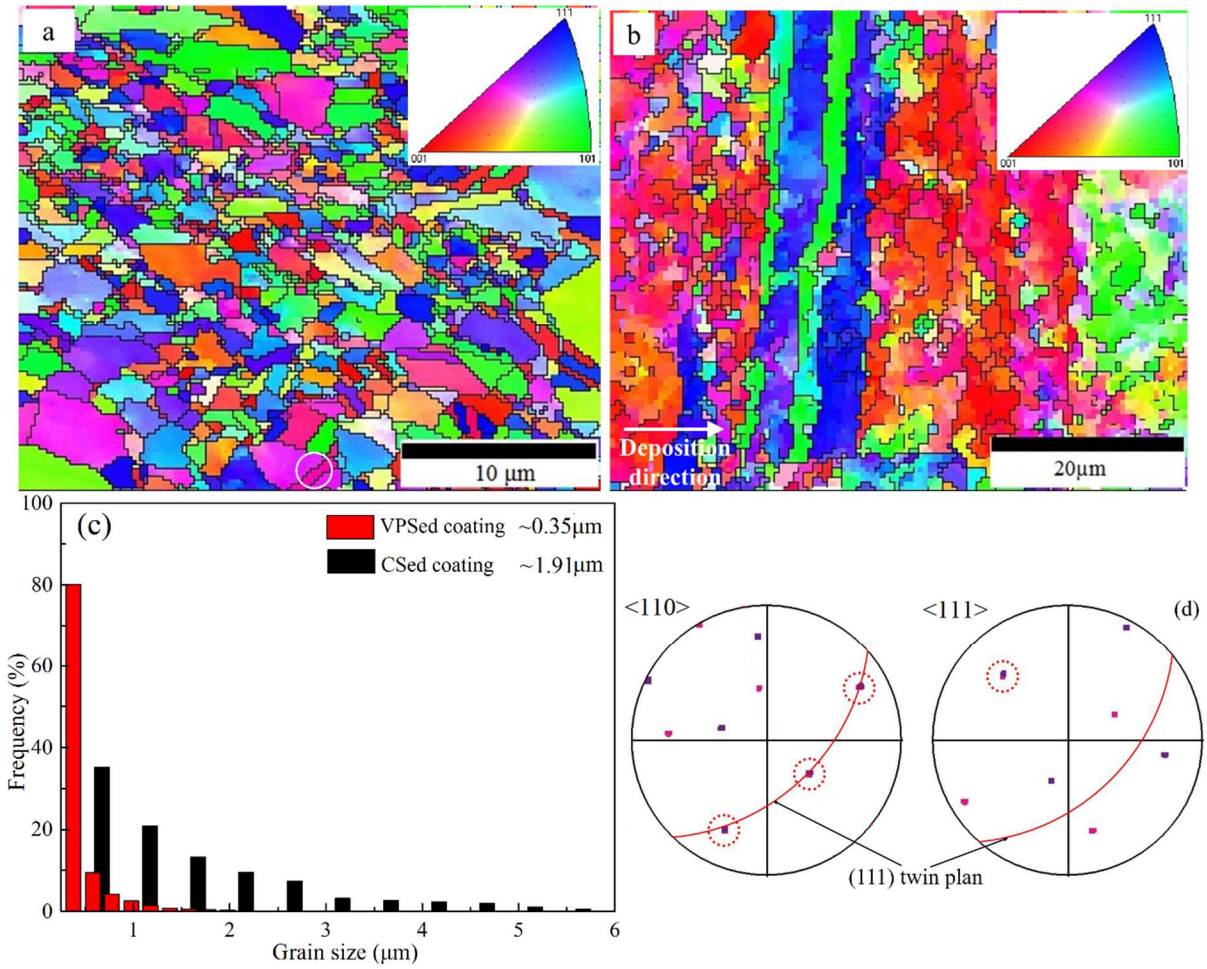

Figure 3-6. Analyses EDSD des revêtements (a) VPS et (b) CS, (c) distribution en taille de grains des deux revêtements, et (d) figures des plans (a), <110> et <111> où les directions sont marquées par de petits cercles. Les arcs circulaires rouges représentent les plans maclés (111).

Le revêtement VPS présente une structure uniforme, recristallisée avec des grains fins d'une taille moyenne de 0.35 µm. La microstructure finale présente une interdiffusion et une recristallisation dues à la fois à la température haute du procédé et à l'absence d'oxygène.

En comparaison, le revêtement CS présente une microstructure localement aplatie (formation de bandes) avec une taille moyenne de grains de 1.9 µm (Figure 3-6c). Certaines particules de Cu60Zn40 sont extrêmement déformées tandis que d'autres conservent quasiment leur forme initiale. Ceci suggère qu'une déformation non homogène des particules a lieu lors du procédé CS. Il est clairement démontré aussi que l'effet de l'impact rend les grains proches de l'interface entre particules plus petits par rapport à ceux à l'intérieur des particules en raison de la recristallisation dynamique et la déformation subie [17]. Les grains proches de la surface de la particule sont donc orientés et entourent ceux de l'intérieur de la

particule déposée. On remarque aussi certains défauts, comme la présence de grosses porosités, qui apparaissent causées par une déformation insuffisante des particules.

Des figures de plans détaillées ont été réalisées sur la microstructure du revêtement VPS au niveau de la zone définie par un cercle blanc sur la Figure 3-6a. Dans la figure du plan <110>, les points de couleur violette et rose correspondent aux couleurs des grains obtenus par l'analyse EBSD. Trois directions <110> situées sur le plan double cohérent (111) (arc rouge) sont partagées par les régions maclées et non maclées. Cette nature maclée peut également être mise en évidence dans le <111> pole figure (droite dans la Figure 3-6d), où la direction encerclée est une direction commune <111> à la fois au grain pourpre et grain rose. Le plan du maclage (111), dont la normale correspond à cette direction commune <111>, est également indiqué par un arc rouge dans cette figure de pôle. De toute évidence, les trois autres paires de directions non communes ont une relation symétrique par rapport au plan maclé.

La distribution des joints de grains dans le revêtement VPS et la distribution correspondante des angles de désorientation sont respectivement représentées sur les Figures 3-7a et 3-7b. Comme on peut le voir sur la Figure 3-7a, la génération de grains est observable, principalement attribuable à la recristallisation et à la solidification rapide au cours du procédé VPS mettant en œuvre une température élevée. Lorsque l'on considère les angles de désorientation des joints de grain supérieurs à 2^{o}, la microstructure du revêtement VPS en comporte un grand nombre, 84.36 %, le reste correspondant aux angles des joints de grain à faible angle soit 15.64 %. Ces derniers joints de grain à faible angle ont tendance à se retrouver accumulés au sein du revêtement, tandis que d'autres régions montrent une distribution des grains plus uniforme. Cette distribution non homogène peut être expliquée par la température élevée du substrat qui permet le recuit des particules déposées au cours de la formation du dépôt. Ce recuit est bénéfique puisqu'il diminue les contraintes dans le revêtement et améliore les liaisons entre particules [16]. Par conséquent, ces régions avec moins d'accumulation de joints de grain à faible angle et avec une plus grande formation de grains pourraient être induites par ce recuit. En plus de cela, 71 % des joints de grain sous grands angles, représentés par les lignes rouges sur la Figure 3-7a, sont responsables des limites Coincidence Site Lattice (CSL) Σ3 pendant la recristallisation du revêtement VPS. Comme le montre la Figure 3-4b, il existe un recuit massif de grains maclés avec le procédé VPS.

Les images des joints de grain et la distribution correspondante des angles de désorientation du revêtement élaboré par CS sont présentées sur la Figure 3-7c et 3-7d. Le revêtement CS est composé d'une faible quantité de joints de grain sous grand angle de 22.6 % et d'une majorité de joints de grain sous faible angle, 78.4 %. Ces proportions, inverses de celles mesurées sur le revêtement VPS, montrent qu'une forte densité de dislocations et de sous-grains est distribuée dans les grains qui sont fortement déformés par le procédé CS. Comme cela a déjà été observé par Sampath et al. et Assadi et al. [16, 18], un grand nombre de dislocations s'accumulent près des joints des grains lorsqu'une particule percute à grande vitesse un substrat ou des particules déjà déposées. Ces dislocations correspondnent aux joints de grain sous grand angle dans les grains intensément allongés.

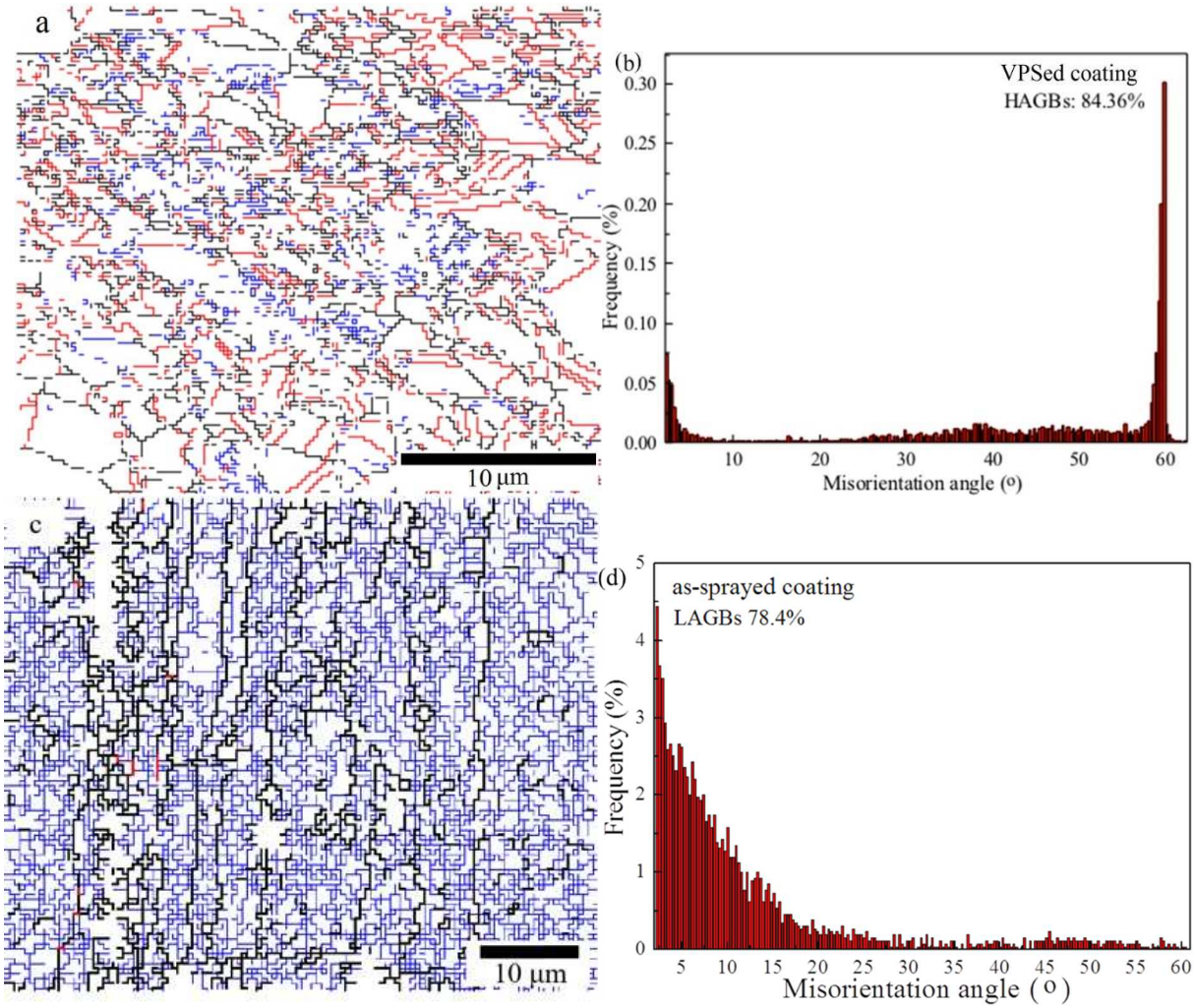

Figure 3-7. Images EBSD des joints de grain dans les revêtements (a) VPS et (b) CS, lignes noires, bleues et rouges représentant respectivement les joints de grain sous grand angle (θ≥ 15°), les joints de grain sous petit angle (15°> θ> 2°) et les joints de maclages. Distribution des angles de désorientation dans les revêtements (c) VPS et (d) CS.

1.3.4. Microtexturation des revêtements de laiton

L'évolution des microstructures pendant l'impact des particules projetées avec le procédé Cold Spray est induite par la déformation plastique des particules et elle est étroitement liée aux changements de texture dans le revêtement. Une comparaison de l'orientation des grains au sein des revêtements VPS et CS est présentée en Figure 3-6 sous la forme de figures de pôles {100}, {110} et {111}. On constate que le revêtement VPS présente une texture homogène, ce qui indique qu'aucune orientation privilégiée n'est décelée. Cela concorde bien avec les effets couplés d'une diminution de contraintes et d'une recristallisation au cours du procédé [16]. Le revêtement CS quant à lui montre une texture cristallisée plus forte (zone bleue majoritaire) après une déformation plastique intense.

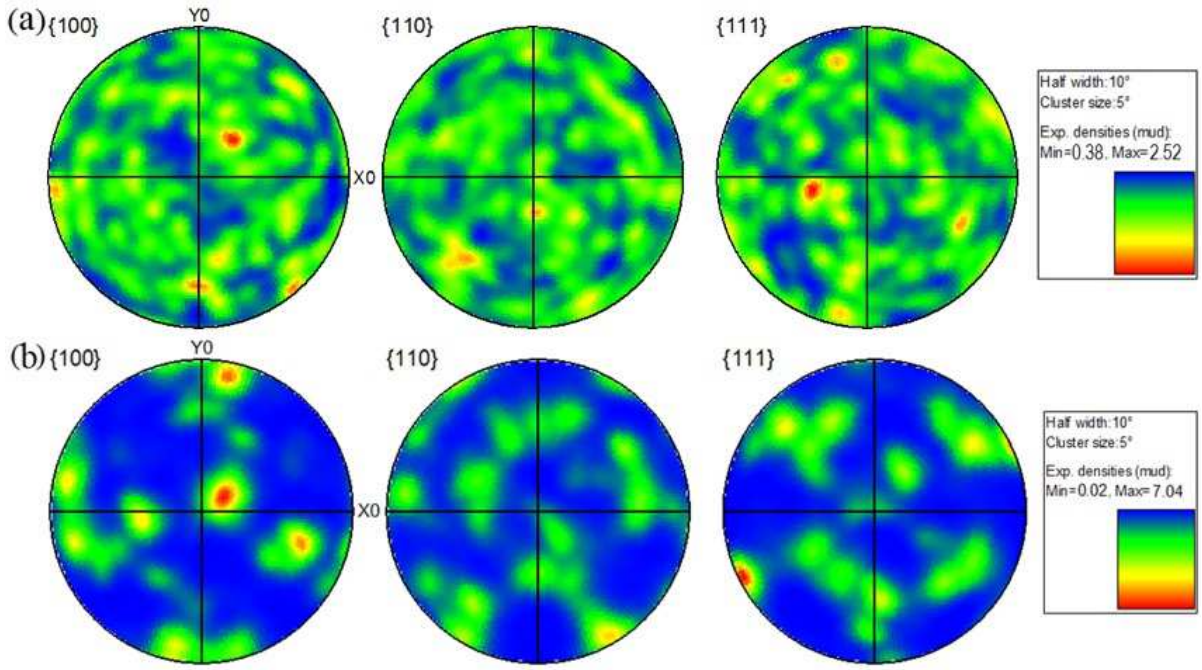

Figure 3-8. Figures de pôles des revêtements (a) VPS et (b) CS.

1.4. Propriétés des revêtements Cu60Zn40 VPS et CS

1.4.1. Microdureté

Des tests de microdureté Vickers ont été réalisés sur les revêtements VPS et CS sous une charge de 300 g (Figure 3-9). Dans le travail de Li et al. [19] sur le revêtement CuNiIn projeté par CS, certaines fissures ont été formées lors du processus d'indentation. Dans notre travail, aucune fissure n'a été décelée après le test ce qui laisse à penser que la cohésion entre particules est forte pour les deux revêtements.

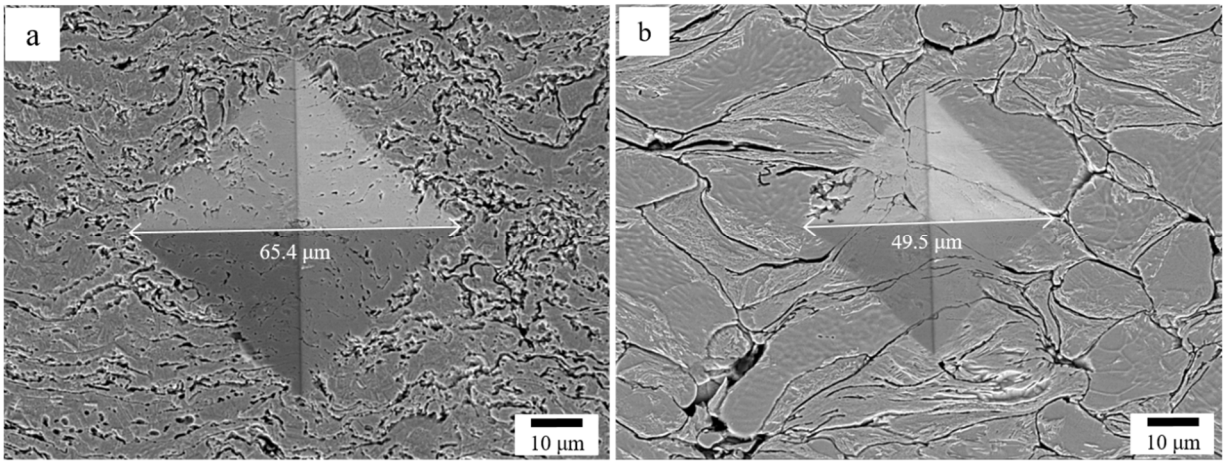

Figure 3-9. Micrographies MEB en coupe transversale des revêtements (a) VPS et (b) CS après indentation.

Les résultats de microdureté des revêtements VPS et CS ainsi que les analyses EDS (les couleurs rouge et vert représentent les éléments Cu et Zn) des indentations correspondantes sont présentés en Figure 3-10. La dureté moyenne du revêtement VPS atteint 119.3 ± 11.6 $Hv_{0.3}$, ce qui est quasiment deux fois moins important que la dureté du revêtement CS, d'une valeur moyenne de 211.8 ± 9.8 $Hv_{0.3}$. Cette dureté élevée est due, d'une part, à l'effet de durcissement via l'impact répété des particules comme expliqué par Huang et al. [21] et, d'autre part, à la présence de solutions solides dans le revêtement comme mentionné par Moshkovich et al. [22]. La dureté inférieure du revêtement VPS est quant à elle attribuable au recuit lors de la projection et à la vaporisation du zinc, ce qui contribue à la diminution des contraintes et à une décroissance de la phase β.

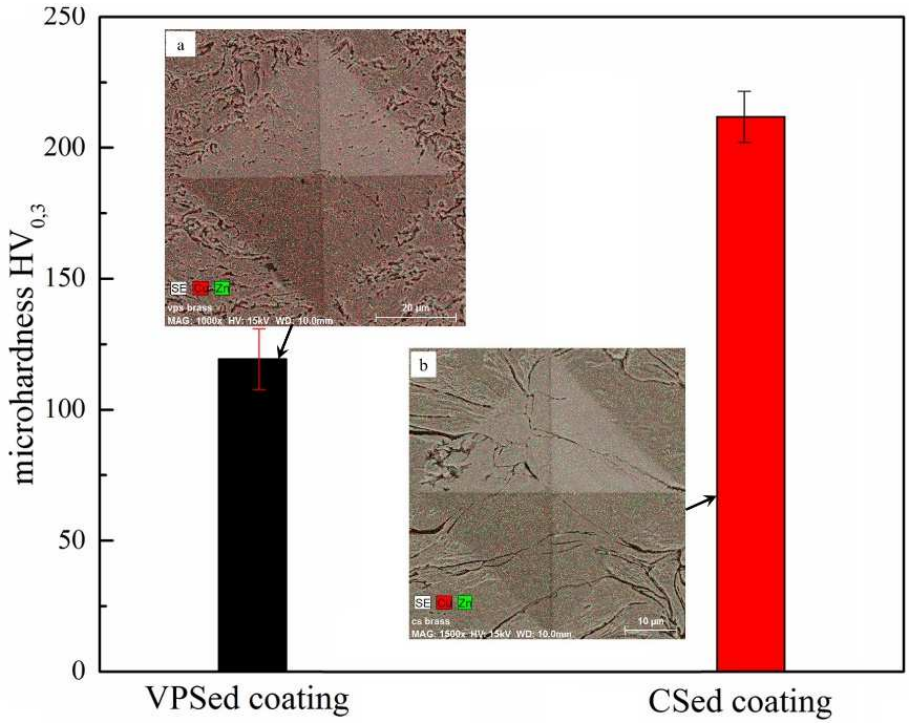

Figure 3-10. Microdureté des revêtements VPS et CS et images EDS des indentations correspondantes (les couleurs rouge et vert représentent les éléments Cu et Zn).

1.4.2. Comportement tribologique

1.4.2.1. Coefficient de frottement et taux d'usure

L'évolution des coefficients de frottement des revêtements VPS et CS en fonction du temps (10 min) de glissement est illustrée sur la Figure 3-11. Après une courte période, les deux coefficients de frottement se stabilisent partiellement, de façon plus prononcée pour le revêtement CS que pour le revêtement VPS. Il est clairement démontré que le coefficient de frottement de l'échantillon VPS présente une valeur beaucoup plus élevée que celle de l'échantillon CS. Ce coefficient varie entre 0.57 et 0.9 pour le revêtement VPS, tandis qu'il oscille faiblement autour de la valeur 0.19 pour le revêtement CS. Le coefficient de frottement plus élevé de l'échantillon VPS est associé à sa microdureté plus faible [23].

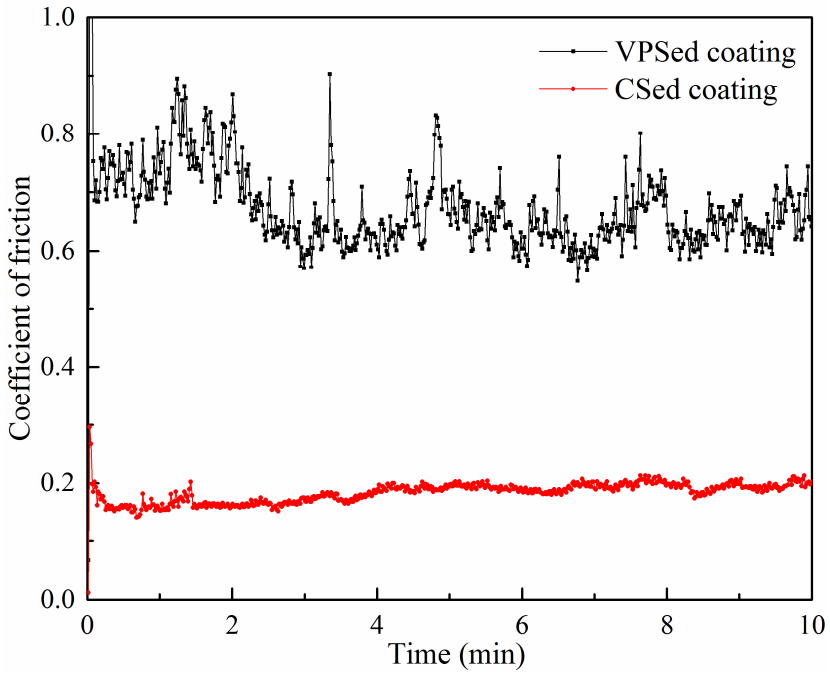

Figure 3-11. Coefficients de frottement des revêtements VPS et CS avec le temps de 10 min à température ambiante.

La Figure 3-12 fournit les taux d'usure des deux échantillons. L'échantillon CS montre un taux d'usure réduit de plus d'un ordre de grandeur par rapport à celui de l'échantillon VPS, 1.3 ± 0.02 $\times 10^{-5}$ mm^3/mN comparé à 2.36 ± 0.39 $\times 10^{-4}$ mm^3/mN.

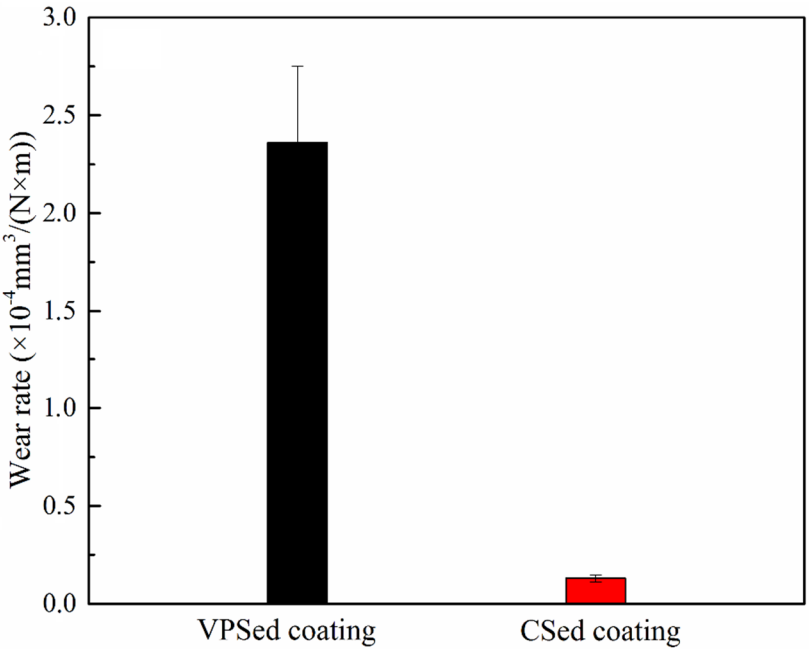

Figure 3-12. Taux d'usure des revêtements VPS et CS avec un temps de glissement de 10 min à température ambiante.

Ceci s'explique par la plus grande résistance à l'usure du revêtement CS associable à sa microdureté supérieure [24]. Les écarts importants observés dans l'augmentation du

coefficient de frottement et la diminution du taux d'usure du revêtement CS seront détaillés et discutés dans le paragraphe suivant portant sur les mécanismes tribologiques.

1.4.2.2. Mécanismes tribologiques

Concernant le revêtement VPS, la Figure 3-13a montre la trace d'usure obtenue. La position du balayage est indiquée par la ligne jaune. La distribution des compositions en Cu, Zn, O et Fe sur la zone correspondant à la trace d'usure a été analysée par EDS (Figure 3-13b). Les éléments Cu et Zn se répartissent de manière homogène dans la trace. On observe des traces d'usure peu profondes sur la surface du revêtement VPS. Ces formes brimées sont étroitement liées à une fonction de glissement de la bille. Sous des forces de cisaillement répétées, des fissures se sont produites dans la direction perpendiculaire à celle de glissement et le revêtement s'écaille ainsi progressivement. Dans ce cas, l'adhésion entre le dépôt et la bille est un facteur dominant du comportement tribologique. Cette morphologie de formes brimées provient de la déformation superficielle de la surface du dépôt parallèlement à la direction de glissement et ce phénomène se produirait dans les conditions combinées d'une grande force d'adhérence au niveau de la zone de glissement, une faible dureté mais une grande ductibilité du revêtement.

