

10/03

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

10 avenue Hassen BADI
BP 182 El-Harrach Alger
Tel: (021) 52 53 01 et 03
Fax: (021) 52 29 73

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
recherche Scientifique

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT de METALLURGIE

PROJET DE FIN D'ETUDE

THEME :

*Elaboration par projection
thermique et caractérisation de
deux multimatériaux avec et
sans couche d'accrochage*

Proposé par :
N. MESRATI

Etudié par :
KHERROUBA Nabil

Promotion 2002 – 2003

Elaboration par projection thermique et caractérisation de deux multimatériaux avec et sans couche d'accrochage

ملخص :

هذه الدراسة تهدف إلى إعداد متعددة المواد عن طريق القذف الحراري بقوس كهربائي لغلافين هما التيرمانيت(Thermanit), و البرونز ألو إنوكس (Bronze Alu Inox), بطبقة تحتية للتماسك وبدونها, على سبيكة ألومنيوم.

و بهذا حققنا أربعة مجموعات هي: AS13/NiAl/Thermanit, AS13/Thermanit, AS13/NiAl/Bronze Alu Inox, AS13/Bronze Alu Inox.

لقد اهتمنا في دراستنا بالخواص الفيزيوكيميائية و الحرارية(صدم حراري), لمختلف المجموعات.

كلمات مفتاحية: قذف حراري, متعددة المواد, حد مشترك, التحام.

Résumé :

Cette étude consiste à élaborer un multimatériau par projection thermique à arc électrique de deux dépôts : la Thermanit et le Bronze Alu Inox, avec et sans couche d'accrochage, sur un alliage d'aluminium.

Nous avons réalisé ainsi quatre systèmes : AS13/NiAl/Thermanit, AS13/Thermanit, AS13/NiAl/Bronze Alu Inox, AS13/Bronze Alu Inox.

On a par la suite procédé à la caractérisation physico-chimique (M.E.B, microdureté) et thermique (chocs thermiques), des différents systèmes.

Mots clés : projection thermique, multimatériau, interface, adhérence.

Abstract:

This study aims to elaborate a multimaterial by thermal projection with electric arc of two covers: Thermanit and Tan (sunbathe), without, and with boxing layer, on an aluminium alloy.

So, we have produced four systems: AS13/NiAl/Thermanit, AS13/Thermanit, AS13/NiAl/tun (sunbathe), AS13/tun (sunbathe).

Then we have performed physical and chemical characterization (S.E.M, micro measurement) and thermal characterization (thermal impacts), of different systems.

Key words: thermal projection, multimaterial, interface, adherence.

DEDICACE

Ce travail, aussi modeste soit-il est dédié à :

Ma très chère mère ;

Mon très cher père ;

La mémoire de ma cousine Nadia ;

Ma très chère sœur ;

Mes deux frères : Rafik et Smaïl ;

Mon ami Nadir ;

Mes amis de la promotion ;

Et tous ceux qui comptent pour moi.



REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance et ma profonde gratitude à Monsieur Nadir MESRATI mon encadreur, pour son aide et ses conseils.

Je tiens à remercier vivement Monsieur M.E.DHEGHLAL.

Je remercie Messieurs K.ABADLI et M.LARIBI pour leur si précieuse aide.

Je remercie le président et les membres du jury qui ont accepté de juger mon travail.

Je remercie aussi messieurs KEBAILI Aberrazak et Redouane qui m'ont aidé dans l'usinage de mes échantillons.

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux revêtus sont, depuis quelques années, l'objet d'une extraordinaire évolution. Des secteurs industriels de plus en plus nombreux comme le transport, la mécanique, l'armement, l'électronique, la chimie et parachimie, le bâtiment, les sports et loisirs, l'électroménager, et bien évidemment l'aérospatiale sont concernés par des applications de plus en plus variées et performantes. Quelles que soient les raisons d'utilisation (diminution des phénomènes de corrosion, meilleure résistance à la friction, au frottement, à la fatigue et au vieillissement, obtention de surfaces lisses, abaissement des coûts de fabrication...etc.) les propriétés d'utilisation et les performances des systèmes revêtus dépendent, entre autre, de l'adhésion (ensemble des phénomènes physiques et/ou chimiques qui prennent naissance lorsqu'on met en contact "intime" deux surfaces) entre le substrat et le revêtement, de la nature et du taux des contraintes internes résiduelles.

La détermination expérimentale de grandeurs permettant de caractériser l'adhérence (force ou travail qu'il faut fournir au système adhérent pour séparer les deux constituants) est donc nécessaire. Dans ce but, des tests mécaniques sont généralement utilisés. Ils permettent d'enregistrer les courbes forces/déplacement lors de la sollicitation des matériaux. De ces courbes, il est possible d'accéder à l'adhérence (en utilisant les paramètres force ou déplacement maximal) lorsqu'une fracture (ou décohésion,...etc.) apparaît.

En réalité, la situation n'est pas aussi simple que le laisse supposer cette brève description car dans la plupart des cas, la notion d'interface doit être dépassée et remplacée par celle d'interphase (ou de zone interfaciale) dont les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques et par conséquent les propriétés diffèrent de celles des deux matériaux qui ont été associés.

Le concept d'adhésion doit donc être élargi pour tenir compte :

- de l'existence possible de ces zones interfaciales et en particulier de la présence de couches dites de faible cohésion résultant par exemple de la présence à la surface des substrats d'impuretés en provenance des bains de traitements de surface et/ou de certains éléments des métaux et alliages ayant migré préférentiellement lors de ces mêmes traitements.
- et par ailleurs de la dégradation de ces mêmes zones (corrosion des substrats métalliques) lorsque les assemblages subissent les effets à court et long terme d'environnements agressifs (chaleur, humidité, sollicitations mécaniques,...etc.).

La complexité des phénomènes considérés s'avère nécessaire pour mieux comprendre le pourquoi des nombreuses études actuelles menées en vue d'améliorer nos connaissances des divers types d'interactions se produisant au voisinage d'une interface d'un multimatériau. Ce qui permet, par conséquent de mettre sur le marché des produits manufacturés ayant des performances de plus en plus élevées.

Le nombre de techniques disponibles pour la réalisation de ces revêtements pose donc le problème du choix du procédé, choix d'autant plus important qu'il puisse conditionner la tenue de l'interface dans le temps. Parmi ces techniques, on peut citer la projection thermique.

Les cas présentés dans ce travail, concernent l'étude des systèmes alliage Al-Si (AS13)/Bronze Alu Inox et l'alliage AS13/Thermanit, avec et sans couche d'accrochage NiAl.

Pour cela, cette étude a été divisée en deux parties :

adhérence du dépôt ; du traitement de la surface préparée (réalisation du multimatériau, les différentes techniques entre autre la projection thermique, son principe général, les méthodes d'élaboration des dépôts,...etc.) ; et enfin de la diffusion, car on ne peut parler de multimatériaux sans évoquer le phénomène de diffusion.

- L'autre expérimentale, qui concernera la description des dispositifs utilisés pour l'élaboration des échantillons et la réalisation des multimatériaux. Les moyens expérimentaux investis et la démarche expérimentale que nous avons adoptée pour la caractérisation, seront aussi exposés. On présentera à la fin de cette partie les résultats obtenus ainsi que nos interprétations.

Une conclusion générale, regroupant les principales constatations, terminera ce travail.

TABLE DES MATIERES

PARTIE 1

Chapitre I : Généralités sur l'aluminium et ses alliages

1. Introduction	1
2. L'aluminium	1
2.1. Historique	1
2.2. Propriétés de l'aluminium	2
2.2.1. Propriétés physiques	2
2.2.2. Propriétés mécaniques	5
2.2.3. Propriétés chimiques	6
3. Alliages d'aluminium	7
3.1. Les alliages de fonderie	8
3.1.1. Propriétés des alliages d'aluminium de fonderie	8
3.1.2. Structures des alliages d'aluminium moulés	9
3.2. L'alliage aluminium-silicium	11

Chapitre II : Préparation des surfaces

1. Introduction	13
2. Qu'entend-on par préparation d'une surface	13
3. Quelles propriétés pour une application donnée	14
3.1. La surface idéale	14
3.2. La réactivité et la résistance à la corrosion	14
3.3. Une bonne base d'adhérence	14
3.4. L'aspect	15
3.5. Enlèvement de matière	16
3.6. Des états de surfaces mesurés et contrôlés	16
4. Etats des surfaces à traiter	16
5. Principales opérations de préparation de surface	17
5.1. Dégraissage	17
5.2. Décapage (décalaminage, dérouillage, dérochage)	17
5.3. Ebavurage, polissage, brillantage, satinage, démétallisation	17
5.4. Dégazage	17
5.5. Lavage, rinçage, égouttage, séchage	18

Chapitre III : Les traitements de surface

1. Les multimatériaux	19
1.1. Problèmes des multimatériaux	19
1.2. Types de multimatériaux	19
1.2.1. Les revêtements monocouches	19
1.2.2. Les revêtements bi-couches	20
1.2.3. Les revêtements appelés « multicouches »	20
2. Réalisation d'un multimatériau	21
3. Projection thermique	22

3.1. Principe général	22
3.2. Formation et structure des dépôts	23
3.3. Caractéristiques générales des dépôts	25
3.3.1. Structure métallurgique	25
3.3.2. L'adhérence	26
3.4. Présentation des différents procédés.....	26
3.4.1. Constituants principaux d'une installation	26
3.4.2. Les matériaux de projection	27
3.5. Projection par arc électrique entre deux fils	27
4. Les contraintes résiduelles.....	29

Chapitre IV : Phénomène de diffusion

1. Introduction	30
2. Rappel sur la diffusion.....	30
2.1. Coefficient de diffusion et lois de Fick	30
2.2. Sauts atomiques et coefficient de diffusion.....	31
2.3. Calcul du coefficient de diffusion	31
2.3.1. Structure cubique centrée	31
2.3.2. Structure cubique à faces centrées.....	32
3. Mécanismes élémentaires de diffusion.....	32
3.1. Change direct.....	32
3.2. Echange cyclique.....	32
3.3. Mécanisme lacunaire	33
3.4. Mécanisme interstitiel.....	33
3.5. Mécanisme interstitiel indirect	33
4. Autodiffusion par lacunes.....	33
5. Diffusion dans les alliages et interdiffusion	34
5.1. Autodiffusion dans les systèmes multiconstitués homogènes.....	34
5.2. Interdiffusion	34
5.3. Effet Kirkendall	35
5.4. Diffusion polyphasée.....	36
6. Aspect thermodynamique des phénomènes d'interface	37
6.1. L'interface liquide pur – gaz	37
6.1.1. Tension superficielle.....	37
6.1.2. Travail de surface – énergie libre de surface.....	37
6.1.3. Effets de la température sur la tension superficielle.....	38
6.2. L'interface liquide-solide : le phénomène de mouillage	38
6.2.1. Mise en évidence expérimentale.....	38
6.2.2. Ligne et angle de raccordement – mouillage.....	39
6.2.3. Mesures à l'équilibre	39
6.3. Conditions d'équilibre de la ligne de contact entre trois phases	40

PARTIE 2

Techniques expérimentales

1. But de l'étude	41
2. Matériaux utilisés	41
2.1. Le substrat	41

2.2. Le revêtement	42
3. Préparation des surfaces	42
3.1. Procédé de Préparation de la surface	42
4. Métallisation	42
4.1. Dispositif et conditions de projection	43
4.2. Les paramètres et conditions de projection	45
5. Caractérisation des différents revêtements élaborés.....	45
5.1. Microscopie électronique à balayage et analyses ponctuelles.....	45
5.1.1 Interprétations des résultats de micrographie et d'analyses ponctuelles	55
5.2 Essai de microdureté.....	55
5.2.1 Constatations	60
5.3. Essais de cyclages thermiques (chocs thermiques)	60
5.3.1. Contraintes thermiques	60
5.3.2. Mécanisme de rupture par fatigue thermique	61
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	62

PARTIE 1

GENERALITES SUR L'ALUMINIUM ET SES ALLIAGES

1. Introduction

« L'industrie de l'aluminium est, en ce moment, à un point tel que, si les usages du métal s'établissent rapidement, elle peut elle-même changer de face avec une rapidité extrême ».

H. SAINTE – CLAIRE DEVILLE

« De l'Aluminium » 1859

En écrivant cette phrase, il y a 144 ans, dans le premier ouvrage qui ait jamais été consacré à l'aluminium, Deville prophétisait l'extraordinaire développement que ce métal allait connaître. De quelques dizaines de kilos en 1859, la production mondiale d'aluminium est passée, en un peu plus d'un siècle, à près de 5 millions de tonnes.

Ce destin, exceptionnel dans l'histoire des métaux, tient sans doute aux qualités de l'aluminium, si diverses qu'elles en deviennent parfois paradoxales, mais aussi à l'invention, en 1884, du procédé d'élaboration qui devait lui permettre de figurer, du jour au lendemain, parmi les métaux industriels. Ce fut l'œuvre de deux jeunes gens : Paul Héroult, en France et Charles Martin Hall, aux Etats-Unis. Sans se connaître, ils imaginèrent en même temps la même méthode de production électrolytique, qui reste sans encore aujourd'hui, après d'incessantes améliorations, l'unique procédé exploité dans le monde.

La vulgarisation des possibilités et des techniques d'emploi de ce métal a permis aux différents secteurs de l'industrie de prendre conscience des avantages de l'aluminium. Tant d'efforts n'ont pu que favoriser la croissance des débouchés, dont le rythme, depuis le début du siècle, a atteint, dans son ensemble, le doublement tous les 10 ans [1].

Environ 60% de la production de l'aluminium rentre dans l'élaboration des alliages légers. Ce sont les alliages à caractéristiques moyennes (bonne résistance à la corrosion, mise en œuvre facile,...etc.), qui ont permis l'extension des domaines d'application souvent en compétition avec d'autres matériaux [2].

2. L'aluminium

2.1. Historique

- En 1761, le Français De Morveau découvre un matériau encore inconnu à l'époque auquel il donne le nom d'"alumine", dérivant du mot latin *alumen* qui signifie 'léger'.
- En 1787, le chimiste Lavoisier constate que l'alumine est un oxyde d'un métal encore inconnu.
- En 1821, la bauxite est découverte dans les Baux.

- En 1825, le chimiste Oersted isole le métal pour la première fois dans un état plus ou moins pur en utilisant une méthode de distillation complexe.
- Au cours des années suivantes, Wöhler (1827) et Deville (1854) recherchent un moyen moins onéreux de produire de l'aluminium.
- En 1855, on peut découvrir à l'exposition universelle de Paris un lingot d'aluminium produit par Deville à côté d'un lingot d'argent. Le nouveau métal suscite des réactions enthousiastes.
- En 1865, l'écrivain Jules Verne prédit que des voyages dans l'espace seront possibles un jour grâce à l'aluminium.
- En 1886, Charles Martin Hall et Paul Héroult mettent au point une méthode pour l'extraction de l'aluminium de l'alumine moyennant l'électrolyse.
- En 1898, le processus de Bayer est développé. Il permettra la production à grande échelle de poudre d'alumine à partir de bauxite.
- Au seuil du 20^{ème} siècle, l'aluminium est prêt pour devenir le matériau de base pour la production de toutes sortes de nouveaux produits modernes [3].

2.2. Propriétés de l'aluminium

Dans ce qui suit sont décrites les principales propriétés [1] de l'aluminium :

2.2.1. Propriétés physiques

a) Propriétés atomique et cristalline

- numéro atomique.....13
- masse atomique.....26.947

L'aluminium a une structure *cubique à faces centrées* avec les caractéristiques suivantes :

- rayon atomique.....1.4286 Å
- distance des atomes.....2.858 Å

b) Densité

L'aluminium à 99.996 % a une densité de 2.699 à 20 °C. La densité augmente légèrement lorsque le titre du métal baisse ; elle est par exemple, de 2.705 à 20 °C pour Al à 99.5 %. Au point de fusion, la densité est :

- d à 660 °C Al solide = 2.55
- d à 660 °C Al liquide = 2.382

Ce qui correspond à une contraction volumique de 6.6 % à la solidification. La densité d'Al liquide en fonction de la température est :

$$d_T = 2.382 - 0.000273 (T - 660) \quad (1.1)$$

c) Propriétés thermiques

Point de fusion	660.24 °C pour Al à 99.996 %
Chaleur de fusion	92 μth/g
Point d'ébullition	2056 °C sous 760 mm Hg
Tension de vapeur	0.00062 mm Hg à 660 °C 1 mm Hg à 1030 °C

Tableau I. 1 : Quelques caractéristiques thermiques de l'aluminium

↓ Chaleur spécifique

Pour Al solide, on a, en μth/g. °C :

— chaleur spécifique vraie à la température T (°C) :

$$C_T = 0.2220 + 0.0000772 T \quad (1.2)$$

— chaleur spécifique moyenne de 0 à T (°C) :

$$C_0^T = 0.2220 + 0.0000375 T \quad (1.3)$$

La chaleur spécifique diminue avec la température :

T (°C)	20	-173	-185	-200
C_T (μth/g. °C)	0.222	0.112	0.097	0.070

Tableau I. 2 : Valeurs de la chaleur spécifique de l'aluminium en fonction de la température

↓ Conductibilité thermique

Pour l'aluminium commercial A5, on admet :

$$C \text{ à } 20 \text{ °C} = 0.52 \text{ } \mu\text{th.cm/cm}^2.\text{s.}^\circ\text{C}$$

Ce chiffre peut être considéré comme pratiquement valable jusqu'à 200 °C.

↓ Coefficient de dilatation

Le coefficient de dilatation linéaire de Al à 99.996 % solide croît rapidement avec la température :

Température °C	Coefficient de dilatation / °C × 10 ⁶
-188	8.8
20	22.4
500	31.1

Tableau I. 4 : Valeurs du coefficient de dilatation thermique linéaire de l'aluminium en fonction de la température

On utilise plutôt les *coefficients de dilatation* moyens :

Intervalle de température °C	Coefficient de dilatation / °C Moyen × 10 ⁶
20-100	23.8
20-200	24.6
20-300	25.4
20-400	26.5
20-500	27.7
20-600	28.7

Tableau I. 5 : Valeurs du coefficient de dilatation thermique moyen de l'aluminium en fonction de la température

d) Conductibilité électrique de l'aluminium

La *résistivité* de l'aluminium le plus pur (99.999 %) parfaitement recuit est de 2.630 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à 20 °C.

La conductibilité de l'aluminium commercial ou des alliages est inférieure à cette valeur.

On peut expliquer que la conductibilité de l'aluminium soit diminuée, en premier lieu, par les impuretés qu'il peut contenir.

Les atomes des métaux en solution provoquent des *distorsions* du *réseau cristallin*, qui freinent le déplacement des électrons ; cette action est beaucoup moins sensible si l'impureté est hors solution.

En second lieu, la conductibilité est affectée par l'*écrouissage*, qui perturbe profondément l'ordre du réseau cristallin, et enfin par l'*élévation de température*, qui augmente l'agitation thermique des atomes autour de leur position d'équilibre.

↳ Résistivité aux très basses températures

Lorsque la température décroît, la résistance électrique de l'aluminium diminue, et même dans de très fortes proportions au voisinage du zéro absolu.

Dans la pratique, on observe une certaine *résistance résiduelle*, due aux imperfections du réseau créées par la présence d'atomes d'impuretés, ou de lacunes et de dislocations pouvant être dues en particulier à un reste d'écroutissage.

La résistance aux très basses températures serait, suivant la loi de Matthiesen [1], la somme de deux termes :

$$R_T = R_r + R_i \quad (1.4)$$

R_r : la résistance « résiduelle » due aux imperfections et à l'état du métal ;

R_i : la résistance « idéale » s'annulant à 0 °K et de la forme $R_i = KT^\alpha$ (dans le cas de l'aluminium $R_i = KT^3$)

2.2.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques intrinsèques de l'aluminium sont les suivantes :

Module d'élasticité..... 6700 kg/mm²

Module de torsion..... 2700 kg/mm²

Coefficient de poisson..... 0.34

Les caractéristiques mécaniques de l'aluminium varient beaucoup selon la nature des impuretés et leur teneur, ainsi que suivant la genèse du corroyage et du recuit du métal.

Pour l'aluminium raffiné le plus pur, à 99.999 %, on a trouvé sur fil de 1.5 mm recuit 113 h à 130 °C [1]:

Charge de rupture..... 5.2 kg/mm²

Allongement..... 62 %

Le tableau ci-dessous [1] donne les chiffres couramment admis pour l'aluminium raffiné et l'aluminium ordinaire commerciaux laminés :

Type du métal	Etat du métal	Charge de rupture kg/mm ²	Limite élastique (à 0.2 %) kg/mm ²	Allongement %	Dureté Brinell
99.997	Recuit	5	2	60	14
	Ecroui mi-dur	8	6	18	24
	Ecroui dur	13	9	10	31
99.5	Recuit	8	4	42	20
	Ecroui mi-dur	11	10	10	29
	Ecroui dur	18	15	15	47

Tableau I. 6 : Quelques caractéristiques mécaniques de l'aluminium pur à l'état recuit, écroui mi-dur, écroui dur

a) Recuit de l'aluminium

Le recuit de ramollissement de l'aluminium après écrouissage se fait d'autant plus vite et à température d'autant plus basse que l'aluminium est plus pur.

Pour Al à 99.5 %, il faut 1 h à 215 °C pour obtenir le recuit complet ; Al à 99.999 % est déjà recuit complètement en 10 mn à 100 °C ; à 16 °C, il conserve une vitesse de recuit notable et il se recuit encore lentement à 0 °C.

b) Propriétés mécaniques à chaud

Al à 99.5 % laminé-recuit			
Température °C	Charge de rupture kg/mm ²	Limite élastique à 0.2 % kg/mm ²	Allongement %
150	6	3	55
200	4	2.5	65
250	3	1.5	75

Tableau I. 7 : Quelques propriétés mécaniques de l'aluminium laminé-recuit à hautes températures

c) Propriétés mécaniques aux basses températures

Les caractéristiques de l'aluminium croissent aux basses températures :

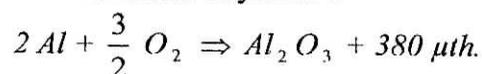
Métal	Température °C	Limite élastique à 0.2 % kg /mm ²	Charge de rupture kg /mm ²	Allongement %
A5 recuit	20	1.25	7	40
	-138	2	9.5	46
	-196	2.5	16	50
A5 écroui	20	7.5	8	22
	-138	8	11	32
	-196	10	16.5	43

Tableau I. 8 : Quelques propriétés mécaniques de l'aluminium commercial recuit et écroui à basses températures

2.2.3. Propriétés chimiques

a) Réaction d'oxydation de l'aluminium

L'aluminium est un métal éminemment oxydable :



Il est cependant inaltérable dans l'air parce qu'il se recouvre, à froid, d'une mince couche protectrice d'alumine anhydre Al_2O_3 , très adhérente et très compacte, son volume étant 1.28 fois celui du métal qui lui a donné naissance.

Une couche fraîche d'alumine naturelle a une épaisseur de l'ordre de $0.01\ \mu\text{m}$; à froid, il faut plus d'un an pour qu'elle atteigne $0.1\ \mu\text{m}$.

Par chauffage dans l'air sec, on a une oxydation plus rapide ; à $500\ ^\circ\text{C}$:

- sur Al à 99.99 %, la couche fraîche de $0.01\ \mu\text{m}$ passe à $0.07\ \mu\text{m}$ en 12 h pour se stabiliser vers $0.09\ \mu\text{m}$ après 48 h ;
- sur Al à 99.5 %, la couche d'oxyde atteint $0.6\ \mu\text{m}$ après 250 h à $500\ ^\circ\text{C}$ et continue à croître.

Pour obtenir la *combustion* de l'aluminium (employée pyrotechnie), il faut le projeter dans une flamme sous forme de poudre ou de fil fin.

b) Action de l'eau sur l'aluminium

Entre 0 et $100\ ^\circ\text{C}$, l'eau pure n'attaque pas l'aluminium. Il y a simplement augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde : par dessus la couche naturelle d' Al_2O_3 anhydre, s'édifie une couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cristallisée (böhmite) ; on obtient ainsi, par ébullition dans l'eau distillée, une couche totale de $0.4\ \mu\text{m}$ au bout d'une heure ; elle peut atteindre plusieurs μm si l'on prolonge l'ébullition.

Si l'on amalgame l'aluminium, le mercure empêche la formation de la couche protectrice d' Al_2O_3 ; le métal est alors rapidement attaqué par l'eau, avec la formation de longues arborescences d'alumine hydratée.

L'eau sous pression, à température supérieure à $100\ ^\circ\text{C}$, attaque un peu l'aluminium à 99.5 % et beaucoup plus rapidement l'aluminium raffiné à 99.99 %. La couche de böhmite croît rapidement, atteignant $10\ \mu\text{m}$ en 15 h à $165\ ^\circ\text{C}$; de plus, il y a une rapide attaque inter cristalline et la formation d' $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aux limites des grains provoque une expansion de l'échantillon, dont la surface arrive à doubler en quelques heures ; il y a ensuite désagrégation par déchaussement des grains.

On a pu corriger ce phénomène par addition de fer et de nickel à l'aluminium raffiné : un alliage à 0.5 % Fe + 0.5% Ni résiste plusieurs milliers d'heures dans l'eau à $350\ ^\circ\text{C}$.

3. Alliages d'aluminium

L'aluminium peut entrer dans la composition d'alliages avec le manganèse, le silicium, le magnésium, le zinc ou d'autres éléments.

L'ajout d'une petite quantité (0.5 à 3 %) d'un ou de plusieurs autres métaux suffit pour encore améliorer certaines propriétés précieuses de l'aluminium telles que la résistance, la dureté, la soudabilité ou la résistance à la corrosion [1].

Les alliages d'aluminium sont utilisés dans de nombreux domaines tels que la construction, l'industrie, l'emballage, le secteur automobile l'aéronautique, ...etc.

La diversité des applications des alliages d'aluminium a entraîné la multiplication de leur nombre aussi bien dans le domaine de la fonderie que dans celui de la transformation.

3.1. Les alliages de fonderie

Les alliages de fonderie subissent une évolution parallèle à celle des alliages de laminage et certains d'entre eux marquent, dès le début, des étapes importantes dans le développement de l'industrie de l'aluminium par la naissance d'alliages et de traitements particuliers à la fonderie. On citera parmi les anciens, les alliages aluminium-silicium préparés en 1856 par Sainte – Claire Deville.