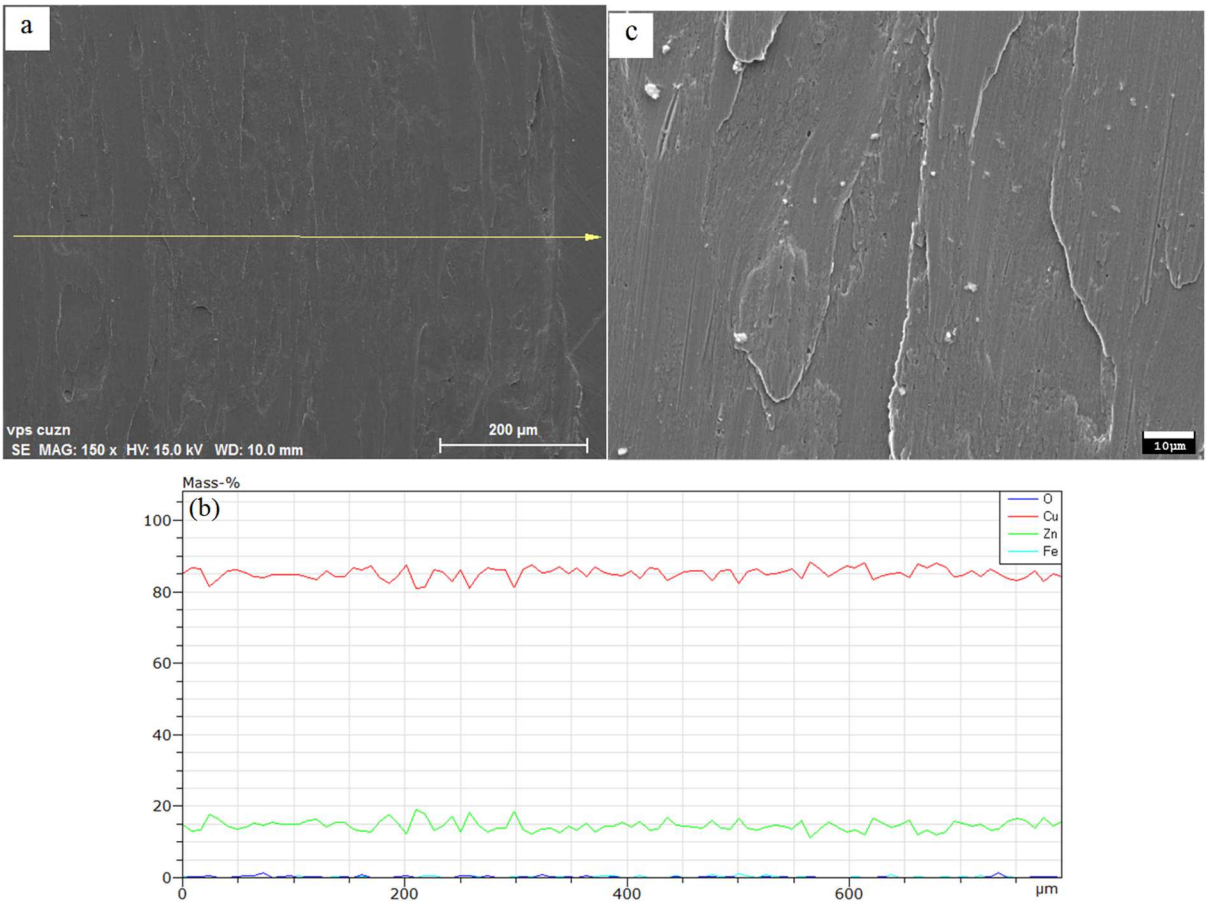

Figure 3-13. Morphologies des traces d'usure (a) et analyses EDS (b) du revêtement VPS, et (c) grossissement de l'image (a).

Concernant le revêtement CS, les mêmes analyses ont été effectuées (Figure 3-14). Les surfaces d'usure et la distribution des éléments dans le revêtement CS indiquent un mécanisme tribologique différent de celui du revêtement VPS. Le revêtement ne présente aucun effet de délamination au niveau de la trace d'usure. Le comportement à l'usure du revêtement CS est identifiable à une micro-abrasion. Comme analysé auparavant, le revêtement CS présente une microstructure durcie par la déformation des particules et renferme de plus la phase dure et fragile β'. Cette fonctionnalité entraîne une réduction de la plasticité et une réduction de l'usure. Par conséquent, la trace d'usure sur le revêtement CS présente une morphologie relativement lisse après usure.

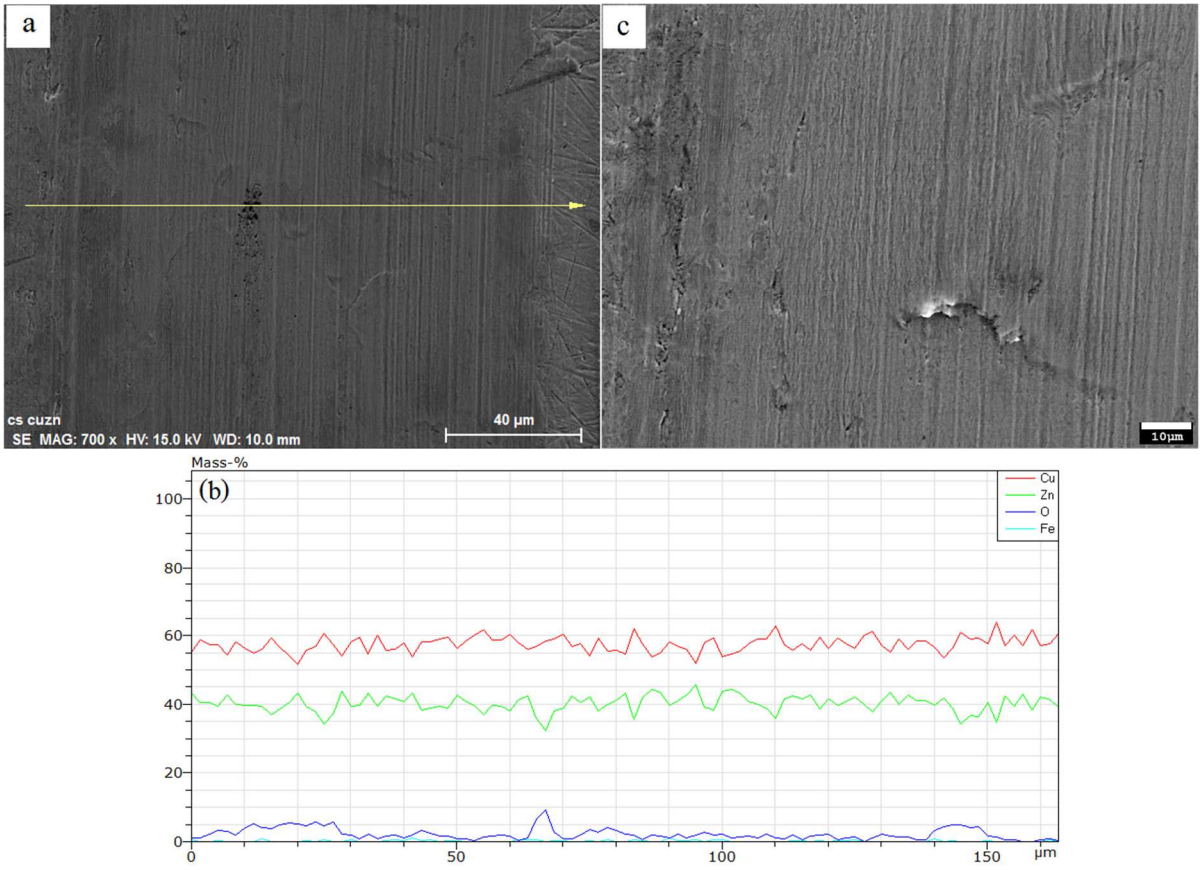

Figure 3-14. Morphologies des traces d'usure (a) et analyses EDS (b) du revêtement CS, et (c) par grossissement de l'image (a).

1.4.3. Comportement électrochimique

Les courbes de polarisation et diagrammes EIS ont été utilisés pour étudier les comportements électrochimiques des revêtements, ce qui par voie de conséquences donne des voies d'interprétations du comportement vis-à-vis de la corrosion, au moins pour ce qui s'agit du mode. Les résultats ont été obtenus pour des revêtements élaborés à partir des deux modes d'élaboration considérés, soit le procédé VPS et le procédé CS.

La Figure 3-15 montre les courbes de polarisation obtenues.

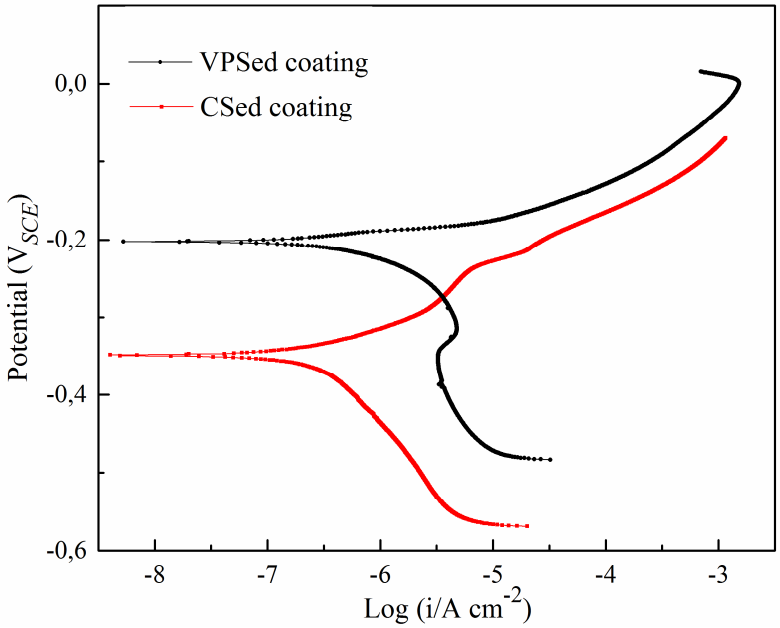

Figure 3-15. Courbes de polarisation Tafel des revêtements: (a) VPS et (b) CS.

A partir des courbes de polarisation il a été possible d'identifier quelques points d'intérêts qu'il convient de prendre avec les précautions d'usage nécessaires. En effet, à partir des extrapolations de Tafe, il a été possible d'identifier le potentiel de corrosion et les densités de courant de corrosion à ce potentiel de corrosion. Toutefois, il convient de rappeler que ces extrapolations sont valables uniquement lorsque le système électrochimique présente des cinétiques réactionnelles limitées par des phénomènes de transfert de charge uniquement. Or, dans notre cas les pentes cathodiques indiquées sur la Figure 3.15 renseignent bien du contrôle diffusionnel assuré par la présence d'oxygène classiquement enregistrées pour des mesures réalisées dans des conditions d'aération normales de la solution. C'est donc pour tenter de tirer les grandes lignes de comparaison entre les différents revêtements que ces extrapolations de Tafel et l'identification des pentes anodique (βa) et cathodiques (βc) sont présentés dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1. Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation Tafel des revêtements VPS et CS.

Dépot	E_{corr}(V_{SCE})/V	i_{corr}/(μA·cm^{-2})	β_c/(V·dec^{-1})	β_a/(V·dec^{-1})
VPS	-0.218	0.783	0.065	0.039
CS	-0.345	0.235	0.141	0.052

La densité de courant mesurée au potentiel de corrosion correspond, selon le mode de corrosion étudié, soit à la vitesse de corrosion généralisé, soit à la vitesse des réactions de dissolution nécessaires à la modification de surface par la formation d'un film passif, ou au contraire à l'entretien d'une corrosion généralisée imitée par un phénomène diffusionnel. Dans notre cas il est difficile d'arbitrer entre l'un ou l'autre des mécanismes car si la branche

cathodique donne suffisamment d'informations, il semble qu'il aurait été pertinent de balayer plus loin en potentiel dans la partie anodique de la courbe. Il est en effet établi que les alliages de cuivre sont protégés de la corrosion en raison de la formation d'un film d'oxyde de type Cu_2O. Pour autant, il s'agit ici de revêtements de laiton ce qui impose des phénomènes significatifs de dissolution sélective du Zinc pour permettre la mise en place de ce film d'oxyde. Dans ces conditions il est possible d'envisager que ce qui est précisément enregistré sur les courbes est essentiellement limité par les phénomènes de dissolution sélective. L'allure des courbes semble le démonter, notamment celle enregistrée à partir du revêtement élaboré par VPS (courbe noire), qui semble montrer le début d'une prépassivation, signe que la dissolution sélective totale du zinc est atteinte.

Il est possible de conclure que les procédés ont une influence significative sur la valeur des points caractéristiques obtenus mais pas sur l'allure générale des courbes. Ce point est très important car il permet de conclure que les procédés interviennent beaucoup sur les cinétiques réactionnelles et peu sur la nature des réactions elles-mêmes. Le revêtement VPS présente un potentiel de corrosion (E_{corr}) -0.218 V/ECS alors que celui du revêtement CS est de -0.345 V/ECS. Le potentiel du revêtement élaboré par VPS est plus noble que celui élaboré par CS.

Cette différence peut être associée à la perte du zinc lors de l'élaboration du revêtement VPS (potentiels d'électrode standard: E_{Zn}= -0.763 V et E_{Cu}= +0.337 V). En effet, le potentiel de corrosion d'un matériau est un potentiel mixte entre le milieu et les différents constituants de l'alliage. Il est donc possible que la perte de zinc par des phénomènes d'oxydation sélective du zinc pendant la projection à haute température, privilégie la réaction du cuivre [25]. Cette hypothèse peut d'ailleurs être confirmée par la présence du début de pic observé sur la courbe du revêtement VPS. Si le zinc est mis en jeu dans les oxydes interlamellaire ou absent du fait des volatilisation pendant la projection, il est cela expliquerait pourquoi ce pic est déjà visible. Dans le cas du revêtement élaboré par CS, cette prépassivation est retardée car il y a plus de zinc. Notons en outre que les pentes cathodiques (β_c) et anodiques (β_a) renseignent d'un contrôle mixte de la réactivité des alliages [26]. La valeur de i_{corr} du revêtement VPS (0.783 $\mu A/cm^2$) est supérieure à celle du revêtement CS (0.235 $\mu A/cm^2$). Ces valeurs ne renseignent rien en termes de résistance à la corrosion mais permettent de renseigner sur l'aptitude à la passivation. Il semble que le revêtement VPS soit moins apte à la passivation que celui élaboré par CS. Si cette conclusion pourrait sembler contradictoire avec les observations précédentes, elles peuvent en revanche rendre compte que du fait que le revêtement VPS est plus réactif. Par voie de conséquence il risque d'être plus sensible vis-àvis de la corrosion. Les m écanismes de corrosion reposent donc sur un processus de couplage galvanique entre une fraction majoritaire de cuivre dans le revêtement avec le zinc de l'alliage.

Pour étudier davantage encore les performances électrochimiques des deux revêtements VPS et CS, la spectroscopie d'impédance AC a également été utilisée. L'analyse EIS est présentée par les tracés de Nyquist (Figure 3-16a) et de Bode (Figure 3-16b). Les mesures ont été réalisées au potentiel de corrosion, donc pendant la phase de mise en conformité de la surface avec le milieu. Par conséquent les phénomènes enregistrés ont identiques à ceux

décrits pour les courbes de polarisation, c'est-à-dire une réaction anodique dont la cinétique est égale à la cinétique cathodique.

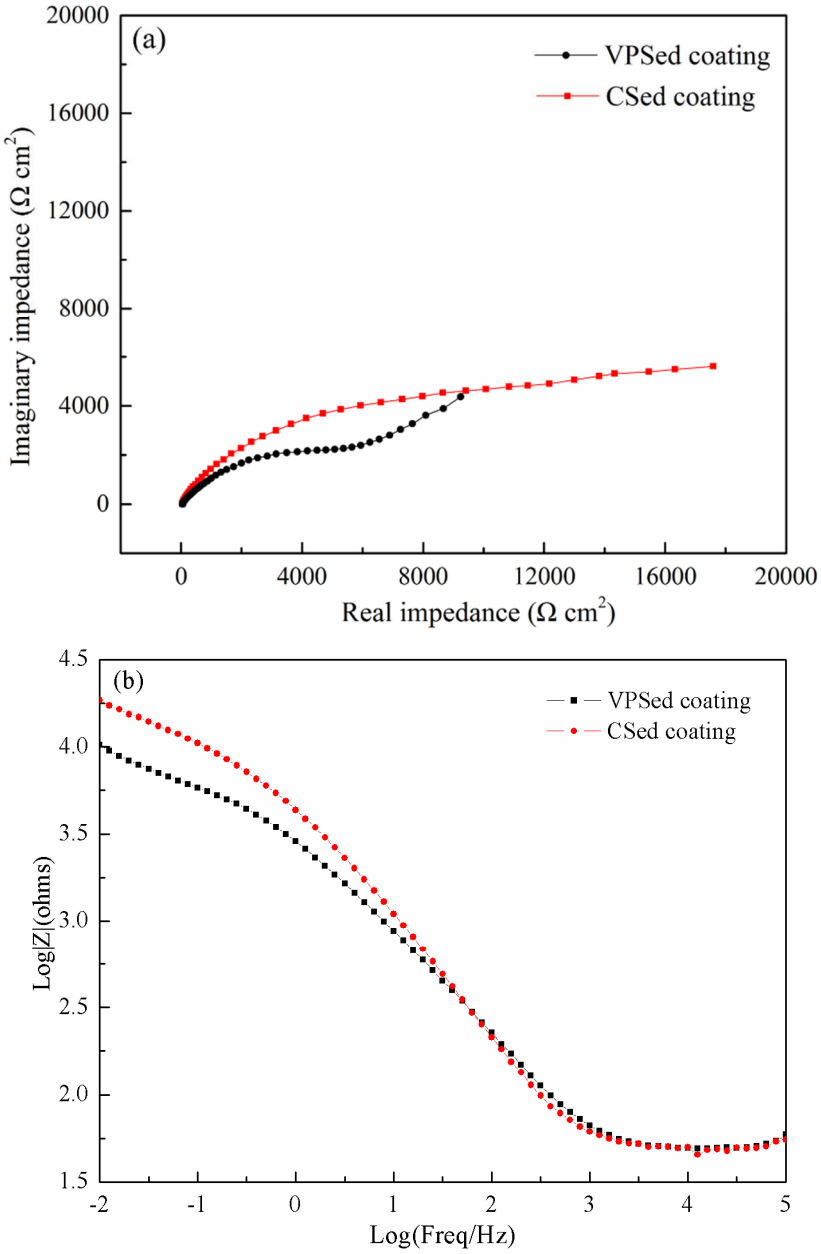

Figure 3-16. Tracés de Nyquist (a) et de Bode (b) des revêtements VPS et CS.

Pour le revêtement VPS, le tracé de Nyquist indique clairement la présence de deux constantes de temps. La première à hautes-moyenne fréquence qui renseigne bien d'une interface avec le milieu qui pourrait, si elle était étudiée de façon plus approfondie renseigner de la protectivité des produits de corrosion. La seconde constante de temps est clairement une pente proche de 45 degré qui renseigne d'une cinétique contrôlée par des phénomènes diffusionnels. Ce dernier point confirme les descriptions préalables quand à la dissolution significative du revêtement, dissolution sélective certainement du Zn, propice à la formation de produits de corrosion du cuivre qui, *in fine*, sont susceptibles de protéger les revêtements. Ces phénomènes de diffusion sont caractéristiques d'un comportement de Warburg en basses fréquences.

L'analyse des constantes de temps sur le revêtement élaboré par CS est à ce stade très compliquée. Il est difficile d'établir si le système est à l'état stationnaire compte tenue de l'allure de la boucle obtenue. Assurément le comportement présente des phénomènes inhérents à la réactivité d'élément à phase constante (Constant Phase Elément-CPE) qui perturbent l'analyse. Ces CPEs sont liés aux irrégularités de surface, aux hétérogénéités chimique et bien évidemment à la distribution non homogène des lignes de courants. En fait, il semble que la mesure obtenue par le revêtement CS corresponde à une étape préalable à ce que nous enregistrons avec le VPS. Les tracés obtenus avec Bode indiquent que les résistances enregistrées sont sensiblement les mêmes quel que soit le revêtement (Figure 3-16b).

1.5. Conclusion sur les procédés de projection thermique VPS et CS pour l'élaboration du revêtement Cu60Zn40

Les revêtements Cu60Zn40 ont été réalisés par les procédés VPS et CS, permettant tous les deux d'éviter l'oxydation des particules. Les propriétés de ces deux revêtements ont été étudiées largement puis comparées. Il ressort qu'une perte importante de 19.3 % en masse du zinc se produit pendant la projection VPS en raison de sa vaporisation préférentielle (températures de fusion et d'ébullition largement inférieures à la température du jet de plasma). En conséquence, le revêtement VPS conduit à des performances en termes de dureté, de taux d'usure ou de résistance à la corrosion plus faibles que celles du revêtement CS. Il peut être conclu alors que le procédé VPS n'est pas approprié pour obtenir le revêtement Cu60Zn40 en raison de la vaporisation du Zn. En revanche, le revêtement CS présente de meilleures propriétés et garde la composition initiale de la poudre. Ainsi, il sera conservé pour la suite des essais.

Les caractéristiques microstructurales du revêtement CS étant attribuées à la déformation plastique sévère subie par les particules, l'existence d'une forte densité de dislocations et d'autres défauts de type porosité par exemple se retrouvent dans le revêtement, le fragilisant grandement et diminuant sa résistance. Aussi, sur la base des conclusions ci-dessus, il a été décidé de réaliser des post traitements uniquement sur le revêtement CS dans le but d'améliorer ses performances.

2. Effet du post-traitement par friction malaxage sur le revêtement Cu60Zn40 CS

2.1. Introduction

Comme évoqué antérieurement, les microstructures des revêtements CS sont relativement peu homogènes et les interfaces entre particules sont souvent mauvaises entraînant une faible adhérence et une faible cohésion [18]. Choi et al. [27] ont rapporté que

les modules élastiques des revêtements d'aluminium CS étaient significativement inférieurs à ceux des matériaux massifs en raison de l'effet de durcissement généré au cours du procédé. Ces dépôts sont donc notamment plus fragiles [28]. Bien qu'il soit généralement reconnu que le post-traitement permette une homogénéisation de la microstructure du revêtement ainsi qu'une amélioration de sa ténacité grâce au phénomène de diffusion à l'état solide [9], la résistance mécanique du revêtement recuit est généralement abaissée en raison de la coalescence des précipités et de la croissance importante des grains [29]. C'est dans ce contexte particulier que l'étude du post traitement a été menée. L'objectif vise à éliminer les défauts dans le revêtement pour une amélioration de la microstructure en visant une amélioration des propriétés mécaniques du revêtement.

Dans cette seconde partie de chapitre, les effets du post-traitement de friction malaxage (FSP) sur les microstructures, phases, textures, et propriétés mécaniques du revêtement Cu60Zn40 élaboré par CS seront présentés.

2.2. Evolution de la microstructure du revêtement après FSP

Le revêtement de laiton Cu60Zn40 obtenu par projection à froid et présenté auparavant a subi le post-traitement de friction malaxage (FSP) selon les paramètres opérationnels décrits dans le chapitre 2, Figure 2-8.

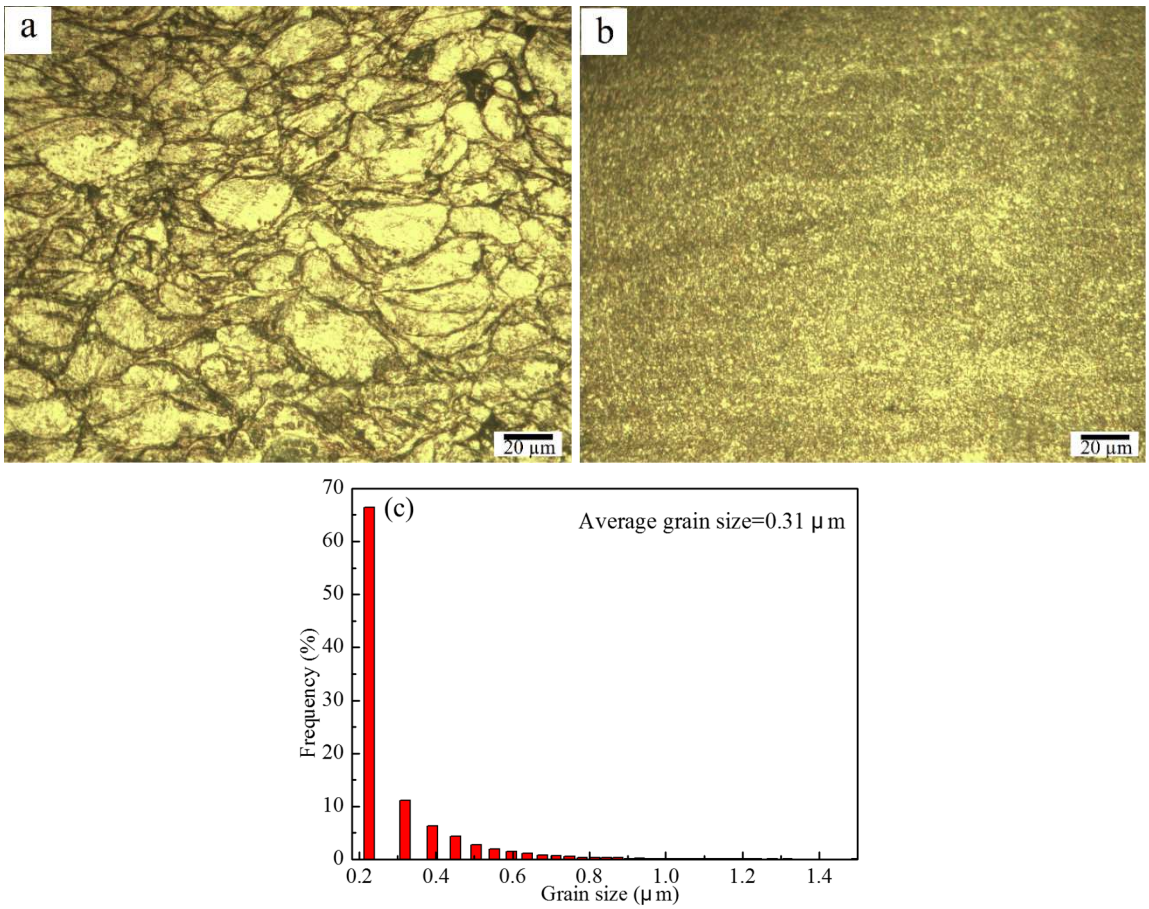

Figure 3-17. Micrographies en coupe transversale des revêtements CS avant (a) et après post traitement par FSP (b), distribution en taille de grains du revêtement après FSP (c).