L'alliage eutectique Al-Si prend un développement très important grâce à la découverte en 1920, par Aladar Pacz (1882-1944), des procédés d'affinage par le sodium et les sels alcalins. Cette technique d'affinage est appliquée aux alliages plus complexes de la famille Al-Si traitables thermiquement du fait d'une addition de Mg, qui se développent dans la suite (l'« Alpax » est l'« aluminium de la paix » parce que Pacz l'a trouvé l'année du traité de paix avec l'Allemagne).

Dans le tableau suivant [1], sont indiquées quelques propriétés mécaniques des alliages AS13 et A-U5GT.

Les propriétés mécaniques indiquées sont les propriétés *minimales* garanties par les normes *sur les éprouvettes coulées à part*, les caractéristiques que l'on peut mesurer dans des portions de pièces sont le plus souvent inférieures :

	Minimum sur Eprouvette à part	Moyenne dans Une pièce
AS13 moulé sable affiné		
E kg/mm ²	8	6
R kg/mm ²	16.5	13
A %	4	2
A-U5GT moulé coquille trempé		
E kg/mm ²	20	20
R kg/mm ²	33	25
A %	7	5

Tableau I. 9 : Quelques propriétés mécaniques des alliages AS13 et A-U5GT

3.1.1. Propriétés des alliages d'aluminium de fonderie

Les alliages d'aluminium destinés au moulage forment plusieurs familles se différenciant nettement de celles des alliages corroyés.

Le choix d'un alliage résulte souvent d'un compromis entre les propriétés de fonderie (coulabilité, absences de crigue à chaud, forme et répartition du retrait volumique) et les propriétés d'usages exigées de la pièce (caractéristiques mécaniques, aspect de surface, aptitude au polissage et à l'anodisation, résistance à la corrosion, etc.).

Le choix du procédé de moulage (sable, coquille, coulée sous basse pression, coulée sous pression, cire perdue, etc.), s'il est le plus souvent dicté par des considérations économiques liées à la taille et à la forme des pièces ainsi qu'à l'importance des séries, intervient également sur les caractéristiques relevées dans les pièces.

Le refroidissement plus rapide obtenu par la coulée en coquille donne aux pièces une structure métallurgique plus fine et améliorée, par rapport au même alliage coulé en sable, les charges de rupture et les allongements dans des proportions parfois importantes.

Les alliages de moulage sont élaborés soit :

- à partir d'aluminium provenant directement des cuves d'électrolyse auquel on ajoute les éléments constitutifs de l'alliage : ce sont *les alliages de première fusion*.
- à partir de déchets récupérés, assortis et purifiés : ce sont *les alliages d'affinage*, qui assurent actuellement environ les $\frac{2}{3}$ de la production totale des pièces de fonderie.

3.1.2. Structures des alliages d'aluminium moulés

Les propriétés des alliages d'aluminium de fonderie dépendent principalement de leurs *structures*, terme que nous utilisons ici dans un sens élargi. Ces structures dépendent de quatre groupes de facteurs principaux, que nous allons décrire brièvement. Du fait de l'absence de transformation à l'état solide au cours du refroidissement des pièces, les *paramètres de solidification* agissant sur ces structures prennent une importance particulièrement grande [4].

a) finesse de la structure de solidification

Ces structures brutes de fonderie sont assez bien représentées par les diagrammes d'équilibre binaires que forme l'aluminium avec les éléments d'addition principaux comme le silicium, le cuivre, le magnésium ou le zinc. Les alliages sont constitués en proportions plus ou moins grandes, suivant le cas, de cristaux d'une phase riche en aluminium, noyés dans un mélange eutectique, en présence de phases ou de composés intermétalliques généralement fragiles.

Les cristaux de la phase riche en aluminium contiennent en solution solide une petite proportion des éléments d'alliages (Si, Cu ou Mg). L'eutectique est un mélange fin de cette solution solide et de cristaux de silicium (cas des alliages Al-Si), de Al_2Cu (cas des alliages Al-Cu) ou de Mg_2Al_3 (cas des alliages Al-Mg). L'eutectique a une composition bien définie : aluminium à 13 % silicium, aluminium à 33 % cuivre, aluminium à 35 % magnésium. Selon que la composition globale de l'alliage est plus ou moins proche de la composition eutectique, la proportion de ces deux constituants, solution solide et eutectique, varie. Dans la *figure I. 1*, est représenté, le diagramme d'équilibre de l'alliage Al-Si.

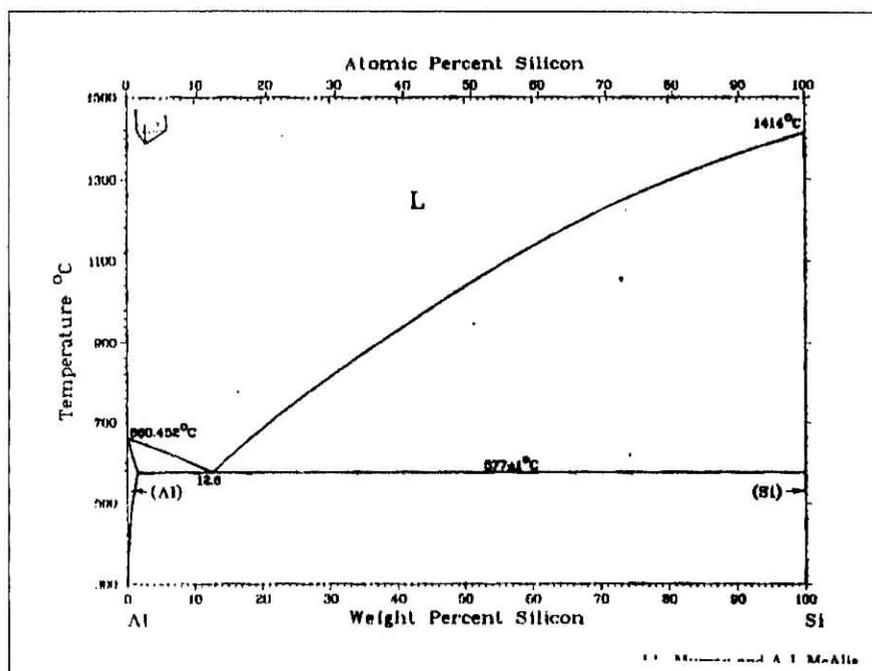


Figure I. 1 : Diagramme d'équilibre de l'alliage Al-Si [14]

b) Grain, dendrite

Les cristaux de solution solide prennent, au cours de leur croissance à partir de l'état liquide une forme particulière, la forme dendritique. La *dendrite* est un monocristal, dont la ramification est plus ou moins importante suivant notamment la proportion d'eutectique de l'alliage et aussi la vitesse de refroidissement. Pour l'AlCu5MgTi par exemple, alliage à faible proportion d'eutectique, on observe des formes épaisses, peu ramifiées. À l'inverse, dans le cas de l'alliage AlSi7Mg, alliage à forte proportion d'eutectique, les dendrites sont fines et très ramifiées. On caractérise ces ramifications par la dimension ou par l'espacement des bras dendritiques, que l'on observe, par exemple, sur une coupe métallographique.

Le *grain* peut être défini comme le contour de la dendrite : c'est le cristal d'aluminium plus l'eutectique qui l'imprègne. Dans les alliages qui nous intéressent, ils sont le plus souvent orientés au hasard, et la structure est dite équiaxe.

Grains et dendrites sont des éléments structuraux mesurables par métallographie quantitative. Lorsque l'on s'intéresse à la *dimension du grain*, c'est la structure *macrographique* que l'on décrit. Cette dimension est liée essentiellement aux phénomènes de germination. Elle dépend de l'*affinage chimique* que l'on réalise par introduction de titane et de bore dans l'alliage. Les germes formés (TiAl_3 , TiB_2) sont également sensibles à la surchauffe du bain. La recherche d'un grain fin est utile dans le cas des alliages Al-Cu et Al-Mg, car il améliore les propriétés de fonderie en diminuant notamment la tendance à la crique. Dans les alliages Al-Si, la dimension du grain n'a pas d'effet sur les propriétés mécaniques, mais un grain fin permet d'améliorer la pratique du contrôle radiographique en facilitant l'interprétation des clichés (phénomène de pommelage).

c) Constituants intermétalliques

La présence des constituants intermétalliques est principalement due à la teneur en fer, impureté naturelle de l'aluminium. Ces composés fragiles peuvent provoquer un effet d'entaille favorisant l'amorçage de la rupture, surtout lorsqu'ils sont en forme de plaquettes dans la structure. La limitation des impuretés est particulièrement nécessaire lorsque l'on recherche des propriétés mécaniques élevées (AlSi7Mg et AlCu5MgTi à bas fer, par exemple). Dans les alliages plus courants, utilisés en construction automobile, ces constituants peuvent influencer l'aptitude à l'étanchéité des pièces en défavorisant la circulation du liquide résiduel entre les dendrites au cours de la solidification.

d) Compacité

La compacité, que l'on évalue par mesure de la masse volumique, est liée à plusieurs facteurs :

- la *teneur en hydrogène des bains*, conséquence de la réduction par l'aluminium de l'eau ou de la vapeur d'eau ; ce gaz, très soluble dans l'aluminium liquide, ne l'est presque pas dans l'aluminium solide, d'où la formation lors de la solidification de porosités (ou gazage) régulièrement réparties ; les fondeurs disposent de moyens éprouvés pour contrôler et éliminer cet hydrogène dissous.
- La *direction de la solidification* et l'importance des *gradients de température* qui doivent être orientés de manière à éviter les défauts dus au retrait (retassures).
- La *teneur en certains éléments modificateurs* comme le sodium ou le strontium qui perturbent l'alimentation en liquide au cours de la solidification et favorisent l'apparition de micro retassures.

3.2. L'alliage aluminium-silicium

Les alliages aluminium-silicium contiennent toujours une proportion d'eutectique importante, que l'on retrouve en présence soit de dendrites primaires d'aluminium dans le cas des alliages hypoeutectiques ($Si < 12.6\%$), soit de cristaux polyédriques de silicium dans le cas des alliages hypereutectiques ($Si > 12.6\%$). A la composition eutectique de 12.6 %, on observe toujours la présence de fines dendrites primaires d'aluminium ou de cristaux de silicium primaires, selon les impuretés présentes dans l'alliage. Le caractère irrégulier de cet eutectique, lié à la croissance non couplée de l'aluminium et du silicium, lui confère souvent l'appellation d'eutectique *divorcé*.

a) A l'échelle macroscopique : l'eutectique aluminium-silicium se présente sous forme de cellules ou « grains eutectiques », visibles sur échantillons métallographiques, ou même sur certaines surfaces de pièces brutes ou usinées. Ces cellules, dont la germination et la croissance suivent les mécanismes encore mal compris, peuvent être de dimension millimétriques [4]. Leur nombre et leur taille dépendent à la fois des éléments « modificateurs » comme le sodium, le strontium ou calcium, ou « affinants » comme l'antimoine, et des impuretés comme le phosphore qui favorise la germination du silicium.

b) A l'échelle microscopique : on distingue trois types de structure eutectique suivant la forme sous laquelle se présente le silicium :

- *eutectique aciculaire* : les plaquettes de silicium sont courtes, épaisses et sans orientation les unes par rapport aux autres. C'est le cas des eutectiques avec teneurs en phosphore moyennes (10 à 15 ppm). La structure courante des alliages type AS13 se compose presque entièrement d'eutectique aciculaire, avec des grains de silicium primaires : c'est la structure dite également *granulaire* ;
- *eutectique lamellaire* : le silicium se présente cette fois sous forme de lamelles longues et fines formant des gerbes. C'est la structure caractéristique des alliages à bas phosphore (< 5 ppm) ou « affiné » à l'antimoine ;
- *eutectique fibreux ou modifié* : le silicium se présente sous forme de fibres très fines. C'est la structure caractéristique des alliages « modifiés » par le sodium ou le strontium. Le phosphore, impureté naturelle de l'aluminium et du silicium, contrarie les effets de l'antimoine, du sodium et du strontium. C'est pourquoi on doit le maintenir à un niveau très bas lorsqu'on recherche une finesse maximale de l'eutectique, conduisant aux propriétés mécaniques les plus élevées.

Le sodium a été le premier *agent modificateur* utilisé dans le cas de l'alliage eutectique AS13, mais il est fugace lors de l'élaboration à l'état liquide, et on lui préfère souvent le strontium ou l'antimoine, plus permanents et d'utilisation plus facile en fonderie.

PREPARATION DES SURFACES

1. Introduction

Dans le terme préparation, il y a l'idée d'*opération préalable*. Bien que ces opérations soient utilisées le plus souvent, pour la mise en condition des surfaces de façon à les rendre aptes à recevoir une finition, une couche, un dépôt, la notion de *mise en condition de réception* ne peut servir à la définition générale des préparations de surfaces, les buts des préparations étant plus diversifiés [5].

2. Qu'entend-on par préparation d'une surface

Si nous nous référons au *but* ultime, c'est toute la gamme de traitement qui est une préparation (préparation avant peinture, préparation avant collage, brillantage, etc.) tandis que traitement de surface, plus général, se rapporte plutôt à une *technique* (phosphatation, galvanoplastie, etc.) Un même procédé peut donc être préparation et traitement de surface, la distinction n'existe que lorsque l'on veut discourir sur le sujet. Dans le premier cas, on traite des *propriétés physico-chimiques* à communiquer à la surface métallique et aux différents moyens d'y parvenir, dans le second cas, on s'intéresse à la *conduite d'un procédé* et à ses différentes applications.

Dans la gamme de traitement, nous pouvons distinguer des opérations éliminant les éléments gênants et des opérations ajoutant des éléments bénéfiques (dépôts et revêtement divers). Les premières, précédant généralement les secondes, constituent le groupe des opérations de préparations de surface. La notion de *nettoyage* et de *mise à nu* du métal les unit au moins autant que la qualité d'opérations subalternes sans grande technicité qu'on leur attribue souvent. Ainsi défini, le groupe des préparations de surfaces est constitué, pour l'essentiel, par les *dégraissages*, les *décapages*, les *brillantages*, et les *polissages*.

Le but d'un traitement de surface est de communiquer à cette surface des propriétés qu'elle n'a pas spontanément. Si le métal possède intrinsèquement ces propriétés, une préparation de surface pourra les révéler, sinon un changement de nature de la surface est nécessaire. Dans le premier cas la préparation de surfaces est une *finition*, dans le second cas la préparation est une *mise en condition de réception* de la surface pour un revêtement (conversion, galvanoplastie, etc.).

La même opération peut donc avoir des objectifs différents et les critères de jugement de la quantité de la préparation seront différents. En particuliers, pour des opérations souvent vues comme de simples nettoyages, la notion de surface propre, au sens nettoyée, n'est pas suffisante pour décrire la validité d'une préparation à un but donné [5].

A l'intérieur de la gamme de traitement, nous pouvons considérer que *toute opération élémentaire est une préparation à celle qui la suit*. De plus, chaque opération peut être décomposée en séquences dont certaines ont un caractère de préparation même si l'opération principale n'appartient pas à cette catégorie. Par exemple, l'aspersion qui précède juste l'immersion dans un bain de traitement en phase liquide (phosphatation, cataphorèse...) est une préparation de surface, de même que l'aspersion reçue par les pièces à l'émersion. Les

égouttages, séchage, délais éventuels conditionnent la pièce notamment sa réactivité pour l'opération suivante.

Cette extension de la notion de préparation doit être prise en compte durant l'élaboration de la gamme de traitement sinon elle réapparaîtra pour le traitement des dysfonctionnements.

3. Quelles propriétés pour une application donnée

3.1. La surface idéale

La description d'un état, donc la caractérisation d'une qualité de surface fait intervenir des facteurs géométriques, chimiques et physiques ou structuraux, ainsi que leur distribution à la surface et dans la proximité de la surface. La définition de l'état de surface idéal pour un but donné sera, par nature, complexe car dépendante concurremment de plusieurs domaines de la physique. Si l'on s'en tient aux opérations élémentaires de préparations de surface, celles-ci n'agissent principalement que sur la *rugosité* pour les facteurs géométriques, sur la *mouillabilité*, sur la *dureté* et les *contraintes superficielles* pour les facteurs physiques, et sur la nature des *composés superficiels* pour les facteurs chimiques.

L'application envisagée détermine les qualités exigées, que la surface soit le métal de base issu d'une préparation de surface ou transformée par un traitement de surface [5].

3.2. La réactivité et la résistance à la corrosion

Quelle que soit l'application, nous devons considérer la pérennité de l'objet manufacturé et notamment sa résistance à la corrosion. Pour la plupart des matériaux celle-ci est insuffisante, d'où un traitement de surface où la préparation favorisera l'adhésion de la couche ou des éléments anticorrosion.

Les préparations modifient considérablement la réactivité du métal. Par exemple, les solvants organiques donnent des surfaces non mouillables relativement inertes, alors que les solutions aqueuses trop concentrées révèlent et exagèrent les effets des hétérogénéités de structure cristallographique ou de composition chimique de la surface durant l'étape suivante de dépôt.

Obtenir qu'une surface soit traitée d'une façon homogène demande à ce que le traitement ait la même durée et surtout débute au même instant sur les zones contiguës, ce qui est très difficile, par exemple si la pièce arrive sèche ou partiellement sèche dans un traitement humide.

3.3. Une bonne base d'adhérence

Dans la physique des applications techniques de l'adhérence, il faut distinguer intensité des forces d'adhérence et mécanisme de rupture.

La *force de liaison* entre deux matériaux dépend de l'intensité des forces par unité de surface et de l'air de contact.

Les forces de liaison peuvent être d'origine électrostatique, chimique ou mécanique. Les liaisons électrostatiques ont toutes en commun de s'affaiblir rapidement avec la distance, et d'être contrecarrées par l'interposition d'un corps diélectrique. Les liaisons chimiques, beaucoup plus fortes, nécessitent une mise en contact intime des corps ayant par ailleurs une

affinité chimique. Les liaisons mécaniques (dites « joints à crochets »), par exemple créées lors de l'imprégnation d'une matrice poreuse, ne semblent pas jouer un grand rôle.

Pour que ces liaisons puissent se développer correctement, il faut éliminer de la surface graisse, eau, couche passivée, oxydes, sels résiduels, etc. Le degré d'intensité du nettoyage dépend largement de la nature de la couche à faire adhérer. Une bonne base d'adhérence est parfaitement mouillable, réactive donc sujette à s'oxyder ou à fixer toute pollution. C'est la raison pour laquelle les gammes prévoient, la plupart du temps, un délai maximal entre la préparation et le traitement suivant.

La *rupture* peut être due à l'application d'un *effort*. Il est évident que tout matériau non solidement fixé à la surface doit être préalablement éliminé. L'initiation et la propagation d'une rupture font intervenir, en plus de la force d'adhérence, les propriétés viscoélastiques des corps. La rupture n'obéissant pas aux mêmes lois selon que l'effort est parallèle ou perpendiculaire à la surface, il en résulte parfois une certaine confusion sur la définition de la préparation de surface idéale, la sollicitation en service subissant les deux modes alors que les tests de laboratoire ne font appel qu'à l'un ou l'autre. On s'accorde pour estimer que la profondeur optimale du profil de rugosité se situe autour de 25 % de l'épaisseur du revêtement ultérieur. Cela a pour effet d'augmenter la surface de contact (3 ou 4 fois) et d'empêcher, plus ou moins, que l'interface ne coïncide avec un plan de rupture préférentiel. Parfois, l'amélioration de l'adhérence par sablage ne peut s'expliquer uniquement ainsi [5]. De tels traitements améliorent également la qualité du nettoyage et la mouillabilité de la surface.

La *rupture* peut se produire par la *disparition des forces d'adhérence*. Ce peut être le cas, accidentel, de certains revêtements mis sous vide, lorsque l'origine de la force d'adhérence n'était que la pression atmosphérique. Ce sera aussi le cas si le métal est atteint par la corrosion.

3.4. L'aspect

Pour les applications où l'aspect a de l'importance, il faut tenir compte de la *transmission des états de surface* : un revêtement ne peut pas toujours masquer les imperfections de métal de base et certaines techniques les amplifient !

Pour les revêtements transmettant la lumière à travers leur épaisseur, la préparation doit éliminer toute trace (marque de feutre, etc.) et ne pas créer de zones de teintes différentes.

La qualité de brillance d'une surface dépend du taux d'aire couverte par les zones où il n'y a pas de défauts plus hauts que le quart de la longueur d'onde de la lumière d'observation. Corollairement, sur une surface brillante, tous les défauts plus hauts que le quart de la longueur d'onde d'observation se voient (poussières, lignes de partage entre deux zones du métal traitées d'une manière hétérogène) [5].

Dans certains cas, on cherchera, au contraire, une surface satinée, faiblement réfléchissante et ne diffusant pas la lumière reçue dans une direction privilégiée, pour des raisons esthétiques ou techniques (traitements antiéblouissement).

D'autres propriétés sont liées à la brillance ou plutôt au brillantage :

- amélioration de la résistance à la fissuration par élimination des rayures, amorces du défaut ;
- obtention de surfaces de réception de joints d'étanchéité (rugosité 1 μm).

3.5. Enlèvement de matière

La couche superficielle de métal doit parfois être déplacée pour éliminer les contraintes superficielles, ou la couche écrouie, ou encore une contamination. L'enlèvement de matière, vue comme préparation de surface, n'a pas les contraintes géométriques de l'usinage chimique, technique apparentée mais distincte.

3.6. Des états de surfaces mesurés et contrôlés

Les laboratoires de contrôle disposent de moyens et de méthodes variés pour mesurer les qualités d'une surface traitée (rugosimètre, brillance-mètre, analyse chimique diverses, métallographie).

Dans les laboratoires d'étude et de recherche, on dispose de moyens d'investigation plus fins permettant, grâce au traitement informatique des résultats, de retracer une cartographie en deux dimensions (voir en trois) de la plupart des propriétés de la surface : répartition des éléments, des composés et des types de liaisons, cartographie des rugosités, des potentiels électrochimiques ou des capacités d'interfaces, etc.

Dans l'atelier, le contrôle de la préparation de surface fait appel à des méthodes plus « rustiques ». La qualité d'un nettoyage s'apprécie par la mouillabilité de la surface, l'homogénéité de teinte d'un film de buée (de respiration par exemple), par l'absence de salissures entraînées par essuyage avec un chiffon ou un papier blanc. La rugosité s'apprécie à l'œil ou par comparaison avec des étalons. Des contaminants particuliers peuvent faire l'objet de tests normalisés (taux de chlorures et de sulfates résiduels).

4. Etats des surfaces à traiter

La surface dont nous parlons est en fait un volume, avec des éléments étrangers sur le métal, dans la « peau » du métal et dans les imperfections de continuité du métal (joints de grains, fissures, porosité, jonctions et assemblage de pièces).

Ces éléments étrangers dépendent de l'origine de la pièce, ce sont :

- des oxydes et scories de traitement ou d'usage à hautes températures (fonderie, laminage, brasure, reprise après traitement thermique) ;
- des « calamines » et des graisses brûlées (réhabilitation de pièces) ;
- des oxydes « naturels » et des couches de passivation (réhabilitation de pièces, reprise après stockage) ;
- des produits adsorbés (inhibiteur de corrosion par exemple) ;
- des poussières et des copeaux (polissage, usinage) ;
- des traces d'eau (réhabilitation de pièces) ;
- des sels minéraux (réhabilitation de pièces) ;
- quelquefois des micro-organismes (réhabilitation de pièces) ;
- des gaz dissous ou occlus (fonderie, traitement de surface) ;
- des revêtements provenant d'un traitement précédent (massique, pellicule de protection temporaire, métal, etc.) ;
- des éléments de la couche superficielle du métal écrouie ou non ;
- des bavures (traitement de surface, usinage).

De cette diversité de matériaux à éliminer résulte la diversité des préparations de surface.

5. Principales opérations de préparation de surface

5.1. Dégraissage

Ce que l'on recherche à éliminer dans cette opération, ce sont des graisses animales, végétales ou minérales ainsi que leurs produits de dégradation et toutes les souillures qu'elles retiennent.

Le dégraissage s'effectue soit par dissolution en milieu de solvants organiques, soit par saponification (donc en milieu alcalin), soit par émulsification à l'aide d'un tensioactif.

Dans la plupart des cas, on aura recours à une élévation de température suffisante pour ramollir la souillure grasse. De même un effet mécanique (jet, brosse, ultrasons, bulles de gaz émis par électrolyse) est souvent nécessaire.

Suivant les besoins, le dégraissage sera plus ou moins profond. Pour un dégraissage très poussé, il convient de faire suivre le dégraissage chimique d'un dégraissage électrolytique (dont l'action ne saurait se résumer à l'action des bulles).

5.2. Décapage (décalaminage, dérouillage, dérochage)

Le nom générique de décapage regroupe les procédés éliminant les produits solides adhérents au métal (oxydes, sable de la « peau de fonderie ») pour le fer et l'acier, le décalaminage élimine les couches d'oxydes anhydres formées à hautes températures, alors que le dérouillage concerne les oxydes hydratés de la corrosion naturelle. En effet, dans les ateliers, on utilise souvent un vocabulaire légèrement « décalé » par rapport à la langue et la réalité technique, notamment en matière de décapage, avec des termes comme décalaminage, dérochage désoxydation etc. [5].

Les méthodes de décapage sont chimiques, électrochimiques, mécaniques ou thermiques.

Les méthodes chimiques et électrochimiques utilisent des solutions agressives acides ou alcalines, ou encore des oxydants forts.

5.3. Ebavurage, polissage, brillantage, satinage, démétallisation

Ces opérations sont destinées à éliminer les imperfections géométriques et à maîtriser l'aspect de la surface. Celle-ci sera aplanie par abrasion, écrasement des parties saillantes, par dissolution chimique ou électrochimique.

La démétallisation s'applique soit à des pièces « refusées », soit à du métal provenant d'une opération intermédiaire (masquage, traçage...). Cette opération, le plus souvent chimique, est spécifique du métal à éliminer.

5.4. Dégazage

Les métaux peuvent retenir des gaz aussi bien par adsorption superficielle que par dissolution dans leur masse. Ces gaz sont susceptibles de se dégager lors d'un traitement sous vide ou à toute autre moment entraînant le décollement d'un revêtement. Par ailleurs, l'hydrogène détériore les propriétés mécaniques des aciers.