La Figure 3-17 montre les micrographies en coupe transversale du revêtement CS avant puis après traitement FSP. Il apparaît en premier lieu que la technique FSP a été mis en œuvre avec succès sur le revêtement CS puisqu'aucun décollement ou écaillage du revêtement n'a eu lieu. Le post traitement FSP du revêtement conduit à un effet positif sur la modification de la microstructure par un affinement du grain. Il est généralement admis que l'effet de malaxage pendant le post traitement FSP provoque la fragmentation des grains grossiers à l'intérieur des particules déposées, et une nouvelle recristallisation dynamique se produit conduisant à des grains plus fins et plus homogènes [30]. C'est ce qui peut être observé ici sur ce revêtement où est obtenue une structure complètement recristallisée composée de grains très fins équiaxes d'une granulométrie affichant une diminution d'un facteur 6 par rapport à ceux du revêtement initial, Figure 3-17c.

Concernant la composition du revêtement CS après le traitement FSP, les phases α indiquée par la couleur gris clair et β' par la couleur gris foncé sont uniformément réparties (Figure 3-18a) et un revêtement homogène avec une structure dense est obtenu (Figure 3-18b). Pendant le post traitement FSP, les actions couplées du malaxage à l'état solide et du chauffage par frottement entraîne une recristallisation complète au sein du revêtement, de manière similaire à ce qui peut être obtenu avec la déformation plastique sévère à des températures élevées [30]. Il a été rapporté que la diminution de la taille des grains dans l'alliage CuZn qui possède une faible énergie de défaut d'empilement est plus facile à obtenir par la technique de déformation plastique sévère [31-33]. Aussi, en obtenant des tailles de grain très fins, le post traitement par FSP s'avère être prometteur pour le revêtement de laiton.

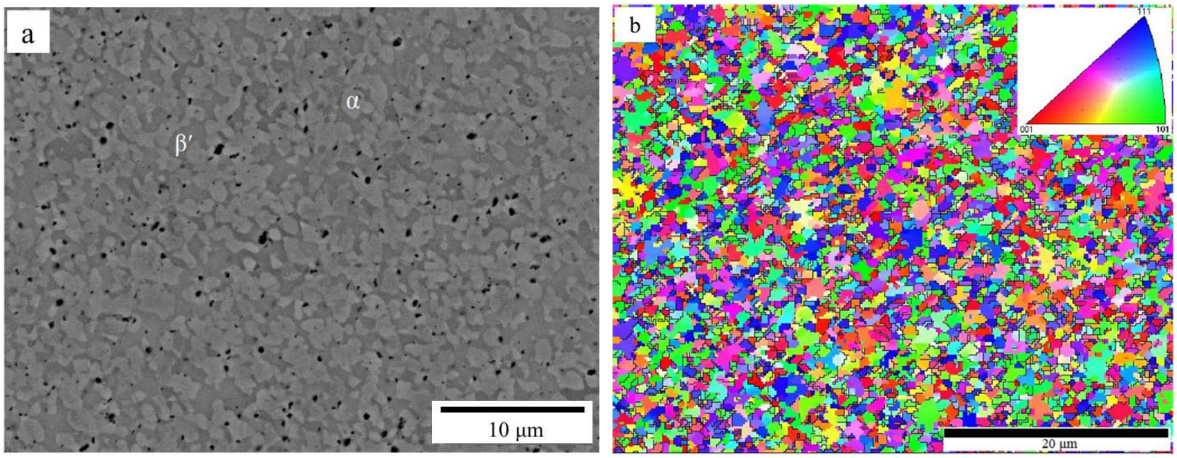

Figure 3-18. Micrographies MEB (a) et analyse EBSD (b) du revêtement après traitement par FSP.

La cartographie des joints de grains du revêtement post traité par FSP et la distribution des angles de désorientation correspondante sont représentées sur la Figure 3-19. La génération de ces grains fins est principalement attribuée à une recristallisation dynamique résultant d'une déformation plastique intense et d'un chauffage par frottement pendant le post traitement par FSP. Les interfaces des dislocations et des joints de grain sous faibles angles sont plus nombreuses après FSP puis se transforment en joints de grain sous grands angles, à travers des déplacements de déséquilibres ou des rotations de grains [34]. Les joints de grain sous grands angles empêchent et bloquent les dislocations de manière plus efficace que les

joints de grain sous faibles angles [34] et contribuent à l'augmentation du durcissement du revêtement. Ils sont alors directement responsables de l'augmentation de la résistance à la traction et de la ductilité du revêtement [35]. Après analyse de la Figure 3-19a, il a été estimé un taux de 67 % de joints de grain sous grands angles (représentés par les lignes jaunes), qui sont aussi responsables des joints maclées pendant le post traitement. Selon Zhao et al. [33], l'énergie de défaut d'empilement de l'alliage de CuZn est associée à une diminution de la taille des cristallites et à une augmentation de la densité maclée. Comme le montre la Figure 3-19b, il existe un recuit massif de grains maclés pour la valeur de 60°.

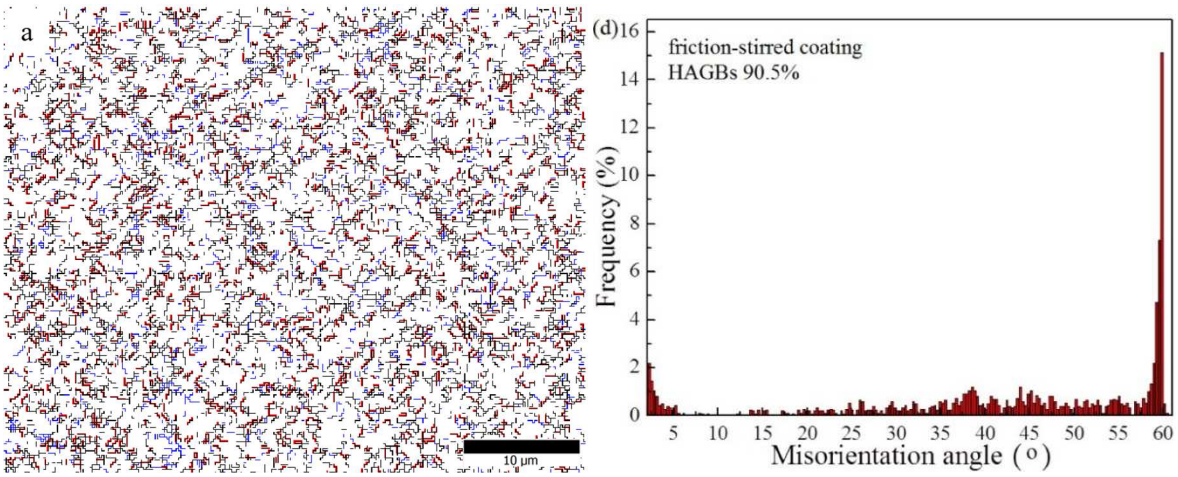

Figure 3-19. Cartographie des joints de grain (a) et distribution des angles de désorientation (b) du revêtement après friction malaxage, lignes noires, bleus et rouges représentant respectivement les joints de grain sous grand angle (θ≥ 15°), les joints de grain sous petit angle (15°> θ> 2°) et et les joints de maclages.

2.3. Changement de phase après post traitement FSP

Les spectres DRX des revêtements CS avant et après post traitement (Figure 3-20) montrent que le revêtement après post traitement se compose principalement des phases α et β'; aucun autre pic de diffraction n'a été détecté. Par rapport aux pics dans le revêtement CS brut de projection, le revêtement après FSP montre une intensité plus importante avec un décalage à droite des pics α. Ceci est à relier à la cristallinité plus élevée et aux maclages croissants à l'intérieur des grains de phase α.

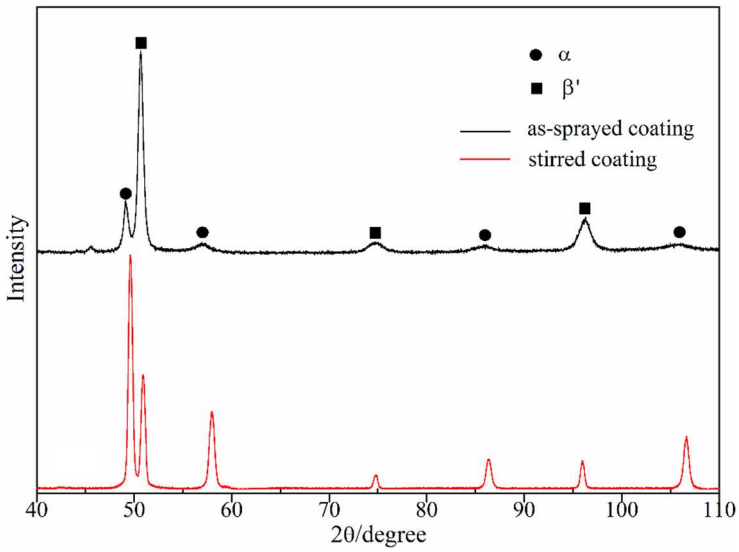

Figure 3-20. Spectres DRX des revêtements CS: (a) avant et (b) après FSP.

La phase d'équilibre β' et la phase non équilibrée γ de composition Cu_5Zn_8 avec une structure cubique complexe sont présentes dû à l'effet thermomécanique produit au cours du post traitement FSP. L'analyse statistique des phases conduit à une composition de 62.8 % de phase α, 36.0 % de phase β' et 1.2 % de phase γ (Figure 3-21b). Lorsque le revêtement subit le malaxage à une température élevée (au-dessus de 480 °C), la phase β' se transforme en phase β (une structure bcc désordonnée). Cependant, cette structure n'est pas conservée pendant la trempe et une transformation inverse de phase β en phase β' se produit. Dans le même temps, la phase α a précipité en phase β. Par conséquent, la microstructure du revêtement se montre sous une double phase α/β avec des grains α fins (phase *fcc*) intégrés dans la matrice des grains β' (phase *bcc*) [36].

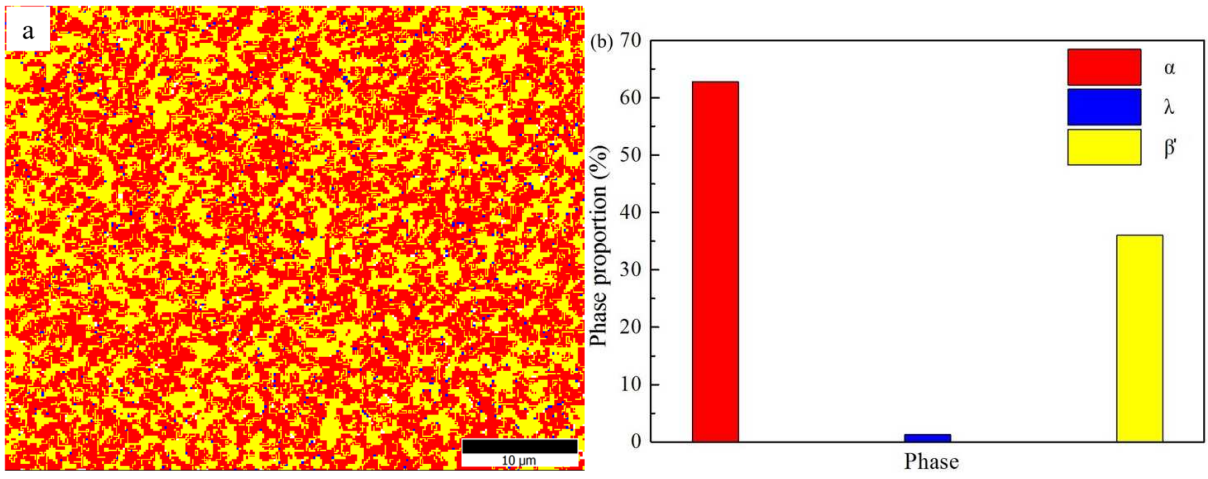

Figure 3-21. Analyses EBSD (a) et proportion de phase (b) du revêtement après FSP; les couleurs rouge, jaune et bleu correspondant respectivement aux phases α, β' et γ; Les lignes jaunes dans la phase α indiquent les maclages.

La phase β' est plus dure que la phase α, mais elle est aussi plus fragile à température ambiante ce qui affecte les propriétés mécaniques du revêtement [36,37]. La phase γ de non-

équilibre se forme dans les régions à plus forte concentration en Zn. La présence de cette phase pourrait expliquer la mauvaise réponse mécanique du revêtement. Lorsqu'on observe la carte EBSD des phases, on peut voir que les maclages de recuit sont uniformément présents mais uniquement dans les grains α après FSP.

2.4. Transformation de phases à basse température

Selon l'étude de Hsu et al. [38], la température de transformation de l'alliage avec la composition Cu-(39.5 wt.%) Zn est:

$M_{début}$=-87 °C, M_{fin}= -110 °C, *M*: martensite,

$A_{début}$=-98 °C, A_{fin}=-71 °C, *A*: austénite;

Par conséquent, dans cette étude, nous avons étudié la transformation de la phase martensitique des revêtements Cu60Zn40 par CS entre -130 et 40 °C. La Figure 3-22 montre les courbes DSC des revêtements avant et après FSP. Aucun pic de chaleur de transformation n'est observé pendant le chauffage et le refroidissement. Ceci est dû au fait que la quantité insuffisante de la phase martensite rend cette transformation de phase trop faible pour être détectée par DSC.

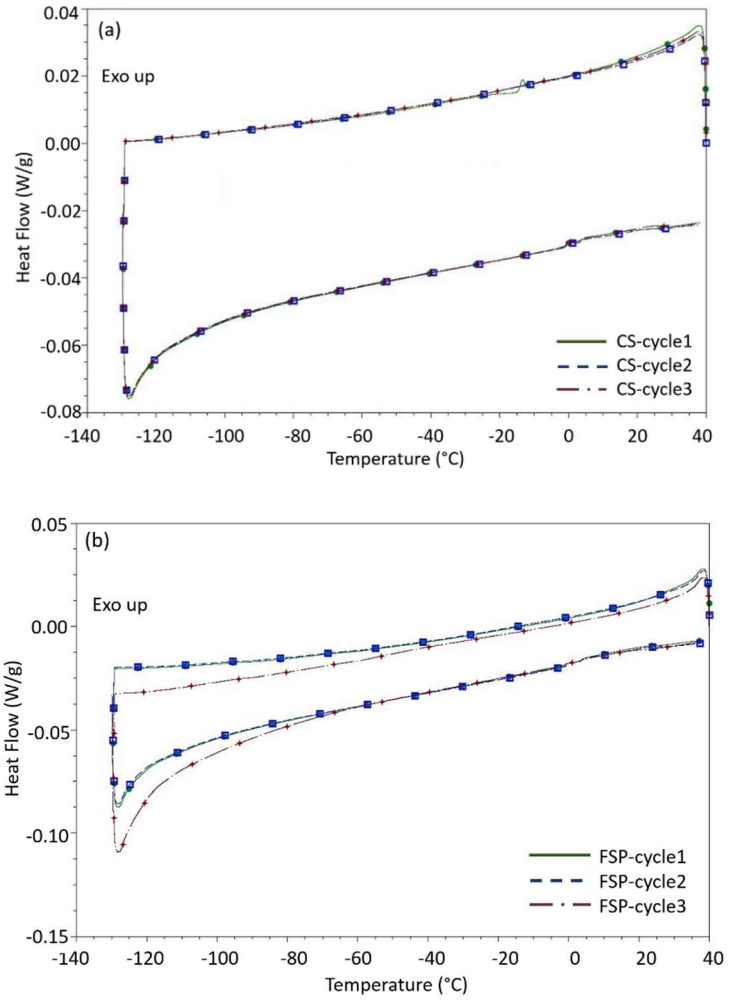

Figure 3-22. Courbes DSC des revêtements CS: (a) avant et (b) après FSP.

Malheureusement et quelles que soient les conditions opératoires testées, il n'a pas été possible d'identifier cette transformation de phase.

2.5. Propriétés mécaniques après post traitement FSP

2.5.1. Résistance à la traction

La Figure 3-23 donne la comparaison des courbes de contrainte-déformation et de la résistance à la traction pour les revêtements CS avant et après FSP. Les barres d'incertitude de la Figure 3-23b sont issus des écarts types de mesure pour les trois essais réalisés.

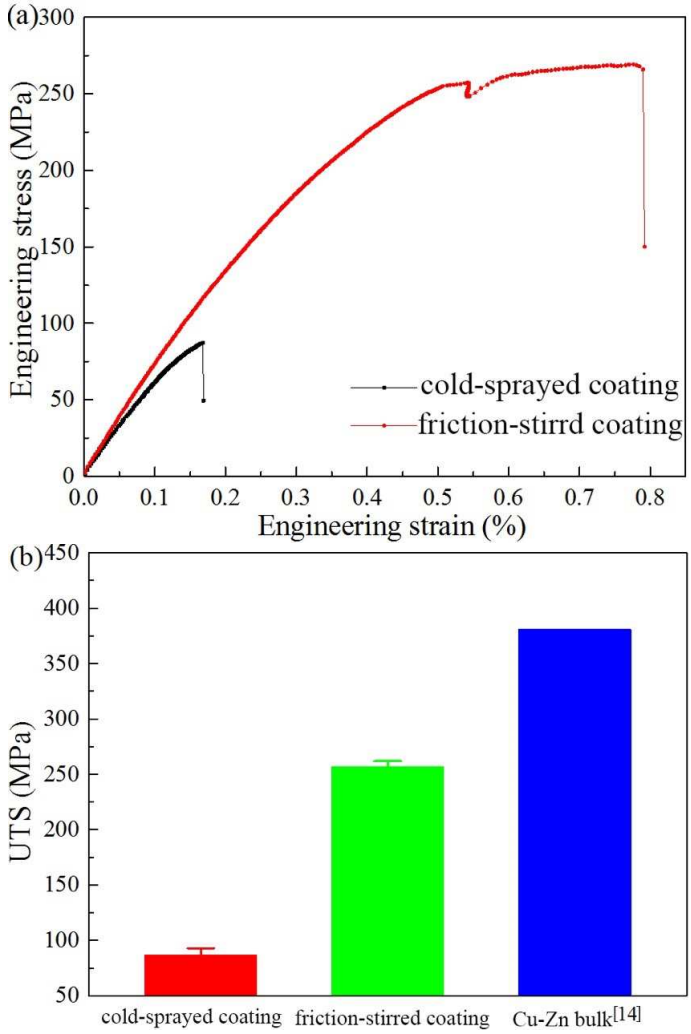

Figure 3-23. (a) Courbes de contrainte-déformation et (b) résistance à la traction des revêtements avant et après FSP et de l'alliage massif [32].

La résistance à la traction moyenne est mesurée à 87.2 ± 5.9 MPa avant post traitement. Les allongements des trois revêtements ne dépassent pas 0.2 %, ce qui reflète leur fragilité. Après post traitement, la résistance à la traction moyenne a considérablement augmenté et atteint 257.5 ± 4.8 MPa (pour comparaison elle est d'environ 381 MPa pour l'alliage Cu60Zn40

massif [39]). Cette différence de comportement et de tenue de l'échantillon avant et après FSP peut se comprendre par analyse de leurs microstructures. En effet, il a été constaté des différences fortes de tailles de grains, de phases et de répartitions des défauts. Même si les allongements de tous les revêtements après FSP ont dépassé 0.8 %, ils présentent encore des valeurs beaucoup plus faibles que celles de l'alliage massif. Cet inconvénient pourrait ainsi limiter de manière significative l'application de ce type de revêtement. Comme le montre Zhang et al. [39], une résistance mécanique élevée entraîne généralement une perte de ductilité significative aussi due à l'incapacité du matériau à accumuler des dislocations dans de petits grains. Dans leur étude, il a été noté que la diminution de l'énergie de défaut d'empilement a amélioré la ductilité en raison d'une augmentation de la capacité de maclage [40]. Par conséquent, il apparaît pour cette étude que la recherche d'une augmentation de la ductilité du dépôt après FSP est le défi visé.

2.5.2. Morphologies de rupture après traction

De manière à obtenir des informations détaillées sur le comportement microstructural de déformation et de fracture des revêtements CS avant et après FSP, les micrographies MEB des faciès de rupture sont présentées et analysées sur la Figure 3-24.

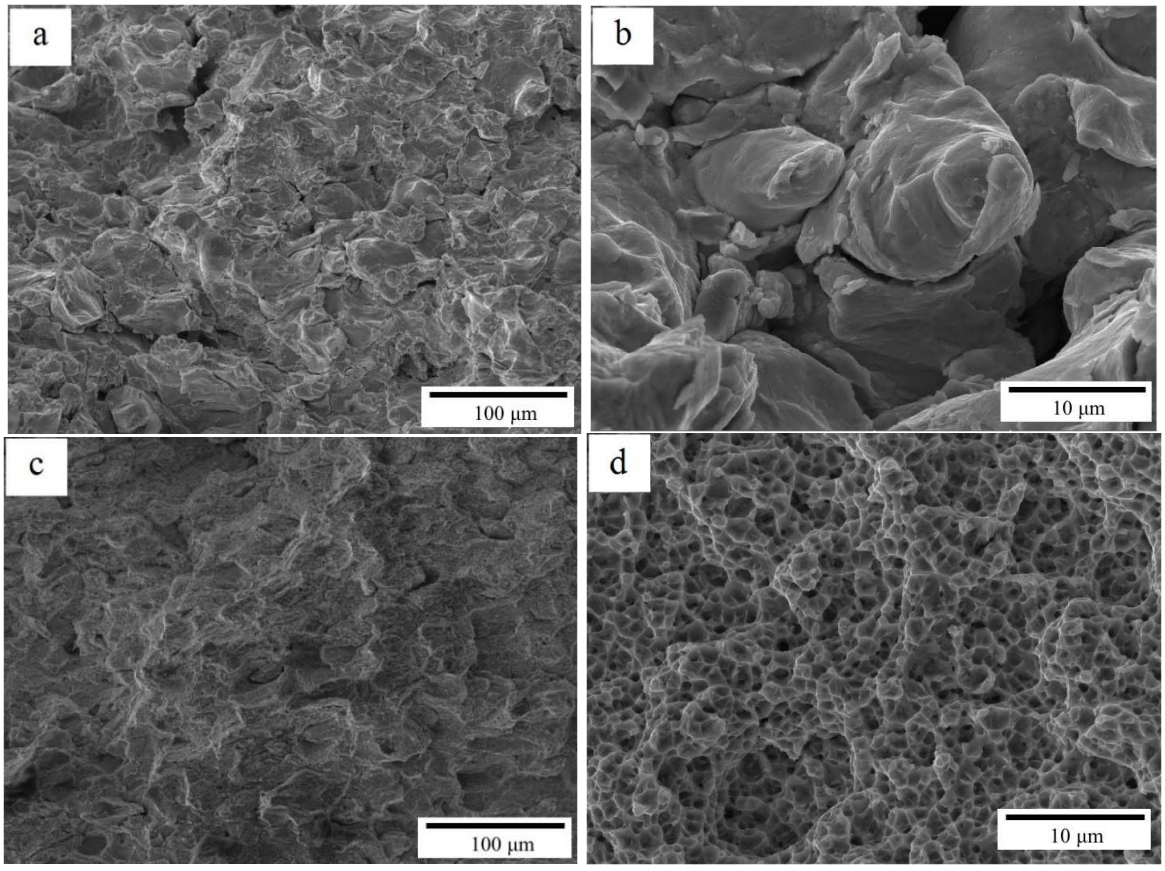

Figure 3-24. Micrographies MEB des surfaces de fracture des échantillons obtenus dans les revêtements CS: (a et b) avant FSP et (c et d) après FSP.

Pour le revêtement CS brut de projection (Figure 3-24a), la propagation des fissures a lieu le long des interfaces entre particules déposées plutôt que dans les particules déformées. On peut ainsi conclure que la liaison mécanique entre particules est le mode principal de cohésion du revêtement. Les propriétés mécaniques des revêtements sont donc limitées par les liaisons mécaniques entre particules déformées, conduisant ainsi à une résistance à la traction relativement inférieure et démontrant en outre la fragilité des revêtements CS.

Après post traitement FSP, les faciès de rupture (Figures 3-24c-d) révèlent les effets de la recristallisation des particules déposées. Le fait que la fracture soit sans arête vive signifie alors que le revêtement après FSP ne possède pas une ductilité élevée. Ceci est dû à la présence de précipités de phases fragiles. Cela démontre également que lorsque le revêtement en CuZn CS est modifié par FSP pour augmenter sa résistance, sa ductilité n'augmente pas de manière spectaculaire [41].

2.6. Conclusion sur l'effet du post traitement FSP du revêtement Cu60Zn40 CS

Les changements de la microstructure et des propriétés du revêtement CS ont été obtenus grâce au post-traitement FSP. On constate que le post traitement conduit à :

- Eliminer les défauts (porosité et interfaces non-liées) dans le revêtement CS.
- Conserver la même composition que dans le revêtement initial grâce au maintien à l'état solide pendant le procédé FSP.
- Transformer la microstructure à partir des particules déformées par le procédé CS en obtenant une microstructure beaucoup plus fine, homogène avec des grains équiaxes.
- Améliorer la résistance à la traction et, dans une moindre mesure, la ductilité du revêtement.

3. Conclusions

Les procédés VPS et CS ont été choisis pour fabriquer les revêtements Cu60Zn40. La comparaison des microstructures et des propriétés des deux revêtements indique que:

1. Une vaporisation significative de 19.32 % en poids de zinc se produit pendant le procédé VPS en raison des faibles températures de fusion et d'ébullition de cet élément. *A contrario*, le revêtement CS montre une composition identique à celle de la poudre d'origine.
2. Le revêtement VPS possède une microstructure dense et recristallisée avec une granulométrie moyenne de 0.35 µm alors que le revêtement CS présente une microstructure spécifique aplatie d'une granulométrie moyenne de 1.9 µm avec la présence de quelques défauts de type fissure (mauvaise cohésion entre particules) et de quelques porosités.

3. Le revêtement VPS possède un grand nombre joints de grain sous grand angles, 84.36 %, correspondant aussi à environ 71 % des joints de type Σ3. Le revêtement CS se caractérise au contraire par une très faible proportion de joints de grain sous grand angles, seulement 22.6 %, exprimant alors une très forte densité de dislocations et de sous-grains dans les grains déformés.
4. Le revêtement VPS présente une texture homogène, ce qui indique qu'il n'y a aucune orientation privilégiée en raison de l'effet de recuit lors du procédé VPS. A l'opposé, le revêtement CS montre une texture cristallisée plus forte après une déformation plastique intense.
5. Seuls les pics de la phase α ont été détectés dans les revêtements VPS en raison de la vaporisation du zinc et de la formation d'une solution solide α. Le revêtement CS se compose quant à lui des phases α et β' en raison de la déformation plastique sévère qui est générée par ce type de procédé.
6. Les mesures de microdureté sur le revêtement CS donnent une valeur de 211.8 ± 9.8 $Hv_{0.3}$, soit près de deux fois plus que celle du revêtement VPS (119.3 ± 11.6 $Hv_{0.3}$). Le revêtement CS ((1.3 ± 0.02) × 10^{-5} mm^3/mN) montre un taux d'usure réduit de plus d'un ordre de grandeur comparé à celui du revêtement VPS ((2.36 ± 0.39) × 10^{-4} mm^3/mN).
7. La corrosion galvanique présente un effet plus important dans le revêtement VPS sur la corrosion en raison de sa plus faible composition en zinc, ce qui est tout à fait cnonforme aux résultats trouvés sur l'impédance plus élevée du revêtement CS.

La recherche des modifications des caractéristiques et des propriétés du revêtement CS a ensuite été établie en observant l'effet du post traitement FSP. Il ressort que:

8. Cette technique a été mise en œuvre avec succès. Le revêtement après FSP présente une structure recristallisée complète de grains plus fins équiaxes avec une taille moyenne de 0.6 µm.
9. 67 % des joints de grain sous grands angles sont responsables des joints de Σ3 au cours de la recristallisation pendant le post traitement FSP. Le revêtement après FSP montre une intensité maximale supérieure et un décalage à droite des pics de phase α comparé au spectre DRX de l'échantillon CS à l'état brut de projection. L'analyse statistique des phases montre une composition de 62.8 % en phase α, 36.0 % en phase β' et 1.2 % en phase γ dans le revêtement après FSP.
10. Une valeur moyenne sur la résistance à la traction de 87.2 ± 5.9 MPa a été obtenue pour le revêtement CS. Les allongements des trois revêtements ne dépassent pas 0.2 %, ce qui reflète la fragilité des revêtements CS. Après FSP, la résistance à la traction atteint 257.5 ± 4.8 MPa pour un allongement 0.8 %.

References

1. M.R.H. Almeida, E.P. Barbano, M.G. Zacarin, M.M. Brito, P.C. Tulio, and I.A. Carlos, Electrodeposition of CuZn films from free-of-cyanide alkaline baths containing EDTA as complexing agent, Surf Coat Tech, 2016, 87, p. 103-112.
2. R. Juskenas, V. Karpaviciene, V. Pakstas, A. Selskis, and V. Kapocius, Electrochemical and XRD studies of Cu-Zn coatings electrodeposited in solution with D-mannitol, J Electroanaly Chem, 2007, 602, p. 237-244.
3. V. Rault, V. Vignal, H. Krawiec, and O. Tadjoa, Corrosion behaviour of heavily deformed pearlitic and brass-coated pearlitic steels in sodium chloride solutions, Corros Sci, 2014, 86, p. 275-284.
4. V. Vignal, V. Rault, H. Krawiec, A. Lukaszczyk, and F. Dufour, Microstructure and corrosion behaviour of deformed pearlitic and brass-coated pearlitic steels in sodium chloride solution, Electrochimica Acta, 2016, 203 , p. 416-425.
5. M. Ghorbania, M. Mazaheria, K. Khangholib, and Y. Kharazi, Electrodeposition of graphite-brass composite coatings and characterization of the tribological properties, Surf Coat Tech, 2001, 148, p. 71-76.
6. Y.H. Chen, G.W. Wu, and J.L. He, Antimicrobial brass coatings prepared on poly (ethylene terephthalate) textile by high power impulse magnetron sputtering, Mater Sci Eng C, 2015, 48, p. 41-47.
7. Y.R. Niu, D. Lu, L.P. Huang, J. Zhao, X.B. Zheng, and G. Chen, Comparison of W-Cu composite coatings fabricated by atmospheric and vacuum plasma spray processes, Vacuum, 2015, 117, p. 98-103.
8. C.Z. Zhai, Y.R. Niu, L.P. Huang, H.H. Pan, H. Li, X.B. Zheng, J.L. Sun. Ceramics Inter. 42 (2016) 18798-18805.
9. W.Y. Li, X.P. Guo, C. Verdy, L. Dembinski, H.L. Liao, C. Coddet, Improvement of microstructure and property of cold-sprayed Cu-4at.%Cr-2at.%Nb alloy by heat treatment, Scripta Mater, 2006, 55, p. 327-330.
10. T. Stoltenhoff, C. Borchers, F. Gärtner, and H. Kreye, Microstructures and key properties of cold-sprayed and thermally sprayed copper coatings, Surf Coat Tech, 2006, 200, p. 4947-4960.
11. F. Gärtner, T. Stoltenhoff, J. Voyer, H. Kreye, S. Riekehr, and M. Koçak, Mechanical properties of cold-sprayed and thermally sprayed copper coatings, Surf Coat Tech, 2006, 200(24), p. 6770-6782.
12. J.M. Miguel, J.M. Guilemany, and S. Dosta, Effect of the spraying process on the microstructure and tribological properties of bronze-alumina composite coatings, Surf Coat Tech, 2010, 205, p. 2184-2190.
13. Y.X. Sun, Y.B. Ren, and K. Yang, New preparation method of micron porous copper through physical vacuum dealloying of Cu-Zn alloys, Mater Lett, 2016, 165, p. 1-4.

14. W.Y. Li, C.J. Li, and G.J. Yang, Effect of impact-induced melting on interface microstructure and bonding of cold-sprayed zinc coating, Appl Surf Sci, 2010, 257, p. 1516-1523.

15. H. Gassot, T. Junquera, V. Ji, M. Jeandin, V. Guipont, C. Coddet, C. Verdy, and L. Grandsire, Comparative study of mechanical properties and residual strss distributions of copper coatings obtained by different thermal spray processes, Surf Eng, 2001, 17, p. 317-322.

16. S. Sampath, and H. Herman, Rapid solidification and microstructure development during plasma spray deposition, J Therm Spray Tech, 1996, 5(4), p. 445-456.

17. Y. Zou, W. Qin, E. Irissou, J.G. Legoux, S. Yue, and J.A. Szpunar, Dynamic recrystallization in the particle/particle interfacial region of cold-sprayed nickel coating: Electron backscatter diffraction characterization, Scripta Mater, 2009, 61, p. 899-902.

18. H. Assadi, H. Kreye, F. Gartner, and T. Klassen, Cold spraying-A materials perspective, Acta Mater, 2016, 116, p. 382-407.

19. W.Y. Li, H.L. Liao, J.L. Li, and C. Coddet, Microstructure and microhardness of cold-sprayed CuNiIn coating, Adv Eng Mater, 2008, 10, p. 746-749.

20. X.P. Guo, G. Zhang, W.Y. Li, Y. Gao, H.L. Liao, and C. Coddet, Investigation of the microstructure and tribological behavior of cold-sprayed tin-bronze-based composite coatings, Appl Surf Sci, 2009, 255, p. 3822-3828.

21. C.J. Huang, and W.Y. Li, Strengthening mechanism and metal/ceramic bonding interface of cold sprayed TiNp/Al5356 deposits. Surf Eng, 2016, 32, p. 663-669.

22. A. Moshkovich, V. Perfilyev, I. Lapsker, L. Rapoport, Friction, wear and plastic deformation of Cu and α/β brass under lubrication conditions, Wear, 2014, 320, p. 34-40.

23. A. Rahbar-kelishami, A. Abdollah-zadeh, M.M. Hadavi, A. Banerji, A. Alpas, and A.P. Gerlich, Effects of friction stir processing on wear properties of WC-12%Co sprayed on 52100 steel, Mater Des, 2015, 86, p. 98-104.

24. X.P. Guo, G. Zhang, W.Y. Li, L. Dembinski, Y. Gao, H.L. Liao, and C. Coddet, Microstructure, microhardness and dry friction behavior of cold-sprayed tin bronze coatings, Appl Surf Sci, 2007, 254, p. 1482-1488.

25. J.Z. Kong, T.J. Hou, Q.Z. Wang, L. Yin, F., Zhou, Z.F. Zhou, and L.K.Y. Li, Influence of titanium or aluminum doping on the electrochemical properties of CrN coatings in artificial seawater; Surf Coat Tech, 2016, 307, p. 118-124.

26. N. Li, W.Y. Li, X.W. Yang, and N.D. Alexopoulos, Corrosion performance and mechanical properties of friction stir welded AA2024-T3 joints under different corrosion solution exposure, Mater Corrosion, 2017, 68, p. 970-976.

27. W.B. Choi, L. Li, V. Luzin, R. Neiser, T. Gnaupel-Herold, H.J. Prask, S. Sampath, A. Gouldstone, Integrated characterization of cold sprayed aluminum coatings, Acta Mater, 2007, 55, p. 857-866.

28. X.M. Meng, J.B. Zhang, J. Zhao, Y.L. Liang, and Y.J. Zhang, Influence of gas temperature on microstructure and properties of cold spray 304SS coating, J Mater Sci Tech, 2011, 27, p.

809-815.

29. W.Y. Li, C.L. Yang, and H.L. Liao, Effect of vacuum heat treatment on microstructure and microhardness of cold-sprayed TiN particle-reinforced Al alloy-based composites, Mater Des, 2011, 32, p. 388-394.
30. Z.H. Zhang, W.Y. Li, Y. Feng, J.L. Li, and Y.J. Chao, Global anisotropic response of friction stir welded 2024 aluminum sheets, Acta Mater, 205, 92, p. 117-125.
31. H. Bahmanpour, K.M. Youssef, J. Horky, D. Setman, M.A. Atwater, M.J. Zehetbauer, R.O. Scattergood, and C.C. Koch, Deformation twins and related softening behavior in nanocrystalline Cu-30% Zn alloy, Acta Mater, 2012, 60, p. 3340-3349.
32. X.L. M, H. Zhou, J. Narayan, and Y.T. Zhu, Stacking-fault energy effect on zero-strain deformation twinning in nanocrystalline Cu-Zn alloys, Scripta Mater, 2015, 109, p. 89-93.
33. Y.H. Zhao, Z. Horita, T.G. Langdon, and Y.T. Zhu, Evolution of defect structures during cold rolling of ultrafine-grained Cu and Cu-Zn alloys: Influence of stacking fault energy, Mater Sci Eng A, 2008, 474, p. 342-347.
34. Y.H. Zhao, Y.T. Zhu, and E.J. Lavernia, Preparation of nanostructured materials having improved ductility, Adv Eng Mater, 2010, 12, p. 769-788.
35. L.Y. Yang, S.M. Li, X.Q. Chang, H. Zhong, and H.Z. Fu, Twinned dendrite growth during Bridgman solidification, Acta Mater, 2015, 97, p. 269-281.
36. J. Andrade-Gamboa, F.C. Gennari, P. A. Larochette, C. Neyertz, M. Ahlers, and J.L. Pelegrina, Stability of Cu-Zn phases under low energy ball mil, Mater Sci Eng A, 2007, 447, p. 324-331.
37. N. Haberkorn, M. Ahlers, and F.C. Lovey, Tuning of the martensitic transformation temperature in Cu-Zn thin films by control of zinc vapor pressure during annealing, Scripta Mater, 2009, 61, p. 821-824.
38. Y.F. Hsu, and W.H. Wang, The effect of a1 plates on the martensitic transformation and shape memory effect in a b Cu-Zn alloy, Mate Character, 2001, 46, p. 381-388.
39. H.S. Park, T. Kimura, T. Murakamic, Y. Naganod, K. Nakata, and M. Ushio, Microstructures and mechanical properties of friction stir welds of 60% Cu-40% Zn copper alloy, Mater Sci Eng A, 2004, 371, p. 160-169.
40. P. Zhang, X.H. An, Z.J. Zhang, S.D. Wu, S.X. Li, Z.F. Zhang, R.B. Figueiredo, N. Gao, and T.G. Langdon, Optimizing strength and ductility of Cu-Zn alloys through severe plastic deformation Scripta Mater, 2012, 67, p. 871-874.
41. B.Z. Cai, X.L. Ma, J. Moering, H. Zhou, X.C. Yang, and X.K. Zhu, Enhanced mechanical properties in Cu-Zn alloys with a gradient structure by surface mechanical attrition treatment at cryogenic temperature, Mater Sci Eng A, 2015, 626, p. 144-149.

Chapitre 4. Élaboration de revêtements composites de céramiques/Cu60Zn40 par projection à froid

Il y a eu de nombreuses études sur les revêtements composites préparés par projection à froid à base de cuivre [1-9] et de bronze [10-14] comme par exemple:

- *à base de Cu : Al_2O_3/Cu [1-3], SiC/Cu [4], TiB_2/Cu [5], CNTs/Cu [6-9] …*
- *à base de bronze : diamant/bronze [10-12], Al_2O_3/bronze [13], (TiN et quazi crystal)/bronze [14] …*

Dans ce chapitre, nous allons analyser les revêtements composites céramique/laiton réalisés par projection à froid compte tenu du nombre très faible de tentatives pour les fabriquer avec ce procédé de projection. Les propriétés de ces revêtements composites étant extrêmement sensibles au type de céramique, nous avons choisi les deux céramiques SiC et Al_2O_3. Les effets des types de renfort et de leurs quantités dans les revêtements composites Cu60Zn40 sur les microstructures, phases, propriétés mécaniques et thermiques, comportements à l'usure et en corrosion seront étudiées et comparées.

Le revêtement de 45 vol.% Al_2O_3/Cu60Zn40 sera utilisé pour réparer une pièce Cu60Zn40 endommagée. La microstructure à l'interface entre le revêtement et le substrat, ainsi que les propriétés mécaniques et les comportements tribologiques entre eux, seront étudiés et comparées pour voir le bénéfice de ce nouveau type de revêtement.

1. Préparation des revêtements composites de céramiques/Cu60Zn40

1.1. Introduction

Par rapport aux technologies de fabrication traditionnelles des composites, telles que la métallurgie des poudres (PM), l'infiltration sous pression [15], le frittage par étincelles [16], la projection thermique ou encore le traitement par friction malaxage [17], la projection Cold Spray ne provoque pas d'effets délétères comme ceux d'une réaction à l'interface, d'oxydation ou d'injection de trop petites quantités de la phase de renfort [18,19]. Ce procédé a montré un grand potentiel dans la production de revêtements composites à base de Cu [3,5,6,10-13,20]. Ces revêtements sont compacts, ont une haute microdureté et une adhésion forte, et leurs propriétés sont très souvent supérieures ou comparables à celles des revêtements obtenus par projection thermique et, en plus, il est rapporté que l'ajout de céramique n'a pas d'effet négatif sur le comportement en corrosion du revêtement [21-24].

L'objectif de cette partie est de caractériser les revêtements céramique/Cu60Zn40 produits par le procédé Cold Spray. Cette étude se concentre sur la caractérisation des revêtements composites en laiton renfermant différentes quantités de la phase de renfort. Les effets de la nature du renforcement et de leur quantité sur la microstructure et sur les propriétés sont analysés.

Ainsi, la préparation et le choix du procédé de projection des revêtements composites de céramique/laiton sont commentés dans un premier temps. Les propriétés mécanique, thermique et électrochimique sont évaluées dans un deuxième temps.

1.2. Matériaux et paramètres de projection

La poudre matrice utilisée dans cette partie est la poudre Cu60Zn40 de diamètre moyen de 35.5 µm. Deux types de renforts céramiques, SiC avec un diamètre moyen de 14.9 µm et Al_2O_3 avec un diamètre moyen de 13.3 µm, ont été retenus pour élaborer les dépôts composites. Leurs morphologies et distributions de taille sont affichées en Figures 2-3 et 2-4.

Les deux renforts et la poudre métallique ont été mélangés mécaniquement dans les trois rapports volumiques de 15 %, 30 % et 45 %. Les revêtements composites ont été déposés sur des substrats correspondant à des plaques d'alliage Al de dimensions 200 × 100 × 3 mm^3 (Tableau 2-2). Les paramètres de projection ainsi que les moyens de caractérisation restent identiques à ceux présentés dans le chapitre 2. La densité des échantillons a été mesurée par la technique de la poussée d'Archimède.

1.3. Relation entre procédé de déposition et microstructure

1.3.1. Rendement du procédé de projection

Le mélange mécanique des matières premières, c'est-à-dire le mélange des poudres, manuel ou robotisé avec un mélangeur Turbula, a été largement expliqué dans le cas de matériaux métalliques mélangés à des particules céramiques de renfort [2,13,14,19,21,23-25,]. Cependant, les différences de densité, de taille ou de morphologie des particules dans le mélange entraînent diverses problématiques dans le dépôt, comme celle de la conservation des pourcentages relatifs des poudres après projection.

La Figure 4-1 donne les fractions volumiques des particules de céramique dans les revêtements à base de cuivre en fonction de la quantité initiale dans le mélange, à la fois pour notre étude et pour d'autres. On constate que la fraction réelle des particules céramiques dans les revêtements CS est inférieure à la valeur initiale dans le mélange de poudre. Pour nos dépôts composites, une augmentation de la teneur en céramique dans le mélange initial entraîne une augmentation linéaire de la teneur en céramique dans ces revêtements. La perte est toutefois sévère puisqu'avec 45 % en volume de phase de renfort dans la poudre initiale,

il ne reste que 3.7 % vol. d'Al_2O_3 et 2.9% vol. de SiC. Avec 15 % dans le mélange initial, la fraction volumique obtenue dans le dépôt est voisine de 1 %.

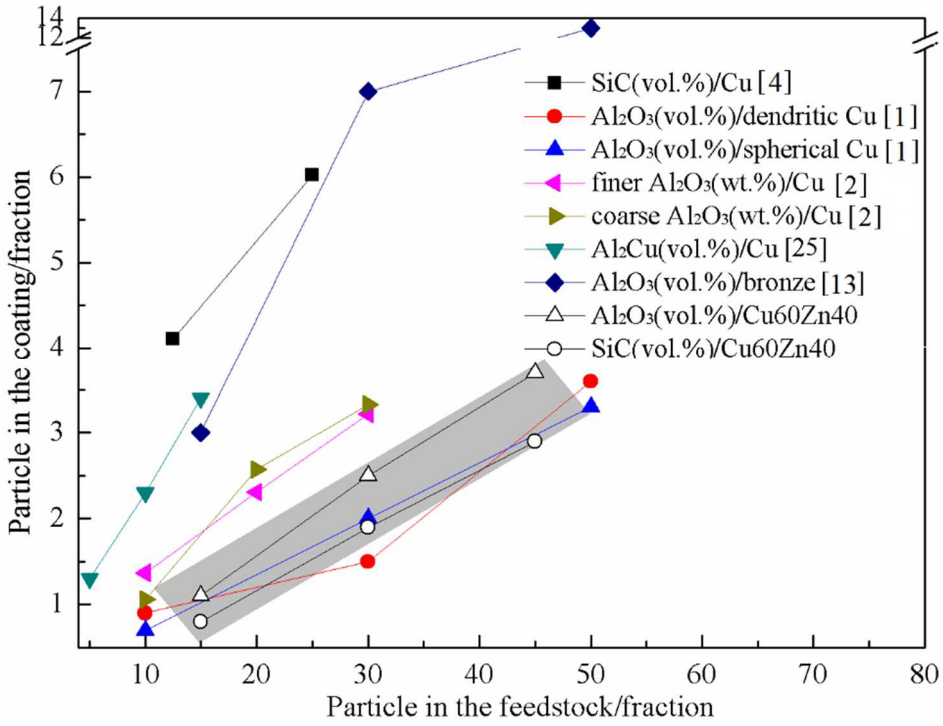

Figure 4-1. Teneur en particules céramiques dans les revêtements en fonction du mélange initial.

Koivuluoto et al. [1] ont mélangé manuellement des particules Al_2O_3 (d_{50} < 20 µm) avec deux poudres de Cu de morphologies différentes: une sphérique (d_{50} < 63µm) et une dendritique (de taille comprise entre 5 et 25 µm). Les teneurs d'Al_2O_3 dans les revêtements d'Al_2O_3/Cu dendritique et d'Al_2O_3/Cu sphérique sont inférieures à 4 %, comme présentés par les lignes rouge et bleue [1].

A l'inverse, Triantou et al. [2] ont mélangé mécaniquement la poudre de Cu (environ 13 µm) avec deux sortes de poudre Al_2O_3, une fine avec une taille comprise entre 2 et 12 µm et une grosse entre 15 et 45 µm. Ils ont indiqué qu'un rendement de projection plus élevé des grosses particules Al_2O_3 était obtenu car les plus petites particules ne possèdent pas une vitesse suffisante pour se déposer sur le substrat [2,26]. Cependant, il convient de noter que la poudre Al_2O_3 (de taille comprise entre 4 et 31 µm) montre le meilleur rendement de projection lorsqu'elle est mélangée avec une poudre de bronze aluminium (de taille comprise entre 12 et 53 µm) comparée aux rendements d'autres revêtements céramique/cuivre [13].

Dans notre étude, des tailles similaires (Figure 2-4) entre les deux poudres céramiques ont été choisies mais des fractions volumiques plus élevées d'Al_2O_3 ont été projetées par rapport à celles de SiC de manière à respecter la densité plus élevée d'Al_2O_3 (3.9 g/cm^3) que le SiC (3.2 g/cm^3). Ainsi, les pourcentages massiques de particules de renfort seront comparables [27].

1.3.2. Morphologies de surface des revêtements composites

1.3.2.1. Revêtement Cu60Zn40

La Figure 4-2a montre la morphologie de surface typique du dépôt Cu60Zn40 CS avec des particules déformées. Lors de la construction du dépôt, l'impact successif des particules conduit à un effet de grenaillage, les liaisons entre particules déjà déposées peuvent ainsi être affectées, réduisant potentiellement la cohésion du dépôt. A un grossissement plus fort (Figure 4-2b), des cratères sont observables à la surface des particules, prouvant l'effet des impacts des particules sur celles déjà déposées. Sur cette même figure et signalé par une flèche, on voit aussi le jet créé à la surface des particules par l'impact d'une autre. Ce phénomène est similaire à celui détaillé précédemment [28] où il a pu être considéré que les effets provoqués par les instabilités de cisaillement se produisent préférentiellement à la périphérie des particules [28].

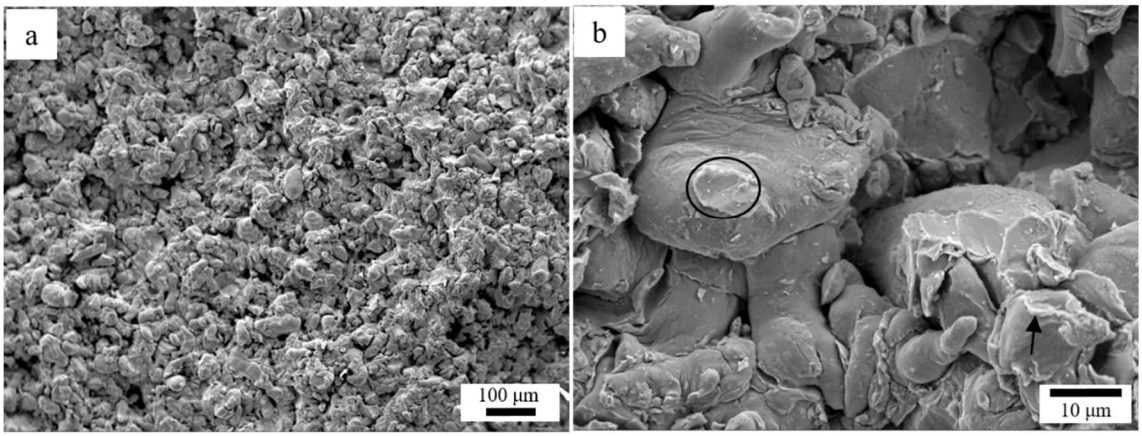

Figure 4-2. Morphologies de surface MEB du dépôt d'alliage Cu60Zn40: (a) vue d'ensemble et (b) fort grossissement.

1.3.2.2. Revêtements composites Cu60Zn40

Lors de la projection des mélanges céramique/métal avec des concentrations en SiC ou Al_2O_3 variant de 15, 30 et 45 vol. %, la morphologie de la surface change (Figure 4-3). L'érosion de la surface des particules augmente en fonction de la concentration en particules céramiques dans le mélange. Lorsqu'on observe les surfaces des dépôts avec les concentrations les plus élevées de particules céramiques, il n'y a plus de particules de Cu60Zn40 présentant une surface lisse en raison de l'impact des particules de renfort dont la majorité (90 %) ne sont pas intégrées aux dépôts. Le cercle sur la Figure 4-3c met bien en évidence la morphologie résultante de type sablage sur la surface d'une particule Cu60Zn40.

Au cours de la construction des dépôts, l'impact des particules céramique plus dures que les particules de métal créent des aspérités qui sont visibles sur la surface de revêtement soit sous la forme de cratères, soit en faisant de profondes fractures. Ces aspérités permettent

l'amélioration du rendement de projection des particules incidentes de Cu60Zn40 [24]. Richer et al. [29] ont noté que la rugosité de la surface joue un rôle important tout au long du processus de fabrication du revêtement avec comme conséquence un meilleur rendement de projection. Tazegul et al. [4] ont également indiqué que les rendements de projection des particules de SiC sont très faibles et diminuent à mesure que leur teneur dans les mélanges de poudre augmente.