5.5. Lavage, rinçage, égouttage, séchage

Les lavages éliminent les éléments solubles ou les particules peu adhérentes de la surface. Après un traitement en phase liquide, les rinçages arrêtent la réaction et évitent le *transfert de matière* dans les étapes suivantes. La concentration résiduelle du produit à diluer dans l'eau de rinçage est insuffisante pour évaluer la qualité d'un rinçage du point de vue préparation de surface ; ce qui importe ici, c'est la quantité de sels restant piégés par capillarité (plis de soudages, trous borgnes), ceux-ci, après séchages atteindront localement la saturation et pourront provoquer beaucoup de dommages (ce qui implique que l'eau de rinçage elle-même ne soit pas un vecteur d'impuretés). Il importe que la dernière eau que reçoit une pièce à la sortie d'un rinçage soit l'eau propre de renouvellement.

Les opérations de lavages des coupeaux entre deux usinages et le *dépoussiérage* par soufflage après un ponçage mécanique relèvent du même esprit.

Certaines opérations de revêtements exigent un support sec. Le séchage s'effectue le plus souvent à chaud.

Nous remarquerons que les premières couches d'eau liées au métal ne sont pas facilement éliminables même à des températures bien supérieures à 100 °C et qu'elles influencent de nombreuses propriétés superficielles dont les tensions interfaciales.

Dans la plupart des cas, une mauvaise préparation de surface est l'origine d'un traitement de surface défaillant, mais sa situation très en amont dans la chronologie de la gamme de traitement rend parfois difficile l'identification de la culpabilité.

La qualité d'une préparation est une notion relative. Selon les utilisations, ni les éléments gênants ni leur teneur limite ne sont les mêmes.

Comme par ailleurs, une préparation de qualité «excessive» entraînera des surcoûts inutiles, la gamme de préparation de surfaces devra donc être adaptée au problème et le suivi (composition, température, durée, etc.) assuré avec autant de soins qu'il est nécessaire.

Enfin un bon état de surface est une qualité transitoire. On veillera tout particulièrement aux conditions de stockage des pièces préparées si on peut éviter celui-ci [5].

LES TRAITEMENTS DE SURFACE

1. Les multimatériaux

Selon sa classe, chaque type de matériau possède des propriétés et des caractéristiques qui lui sont propres : les métaux sont en général tenaces et ductiles, mais leur masse volumique est souvent élevée ; les matières plastiques, légères, ont une faible rigidité et des propriétés mécaniques moyennes, et elles sont parfois fragiles. Les céramiques, quant à elles, ont un module d'élasticité et une résistance théorique à la traction très élevés, mais sont intrinsèquement fragiles.

Un groupement de deux ou plusieurs classes de matériaux souvent sous forme de couches donne naissance à ce qu'on appelle « multimatériaux » [6].

En ce qui concerne l'élaboration des couches protectrices, plusieurs travaux ont été menés afin de pouvoir maîtriser cette procédure et résoudre les problèmes d'interfaces qui surgissent consécutivement à ce mode d'élaboration (élaboration de cette couche protectrice) surtout pour un revêtement dont la structure est différente de celle des métaux tel que les céramiques.

1.1. Problèmes des multimatériaux

Les propriétés des différentes couches d'un multimatériau sont complexes et dépendent du procédé d'élaboration ainsi que des propriétés physico-chimiques de chacun des éléments du multimatériau considéré, c'est pour ces raisons qu'une maîtrise des procédés d'élaboration est très importante. Dans ce sens on a pu distinguer deux groupes de procédés [6]:

- ceux qui font intervenir une phase liquide à haute température, soit métallique, soit à base de verre.
- Ceux qui mettent en œuvre seulement l'état solide.

1.2. Types de multimatériaux

Actuellement, il est possible de distinguer trois grands types principaux de revêtements protecteurs thermiques qui permettent de résoudre plus ou moins partiellement les problèmes de tenue des pièces en service.

1.2.1. Les revêtements monocouches

Le revêtement est projeté directement sur un substrat (*figure III.1*). Dans ce cas, il est préférable que les coefficients de dilatation thermique de ces deux matériaux soient les plus proches possibles, sauf si une énergie d'adhésion forte peut être obtenue compte tenu des éléments en présence.

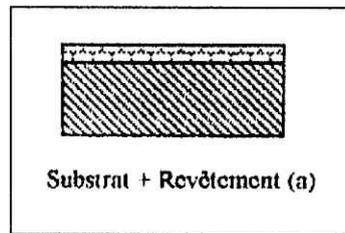


Figure III . 1 : 1^{er} type de multimatériaux: substrat + revêtement [6]

1.2.2. Les revêtements bi-couches

Appelés « duplexe », constitués d'un revêtement assurant la protection vis à vis du milieu externe, associé à une sous couche d'accrochage qui peut jouer d'une part le rôle de barrière chimique et d'autre part d'accommoder les coefficients de dilatation thermique des deux matériaux (figure III.2).[6]

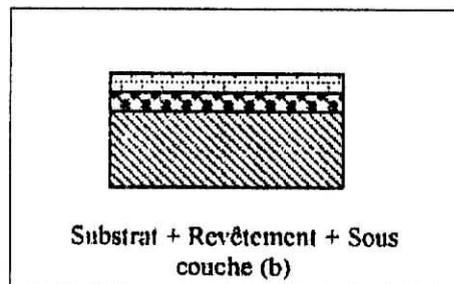


Figure III . 2 : 2^{ème} type de multimatériaux: substrat + revêtement + sous couche [6]

1.2.3. Les revêtements appelés « multicouches »

Composés d'une sous-couche recouverte à son tour d'une couche intermédiaire séparant ainsi le revêtement et la sous-couche (figure III.3). [6]

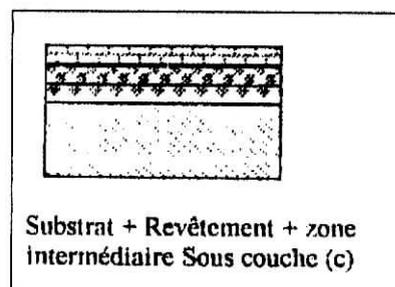


Figure III . 3 : 3^{ème} type de multimatériaux: substrat + revêtement + zone intermédiaire + sous couche [6]

2. Réalisation d'un multimatériau

Les sollicitations complexes auxquelles sont soumis les matériaux, imposent bien souvent des caractéristiques particulières en surface incompatibles avec les propriétés volumiques réclamées par ailleurs. Ainsi, une pièce peut être amenée à présenter globalement une bonne ténacité, une bonne résistance statique ou dynamique en température, tout en offrant des propriétés de surface particulières : résistance à l'usure, au frottement, à la corrosion...etc. Dans ce contexte, la présence d'un dépôt en surface permet bien souvent de réaliser un bon compromis. Ceci a conduit depuis fort longtemps, au développement de nouvelles techniques de traitement de surface.

Les techniques de traitements de surface se répartissent en quatre familles [7]:

- les revêtements par voie sèche ou humide ;
- les traitements de conversion (réaction superficielle entre le matériau d'apport et le substrat) ;
- les traitements de diffusion (le matériau d'apport diffuse dans le substrat) ;
- les transformations structurales (modification de la structure métallurgique du substrat).

La figure III.4 présente les principales techniques utilisées en traitements de surface :

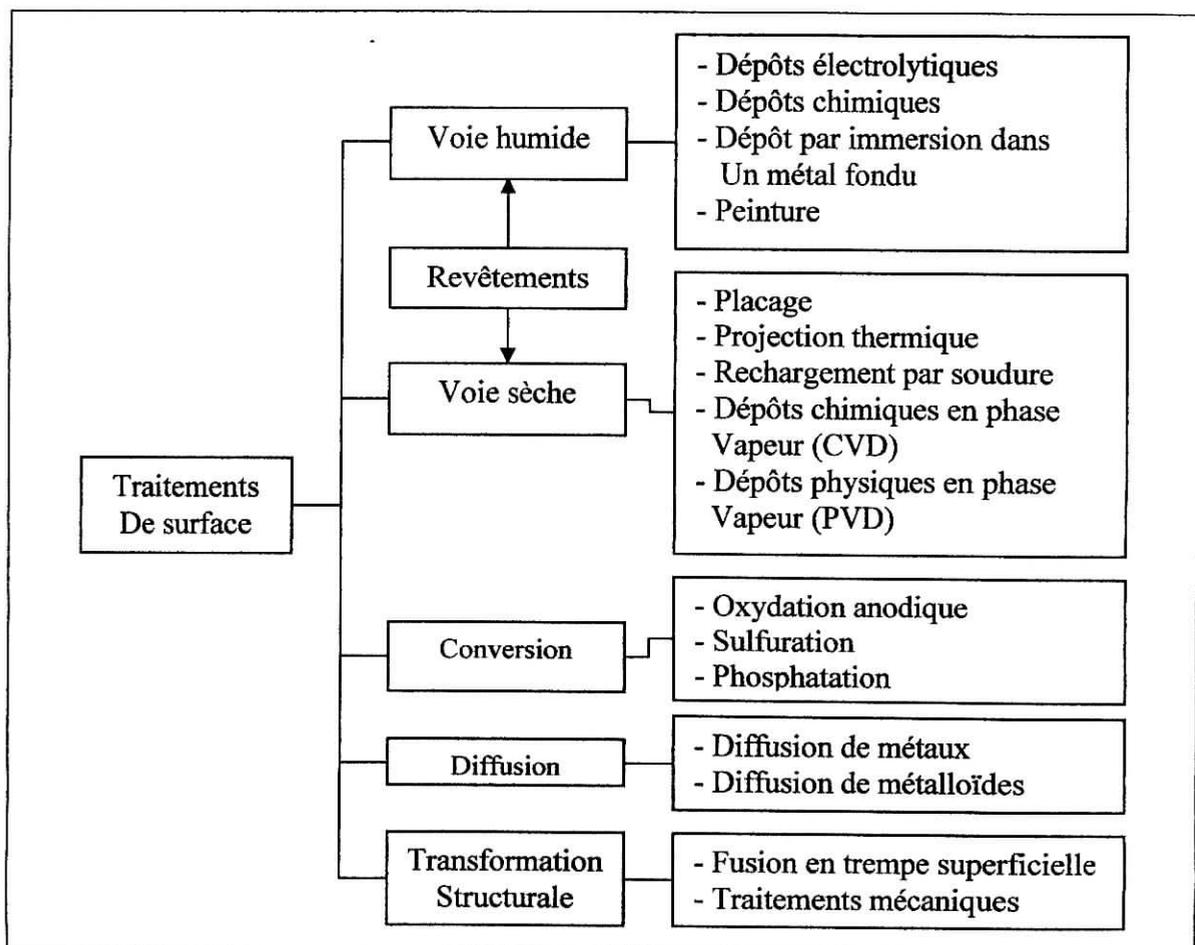


Figure III . 4 : Principales techniques de traitements de surface [7]

3. Projection thermique

L'apparition des revêtements par projection thermique date de 1909 avec l'invention de Schoop portant sur la projection de plomb fondu à l'aide d'un vaporisateur, puis de plomb en poudre à travers une flamme. Les premières applications industrielles sont apparues en 1914 dans le domaine militaire (projection d'étain sur la face arrière d'obus), dans celui de l'anticorrosion (dépôts d'aluminium), ou encore en décoration (dépôts de bronze). Dès 1914 également des essais de projection par arc électrique furent réalisés.

C'est après la seconde guerre mondiale que le domaine d'application de la projection thermique s'est élargi à l'industrie mécanique (apport de revêtement d'acier dans le cadre de rénovation de pièces usagée), puis à l'industrie aéronautique.

La recherche de propriétés de surface spécifiques sur les pièces en service, dont les conditions d'emploi sont de plus en plus sévères, a permis le développement de nouveaux procédés (plasma, canon à détonation, HVOF High Velocity Oxygen Fuel...etc.) et de nouveaux matériaux associés (céramiques, carbures, composites, superalliages...etc.) [7].

Aujourd'hui les objectifs techniques et économiques des industriels de tous les secteurs vont dans le sens de la réduction des coûts et de l'amélioration des performances. Les pièces constitutives de machines ou équipements, de dimensions de plus en plus réduites, doivent résister à des sollicitations nombreuses :

- sollicitations internes : contraintes mécaniques, fatigue, fluage...etc.
- sollicitations externes : frottement, abrasion, température, érosion, fretting...etc.

La projection thermique va permettre de conférer à chaque zone la propriété de surface nécessaire à son fonctionnement, tout en autorisant des choix de matériaux de base compatibles avec les propriétés à cœur recherchées.

Tous les secteurs d'activité sont aujourd'hui concernés par la projection thermique. Si la protection anticorrosion reste le cas d'application le plus fréquent, certains secteurs comme l'automobile présentent des applications multiples parmi lesquelles on peut citer à titre d'exemple : soupapes, segments de piston, anneaux de synchro, disques d'embrayage, sondes lambda, cylindres, pompes, platines d'alternateurs, plaquettes de freins...etc.

3.1. Principe général

La projection thermique regroupe l'ensemble des procédés grâce auxquels un matériau d'apport est fondu ou porté à l'état plastique grâce à une source de chaleur, puis est projeté sur la surface à revêtir sur laquelle il solidifie. La surface de base ne subit ainsi aucune fusion. L'adhérence du dépôt est mécanique.

La *figure III.5* présente le principe général de la projection thermique : la matière à déposer, sous forme de poudre, de fil, de cordon ou de baguette, est fondue totalement ou partiellement dans une source de chaleur (flamme, arc électrique, plasma). Un gaz vecteur permet une pulvérisation de la matière, et le transport des gouttelettes ainsi formées jusqu'à la surface à revêtir.