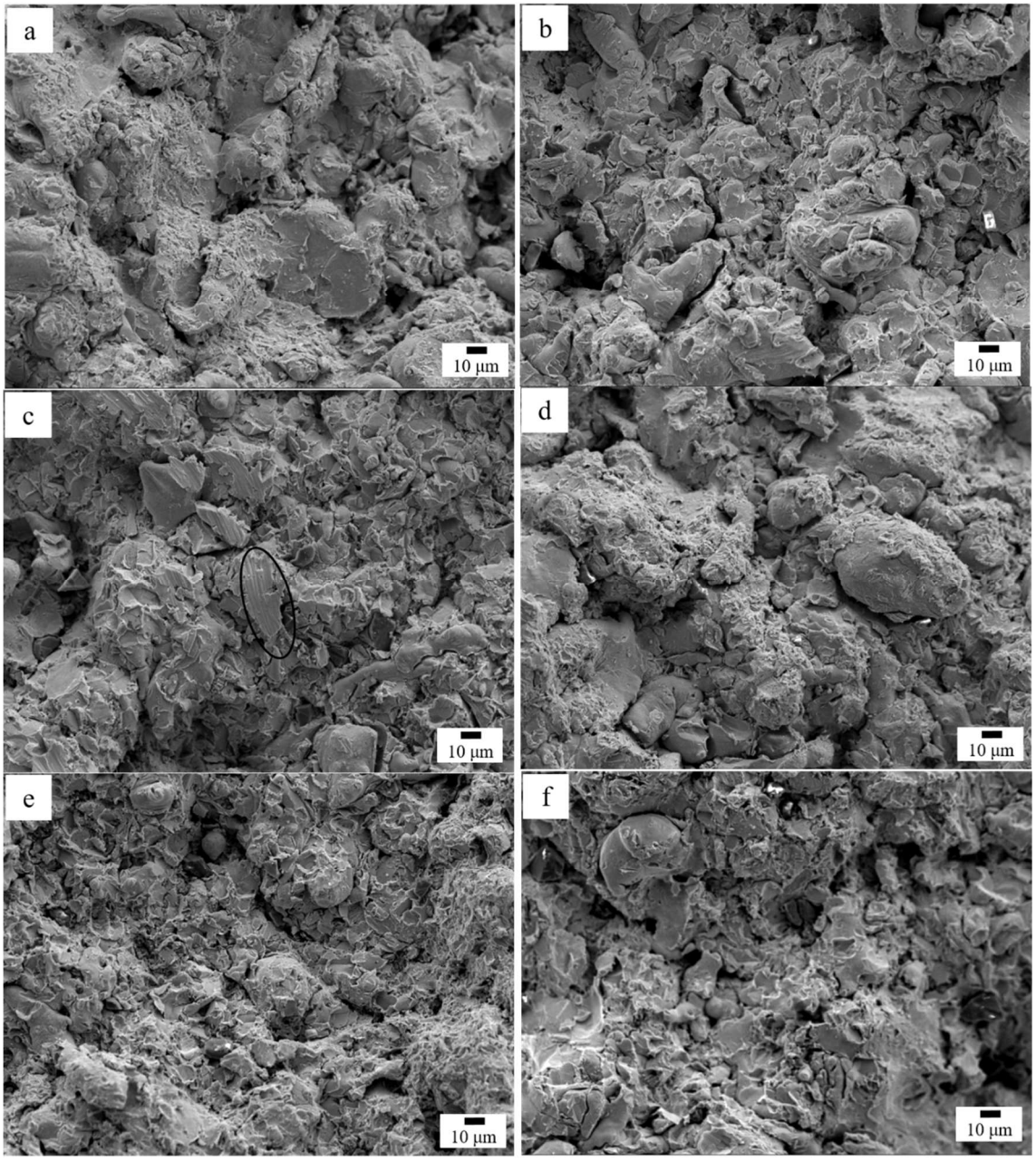

Figure 4-3. Morphologies de surface de revêtements composites: (a) 15S/L et (b) 15A/L, (c) 30S/L et (d) 30A/L, (e) 45S/L et (f) 45A/L, respectivement.

La Figure 4-4 montre la distribution des éléments en surface des revêtements composites Cu60Zn40 renforcés par des particules Al_2O_3 et SiC (analyse EDS).

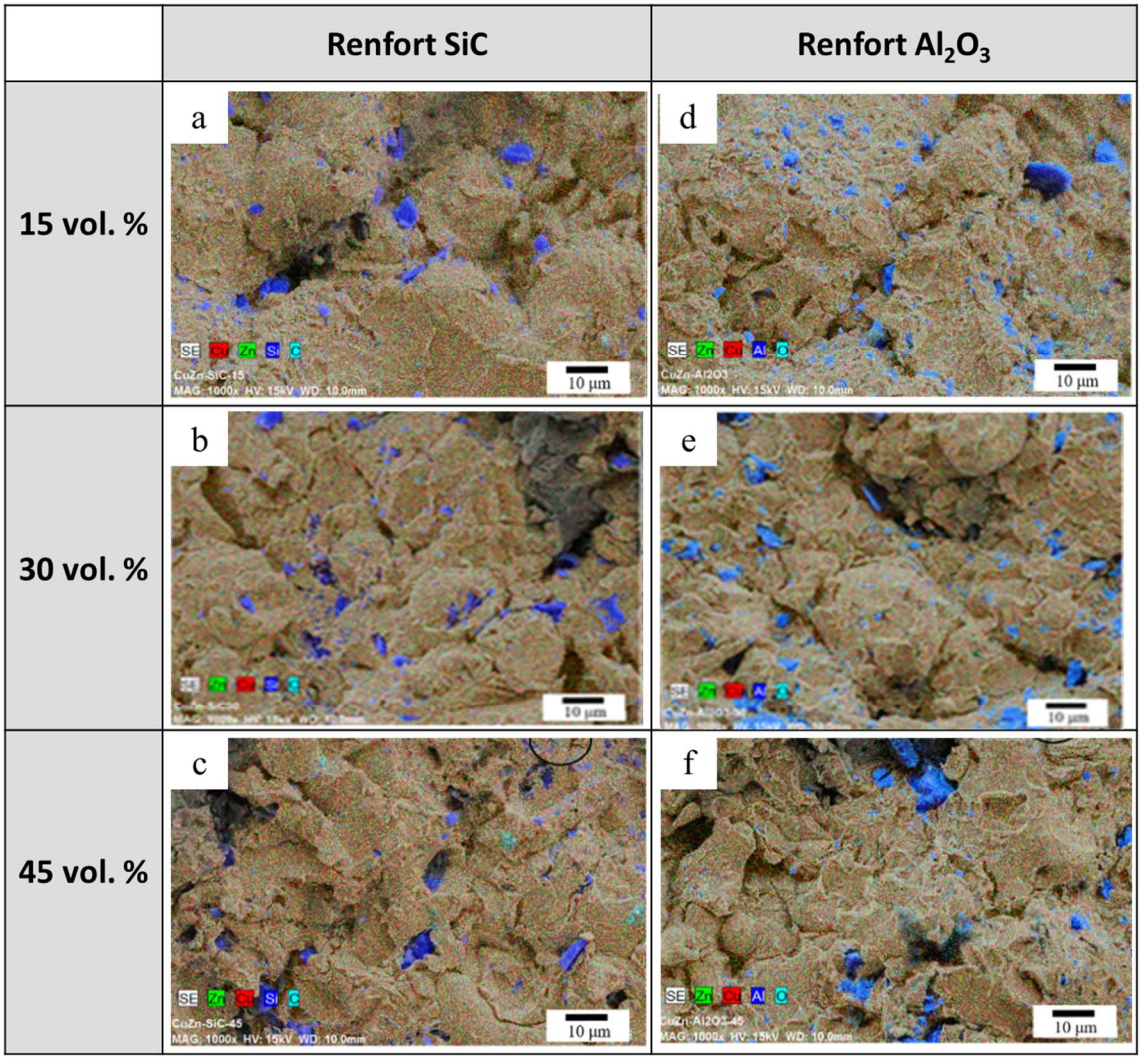

Figure 4-4. Composition à la surface des revêtements composites (Analyse EDS): (a) 15S/L, (b) 30S/L, (c) 45S/L, et (d) 15A/L, (e) 30A/L, (f) 45A/L

Les particules de céramique sont intégrées et dispersées de manière homogène en surface des dépôts. Il n'apparaît pas évident de corréler le taux de particules céramiques présentes à la surface avec le taux initial de ces particules dans les mélanges de poudres. Au contraire, il semble pour les cas à 45 % en volume de céramique qu'il y ait une diminution de la teneur en particules céramiques présentes en surface du revêtement. C'est un phénomène clé dans la projection des revêtements composites céramique/métal [24,27]: lorsque la proportion de particules céramiques dans le mélange de poudre est trop élevée, la probabilité qu'une de ces particules impacte une autre est fortement augmentée. Le mécanisme de construction du dépôt devient alors dominé par les interactions entre ces particules céramiques. Cela se traduit par le rebond et la fragmentation des particules céramiques et inévitablement par une diminution du rendement de projection. La perte d'une quantité importante de particules céramiques est due au fait qu'elles ne peuvent pas adhérer entre elles, car non déformables [2]. Enfin, on constate aussi que pour les cas à 45 %, les particules de renfort sont de taille plus petite sous l'effet d'une fragmentation accrue (cercles sur les Figures 4-4c et 4-4f).

1.3.3. Masses volumiques des revêtements composites

Les masses volumiques du revêtement Cu60Zn40 pur et des revêtements de céramiques/composites en fonction de leur teneur en céramique sont présentés sur la Figure 4-5. Le revêtement pur obtenu présente une masse volumique inférieure à celle du matériau massif (8.33 g/cm^3) car ce revêtement présente un taux de porosité non négligeable en raison de la déformation insuffisante des particules de Cu60Zn40 pendant le procédé CS.

Avec les plus petites quantités de céramique dans les dépôts, soit 0.8 vol. % de SiC et 1.1 vol. % de Al_2O_3 (Figure 4-1), les masses volumiques sont augmentées respectivement de 1.2 % et 0.9 % par rapport au revêtement de Cu60Zn40 pur. Il peut être alors envisagé que l'ajout de ces particules dures permet de réduire la porosité du revêtement. Cependant, avec l'augmentation de la fraction céramique, les masses volumiques finissent logiquement par décroître, la densité des particules céramiques étant inférieures à celle du laiton. En conséquence, le revêtement 45 A/L présente la plus faible masse volumique de 6.76 g/cm^3 avec 3.7 vol. % d'Al_2O_3 dans le revêtement.

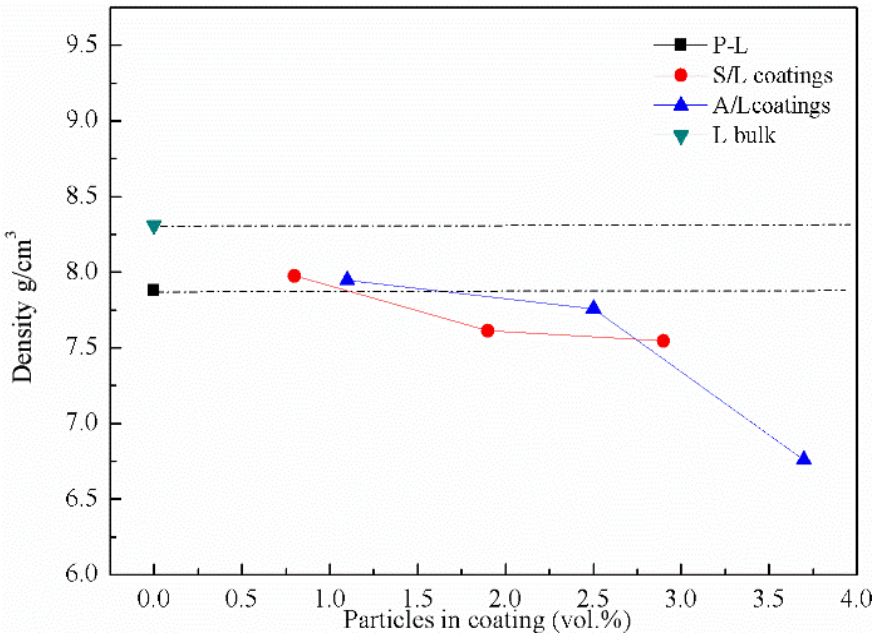

Figure 4-5. Masses volumiques du revêtement Cu60Zn40 pur et des revêtements composites (Al_2O_3 et SiC) en fonction de la teneur en céramique dans les dépôts.

Par conséquent, les différentes teneurs des particules céramiques dans les mélanges de poudre conduisent à différentes structures et différents taux de porosité dans les revêtements. Puisque la masse volumique des revêtements composites diminue avec l'augmentation des renforts dans le revêtement, il devient alors possible de déposer des revêtements composites Cu60Zn40 avec des densités réduites en contrôlant la composition du mélange.

1.3.4. Identification des phases dans les revêtements composites

La Figure 4-6 présente les spectres XRD des revêtements composites. Les résultats confirment qu'il n'y a pas de transformation de phase lors de la formation des revêtements céramique/Cu60Zn40 et cela quel que soit le type de céramique, Al_2O_3 ou SiC. Les pics des phases α et β' du matériau Cu60Zn40 augmentent en intensité avec l'addition de particules de céramique en raison de la déformation plastique plus sévère induite par ces particules céramiques. Aucun pic correspondant aux éléments Al_2O_3 et SiC n'est présent, cela est probablement dû à leur quantité relativement faible dans le revêtement.

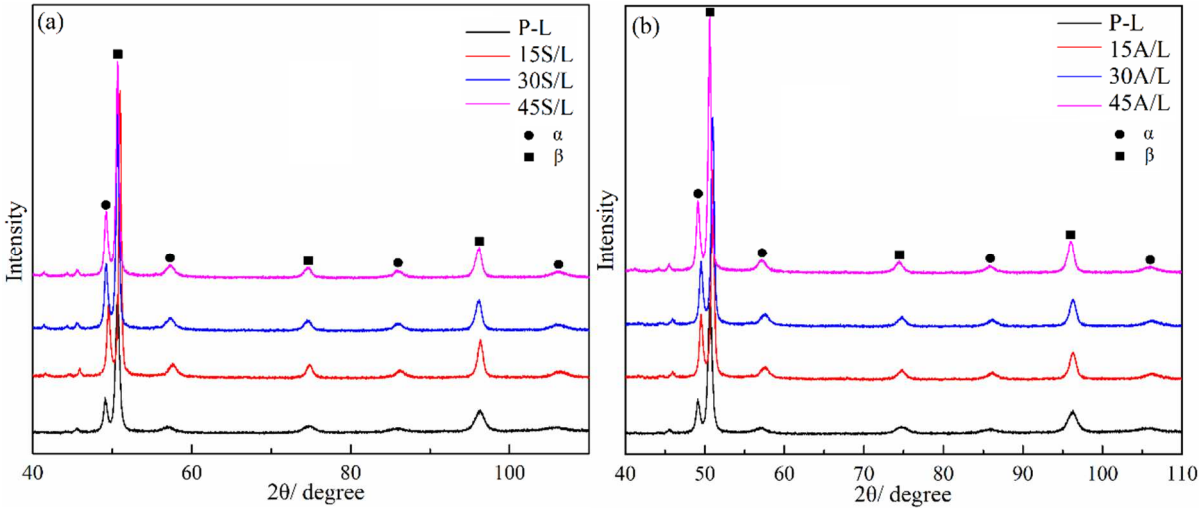

Figure 4-6. Spectres DRX des revêtements composites: (a) SiC/Cu60Zn40 et (b) Al_2O_3/Cu60Zn40.

1.3.5. Microstructures des revêtements composites

Les Figures 4-7 et 4-8 comparent les micrographies en coupe transversale des deux types de revêtements composites, SiC/Cu60Zn40 et Al_2O_3/Cu60Zn40. Les épaisseurs des revêtements composites, réalisés à chaque fois avec dix balayages, sont données dans le Tableau 4-1: ces épaisseurs diminuent avec l'augmentation des fractions de céramique, indiquant une baisse progressive du rendement de projection.

Tableau 4-1. Mélanges de poudres et épaisseurs des dépôts.

Echantillon	P-L	15 S/L	30 S/L	45 S/L	15 A/L	30 A/L	45 A/L
Epaisseur/mm	1.72	1.12	0.86	0.68	1.04	0.84	0.69

Ces revêtements ont été attaqués chimiquement afin de révéler les joints de grains. L'attaque chimique permet surtout de révéler les interfaces entre les particules en raison de leur liaison plus faible. Les microstructures des revêtements composites sont constituées

d'une matrice Cu60Zn40 fortement déformée et des particules de renforcement non déformées.

Il est à signaler que trois fonctions principales associées à la présence des particules dures ont été signalées dans les publications [1,2]:

- Les particules dures maintiennent la buse de projection propre et éliminent le risque de colmatage.
- Ces particules activent les surfaces à revêtir en éliminant les impuretés, la contamination et les couches d'oxyde.
- Les particules dures rendent la surface plus rugueuse.

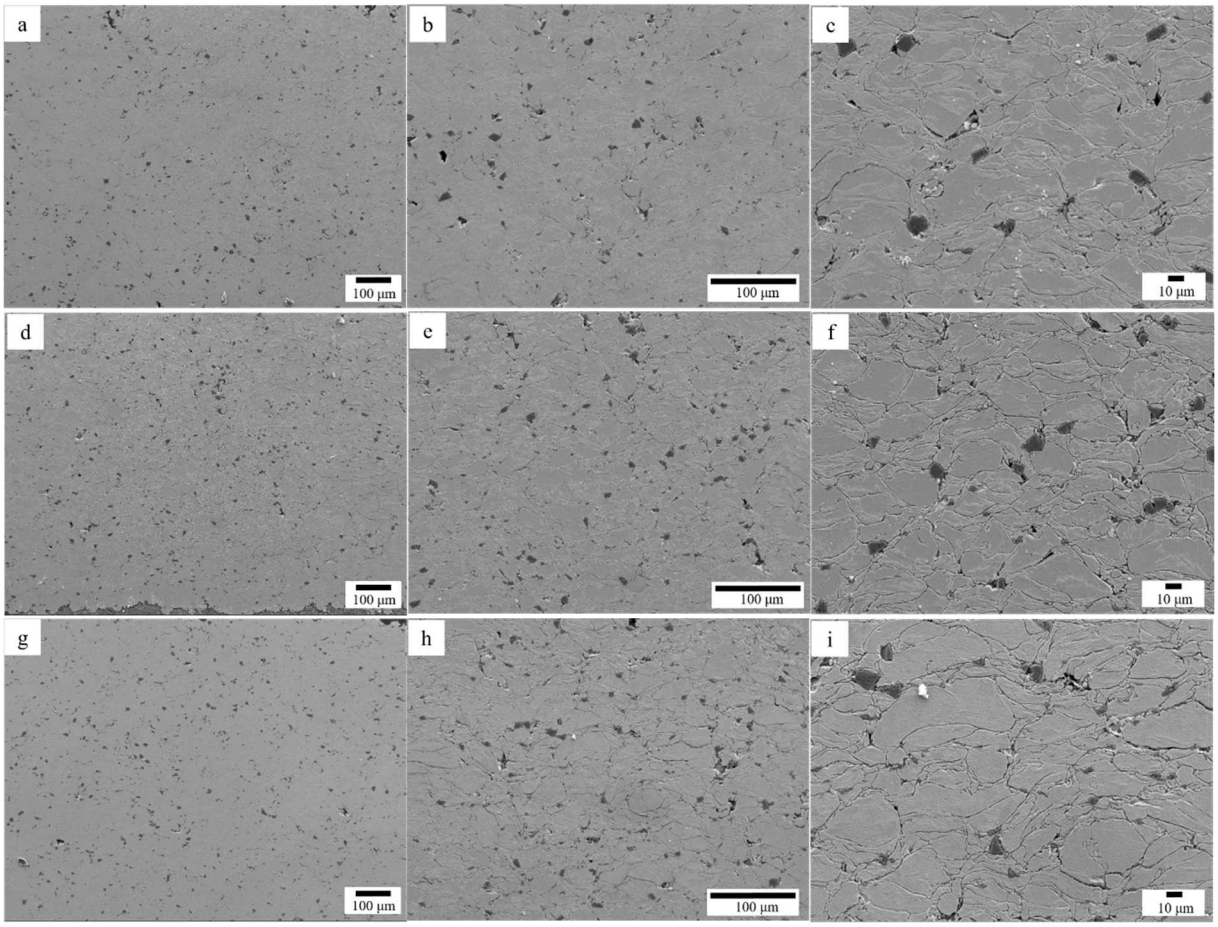

Figure 4-7. Micrographies MEB en coupe transversale des revêtements composites de SiC/Cu60Zn40 renforcé par: (a, b, c) 15 vol. %, (d, e, f) 30 vol. % and (g, i, h) 45 vol. %.

Les phases mises en évidence par analyse EDS (contraste en noir) sont les particules céramiques SiC ou Al_2O_3 (Figure 4-7 et Figure 4-8). Ces phases sont uniformément dispersées dans la matrice Cu60Zn40. On constate visuellement que la fraction volumique de céramique dans les revêtements augmente avec celle intégrée dans les mélanges de poudres. De plus, le taux de porosité semble diminuer avec l'addition de particules de renfort, ce qui conduit naturellement à la densification de l'échantillon [1,2].

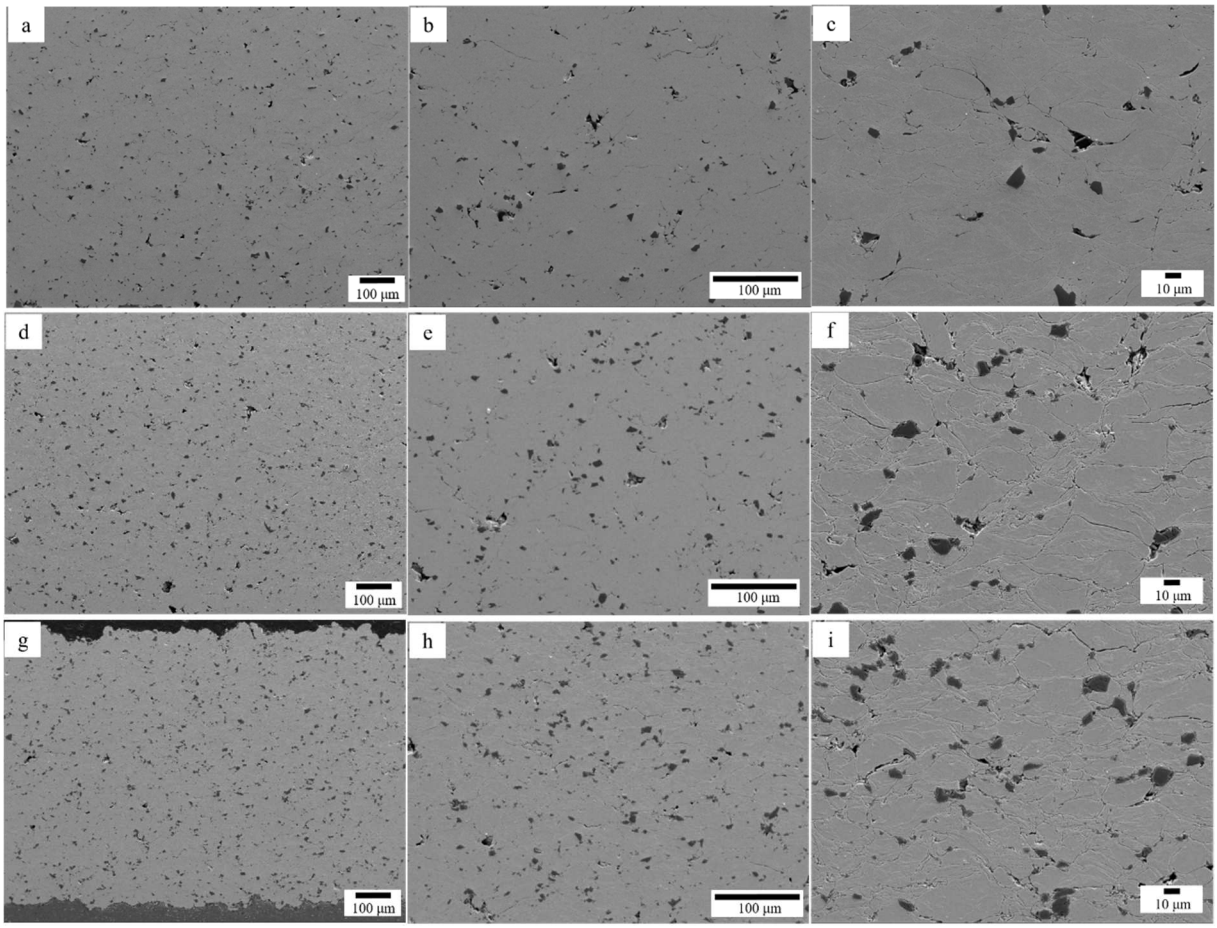

Figure 4-8. Micrographies MEB en coupe transversale des revêtements composites de Al_2O_3/Cu60Zn40 renforcé par: (a, b, c) 15 vol. %, (d, e, f) 30 vol. % and (g, h, i) 45 vol. %.

La liaison entre les particules de céramique et la matrice apparaît sans défaut. Les mécanismes de liaison entre les particules déposées sont étroitement dépendants des matériaux projetés. Dans une situation optimale, des liaisons très fortes sont formées entre les particules métalliques conduisant à une très bonne cohésion du dépôt. Mais lorsque des particules céramiques participent au dépôt, elles ne peuvent pas être déformées plastiquement et, par conséquent, les liaisons entre les particules métalliques et céramiques sont beaucoup moins fortes. Les interfaces entre les particules céramiques et métalliques sont donc responsables des éventuelles défaillances lors de la mise en service des pièces revêtues.

1.4. Propriétés des revêtements composites

1.4.1. Microdureté du revêtement composite

La Figure 4-9 donne les résultats de microdureté du revêtement laiton pur et des revêtements composites en fonction des diverses teneurs en SiC ou Al_2O_3. L'augmentation de

la quantité de renforts a entraîné une augmentation de la microdureté des revêtements. Cette augmentation peut être attribuée à deux aspects [27]:

- L'effet d'écrouissage dû à la déformation plastique intensive des particules métalliques ainsi que l'effet de grenaillage des particules de métal et de céramique en raison de la baisse du rendement de projection (donc davantage de particules qui rebondissent).
- L'effet de renforcement dû à la dispersion des renforts céramiques uniformément répartis.

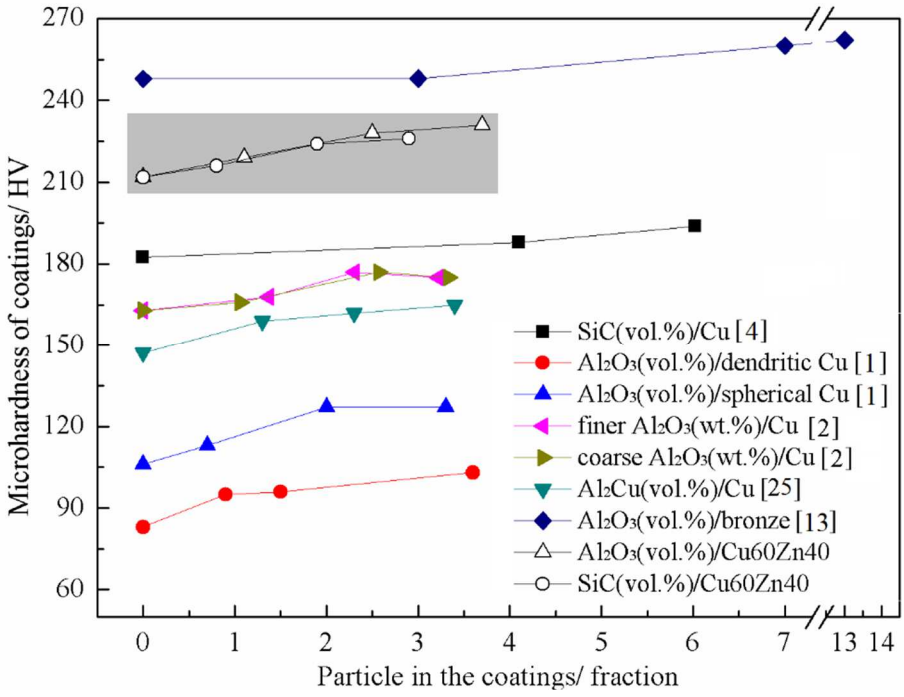

Figure 4-9. Microdureté des revêtements composites en fonction de la teneur en particules céramiques dans les revêtements.

Dans cette étude, la microdureté pour tous les revêtements composites est un peu plus élevée de 2 à 10 % comparativement à celle du revêtement Cu60Zn40 pur et elle dépend du type et de la teneur en particules de renforts. Ce phénomène de durcissement des revêtements de cuivre est bien conforme à celui rencontré pour d'autres systèmes [1,2,4,13,25] tout comme l'effet de renforcement dû à une dispersion uniforme des renforts dans le revêtement [27].

Il peut être clairement conclu que:

- Les valeurs de dureté des revêtements composites sont indépendantes de la taille des particules de renfort ce qui est en accord avec les données de Triantou et al. [2].
- La dureté est fortement influencée par la nature de la matrice métallique. Les revêtements composites formés à partir d'une poudre de Cu dendritique présentent une dureté beaucoup plus faible que les revêtements composites obtenus avec une poudre de Cu composée de particules sphériques. Cela s'accorde avec les conclusions de Koivuluoto et al. [1].

Il convient de noter que les revêtements composites à base d'alliages de cuivre (bronze et laiton) présentent une dureté plus élevée que les revêtements à base de cuivre pur, car les alliages de Cu sont généralement plus durs que le Cu pur.

1.4.2. Comportement électrochimique des revêtements composites

Les réponses du revêtement Cu60Zn40 pur et des revêtements composites Cu60Zn40 soumis à la polarisation Tafel sont représentées sur la Figure 4-10, tracée par rapport au potentiel de l'électrode de calomel saturée (SCE). Les paramètres de la courbe Tafel qui correspondent aux potentiels de corrosion (E_{corr}), aux densités de courant de corrosion (i_{corr}), à la pente anodique de Tafel (β_a) et cathodique de Tafel (β_c) ont été extraites par extrapolation de Tafel, et les résultats sont présentés dans le Tableau 4-2.

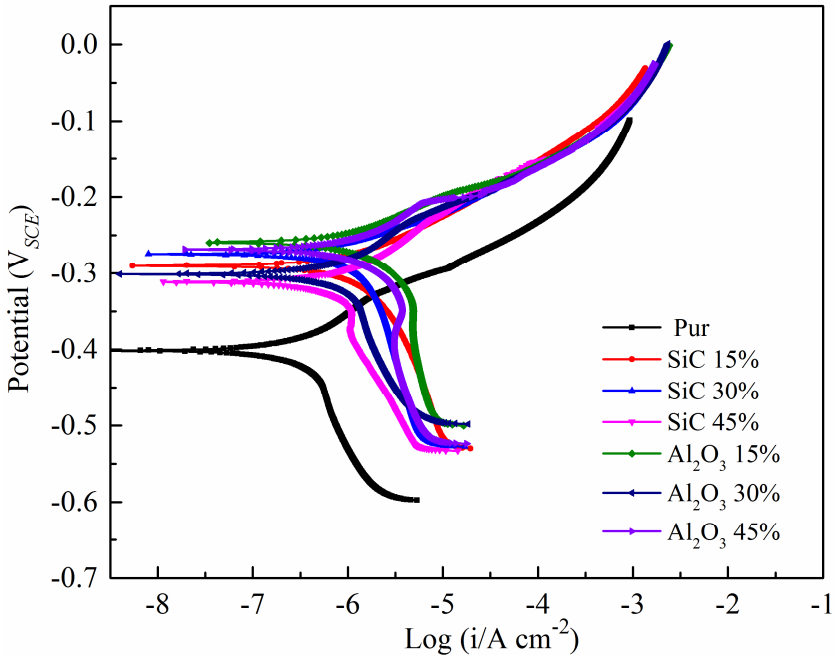

Figure 4-10. Courbes de polarisation Tafel des revêtements composites en fonction des différentes fractions volumiques SiC et Al_2O_3.

Tableau 4-2. Résultats électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation Tafel.

Céramiques-vol. %	E_{corr}(V_{SCE})/V	i_{corr}/(μA·cm^{-2})	β_c/(V·dec^{-1})	β_a/(V·dec^{-1})
0	-0.409	0.327	0.151	0.061
SiC-15	-0.286	0.737	0.116	0.052
SiC-30	-0.266	0.823	0.179	0.041
SiC-45	-0.308	0.412	0.105	0.038

Al_2O_3-15	-0.253	0.879	0.092	0.051
Al_2O_3-30	-0.295	0.462	0.104	0.048
Al_2O_3-45	-0.262	0.975	0.115	0.056

Tous les résultats des évaluations électrochimiques sont dans le même ordre de grandeur que ce soit pour le revêtement pur ou les revêtements composites. Comme on peut le voir, l'addition de SiC ou Al_2O_3 a augmente E_{corr} par rapport au revêtement Cu60Zn40 pur. Cependant, le type de renforts ou même sa fraction volumique n'ont pas d'effet significatif sur le comportement de polarisation cathodique des revêtements composites (Figure 4-10). Spencer et al. [24] ont démontré que la fraction volumique d'Al_2O_3 n'agit pas sur le comportement électrochimique. Le revêtement Cu60Zn40 pur par ailleurs montre une légère réduction de i_{corr} comparée au courant de corrosion des revêtements composites. Cela signifie que l'addition de SiC ou de l'Al_2O_3 contribue à la légère augmentation du courant de corrosion des revêtements composites. Cela suggère aussi que l'ajout de particules céramiques dans le revêtement a un effet néfaste sur le comportement vis à vis de la corrosion des revêtements composites. Concernant les densités de courant, le type comme la quantité de particules ceramiques n'interviennent que très faiblement. Les résultats trouvés ici vont à l'encontre de ceux de l'étude menée par Tao et al. [21] qui ont indiqué que les densités de courant de corrosion des revêtements composites de base Al sont légèrement inférieures à celles du revêtement d'aluminium pur. De plus, les pentes cathodiques de Tafel (β_c) pour tous les revêtements composites sont supérieures aux pentes anodiques de Tafel (β_a) ce qui signale qu'elles sont dominées par la réaction cathodique [30].

Les courbes de Nyquist obtenues pour le revêtement pur et pour les revêtements composites plongés dans une solution aqueuse de NaCl à 3.5 wt. % sont présentées sur la Figure 4-11a. D'une part, le rayon du demi-cercle du revêtement Cu60Zn40 pur est plus grand que ceux des revêtements composites renforcés par SiC ou Al_2O_3. Le diamètre de la boucle capacitive étant corrélée à la propriété d'anti-corrosion de l'échantillon, la résistance à la corrosion du revêtement Cu60Zn40 pur est meilleure que celle des revêtements composites. D'autre part, les diamètres des boucles capacitives des revêtements composites déposés avec le mélange de 15 vol. % SiC ou Al_2O_3 sont inférieurs à ceux de 30 vol. % et 45 vol. %, cela correspond aux résultats de courbes de Bode (Figure 4-11b).

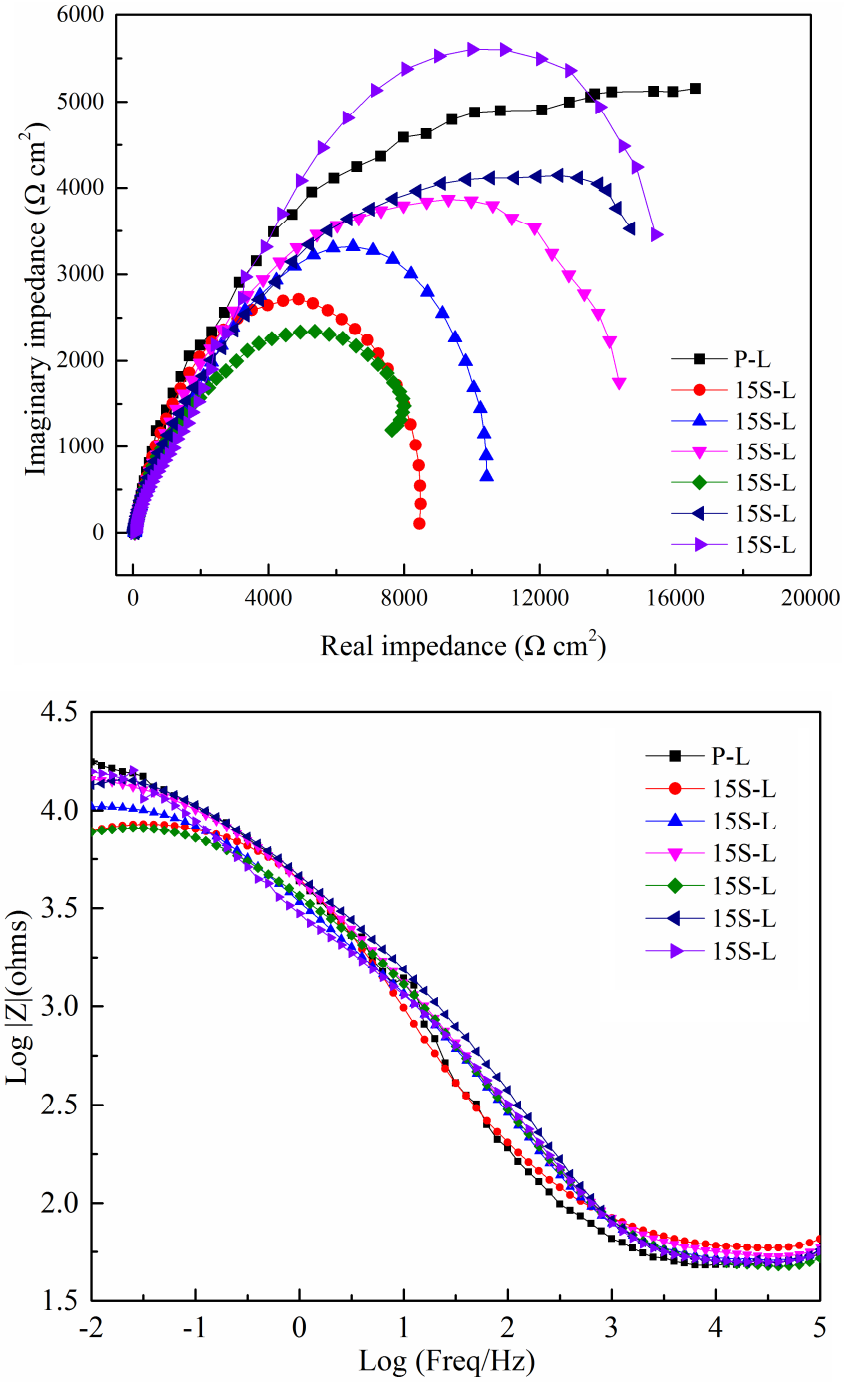

Figure 4-11. Courbes de Nyquist et Bode des revêtements composites en fonction des différentes fractions volumiques SiC et Al_2O_3.

1.4.3. Diffusivité thermique des revêtements composites

La Figure 4-12 montre l'évolution de la diffusivité thermique des revêtements composites Cu60Zn40, renforcés avec différentes quantités de SiC et Al_2O_3, en fonction du changement de température. Ce comportement de diffusivité thermique est lié à la contribution croissante de la transformation de phase en fonction de la température.

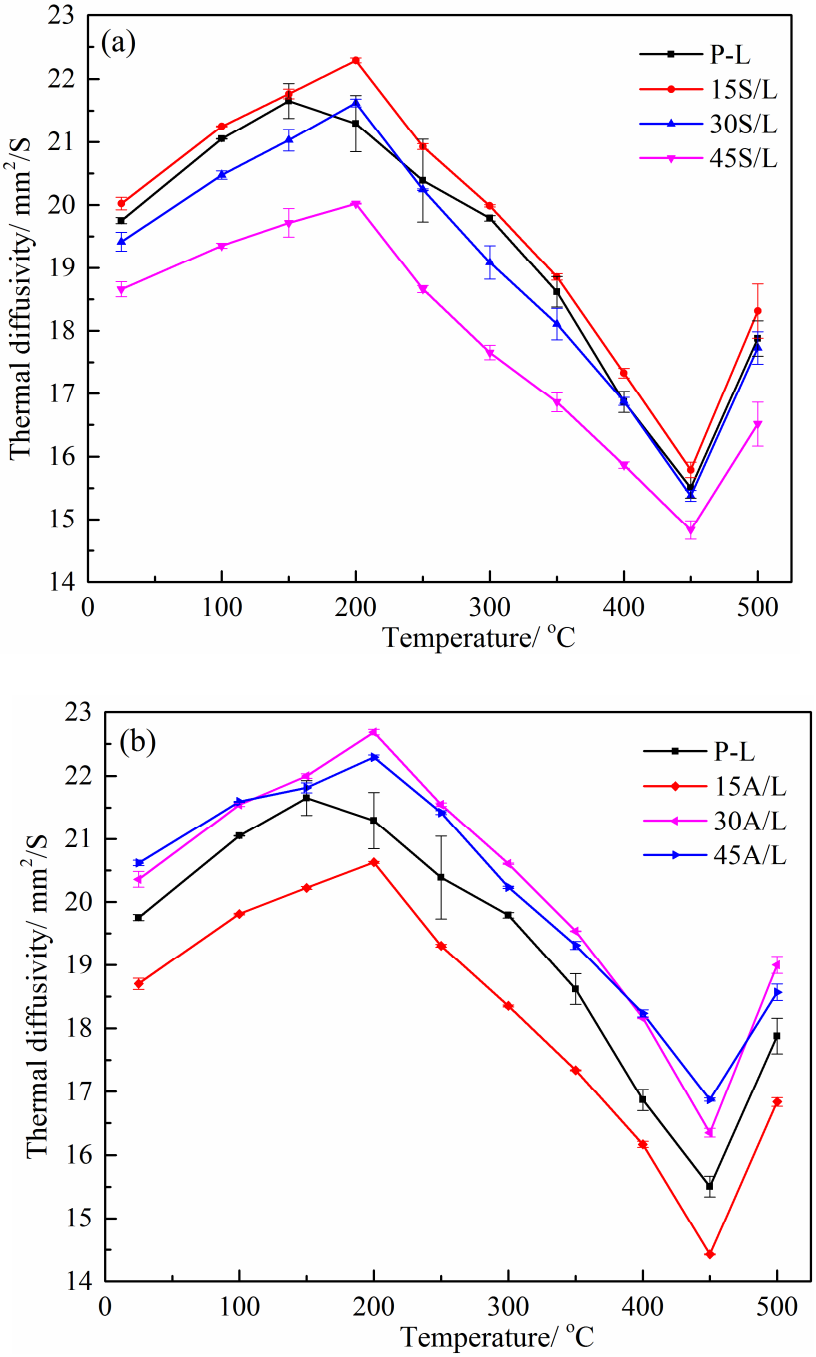

Figure 4-12. Courbes de diffusivité thermique de revêtements composites renforcés par différentes fractions volumiques de (a) SiC et (b) Al_2O_3.

La diffusivité thermique de chaque revêtement composite présente une tendance similaire dans la plage de température entre 25 et 500 °C, caractérisée par trois étapes à savoir la diffusivité thermique augmente d'abord de 25 à 200 °C, puis diminue de 200 à 450 °C et enfin réaugmente de 450 à 500 °C. Cette tendance est légèrement différente pour le revêtement Cu60Zn40 pur avec une réduction de la température pour la montée initiale à 150 °C ce qui indique que l'ajout des particules céramiques a un effet sur la diffusivité thermique. Cela pourrait être les mêmes phases entre le revêtement pur et les composites présentées dans la Figure 4-6.

Pour les revêtements composites de céramiques/Cu60Zn40, trois facteurs influent sur leur diffusivité thermique : la porosité du revêtement, la teneur en céramique et le degré de déformation des particules de Cu60Zn40. Cependant, le type et le pourcentage de céramique ne montrent ici aucune tendance évidente vis à vis de la diffusivité. Par exemple, les résultats indiquent qu'à température ambiante, l'addition de 15 %, 30 % et 45 % de SiC augmente respectivement la diffusivité de 1.37 %, -1.71 % et -5.54 %. Alors que pour l'Al_2O_3, l'addition de 15 %, 30 % et 45 % augmente la diffusivité de -5.33 %, 3.07 % et 4.48 %.

1.5. Conclusion sur la fabrication des revêtements composites Cu60Zn40

Des revêtements composites SiC/Cu60Zn40 et Al_2O_3/Cu60Zn40 denses ont été élaborés par projection à froid à partir de poudres mélangées mécaniquement et pour lesquelles différents pourcentages de SiC et Al_2O_3 dans le mélange initial ont été adoptés. Les analyses de ces revêtements composites en termes de microstructures et de leurs propriétés ont été effectuées, puis une recherche portant sur le choix du procédé et l'étude des densités des revêtements composites a été réalisée. Le résultat montre que la combinaison de poudres (45 vol. % Al_2O_3 + 55 vol. % Cu60Zn40) donne un dépôt dense avec la plus faible masse volumique, ce qui pourrait répondre au besoin formulé par une réparation plus légère de pièces en Cu60Zn40 endommagées.

2. Pièces Cu60Zn40 réparées par projection à froid

2.1. Introduction

Par rapport à la formation d'un revêtement, le procédé Cold Spray semble plus adapté à la réparation rapide de pièces endommagées du type pales de turbines, pistons, cylindres, éléments de pompe par exemple [31-35]. Généralement pour ces réparations, les revêtements composites sont préférés en raison de leur propriété de résistance d'usure supérieure. Ainsi, le procédé CS peut être utilisé par exemple pour restaurer les zones corrodées d'un moteur Steyr grâce à l'élaboration d'un revêtement composite de Cu-Zn-Al_2O_3 [36], ou encore pour la réparation de matériaux sensibles à la corrosion. De plus, il a été constaté qu'un dépôt CS peut améliorer la tolérance aux dommages des composants structurels et freiner la croissance des fissures, affichant ainsi un grand potentiel pour restaurer la navigabilité et la fonctionnalité des structures d'aéronefs vieillissantes [37]. Par conséquent, les revêtements composites obtenus par CS peuvent prétendre être utilisés dans la réparation et l'amélioration de structures métalliques.

Malgré le développement de composites avancés, l'industrie aérospatiale utilise encore largement les alliages à base de Cu, Al, Ti et Mg [40-43]. L'utilisation du procédé Cold Spray pour réparer des pièces constituées de ces matériaux peut alors permettre de dépasser certaines limites des technologies de réparation existantes actuellement telles que:

- Le soudage traditionnel qui conduit à des fissures thermiques, des inclusions d'oxydes et la formation d'intermétalliques fragiles [44].
- L'électrodéposition qui n'est pas un procédé très respectueux de l'environnement [39].

Les avantages de l'utilisation du procédé Cold Spray comme outil de réparation peuvent alors être listés comme suit [38]:

- La réparation est très économique, par exemple, la réparation de pièces pour hélicoptères permet des économies de 35 % à 50 %;
- La réparation in situ peut être réalisée avec un système portable de procédé CS (par exemple, Kinetiks-3000);
- Le revêtement peut être constitué des mêmes matières que celles de la pièce endommagée;
- Le chauffage du substrat est très faible, les pièces conservent leurs caractéristiques et leurs dimensions fonctionnelles;
- Les contraintes de compression résiduelles restent faibles ce qui permet d'éviter l'initiation et la propagation des fissures, et permet du coup d'améliorer les propriétés en fatigue du revêtement.

Sur la base des articles publiés, la réparation par ce procédé a déjà été utilisée pour de nombreuses pièces endommagées, principalement des pièces d'alliages Al, ou de composites à base d'Al [45], des alliages Cu, ou des composites à base de Cu. Cependant, peu de publications s'intéressent aux microstructures et aux propriétés des pièces en laiton une fois qu'elles ont été réparées par Cold Spray. Ainsi, les études des microstructures à l'interface entre le revêtement composite et le substrat Cu60Zn40 ainsi que les propriétés mécaniques et les comportements tribologiques associés à ce système sont présentés dans la suite de ce chapitre.

2.2. Matériaux et paramètres de projection

Les deux poudres (Al_2O_3 et Cu60Zn40) mentionnées auparavant et mélangées à 45:55 en volume ont été utilisées dans ce travail de réparation. Les substrats en Cu60Zn40 présentent une cavité de 1 mm de profondeur ; leur morphologie et dimensions ont été présentées sur la Figure 2-9 du chapitre 2.

La Figure 4-13a montre une microstructure du substrat contenant la phase α dans la matrice de phase β. En effet, la phase α précipite à partir de la phase β unique pour donner une phase α uniformément répartie dans une matrice β. La composition des deux phases α et β a été

analysée par EDS, Figure 4-13b. Il est à noter que la quantité de Zn dans la phase β est supérieure à celle de la phase α.

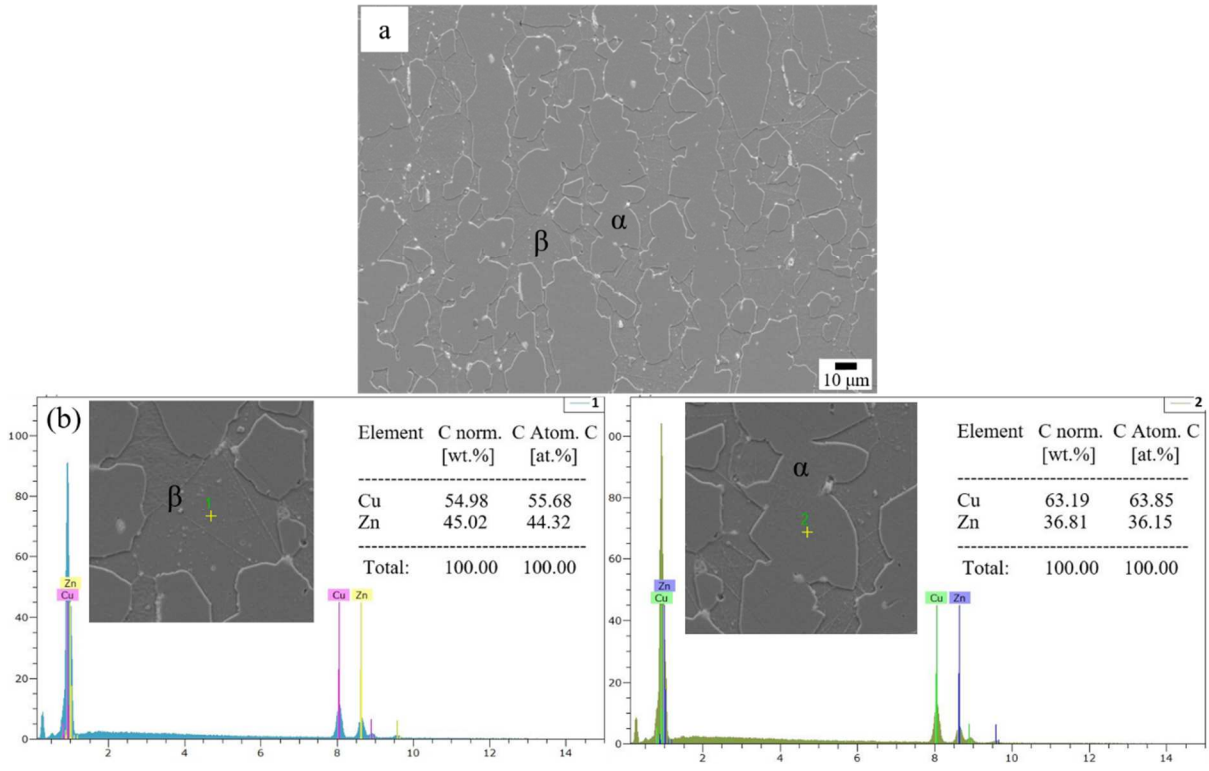

Figure 4-13. (a) Microstructure et (b) analyse d'EDS du substrat Cu60Zn40.

Les paramètres de projection utilisés pour la fabrication des revêtements composites sont identiques à ceux utilisés maintenant pour la réparation des substrats en Cu60Zn40. Ils sont donnés dans le Tableau 2-4.

Le revêtement composite de 45 vol. % Al_2O_3/Cu60Zn40 avec la densité la plus basse (Figure 4-5) a été utilisé pour réparer le substrat en Cu60Zn40. La Figure 4-14 montre la macrostructure du revêtement déposé sur ce substrat: le revêtement est adhérent au substrat, sans défaut d'adhésion majeur.

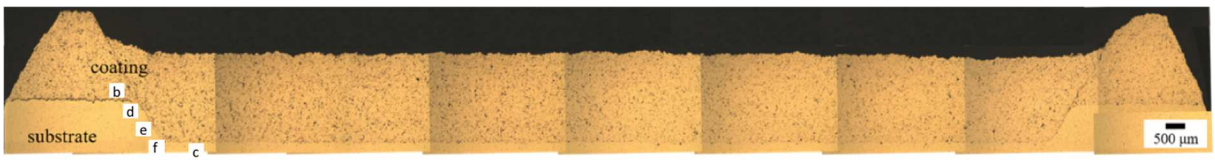

Figure 4-14. Macrostructure du revêtement de 45 vol. % Al_2O_3/Cu60Zn40 déposé sur le substrat en Cu60Zn40.

Cinq zones typiques d'interface référencées par les lettres b, c, d, e et f sont étudiées:

- Zone **b**: au niveau de la face supérieure du substrat.
- Zone **c**: au fond de la cavité.
- Zone **d**: au niveau de la zone supérieure du chanfrein.

- Zone **e**: au niveau de la zone centrale du chanfrein.
- Zone **f**: au niveau de la zone inférieure du chanfrein.

2.3. Performances d'usinage du revêtement

La surface du revêtement de la pièce réparée a été usinée au tour pour vérifier son usinabilité. La Figure 4-15 montre le photo numérique d'une pièce réparée après projection CS.

La pièce a été réparée avec succès par projection à froid. La partie réparée a été usinée pour venir tangenter le bord externe du substrat en obtenant une surface relativement lisse. Cependant, un délaminage en surface a été observé, ce qui suggère un revêtement relativement fragile avec une cohésion insuffisante de la couche supérieure. L'interface entre le substrat et le dépôt apparaît visuellement sans défaut (cercle de points), indiquant une adhérence relativement bonne et une résistance cohésive. Ces constats indiquent que la partie réparée par CS montre une bonne adhésion avec le substrat mais une mauvaise ductilité.

Figure 4-15. Photos numériques des pièces réparées: morphologie générale après projection CS.

2.4. Microstructure à l'interface entre le revêtement et le substrat

La microstructure à l'interface entre le substrat et le revêtement est un facteur très important puisqu'il détermine la qualité de la réparation de la pièce endommagée. La Figure 4-16 présente par analyses MEB les microstructures en coupe transversale prises aux cinq zones (Figure 4-16a) de l'interface. L'agrandissement de chaque zone est réalisé, ces agrandissements sont donnés sur la Figure 4-16 (b à f).

De manière générale et comme on peut l'observer sur l'ensemble des vues, la porosité des revêtements est indépendante de l'angle d'inclinaison de la torche. Cette porosité a été mesurée et en effet on constate que les résultats pour chaque zone sont quasiment identiques (b: 0.89 %, c: 0.93 %, d: 0.91 %, e: 0.92 % et f: 0.91 %).