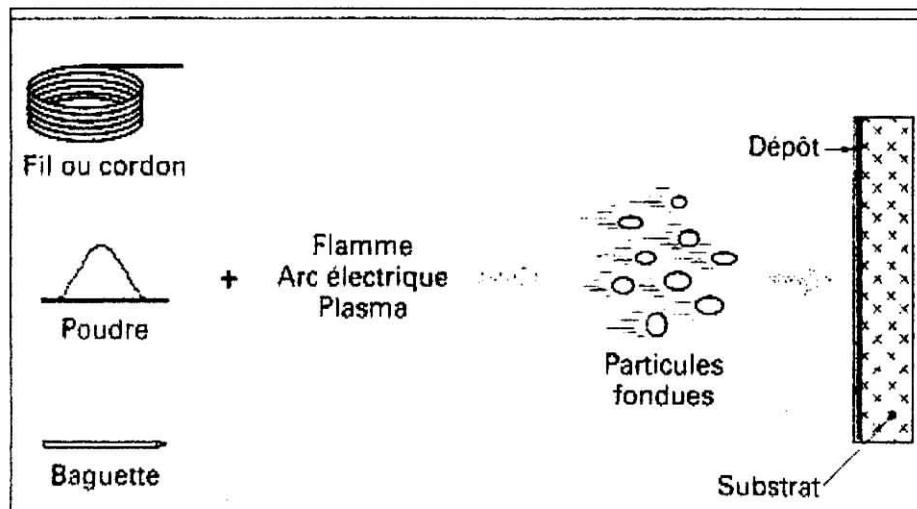


Figure III . 5: Principe fondamental de la projection thermique [7]

3.2. Formation et structure des dépôts

Les dépôts formés par projection thermique sont obtenus par empilements successifs de gouttelettes de matériau fondu ou à l'état pâteux. La structure ainsi formée est du type lamellaire.

Afin de réaliser un bon accrochage mécanique, la surface des pièces à revêtir est préalablement préparée pour en augmenter la rugosité et permettre aux particules de s'ancrer dans les irrégularités de surface.

La formation du dépôt présente deux étapes caractéristiques :

- l'écrasement de chaque gouttelette ;
- la formation d'une couche de matériau, résultant de la cinématique liée au process (mouvements relatifs torche/pièce).

Ce mécanisme d'écrasement est un mécanisme complexe dépendant d'une part des caractéristiques des particules elles-mêmes (vitesse, composition chimique, température).

Deux types de structures existant après impact (*figure III.6*):

- une structure « fragmentée », constituée d'un disque central de faible diamètre et de ramifications dirigées vers l'extérieur, et reliées ou non à celui-ci ;
- une structure en forme de disque, constituée à partir d'un écoulement continu et stable du liquide, allant du point d'impact de la particule vers la périphérie.

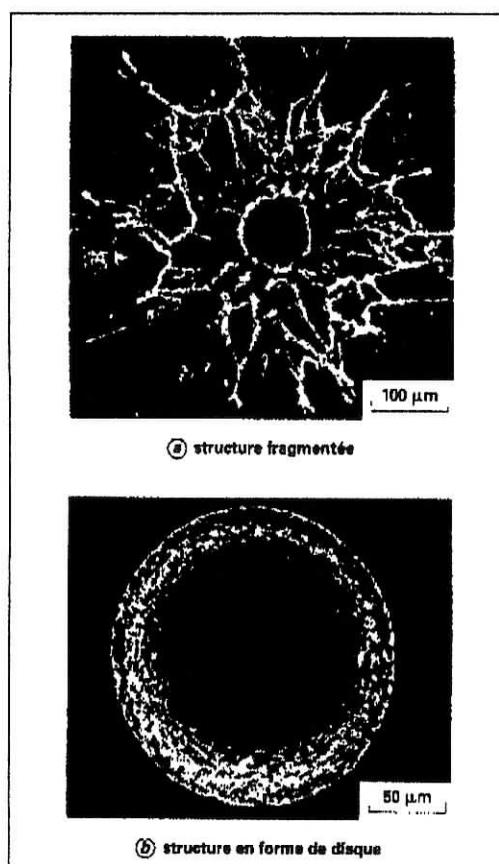


Figure III . 6: Mécanismes d'écrasement des particules [7]

Les expérimentations récentes montrent qu'en dessous d'une température appelée température de transition, la structure obtenue est du type « fragmentée ». Ce phénomène est attribué à un temps de germination plus important quand l'interface particule/substrat est maintenue à une certaine température. L'état liquide est ainsi conservé pendant toute la durée de l'impact.

D'autres facteurs, tels que la mouillabilité [11-13] et la conductibilité thermique du matériau de base, influent également sur cette structure.

La vitesse de refroidissement des particules au contact du métal de base est généralement supérieure à 10^6 K/s, le temps de solidification étant compris entre 0.5 et 2.5 μs.

La formation d'un dépôt résulte de la combinaison du phénomène d'écrasement et de solidification rapide de particules fondues sur le substrat et du balayage de la surface à traiter. La réaction chimique des particules avec les gaz environnants et les transferts de chaleur avec le substrat (ou la couche précédemment déposée) vont affecter la qualité du dépôt, et en particulier le taux de porosité, le taux d'impureté, les contraintes résiduelles et la structure métallurgique.

3.3. Caractéristiques générales des dépôts

3.3.1. Structure métallurgique

Les dépôts sont généralement stratifiés, s'ils ne sont pas traités a posteriori. Ils sont poreux, la porosité provenant soit de microcavités dues à un empilage imparfait des gouttelettes, soit de gaz enfermés pendant la solidification. Le taux de porosité varie de moins de 1 % à 25 % suivant les procédés et les matériaux utilisés. Les dépôts comportent des inclusions telles que des oxydes ou encore d'autres matériaux provenant des chalumeaux eux-mêmes, des particules infondues ou partiellement fondues n'ayant pas subi un cycle thermique complet (en raison de leur taille ou de leur cheminement dans la source de chaleur). La *figure III.7* représente la coupe d'un dépôt.

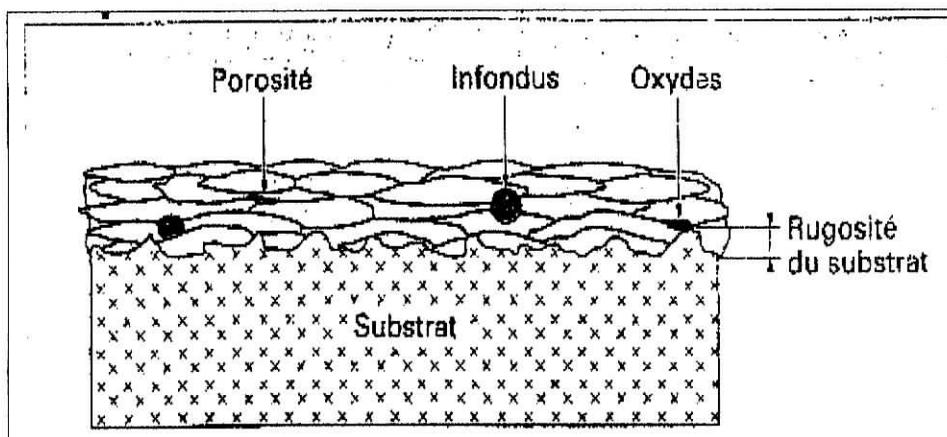


Figure III. 7: Schéma d'une coupe d'un dépôt [7]

En raison de la très grande vitesse de refroidissement des particules au contact du substrat, leur structure métallurgique est du type trempée, généralement à phase unique. Ceci permet d'expliquer que la structure d'origine du matériau peut se trouver modifiée après dépôt. A titre d'exemple, on peut citer le cas de l'alumine, projetée sous forme alpha et qui se trouve sous forme gamma dans le dépôt [7]. Une autre conséquence de ces cycles thermiques sévères est la présence possible de microfissures intragranulaires à l'intérieur des dépôts.

Enfin, lors des projections réalisées dans l'air, les particules et le substrat sont soumis au phénomène d'oxydation. Il n'est ainsi pas rare de constater une augmentation du taux d'oxygène pendant la projection (par exemple, le tungstène projeté par plasma atmosphérique à partir de poudre contenant 200 ppm d'oxygène voit ce taux passer à 5000 ppm dans le dépôt) [7]. Notons que la majorité des projections (plus de 95 % des installations industrielles) sont réalisées à l'air à la pression atmosphérique, les installations utilisant des décharges RF et quelques-unes utilisant des torches d.c fonctionnent dans une chambre à atmosphère contrôlée remplie avec un gaz neutre (généralement l'argon), soit à la pression atmosphérique, soit légèrement au-dessus soit encore sous un vide partiel (20 à 50 kPa) [17]. L'avantage principal de l'atmosphère contrôlée est d'éviter l'oxydation des poudres métalliques et des substrats lors de la projection.

3.3.2. L'adhérence

Les dépôts adhèrent au substrat par un phénomène mécanique. Suivant les procédés et les matériaux, l'adhérence varie de 20 à 115 MPa. Dans les cas où elle s'avère insuffisante (cas des projections d'oxydes par exemple), on utilise des sous-couches d'accrochage, parmi lesquelles on peut citer le NiAl, le molybdène ou encore les alliages du type NiCr (80/20) ou MCrAlY (M désignant Ni, Co ou NiCo).

3.4. Présentation des différents procédés

Tous les procédés utilisent le même principe : fondre un matériau d'apport, puis le projeter grâce à un gaz vecteur.

Deux types d'énergie sont utilisés comme source de chaleur :

- la flamme ;
- l'arc électrique.

L'autre caractéristique commune à l'ensemble des procédés est la liaison avec le substrat qui est entièrement mécanique, avec cependant, dans quelques cas particuliers, interdiffusion entre dépôt et substrat.

3.4.1. Constituants principaux d'une installation

Les constituants principaux d'une installation de projection thermique sont similaires pour l'ensemble des procédés, leur degré de sophistication et de coût étant toutefois variable.

Les constituants de base sont :

- une source de chaleur (gaz, générateurs électriques) ;
- un chalumeau dans lequel sont réalisés les opérations de fusion du matériau projeté, et d'acquisition d'énergie cinétique par les particules ;
- un dispositif de régulation et de contrôle de l'énergie calorifique (simples débitmètres pour une installation de base de projection flamme, ou armoire automatique, par exemple) ;
- un dispositif d'alimentation en produit d'apport.

D'autres constituants assurent le contrôle, l'automatisation, la traçabilité ou la sécurité :

- cabine d'insonorisation ;
- extraction-filtration de l'air dans la zone de travail ;
- systèmes d'animation du chalumeau et de la pièce revêtue ;
- asservissement entre animation et paramétrage de l'installation ;
- système d'acquisition de données.

3.4.2. Les matériaux de projection

3.4.2.1. Les grandes familles de matériaux

Les matériaux d'apport sont caractérisés par :

- leur composition chimique ;
- leur forme (poudre, fil, cordon, baguette...etc.) ;
- leur dimension (granulométrie des poudres, diamètre des fils...etc.) ;
- leur mode d'élaboration.

Ils sont classifiés suivant les normes A81-981 en groupes, chaque alliage étant défini ensuite par un code. La composition chimique, les formes disponibles et les procédés d'utilisation sont précisés pour chacun d'eux.

3.4.2.2. Méthodes d'élaboration

Les matériaux d'apport existent sous forme de fil, de cordon ou de poudre. Les fils massifs sont réalisés par tréfilage alors que les fils fourrés sont obtenus par remplissage d'une gaine métallique qui est ensuite formée et tréfilée. Les diamètres usuels vont de 1.6 à 4.75 mm.

Les cordons sont fabriqués à partir de poudres mélangées à un liant organique, extrudées ensuite dans une gaine cellulosique. La gaine et les liants organiques disparaissent lors de la projection et n'influent pas sur la composition des dépôts.

Les poudres peuvent être élaborées suivant différents procédés choisis en fonction de la morphologie spécifique à l'application considérée, des caractéristiques physico-chimiques des matériaux et de critères économiques.

Les principaux procédés d'élaboration sont :

- l'atomisation sous gaz, sous eau ou sous vide ;
- l'agglomération ;
- le frittage ;
- la fusion/broyage.

3.5. Projection par arc électrique entre deux fils

Le principe de la projection par arc électrique consiste à faire jaillir un arc électrique entre deux fils consommables, un jet d'air comprimé pulvérisant le métal fondu et le projetant sur le substrat (*figure III.8*).

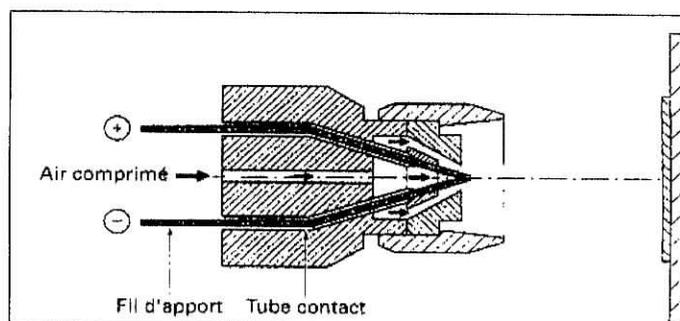


Figure III . 8: Principe de fonctionnement d'un pistolet à arc électrique

Les pistolets à arc électrique sont alimentés par des générateurs à courant continu, sous des tensions d'arc comprises entre 25 et 40 V, pour des intensités allant de 100 à 500 A. Ils comprennent deux parties :

- une partie entraînement du fil ;
- une partie fusion/projection du métal fondu.