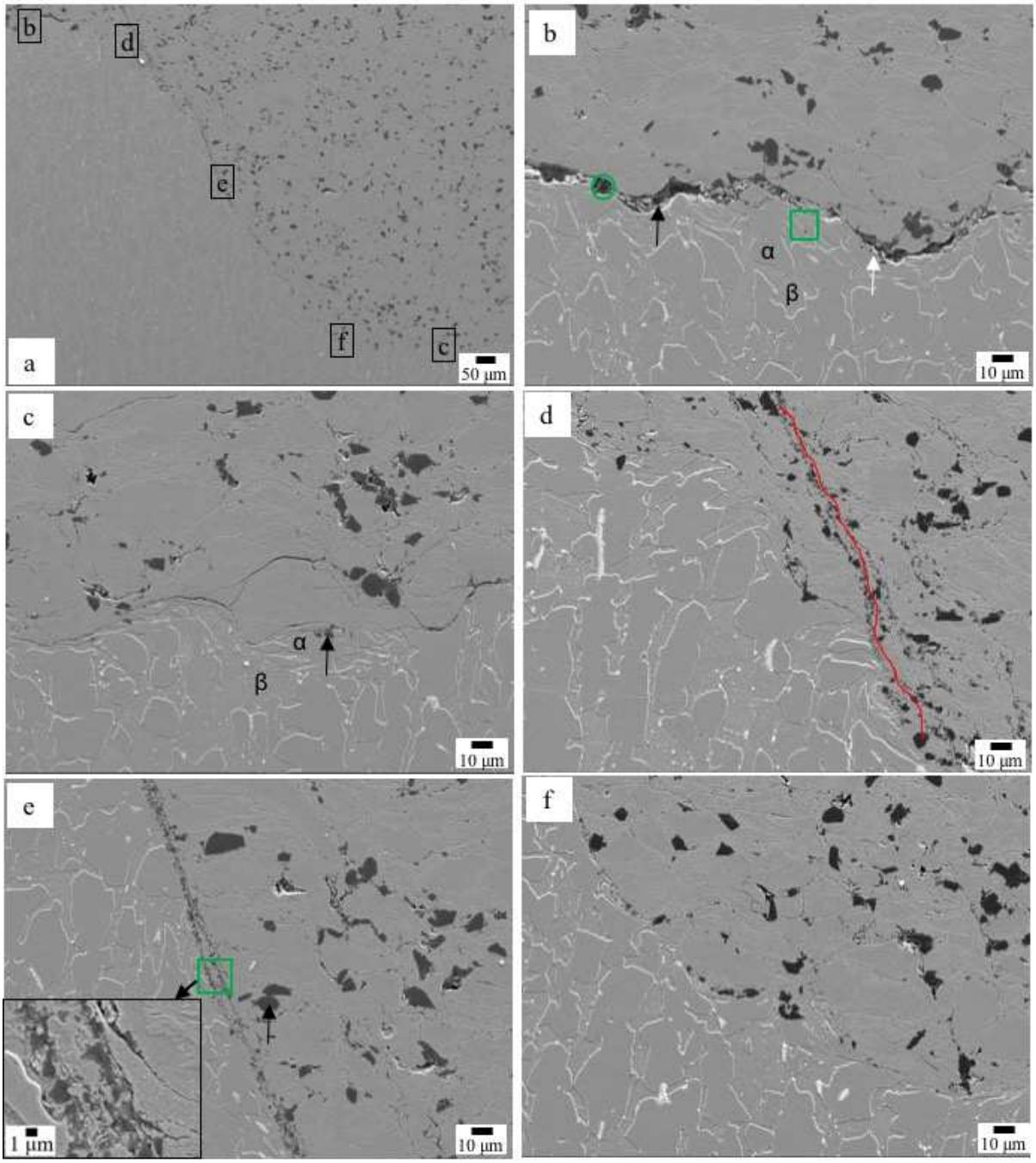

Figure 4-16. Microstructures à l'interface entre le substrat en Cu60Zn40 et le revêtement composite de 45 vol. % Al_2O_3/Cu60Zn40.

Sur la zone b (Figure 4-16b), l'interface présente de nombreuses imperfections avec la formation de fissures, d'espacements plus ou moins grands entre le revêtement et le substrat et d'inclusions de particules céramiques Al_2O_3 (cercle vert). De plus, il est aussi observé la forte déformation du substrat sous l'impact des particules projetées (rectangle vert). On peut alors supposer que lorsque les particules d'Al_2O_3 atteignent le substrat déjà recouvert des mêmes particules céramiques, celles-ci se fracturent en particules de taille plus petite (flèche blanche) ou elles rebondissent en formant un cratère (flèche noire). En conséquence, une faible adhérence est probablement obtenue au niveau de cette zone b.

Contrairement à l'interface de la figure 4-16b, la zone c présente une interface avec une liaison plus intime. La qualité de réparation apparaît donc meilleure. De plus, l'Al_2O_3 a tendance à être intégrée dans la phase α en raison de sa plus grande ductilité comparativement à la phase β (flèche noire). On peut conclure que l'addition de particules Al_2O_3 augmente la rugosité du substrat. Les particules Cu60Zn40 suivantes qui ont un impact sur ces aspérités sont fortement déformées, ce qui entraîne une forte liaison. Par conséquent, les particules céramiques produisent un fort effet d'activation sur la surface du substrat. Pour le mécanisme d'activation de la céramique, Grigoriev et al. [47] ont identifié deux mécanismes: (1) les particules de céramique augmentent la rugosité du substrat, et (2) nettoient les films d'oxyde de la surface du substrat augmentant leur activité chimique/métallurgique.

Le délaminage (ligne rouge) dans la zone d (Figure 4-16d) a été observé, suggérant une force d'adhésion insuffisante entre les revêtements déposés sur les faces supérieure et inférieure. Les microstructures d'interface montrent la présence de fissures et d'inclusion de particules céramiques Al_2O_3 avec une forte concentration de particules Al_2O_3.

La Figure 4-16e illustre l'interface entre le revêtement et la face inclinée. On discerne clairement une concentration élevée de fines particules Al_2O_3 réparties à l'interface alors que celles présentes dans le revêtement sont de plus grande taille (flèche noire). Yin et al. [48] ont également révélé que la vitesse d'impact des particules augmentait en augmentant l'angle du substrat indépendamment de la taille des particules. Le taux de croissance était beaucoup plus important pour les particules de petite taille, telles que des particules de 1 µm. Dans la zone f (Figure 4-16f), la microstructure à l'interface ne montre pas la présence de fissures ni d'inclusion de particules d'Al_2O_3.

2.5. Microdureté

La Figure 4-17 montre les valeurs de microdureté pour le substrat en Cu60Zn40 et le revêtement 45 vol. % Al_2O_3/Cu60Zn40. La dureté est obtenue en faisant la moyenne des mesures.

La mesure de la microdureté du revêtement donne une valeur de 231.5 ± 12.3 $HV_{0.3}$, ce qui est nettement plus élevé que celle du substrat (126.8 ± 4.2 $HV_{0.3}$) en raison du caractère fortement déformé des particules de laiton et de l'effet de renforcement par les particules céramiques. La dureté obtenue pour le composite rejoint celle précédemment obtenue sur les plaques.

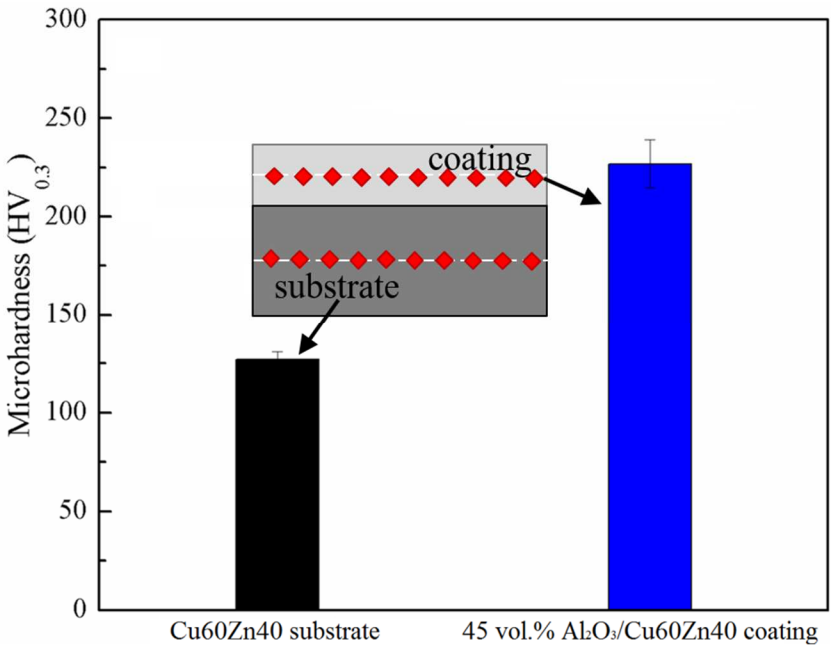

Figure 4-17. Microdureté du substrat en Cu60Zn40 et du revêtement de 45 vol. % Al_2O_3/Cu60Zn40.

2.6. Analyse tribologique

2.6.1. Coefficient de frottement et taux d'usure

Les COF du revêtement usiné et du substrat Cu60Zn40 ont été mesurés en utilisant la méthode de la bille sur disque (Figure 4-18). Après une très courte période d'essai, le COF du substrat présente une légère augmentation avec cependant une forte fluctuation.

Le COF du revêtement 45 vol. % Al_2O_3/Cu60Zn40 présente un comportement significativement différent du substrat. Le COF reste à un état stable jusqu'à 1500 tours puis il augmente et atteint un état stabilisé plus élevé à 2500 tours, ce qui suggère un changement du mécanisme d'usure.

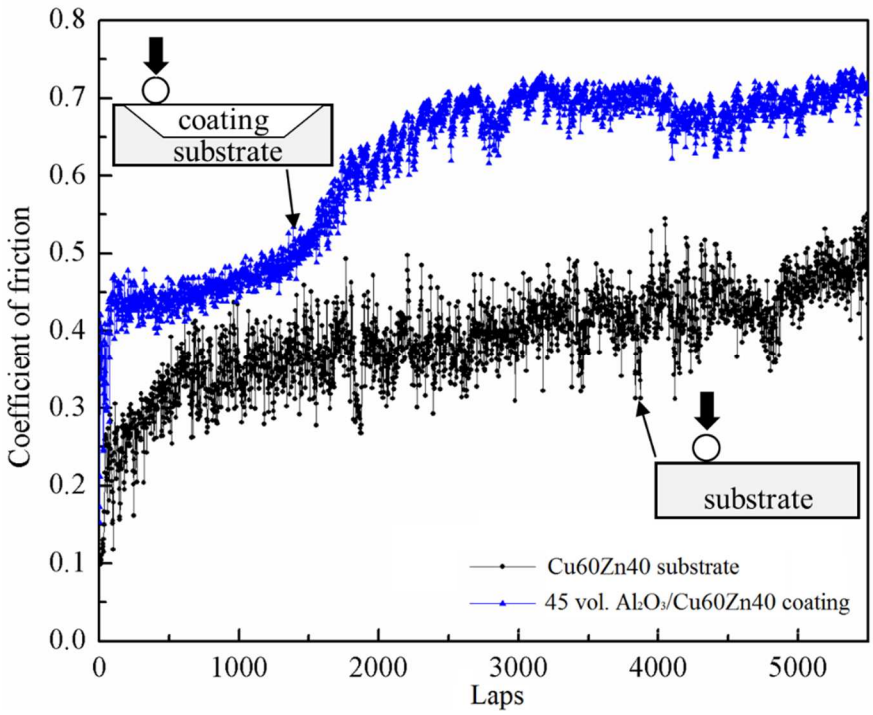

Figure 4-18. COF du substrat en Cu60Zn40 et du revêtement de 45 vol. % Al_2O_3/Cu60Zn40.

En ce qui concerne le substrat en Cu60Zn40, le COF est principalement dominé par le taux d'élasticité avec le cisaillement de la phase α, car il s'agit d'un mécanisme adhésif. La situation est très différente dans le cas du revêtement renforcé par les particules céramiques, auquel cas l'Al_2O_3 en cisaillement pendant le processus d'usure. La plus grande limite d'élasticité en cisaillement devrait conduire à un coefficient de frottement plus élevé. Le mécanisme détaillé d'usure sera discuté dans la section suivante.

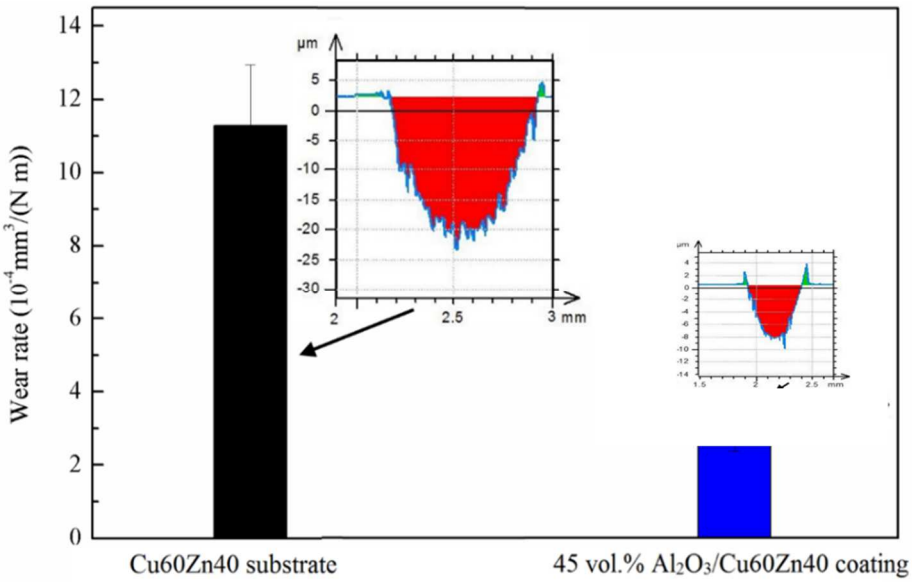

Figure 4-19. Taux d'usure du substrat en Cu60Zn40 et du revêtement de 45 vol. % Al_2O_3/Cu60Zn40.

Le taux d'usure du revêtement (2.56 ± 0.19 × 10^{-4} mm^3/mN) (Figure 4-19) est considérablement réduit d'environ quatre fois par rapport à celui du substrat (11.29 ± 1.65 × 10^{-4} mm^3/mN), ce qui implique que l'addition d'Al_2O_3 a un effet significatif sur l'amélioration de la résistance à l'usure. Cela est en accord avec des études antérieures qui ont révélé que certaines phases des alliages Cu jouent un rôle positif sur la résistance à l'usure [2,13,14,25], tandis que d'autres montrent les effets inverse [4,25].

2.6.2. Comportement tribologique

La trace d'usure du substrat Cu60Zn40 (Figure 4-20) traduit un processus combiné d'usure adhésive et d'abrasion à trois corps.

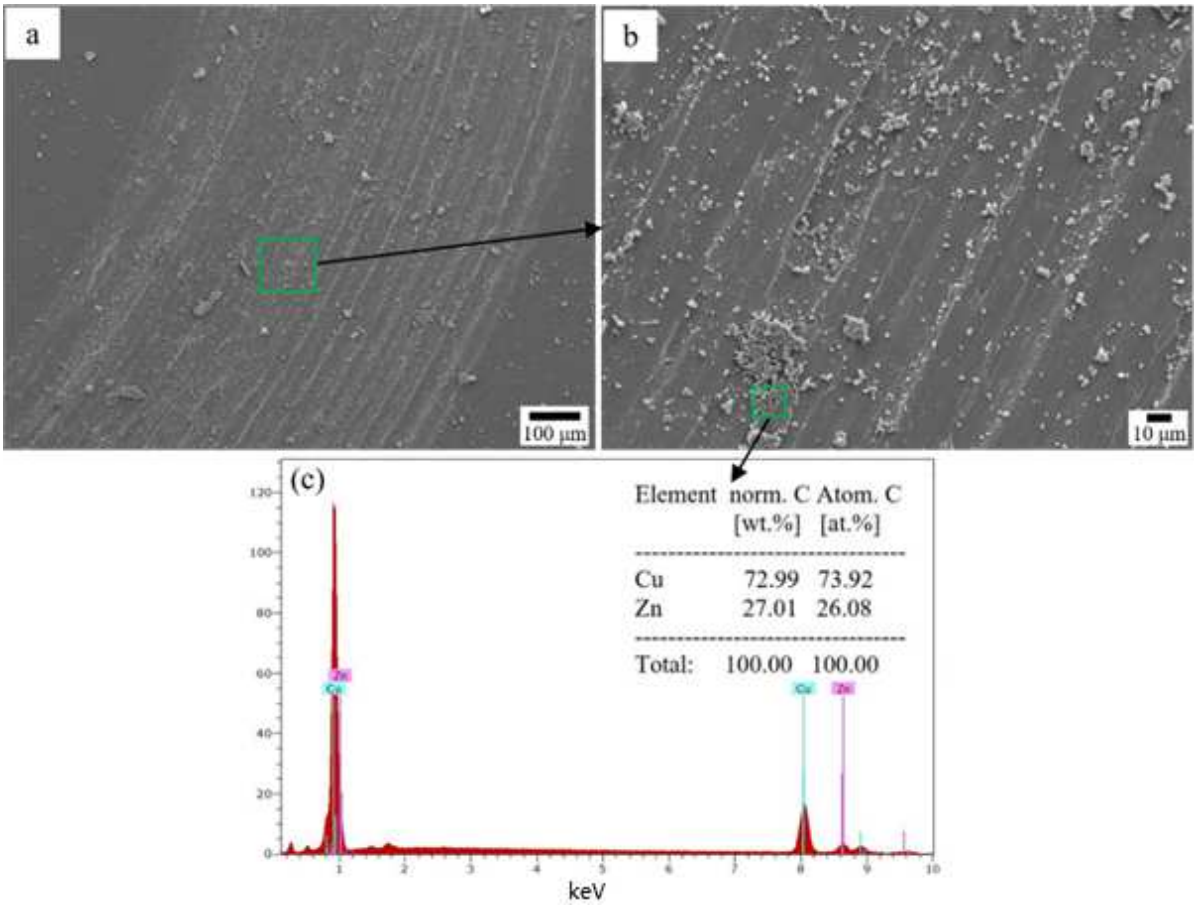

Figure 4-20. Micrographies MEB de la trace d'usure du substrat en Cu60Zn40.

Au début du test, les profils de la trace d'usure montrent un creusement au niveau du sillon formé et du matériau usé à l'extérieur de la trace d'usure. Il est considéré que l'usure adhésive fonctionne comme le mécanisme dominant dans le frottement à sec de cet alliage. Le frottement du laiton est associé à un cisaillement de la phase α [50]. Les débris d'usure se détachent montrant la même couleur et les débris du revêtement viennent se répartir uniformément sur la trace d'usure, ce qui suggère un mode d'usure adhésive (Figure 4-20b). Cependant, ces débris en grand nombre peuvent contribuer à un effet d'abrasion à trois corps dans le processus de glissement et donc l'adhérence entre les deux paires de glissement n'est

plus le facteur dominant du comportement tribologique. Dans ce cas-là et donc au cours d'un processus d'abrasion à trois corps, le COF pourrait rester à une valeur relativement stable en raison de l'effet 'roulant' du 'troisième corps'.

L'analyse EDS des éléments (Figure 4-20c) indique que la composition principale des débris est le Cu, ce qui indique qu'un cisaillement plus fort de la phase α se produit accompagné d'une déformation plastique sévère, ce qui entraîne le détachement de la couche déformée. Au cours de l'action de va-et-vient, certains débris ne sont pas éjectés à l'extérieur des traces d'usure, mais bien reliés à la masse et ensuite reliés à la sous-couche. En plus, l'analyse EDS de la trace d'usure indique qu'il n'y a pas de débris d'usure de la balle WC-Co en raison de sa dureté élevée.

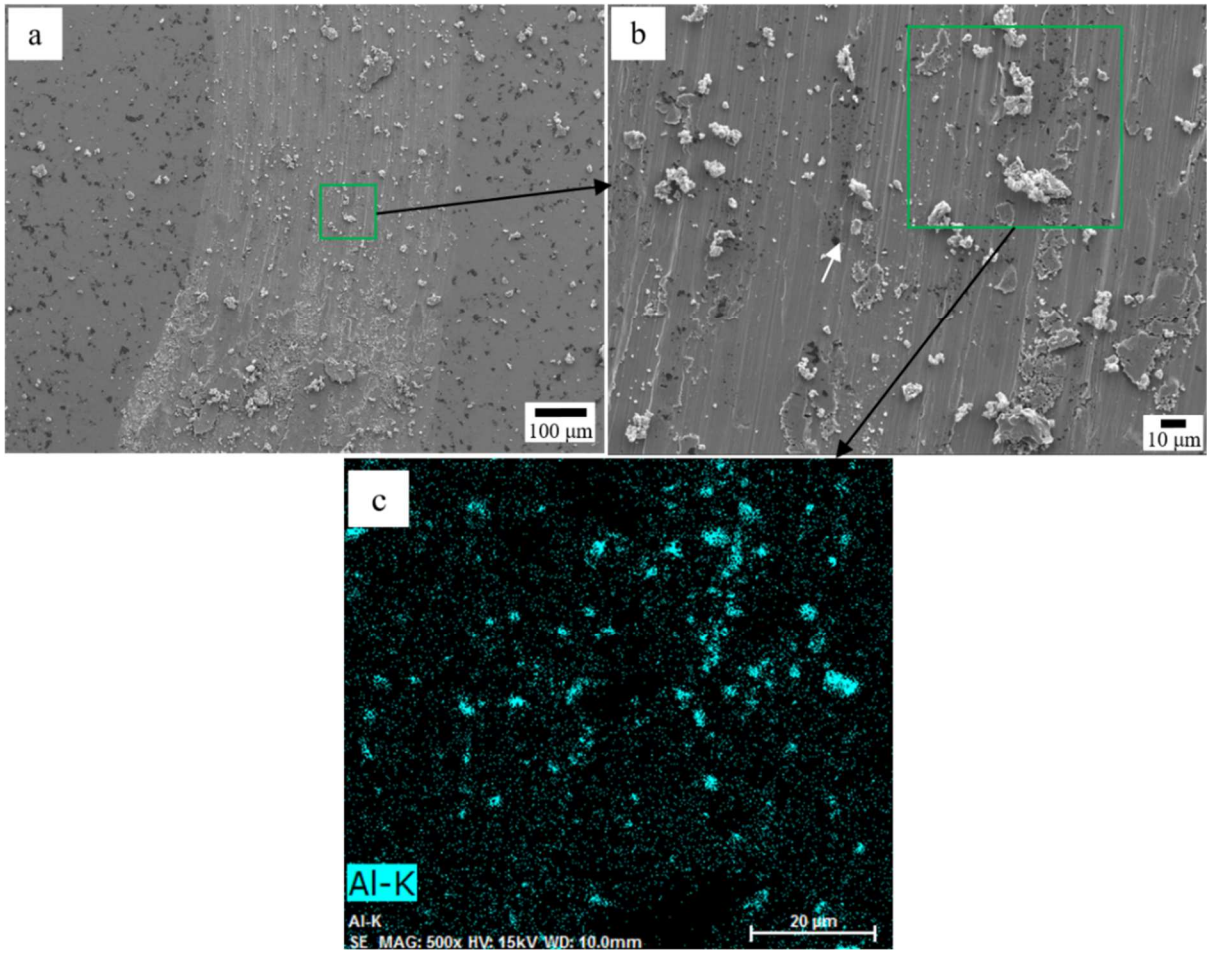

Figure 4-21. Micrographies MEB de la trace d'usure du revêtement 45 vol. % Al_2O_3/Cu60Zn40.

La Figure 4-21a montre la morphologie MEB de la trace d'usure du revêtement de 45 vol. % Al_2O_3/Cu60Zn40 qui est différente de celle du substrat en Cu60Zn40. Sous la force de cisaillement, la couche de surface renforcée par les particules Al_2O_3 présente une diminution de la déformation du cisaillement due à l'incrustation de ces particules céramiques (flèche blanche de la Figure 4-21. En d'autres termes, les particules d'Al_2O_3 limitent le flux visqueux de la phase α. Pendant ce temps, le transfert des contraintes aux particules d'Al_2O_3 et à la concentration de la déformation se développe autour de celles-ci. Par conséquent, le COF atteint rapidement une valeur stable après une très courte période. Sous l'effet répété du

glissement de la bille, la délamination se produit dans les régions non renforcées en raison de l'adhérence, ce qui entraîne une augmentation du COF.

De plus, la distribution homogène des particules d'Al_2O_3 dans la matrice, comme le montre dans la Figure 4-21c, diminue l'effet de lubrification et augmente la force de cisaillement, ce qui affecte le COF grâce à une résistance à l'usure accrue. En conséquence, les revêtements renforcés par Al_2O_3 ont un COF plus élevé que le substrat non renforcé, mais le taux d'usure du revêtement renforcé est beaucoup plus faible en raison de l'ajout des renforts.

2.7. Conclusion sur la réparation du substrat Cu60Zn40 par projection à froid

Différentes mesures ont été faites pour établir d'une part la faisabilité et la qualité de la réparation d'une pièce de Cu60Zn40 endommagée, d'autre part, les propriétés du revêtement et du substrat.

Compte tenu des conclusions faites sur la partie initiale de ce chapitre, il a été choisi de réparer la pièce avec un revêtement composite avec 45 vol. % Al_2O_3. La caractérisation des microstructures à l'interface entre le substrat et le revêtement, les évaluations des propriétés mécaniques et le comportement tribologique ont permis de confirmer que le revêtement composite sélectionné fournit une protection suffisante et améliorée pour le substrat et surtout que le procédé CS peut être considéré comme un procédé efficace pour la réparation de ces pièces.

3. Conclusions

Les effets des types de renforcement Al_2O_3 et SiC, ainsi que leurs teneurs dans le mélange initial ont été étudiés. Les analyses des microstructures, des propriétés mécaniques et des comportements en corrosion pour chaque type de revêtements composites ont alors été analysées de manière à comprendre leurs influences sur le dépôt construit. Il ressort de cette étude que:

1) Les revêtements composites contiennent des particules céramiques (d'Al_2O_3 et de SiC) avec une concentration en volume inférieure à 4 %, soit une perte de l'ordre de 90 % par rapport à leur quantité dans le mélange initial de poudre. Une augmentation de la quantité de renfort (Al_2O_3 ou SiC) dans le mélange de poudre s'accompagne d'une augmentation de ceux-ci dans les revêtements composites obtenus.
2) Le degré de rugosité des revêtements se révèle être fonction de la concentration en SiC ou Al_2O_3 et les particules céramiques d'Al_2O_3 montrent un meilleur effet d'érosion que les particules de SiC.

3) Le revêtement pur et les revêtements composites obtenus présentent une masse volumique inférieure à celle du matériau massif. Les masses volumiques des revêtements composites sont diminués avec plus de 15 vol. % de céramique dans le mélange de poudre. Ainsi, le revêtement de 45 A/L présente la plus faible masse volumique: 6.76 g/cm^3.

4) Les revêtements composites sont denses avec des renforts uniformément répartis autour de particules métalliques fortement déformées. Une intensité plus élevée des pics des phases α et β 'est obtenue avec l'addition des particules céramiques dû à l'effet de déformation accrue de la matrice en laiton.

5) Les revêtements de laiton et de ses composites céramiques affichent des valeurs relativement élevées de microdureté variant entre 216.1 et 231.2 $Hv_{0.3}$ selon les teneurs en SiC ou Al_2O_3, ce qui est évidemment plus élevé que la dureté du matériau massif Cu60Zn40 (126.8 ± 4.2 $Hv_{0.3}$).

6) L'addition de SiC ou d'Al_2O_3 vis-à-vis des tests de corrosion permet d'augmenter à la fois le potentiel (E_{corr}) et l'intensité (i_{corr}) de corrosion. Le type comme la fraction volumique des céramiques n'ont aucun effet sur le comportement de polarisation cathodique des revêtements composites.

7) Le type et la quantité de céramique ne montrent aucune tendance par rapport aux mesures de diffusivité thermique.

8) il n'a pas été possible de mettre en évidence l'effet de mémoire de forme des dépôts CuZn CS.

Le revêtement composite 45 vol. % Al_2O_3/Cu60Zn40 a finalement été utilisé pour réparer une pièce de démonstration en Cu60Zn40. La microstructure à l'interface, les propriétés mécaniques et le comportement tribologique ont été analysés pour révéler la qualité de la réparation. On peut en tirer les conclusions suivantes :

9) La pièce a été réparée par un dépôt de 45 vol. % Al_2O_3/Cu60Zn40. Cependant, un délaminage sur la surface du dépôt a été observé lors de son usinage, suggérant un revêtement relativement fragile. Le revêtement déposé semble être bien adhérent au substrat.

10) Selon l'endroit observé, la qualité de l'interface entre revêtement et substrat varie ainsi que la répartition des particules céramiques.

11) La microdureté du revêtement réparé donne une valeur de (229.5 ± 11.9 $HV_{0.3}$), ce qui est significativement plus élevé que celui du substrat réparé (126.8 ± 4.2 $HV_{0.3}$).

12) Le revêtement réparé avec une addition d'Al_2O_3 montre un COF beaucoup plus élevé que celui du substrat. Cependant, une diminution significative du taux d'usure du revêtement est obtenue: (11.29 ± 1.65) × 10^{-4} mm^3/mN pour le substrat par rapport à (2.56 ± 0.19) × 10^{-4} mm^3/mN pour le revêtement. Pour le substrat, l'usure adhésive et l'abrasion à trois corps jouent un rôle important sur le comportement tribologique. Pour le revêtement, l'incrustation de particules d'Al_2O_3 uniformément réparties dans la matrice de laiton, contribue à une meilleure résistance à l'usure.

Références

1. H. Koivuluoto, and P Vuoristo, Effect of powder type and composition on structure and mechanical properties of Cu+Al_2O_3 coatings prepared by using low-pressure cold spray process, J Therm Spray Tech, 2010, 19(5), p. 1081-1092.
2. K.I. Triantou, D.I. Pantelis, V. Guipont, and M. Jeandin, Microstructure and tribological behavior of copper and composite copper+alumina cold sprayed coatings for various alumina contents, Wear, 2015, 336-337, p. 96-107.
3. P. S. Phani, V. Vishnukanthan, and G. Sundararajan, Effect of heat treatment on properties of cold sprayed nanocrystalline copper alumina coatings, Acta Mater, 2007, 55, p. 4741-4751.
4. O. Tazegul, O. Meydanoglu, and E.S Kayali, Surface modification of electrical contacts by cold gas dynamic spraying process, Surf Coat Technol, 2013, 236(24), p. 159-165.
5. J.S. Kim, Y.S. Kwon, O.I. Lomovsky, D.V. Dudina, V.F. Kosarev, S.V. Klinkov, D.H. Kwon, and I. Smurov, Cold spraying of in situ produced TiB_2-Cu nanocomposite powders, Comp Sci Tech, 2007, 67, p. 2292-2296.

   Y. Xiong, K. Kang, S. Yoon, and C. Lee, The fabrication of carbon nanotubes reinforced copper coating by a kinetic spray process, J Nanosci Nanotech, 2008, 8 p. 5561-5565.
6. S. Cho, K. Takagi, H. Kwon, D. Seo, K. Ogawa, K. Kikuchi, and A. Kawasaki, Multi-walled carbon nanotube-reinforced copper nanocomposite coating fabricated by low-pressure cold spray process, Surf Coat Tech, 2012, 206(16), p. 3488-3494.
7. E.J.T Pialago, and C.W. Park, Cold spray deposition characteristics of mechanically alloyed Cu-CNT composite powders, Appl Surf Sci, 2014, 308, p. 63-74.
8. E.J.T. Pialago, O.K. Kwon, and C.W. Park, Nucleate boiling heat transfer of R134a on cold sprayed CNT-Cu composite coatings. Appl Therm Eng, 2013, 56, p. 112-119.
9. S. Shin, Y.M. Xiong, Y. Ji, H.J. Kim, and C.H. Lee, The influence of process parameters on deposition characteristics of a soft/hard composite coating in kinetic spray process, Appl Surf Sci, 2008, 254, p. 2269-2275.
10. H. Na, G. Bae, S. Shin, S. Kumar, H. Kim, and C.H. Lee, Advanced deposition characteristics of kinetic sprayed bronze/diamond composite by tailoring feedstock properties, Composit Sci Tech, 2009, 69, p. 463-468.
11. H. Na, G. Bae, K. Kang, H.J. Kim, J.J. Kim, and C.H. Lee, Effect of thermally softened bronze matrix on the fracturing behavior of diamond particles in hybrid sprayed bronze/diamond composite, J Thermal Spray Tech, 2010, 19(5), 902-910.
12. J.M. Miguel, J.M. Guilemany, and S. Dosta, Effect of the spraying process on the microstructure and tribological properties of bronze-alumina composite coatings, Surf Coat Tech, 2010, 205, p. 2184-2190.
13. X.P. Guo, G. Zhang, W.Y Li, Y. Gao, H.L. Liao, and C. Coddet, Investigation of the

microstructure and tribological behavior of cold-sprayed tin-bronze-based composite coatings, Appl Surf Sci, 2009, 255, p. 3822-3828.

14. Z.Y. Xiu, W.S. Yang, R.H. Dong, M. Hussain, L.T. Jiang, Y.X. Liu, and G.H. Wu, Microstructure and mechanical properties of 45 vol.% SiCp/7075Al composite. J Mater Sci Tech, 2015, 31(9), p. 930-934.
15. X.P. Li, C.Y. Liu, K. Luo, M.Z. Ma, and R.P. Liu, Hot deformation behaviour of SiC/AA6061 composites prepared by spark plasma sintering, J Mater Sci Tech, 2016, 32, p. 291-297.
16. D.R. Ni, J.J. Wang, and Z.Y. Ma, Shape memory effect, thermal expansion and damping property of friction stir processed NiTip/Al composite. J Mater Sci Tech, 2016, 32, p. 162-166.
17. W.Y. Li, G. Zhang, C. Zhang, O. Elkedim, H. Liao, and C. Coddet, Effect of ball milling of feedstock powder on microstructure and properties of TiN particle-reinforced al alloy-based composites fabricated by cold spraying, J Therm Spray Tech, 2008, 17, p. 316-322.
18. W.Y. Li, G. Zhang, X.P. Guo, H.L. Liao, and C. Coddet, Characterizations of cold-sprayed TiN particle-reinforced Al alloy-based composites-from structures to tribological behaviour, Adv Eng Mater, 2007, 9, p. 577-583.
19. Z.T. Xiao, X.B. Li, J. Wang, G.S. Huang, and X. Zhou, Effect of heat treatment on tribological properties of cold-sprayed Cu-20%Al_2O_3 composite coatings, Mater Rev, 2012, 26, p. 76-80. [in Chinese].
20. Y. Tao, T. Xiong, C. Sun, H. Jin, H. Du, and T. Li, Effect of α-Al_2O_3 on the properties of cold sprayed Al/α-Al2O3 composite coatings on AZ91D magnesium alloy. Appl Surf Sci 2009; 256: 261-6.
21. Y. Wang, B. Normand, N. Mary, M. Yu, H Liao, Microstructure and corrosion behavior of cold sprayed SiCp/Al 5056 composite coatings, Surf Coat Tech, 2014, 251, p. 264-275.
22. E. Irissou, J.G. Legoux, B. Arsenault, and C. Moreau, Investigation of Al-Al_2O_3 cold spray coating formation and properties, J Therm Spray Tech, 2007, 16, p. 661-668.
23. K. Spencer, D.M. Fabijanic, and M.X. Zhang, The use of Al-Al_2O_3 cold spray coatings to improve the surface properties of magnesium alloys, Surf Coat Tech, 2009, 204, p. 336-344.
24. O. Tazegul, V. Dylmishi, and H. Cimenoglu, Copper matrix composite coatings produced by cold spraying process for electrical applications, Arch Civil Mech Eng, 2016, 16(3), p. 344-350
25. P.C. King, and M. Jahedi, Relationship between particle size and deformation in the cold spray process, Appl Surf Sci, 2010, 256, p. 1735-1738.
26. C.J. Huang, and W.Y Li, Strengthening mechanism and metal/ceramic bonding interface of cold sprayed TiNp/Al5356 deposits, Surf Eng, 32, 2016, p. 663-669.

27. P.C. King, S.H. Zahiri, and M. Jahedi, Microstructural Refinement within a Cold-Sprayed copper Particle, Metall Mater Trans A, 2009, 9, p 2115-2123.

28. P. Richer, B. Jodoin, L. Ajdelsztajn, and E.J. Lavernia, Substrate roughness and thickness effects on cold spray nanocrystalline Al-Mg coatings, J Therm Spray Tech, 2006, 15 (2), p. 246-254.

29. N. Li, W.Y. Li, X.W. Yang, and N.D. Alexopoulos, Corrosion performance and mechanical properties of friction stir welded AA2024-T3 joints under different corrosion solution exposure, Mater Corrosion, 2017, 68, p. 970-976.

30. M. Faccoli, G. Cornacchia, D. Maestrini, G.P. Marconi, and R. Roberti, Cold spray repair of martensitic stainless steel components, J Therm Spray Tech, 2014, 23(8), p. 1270-1280.

31. V. Champagne, and D. Helfritch, Critical Assessment 11: Structural repairs by cold spray, Mater Sci Tech, 2015, 31(6), p. 627-634.

32. M. Yandouzi, S. Gaydos, D. Guo, R. Ghelichi, and B. Jodoin, Aircraft skin restoration and evaluation, J Therm Spray Tech, 2014, 23(9), p. 1281-1290.

33. J. Villafuerte, Current and future applications of cold spray technology, Met Finish, 2010, 108(1), p. 37-39.

34. Matthews, N. Supersonic particle deposition (SPD) cutting edge technology for corrosion protection and damaged metallic component recover. In: Proceedings 2010 SDE symposium program ‘‘Design Engineering in a SRP Environment’’. RAAF Williams, Melbourne, Australia; 2010, p. 24-5.

35. J.S. Zhang, Studying of repairing UH-60 helicopter by cold spraying of Air Force Research Laboratory, Inf Surf Eng, 2012, (1), p. 18-8. [in Chinese]

36. R. Jones, N. Matthews, C.A. Rodopoulos, K. Cairns, and S. Pitt, On the use of supersonic particle deposition to restore the structural integrity of damaged aircraft structures, Int J Fatigue, 2011, 33(9), p. 1257-1267.

37. R.N. Raoelison, C. Verdy, and H.L Liao, Cold gas dynamic spray additive manufacturing today: Deposit possibilities, technological solutions and viable applications, Mater Des, 2017, in press.

38. W.Y. Li, K. Yang, S. Yin, X.W. Yang, Y.X. Xu, and R. Lupoi, Solid-state additive manufacturing and repairing by cold spraying: A literature review, J Mater Sci Tech, 2017, in press.

39. J.S. Zhang, Studying of repairing UH-60 helicopter by cold spraying of Air Force Research Laboratory, Inf Surf Eng, 2012, (1), p. 18-18. (In Chinese)

40. J. Villafuerte, and Wright D, Practical cold spray success: Repair of Al and Mg alloy aircraft components, Adv Mater Process, 2010, (168), p. 53-55.

41. V.K. Champagne, and D. Helfritch, The unique abilities of cold spray deposition, Inter Mater Rev, 2016, (61), p. 437-455.

42. J.C. Lee, H.J. Kang, W.S. Chu, and S.H Ahn, Repair of damaged mold surface by cold-spray method, CIRP Annals-Manuf Tech, 2007, 56, p. 577-580.

43. D. Dietrich, D. Nickel, M. Krause, T. Lampke, M.P. Coleman, and V. Randle, Formation of intermetallic phases in diffusion-welded joints of aluminium and magnesium alloys , J Mater Sci, 2011 (46), p. 357-364.

44. C.Y. Chen, S. Gojon, Y.C. Xie, S. Yin, C. Verdy, Z.M. Ren, H.L. Liao, and S.H. Deng, A novel spiral trajectory for damage component recovery with cold spray, Surf Coat Tech, 2017, 309, p. 719-728.

45. L.X. Chen, and M. Chen, The coating performance of cold spraying Cu-Zn-$A1_2O_3$ for repairing the waterway corrosion area of steyr engine, Mach Des Res, 2013, (29), p. 69-74. (In Chinese)

46. S. Grigoriev, A. Okunkova, A. Sova, P. Bertrand, and I. Smurov, Cold Spraying: From process fundamentals towards advanced applications, Surf Coat Tech, 2015, 268, p. 77-84.

47. S. Yin, X.F. Wang, W.Y. Li, and B.P. Xu, Numerical study on the effect of substrate angle on particle impact velocity and normal velocity component in cold gas dynamic spraying based on CFD, J Therm Spray Tech, 2010, 19(6), p. 1155-1162.

48. X. Wang, S. Liang, P. Yang, and Z. Fan, Effect of Al2O3 content on electrical breakdown properties of Al2O3/Cu composite, J Mater Eng Perform, 2010, 19, p. 1330-1336.

49. A. Moshkovich, V. Perfilyev, I. apsker, and L. Rapoport, Friction, wear and plastic deformation of Cu and α/β brass under lubrication conditions, Wear, 2014, 320, p. 34-40.

Conclusion générale et perspectives

En raison de leurs excellentes propriétés spécifiques, le laiton et ses composites attirent l'attention de nombreux chercheurs pour développer de nouvelles applications industrielles. Dans ce contexte de prospection, le travail de cette thèse a cherché à estimer les potentialités de revêtements formés à partir de ces matériaux et mis en forme par projection. Deux procédés de projection permettant de limiter les phénomènes d'oxydation ont été retenus pour fabriquer les revêtements : la projection sous vide (VPS) et la projection à froid (CS). Les revêtements obtenus par ces deux techniques ont été analysés pour estimer l'effet du procédé sur les microstructures, les phases, les textures, les propriétés mécaniques, les comportements d'usure et corrosion.

1. Concernant les influences du procédé, VPS et CS, sur les caractéristiques des revêtements Cu60Zn40

Les microstructures et les propriétés des revêtements Cu60Zn40 par VPS et CS montrent que:

Pour le procédé VPS:

- Une vaporisation de 19.32 % en poids de zinc se produit pendant la projection.
- Le revêtement présente une microstructure dense (porosité 0.35 %) et recristallisée avec une granulométrie moyenne de 0.35 µm.
- Le joint de grain dans le revêtement est principalement de 84.36 % des joints de grain sous grands angles (71 % des joints de grain sous grands sont des joints CSL Σ3), aucune orientation préférentielle n'est à noter dans ce revêtement très homogène.
- Le revêtement présente les phases α et β', différentes de la phase β de la poudre initiale
- La microdureté du revêtement est 119.3 ± 11.6 $Hv_{0.3}$ et son taux d'usure (2.36 ± 0.39) $\times 10^{-4}$ mm^3/mN
- La corrosion galvanique présente un effet plus important en raison de la plus grande fraction de cuivre dans le revêtement et de sa perte de zinc.

Pour le revêtement CS:

- Le revêtement contient des pores (porosité 1.12 %) et des fissures et une structure aplatie avec une granulométrie moyenne de 1.9 µm.
- 78.4 % des joints de grain sous faible angle sont présents dans le revêtement.
- Le revêtement montre une texture cristallographique forte due à la déformation plastique intense générée par ce procédé.

- Le revêtement affiche la plus grande microdureté (211.8 ± 9.8 $Hv_{0.3}$) et un taux d'usure bas (1.3 ± 0.02) $\times 10^{-5}$ mm^3/mN.

Par conséquent, VPS ne convient pas pour déposer ce genre de revêtement de laiton en raison de la perte d'élément Zn. Bien que le procédé CS permet de préserver l'intégrité des éléments de départ, il présente une porosité plus élevée. Afin d'améliorer les propriétés des revêtements, deux solutions ont été envisagées: d'une part la mise en œuvre d'un post traitement par friction - malaxage (technique FSP) et d'autre part l'incorporation de particules céramiques (Al_2O_3 et SiC) dans la poudre métallique initiale.

Les effets du post-traitement de friction malaxage sur les microstructures, les phases, les défauts et les propriétés mécaniques du revêtement Cu60Zn40 fabriqué par projection à froid ont été étudiés.

2. Concernant les effets du post traitement FSP du revêtement Cu60Zn40 CS

L'amélioration de la microstructure et de propriétés mécaniques du revêtement en alliage Cu60Zn40 ont été obtenues après le post-traitement de friction malaxage (FSP). Le revêtement malaxé présente une structure recristallisée complète de grains ultra-fins équiaxes avec une granulométrie moyenne de 0.6 µm. 67 % des joints de grain sous grands angles sont responsables des joints CSL Σ3 pendant la recristallisation au cours du post traitement FSP. L'analyse statistique des phases montre une composition de 62.8 % de phase α, 36.0% de phase β' et 1.2 % de phase γ dans le revêtement après malaxage. En revanche; il n'a pas pu être décelé par analyse DSC de transformation de la phase martensite avant et après FSP. La résistance à la traction finale augmente de (87.2 ± 5.9 MPa) à (257.5 ± 4.8 MPa) et les allongements de 0.2 % à 0.8 % grâce au post traitement.

Enfin, les effets des types de renfort (Al_2O_3 et SiC) et de leur quantité (de 15 à 45 vol. %) ont été évalués sur les microstructures, les propriétés mécaniques et les comportements de corrosion. En particulier, la microstructure de l'interface, les propriétés mécaniques en terme de dureté et le comportement tribologique d'un revêtement composite composé de 45 vol. % Al_2O_3 ont été plus largement approfondis pour vérifier la faisabilité de réparation du substrat Cu60Zn40 avec ce genre de revêtement composite

3. Concernant la préparation des revêtements composites

Les revêtements contiennent les particules céramiques (d'Al_2O_3 et de SiC) inférieures à 4 % de leur quantité totale dans le mélange de poudres source. Une augmentation de la quantité de renfort (Al_2O_3 ou SiC) dans le mélange de poudres s'accompagne d'une augmentation de ceux-ci dans les revêtements obtenus. Le degré de rugosité des revêtements se révèle être fonction de la concentration en SiC ou Al_2O_3, et que les particules céramiques Al_2O_3 montrent un meilleur effet d'érosion que les particules SiC. Le revêtement pur et les revêtements composites obtenus présentent une masse volumique inférieure à celle du matériau massif. Ainsi, le revêtement de 45 A/L présente la plus faible masse volumique de 6.76 g/cm^3 avec 3.7

vol. % d'Al_2O_3 dans les revêtements. Les revêtements composites sont denses avec des renforts uniformément répartis autour de particules métalliques fortement déformées. Une intensité plus élevée des pics des phases α et β 'est obtenue avec l'addition de particules céramiques dû à l'effet de remplissage accru des renforts.

Les revêtements de laiton et de ses composites céramiques affichent des valeurs relativement élevées de microdureté variant entre 216.1 et 231.2 $Hv_{0.3}$ selon les teneurs en SiC ou Al_2O_3, ce qui est évidemment plus élevé que la dureté du matériau Cu60Zn40 (126.8 ± 4.2 $Hv_{0.3}$). L'addition de SiC ou Al_2O_3 vis-à-vis des tests de corrosion permet d'augmenter à la fois l'E_{corr} et l'i_{corr}. Le type comme la fraction volumique des céramiques n'ont aucun effet sur le comportement de polarisation cathodique des revêtements composites. Le type et la quantité de céramique ne montrent non plus aucune tendance par rapport aux mesures de diffusivité thermique.

4. Concernant la réparation du substrat Cu60Zn40 par revêtement composite projeté à froid

Un revêtement de 45 vol. % Al_2O_3/Cu60Zn40 sélectionné avec la masse volumique la plus faible a été utilisé pour réparer in situ la une pièce allongée de Cu60Zn40. La pièce usée a été réparée avec succès par projection à froid. Cependant, le délaminage sur la surface a été observé, suggérant un revêtement fragile avec une force d'adhésion insuffisante. Les microstructures d'interface montrent la présence de fissures et d'inclusion de particules céramiques Al_2O_3 avec une forte concentration de particules Al_2O_3 dans certaines zones variant selon l'orientation relative du pistolet de projection et du substrat. Le revêtement composite réparé présente un accroissement significatif de sa microdureté passant de (126.8 ± 4.2 $Hv_{0.3}$) à (229.5 ± 11.9 $Hv_{0.3}$) et une décroissance nette de son taux d'usure de (11.29 ± 1.65) à (2.56 ± 0.19) × 10^{-4} mm^3/mN. Ces résultats confirment la qualité de cette réparation et l'intérêt à développer ce type de composite.

En perspective, certaines idées d'amélioration pourront compléter l'étude actuelle:

1. Utiliser la microscopie électronique en transmission pour étudier la structure de phase martensitique de manière à révéler l'état de l'effet de mémoire de forme du revêtement Cu60Zn40 projeté par CS.
2. Utiliser d'autres post-traitements comme par exemple, le FSP multi-passes et le traitement cryogénique ou sub-zéro, pour améliorer la ductilité des revêtements Cu60Zn40 et de ses revêtements composites.
3. Etudier systématiquement les propriétés mécaniques et les comportements à l'usure et en corrosion du dépôt composite avec des particules renfort du type TiN, WC et MoS_2 en regardant les influences de la taille, densité, morphologie et dureté etc. des particules renfort.
4. Etudier la fabrication additive du revêtement Cu60Zn40 par CS et rechercher les possibilités de réparation des pièces endommagées dans divers domaines, tels

que l'architecture et l’industrie.

Résumé

Le procédé Cold Spray (CS) ou projection à froid a été largement étudié en raison de son rendement de projection et de la conservation des propriétés du matériau de départ. Donc, ce procédé a montré des avantages évidents sur la fabrication de différents dépôts à base de cuivre et de ses alliages par rapport à d'autres techniques, comme l'électrodéposition, le Laser Cladding ou la projection thermique. Parmi les alliages de cuivre, le laiton s'implante dans les domaines de l'architecture ou de l'industrie. Malheureusement, aujourd'hui force est de constater qu'il n'existe que très peu de travaux sur les revêtements en laiton qui ne sont réalisés d'ailleurs que par électrodéposition et par aucune autre méthode d'élaboration limitant sérieusement leur utilisation dans de nombreuses applications.

Cette thèse s'est appliquée à élaborer des revêtements de laiton et des composites à matrice laiton. La poudre d'alliage de laiton Muntz de composition Cu60Zn40, présentant une résistance à la corrosion parmi les meilleures, a été choisie comme matériau de base des revêtements. Deux méthodes de projection permettant d'éviter les phénomènes d'oxydation ont été sélectionnées: la projection à froid et la projection basse pression. La comparaison entre les deux procédés sur les microstructures, phases, textures, propriétés mécaniques, comportements à l'usure et en corrosion du revêtement Cu60Zn40 a été étudié. De plus, les recherches de ce travail ont porté sur l'optimisation du revêtement par le post-traitement de friction malaxage et par ajout de différents renforts céramiques. Les effets du post-traitement par friction malaxage sur les microstructures, phases, textures, et propriétés mécaniques et les effets des types de renfort et de leurs quantités dans les revêtements composites sur les microstructures, les phases, les propriétés mécaniques et thermiques et les comportements à la corrosion ont été analysés. Les gains de performance obtenus à la fin de cette étude sont finalement concrétisés par la réparation d'une pièce endommagée en Cu60Zn40 avec l'étude des microstructures interfaciales entre le revêtement composite Cu60Zn40 et le substrat Cu60Zn40 ainsi que la détermination des propriétés mécaniques et des comportements tribologiques.

Mots clés: Revêtements en laiton Muntz, Projection plasma sous basse pression, Projection à froid, Friction malaxage, Résistance à la corrosion, Réparation.

Abstract

Cold Spray (CS) has been widely investigated owing to its high deposition efficiency and retention of the properties of starting materials. Thus, this process has shown obvious advantages over the fabrication of different copper-based deposits and its alloys over other techniques, such as electroplating, Laser Cladding or thermal spraying. As one of the main copper alloys, brass is implanted in the fields of architecture or industry. Nevertheless, nowadays it is clear that there is very little work on brass coatings, and they were mainly made by electroplating and any other deposition methods, which has severely limits their uses in many applications.

This study was applied to develop the brass coatings and its composites. The Muntz brass alloy powder of Cu60Zn40, which shows the best corrosion resistance, was selected to manufacture the brass coatings. Two projection methods were used, i.e. Cold Spraying and Vacuum Plasma Spraying (VPS), avoiding the oxidation. The comparison study of spraying processes on the microstructures, the phases, the textures, the mechanical properties, and the wear and corrosion behaviors of the Cu60Zn40 coatings was carried out. In addition, this work also focused on the optimization of the coatings either by applying the post-treatment of friction stir processing (FSP), or by adding different ceramic reinforcements. The effects of FSP on the microstructures, the phases, the textures and the mechanical properties of coating and the effects of reinforcement types and their amounts in composite coatings on the microstructures, the phases, the mechanical and thermal properties and the corrosion behaviors were revealed. At the end of this study, the obtained performance will ultimately be realized by repairing the damaged part of Cu60Zn40 alloy, and the studies on the interfacial microstructures between the Cu60Zn40 composite coating and the Cu60Zn40 substrate as well as the mechanical properties and the tribological behaviors between were performed.

Keywords: Muntz alloy coatings, Vacuum plasma spray, Cold spray, Friction stir processing, Corrosion resistance, Repairing

SPIM

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

utbm
université de technologie
Belfort-Montbéliard