Les fils sont conditionnés en bobines ou en fûts et sont tirés, au travers de gaines souples, par des molettes d'entraînement intégrées au pistolet et mues par des moteurs électriques ou par des turbines à air. Dans le cas de fils très rigides ou de grandes distances entre pistolet et bobines (supérieures à 6 m), il est nécessaire d'adjoindre à l'installation un système entraînement des fils par poussée, à l'entrée des gaines. Ce type d'équipement est communément appelé « push-pull ».

A l'intérieur du pistolet, les fils sont guidés par deux tubes contact permettant, d'une part, le positionnement du fil avant l'entrée dans la zone de fusion et, d'autre part, la transmission du courant électrique aux fils.

L'application d'un courant électrique sur les fils génère un arc électrique qui permet de les fondre (température d'environ 6000 °C). Les fils fondus sont alors pulvérisés grâce à un jet d'air comprimé et projeté sur le substrat pour former le dépôt. La température atteinte et l'énergie cinétique élevée acquise par les particules grâce au jet d'air comprimé ($v = 250$ m/s) permettent des projections avec des caractéristiques de dépôts performantes :

- porosité de 5 à 10 % ;
- épaisseur des dépôts de 0.2 à 3 mm ;
- force d'accrochage : 20 à 40 MPa ;
- taux horaire de dépôt de 5 à 30 kg/h.

Les seuls freins à son utilisation résident dans la nature des matériaux à projeter qui doivent être conducteurs, dans la structure grossière et le taux d'oxydation des dépôts relativement élevés en raison du transport des particules grâce à l'air comprimé (bien que l'utilisation de gaz neutre reste possible, au détriment du coût d'exploitation).

Le procédé de projection par arc électrique est un procédé manuel ou automatique, très simple à mettre en œuvre, et particulièrement bien adapté aux impératifs de fiabilité et de reproductibilité imposées par la production en moyennes et grandes séries.

Deux axes de développement, sur le matériel d'une part, et sur les matériaux d'apport d'autre part, permettent d'envisager un élargissement important du champ d'application de ce procédé.

En effet, les buses traditionnelles utilisaient un jet d'air comprimé unique injecté dans l'axe des deux fils. L'utilisation d'une double injection d'air comprimé (un jet central et un jet secondaire conique) permet la réduction de la taille des particules projetées (15 μ m en moyenne), ce qui diminue la porosité de moitié (2 à 5 %). Le remplacement de l'air comprimé secondaire par un gaz neutre (azote par exemple) se traduit par une baisse sensible du taux d'oxydation de dépôts.

Le second axe de développement concerne les matériaux d'apport :

- avec l'apparition sur le marché de fils fourrés conçus pour la projection thermique ;
- avec les études en cours pour la projection simultanée de fils de compositions différentes.

Réservé jusqu'ici à des applications nécessitant de grosses quantités de matériau rapporté, telles que le reconditionnement de bouteilles de gaz, la protection des soudures de tubes, ou encore la fabrication de moules prototypes, les progrès récents sur le matériel, et sur les matériaux, en font aujourd'hui une alternative peu onéreuse à la projection plasma : coûts d'investissement et d'exploitation dans un ratio respectivement de 1/5 et 1/9 avec une qualité de dépôt similaire pour un certain nombre d'applications aéronautiques ou automobiles.

Les matériaux les plus couramment utilisés sont le zinc, l'aluminium, le cuivre, le molybdène, et les aciers. Des matériaux issus de la technologie des fils fourrés, tels que des alliages du type NiCrAl, NiMoAl, ou FeCrCMn, des fils chargés en carbures de chrome ou de tungstène, ou encore des composites Al-Si chargés graphite, sont aujourd'hui en plein essor.

Le procédé de projection par arc électrique connaît donc un développement récent, en regard de ses performances techniques en progression et de son coût d'investissement faible.

4. Les contraintes résiduelles

Tout procédé de fabrication, on le sait, introduit, dans une pièce mécanique, des contraintes résiduelles qui vont influencer son comportement en fatigue, en rupture et même en corrosion.

En effet, la discontinuité des structures et l'irréversibilité des mécanismes structuraux liés à la déformation plastique vont générer un champ de déformation qui ne satisfait pas les équations de compatibilité ou d'équilibre. Cette déformation sera alors accommodée par une déformation élastique afin de rétablir l'équilibre du matériau.

Cette déformation subsistera donc en dehors de toute sollicitation extérieure et génère un champ de contraintes associé. Celles-ci sont dites *contraintes résiduelles* et s'ajoutent aux contraintes induites par les sollicitations extérieures.

Les contraintes résiduelles sont donc des contraintes multiaxiales statiques qui existent dans un système isolé macroscopique soumis à aucune force ni moment extérieur et qui ce trouvent en équilibre mécanique [8].

Dans le cas de la projection thermique, et compte tenu de la complexité et la diversité de ses paramètres, on ne considérera que la température du substrat et des particules projetées et uniquement les micro-contraintes générées par la projection qui sont dues à la contraction de chaque particule pendant le refroidissement. Elles dépendent du coefficient de dilatation thermique, ainsi que de la constante élastique des particules. Ces contraintes s'expriment par la relation suivante [6]:

$$\sigma = \alpha (T_m - T_c)E \quad (3.1)$$

Avec :

α : Coefficient de dilatation thermique du matériau projeté ;

T_m : Température de fusion de la particule ;

T_c : Température initiale du substrat sur lequel les particules s'écrasent ;

E : Module d'élasticité de la particule.

A l'aide de cette formule, on peut établir également l'effet de la température initiale du substrat lors de l'élaboration du multimatériau sur le comportement de ce dernier vis à vis de la fatigue thermique.

PHENOMENE DE DIFFUSION

1. Introduction

Les traitements superficiels : dépôt suivi d'un traitement thermique, font tous intervenir volontairement les mécanismes de diffusion. Les couches formées seront représentatives du couple métal/dépôt et de son diagramme d'équilibre. La qualité de ces couches dépend de la complexité des cinétiques de réaction aux interfaces, de l'effet KIRKANDALL (porosité), des affinités chimiques multiples et des interactions solide/solide et solide/liquide.

2. Rappel sur la diffusion

Le transport thermiquement activé des atomes à travers la matière s'appelle la diffusion [9]. Le flux d'atomes dans un volume granulaire de métal ou d'alliage peut faire intervenir plusieurs modes de diffusion :

- a) Les atomes peuvent se déplacer à travers le réseau : c'est *la diffusion en volume* ;
 - b) Ils peuvent se propager à la surface de l'échantillon ;
 - c) Ils peuvent aussi diffuser le long des joints des grains : c'est *la diffusion intergranulaire* ;
 - d) Ils peuvent enfin longer les dislocations ou tout autre défaut linéaire ou plan.
- Chaque processus a son énergie d'activation caractéristique.

2.1. Coefficient de diffusion et lois de Fick

La diffusion est, au premier abord, semblable à la conduction de la chaleur. Fick proposa l'hypothèse suivante : le flux d'une sorte d'atomes donnée serait proportionnel au gradient de composition de la même manière que le flux de chaleur est proportionnel au gradient de température [9]. Pour un flux unidirectionnel dans la direction des x , l'équation correspondante pour chaque espèce d'atomes s'écrit :

$$J_A = -D_x \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.1)$$

C'est *la première loi de Fick*. Cette loi ne peut être appliquée expérimentalement que s'il existe un état stationnaire pour lequel, la concentration en chaque point est invariante. L'équation pour un flux non stationnaire est obtenue à partir de l'équation (4.1) en considérant la vitesse de croissance du nombre d'atomes $\frac{\partial c}{\partial t}$ dans un volume unitaire de l'échantillon. Elle est égale à la différence entre le flux entrant et le flux sortant de ce volume. Le flux entrant étant J_x et le flux sortant étant $J_x + \frac{\partial J_x}{\partial x}$, la différence serait : $-\frac{\partial J_x}{\partial x}$. Donc :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (4.2)$$

C'est la deuxième loi de Fick. Si D est indépendant de la concentration, cette équation devient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4.3)$$

2.2. Sauts atomiques et coefficient de diffusion

Au cours du phénomène de diffusion, les atomes sautent de site en site du réseau par des mécanismes que nous aborderons plus loin.

La trajectoire d'un atome diffusant est formée d'une succession aléatoire de vecteurs sauts δl , tous de même longueur mais orientés de manière aléatoire l'un par rapport à l'autre. Ce mouvement est souvent qualifié de marche au hasard (random walk) [10].

2.3. Calcul du coefficient de diffusion

Connaissant la relation entre la projection sur un axe du parcours quadratique moyen $\langle X^2 \rangle$ et la fréquence de saut d'un atome donné Γ_i :

$$\frac{\langle X^2 \rangle}{t} = \sum_{i=1}^{\xi} \Gamma_i \delta x_i^2 \quad (4.4)$$

Considérons un cylindre de section unité parallèle à l'axe des x . tous calculs faits et après simplifications, Einstein [10] aboutit en 1908 à l'équation suivante :

$$J = - \frac{\langle X^2 \rangle}{2t} \frac{dn}{dx} \quad (4.5)$$

Le flux est proportionnel au gradient de concentration. On retrouve la forme de l'expression proposée par A.Fick en 1855. Le facteur de proportionnalité entre le flux et le gradient est le coefficient D . Il est donné par l'équation d'Einstein :

$$D = \frac{\langle X^2 \rangle}{2t} \quad (4.6)$$

Le coefficient de diffusion a pour dimensions $L^2 T^{-1}$.

Appliquons l'équation (4.4) aux structures cubiques :

Par raison de symétrie, toutes les fréquences de sauts sont égales. Soit Γ_s leur valeur commune : $\Gamma = \Gamma_s$. Donc :

$$D = \frac{\langle X^2 \rangle}{2t} = \frac{1}{2} \Gamma_s \sum_{i=1}^{\xi} \delta x_i^2 \quad (4.7)$$

2.3.1. Structure cubique centrée

$\delta = 8$ et nous avons quatre sauts ayant pour projection $a/2$, et quatre autres $(-a/2)$:

$$D = \Gamma_s a^2 = \frac{1}{12} \Gamma a^2 \quad (4.8)$$

2.3.2. Structure cubique à faces centrées

$\delta = 12$ et on compte quatre sauts de projection $a/2$, quatre $(-a/2)$:

$$D = \frac{1}{8} f'_{s} a^2 = \frac{1}{12} f' a^2 \quad (4.9)$$

3. Mécanismes élémentaires de diffusion

Les principaux mécanismes possibles dans un corps simple sont groupés dans le schéma de la (figure IV.1). A part les mécanismes 1 et 2, tous font appel à des défauts ponctuels.

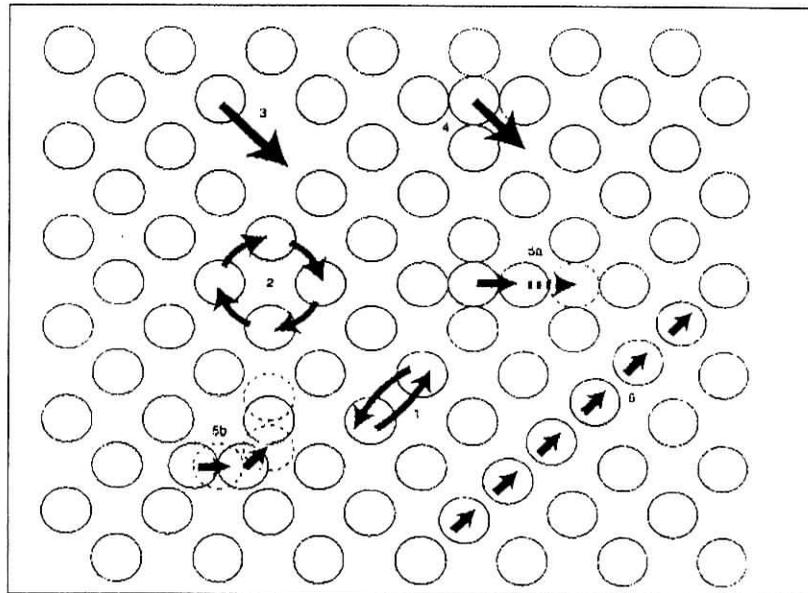


Figure III. 9 : Principaux mécanismes de la diffusion atomique [10]

3.1. Change direct

Ce mécanisme apparemment le plus simple est en fait très improbable, sinon impossible dans une structure compacte, ce qui est le cas de la plupart des métaux. En effet, la position intermédiaire au cours de cet échange de sites engendrerait des forces de répulsion considérables, ce qui requerrait un apport d'énergie énorme.

3.2. Echange cyclique

Pour pallier cette difficulté, on a imaginé un mouvement coordonné de plusieurs atomes, qui met à profit les forces de répulsion : chaque atome semble « pousser » son voisin, suivant une sorte de permutation circulaire.

3.3. Mécanisme lacunaire

Si un site du réseau est vacant, l'un des atomes proches voisins peut sauter sur ce site, faisant apparaître une lacune au site qu'il vient de quitter. Le nombre de lacunes est bien conservé. C'est le mécanisme le plus fréquent dans les métaux.

3.4. Mécanisme interstitiel

L'atome saute de site interstitiel en site interstitiel voisin. C'est évidemment le cas des atomes en solutions solide d'insertion, H, C et N dans le fer par exemple.

3.5. Mécanisme interstitiel indirect

L'atome passe alternativement de site interstitiel en site substitutionnel. Soit un atome marqué A^* en un site normal. On imagine qu'il en est « chassé » par un auto-interstitiel voisin, qui repasse lui-même sur le site normal, tandis que l'atome marqué se trouve en insertion. Par la suite il pourra à son tour repasser en site normal en chassant un atome du réseau.

4. Autodiffusion par lacunes

Pour qu'un atome puisse sauter, deux conditions doivent être réunies :

- 1) Un site premier voisin doit être vacant ; s'il y a n_1 lacunes sur les n sites du cristal à la température considérée, la probabilité de présence d'une lacune sur un site donné est égale à $n_1/n = X_1$, la fraction molaire de lacunes ;
- 2) L'agitation thermique doit permettre le saut : cette probabilité s'exprime par un facteur de Boltzmann :

$$w = \bar{\nu} \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{k_B T}\right) \quad (4.10)$$

Où $\bar{\nu}$ désigne une fréquence moyenne de vibration

La fréquence de saut est égale au produit de ces deux probabilités :

$$\Gamma_s = X_1 w = X_1 \bar{\nu} \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{k_B T}\right) = X_1 \bar{\nu} \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k_B}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{k_B T}\right) \quad (4.11)$$

Ou encore :

$$\Gamma_s = \bar{\nu} \exp\left[\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{k_B}\right] \exp\left[\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{k_B T}\right] \quad (4.12)$$

Les indices f et m désignant les termes de formation et de migration des lacunes.

D'où l'expression du coefficient de diffusion dans un cristal cubique :

$$D = \beta \bar{\nu} a^2 \exp\left[\frac{\Delta S}{k_B}\right] \exp\left[-\frac{\Delta H}{k_B T}\right] \quad (4.13)$$

Avec β un facteur numérique, dépendant de la structure, $\Delta S = \Delta S_f + \Delta S_m$ et $\Delta H = \Delta H_f + \Delta H_m$. On reconnaît là une forme de l'équation d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right) \quad (4.14)$$

Avec :

$$D_0 = \beta a^2 \bar{v} \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right) \quad (4.15)$$

5. Diffusion dans les alliages et interdiffusion

5.1. Autodiffusion dans les systèmes multiconstitués homogènes

La formule $D = \beta \Gamma_x a^2$ s'applique encore à ces systèmes homogènes, si ce n'est qu'il faut faire intervenir un *facteur de corrélation* f qui rend compte du fait que les sauts successifs ne sont plus indépendants. Des expressions analytiques de ce facteur existent pour l'hétérodiffusion aux faibles concentrations dans les structures simples, mais elles peuvent être assez lourdes, sauf dans le cas de la structure CFC. Pour les alliages concentrés, il faut avoir recours à des modèles très simplifiés. Le modèle de champ moyen proposé par J. Manning (1968) [10] a connu un grand succès. Il introduit seulement deux fréquences de saut des lacunes notées w_A et w_B suivant qu'elles échangent avec un atome A ou un atome B, quelle que soit la configuration locale. Ces deux fréquences varient avec la composition de l'alliage, la fréquence moyenne de saut d'une lacune vaut :

$$w_l = X_A w_A + X_B w_B \quad (4.16)$$

Où X désigne les fractions molaires. Le coefficient d'autodiffusion de A s'écrit alors :

$$D_A = f_A w_A X_A a^2 \quad (4.17)$$

f_A étant un facteur de corrélation. Ce modèle a pu être étendu aux alliages ordonnés.

5.2. Interdiffusion

Le cas de l'interdiffusion est radicalement différent puisque le système est hétérogène. Dans un couple de diffusion A/B, la composition varie continûment. Du profil de diffusion $c(x)$ on peut déduire une valeur numérique du coefficient de diffusion pour chaque valeur de la concentration à l'aide de méthodes numériques ou graphiques appropriées. La complexité vient des interactions chimiques entre atomes des espèces A et B. Il est possible d'en tenir compte sous forme d'un *facteur thermodynamique*. L'interdiffusion s'opère sous l'effet de deux types de « forces » :

- D'une part, l'entropie de mélange d'une solution idéale (tout comme dans le cas d'atomes A* dans A pur) ;
- D'autre part, le gradient d'activité thermodynamique qui favorise les sauts des atomes d'une espèce dans un sens, vers les régions de composition telle que son activité y est plus faible. En fait il ne faut retenir dans ce terme que la part d'écart à l'idéalité, c'est à dire le coefficient d'activité γ .

On démontre que le flux de A (ou de B) peut toujours s'exprimer sous forme d'une loi de proportionnalité au gradient de concentration, mais avec un coefficient variable, appelé *coefficient de diffusion intrinsèque*, donné par la relation de Dehlinger-Darken [10]:

$$D_A = D_A^* \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln X} \right] \quad (4.18)$$

En omettant les indices A ou B dans le terme entre crochets, puisqu'il est identique pour les deux éléments d'après la règle de Gibbs-Dhem. D_A^* et D_B^* sont les coefficients d'autodiffusion dans un alliage homogène de même composition que celle du couple de diffusion au point considéré.

5.3. Effet Kirkendall

On peut se demander pourquoi l'expérience ne permet de déterminer qu'un seul terme, le coefficient d'interdiffusion, alors que l'on prévoit deux coefficients intrinsèques. La réponse à cette question n'est pas simple. Elle réside dans le choix du référentiel de mesure : référentiel du laboratoire d'une part – où l'on établit le profil de diffusion et calcule le coefficient d'interdiffusion –, référentiel du réseau cristallin d'autre part – où l'on suit le mouvement des atomes A et B et calcule les coefficients de diffusion correspondants. Ces deux référentiels sont en mouvement relatif l'un par rapport à l'autre, avec une vitesse \mathcal{V} qui est nulle aux extrémités de l'échantillon et passe par un maximum dans la zone centrale.

Ce déplacement a été mis en évidence pour la première fois par A. D. Smigelskas et E. O. Kirkendall en 1947, sur un couple Cu/Cu-Zn grâce à des fils très fins disposés à l'interface de soudure initiale, fils qui jouent le rôle de marqueurs inertes d'un plan de position fixe que l'on appelle maintenant *plan de Kirkendall*. Quelle est alors l'origine de ce déplacement ? Si les coefficients D_A et D_B sont différents, les flux J_A et J_B à travers un plan donné seront différents (figure IV.2). Supposons $D_A > D_B$: à travers tout plan $J_A > J_B$. Il en résulte un afflux net d'atomes du côté de l'espèce « lente » B et inversement une perte d'atomes du côté de l'espèce « rapide ». D'où un gonflement du côté B et une contraction du côté A : c'est la résultante de ces deux variations de volume que met en évidence le déplacement des marqueurs. Ces variations ne peuvent s'effectuer que par création ou annihilation de plans réticulaires perpendiculairement à la direction de diffusion, par montée de dislocations qui jouent un rôle de sources et de puits de lacunes. Autrement dit, l'effet Kirkendall apporte une preuve directe du mécanisme lacunaire.

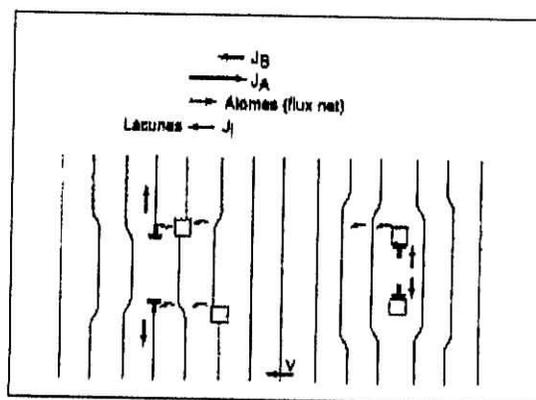


Figure IV. 2 : Origine et mécanisme schématique de l'effet Kirkendall [10]

La différence entre les flux de A et de B est précisément égale au flux de lacunes de B vers A : vectoriellement

$$\vec{J}_A + \vec{J}_B + \vec{J}_I = \vec{0}$$

Ou :

$$J_I = |J_A| - |J_B| \quad (4.19)$$

Les lacunes en excès arrivant du côté A s'éliminent en annihilant des plans atomiques, ou parfois en précipitant sous formes de cavités, les pores Kirkendall. Inversement, du côté B il se crée des lacunes par « construction » de plans réticulaires nouveaux. Soulignons que ces expériences ne mettent en évidence qu'un seul plan, donc ne mesurent le déplacement des plans que pour une seule valeur de la concentration. Les relations entre le coefficient d'interdiffusion, la vitesse \mathcal{V} des marqueurs et les coefficients intrinsèques ont été établies par L. S. Darken dès 1948 après la découverte de l'effet Kirkendall.

$$\tilde{D} = X_A D_B + (1 - X_A) D_A \quad (4.20)$$

Ou :

$$\tilde{D} = [X_A D_B^* + X_B D_A^*] [1 + \partial \ln \gamma / \partial \ln X] \quad (4.21)$$

$$\mathcal{V} = (D_A - D_B) (dX_A/dx) \quad (4.22)$$

D_A et D_B sont les coefficients intrinsèques donnés par l'expression de Dehlinger Darken.

5.4. Diffusion polyphasée

Si les deux constituants du couple ne sont pas miscibles en toute proportion, la zone de diffusion présente une succession de strates qui correspondent en principe à chacune des phases qu'indique le diagramme de phase pour la température de l'expérience. Le profil de concentration $c(x)$ présente un saut à chaque interface (*figure IV.3*). En réalité les différentes phases apparaissent successivement au cours du recuit de diffusion, mais il est difficile de prévoir laquelle apparaîtra la première. Cette incertitude est due à des raisons cinétiques (vitesse de germination et réactions aux interfaces, valeurs différentes des coefficients de diffusion dans les diverses phases...etc.) et non thermodynamiques : ce n'est pas nécessairement le composé qui a la plus grande enthalpie de formation (c'est à dire le plus stable) qui apparaît le premier, mais celui qui permet la diffusion la plus rapide.

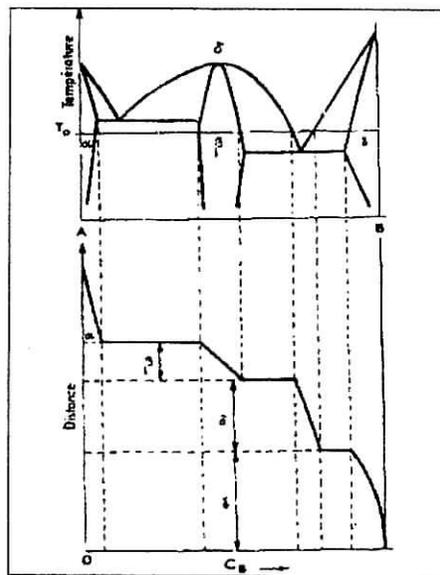


Figure IV. 3 : Diagramme de phase et profil de diffusion correspondant à la température T_0 [10]

6. Aspect thermodynamique des phénomènes d'interface

Les phénomènes de surface s'ils peuvent être caractérisés par leurs effets purement mécaniques peuvent aussi être comparés à des réactions physico-chimiques correspondant à des changements dans les liaisons intermoléculaires. Leurs effets peuvent être considérés comme des variations de certaines fonctions thermodynamiques.

6.1. L'interface liquide pur – gaz

Un liquide a toujours tendance à prendre une forme lui donnant la plus faible surface ; ainsi, en apesanteur, une goutte prend la forme d'une sphère.

Cette propriété est quantifiable par deux grandeurs : la *tension superficielle* σ et l'*énergie libre de surface* G .

6.1.1. Tension superficielle

Supposons une lame de savon formée dans un fin cadre métallique ABCD dont l'un des côtés CD est mobile (*figure IV. 4*).

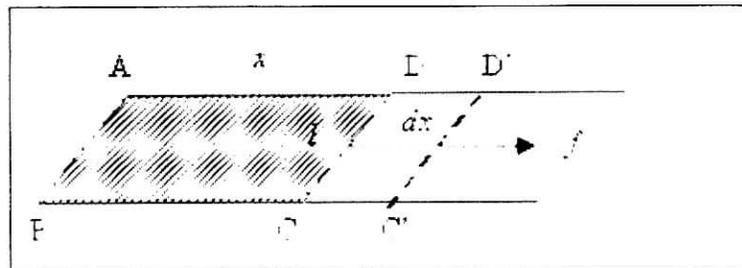


Figure IV. 4 : une lame liquide étirée [11]

La surface totale de la lame, compte tenu de ses deux faces est : $2 \times l$. La lame a tendance à se rétracter ; pour maintenir sa surface constante, il faut exercer sur CD une force f .

La tension superficielle est définie d'une façon statique par :

$$\sigma = \frac{f}{2l} \quad (4.23)$$

Elle a, donc, les dimensions d'une force par unité de longueur (N/m), parallèle à la surface, qu'il faut exercer perpendiculairement à un élément de la limite de la surface d'un liquide en équilibre, à température et pression constante, pour maintenir la surface constante.

La tension superficielle peut être encore définie comme étant l'*énergie qu'il faut apporter pour créer un mètre carré de surface* [11].

6.1.2. Travail de surface – énergie libre de surface

Reprenons l'exemple précédent d'un point de vue énergétique.

Pour déplacer le côté CD d'une longueur dx dans des conditions réversibles, il faut fournir le travail dW :

$$dW = f dx \quad (4.24)$$

Ce déplacement à température et volume constants, correspond à un accroissement de la surface du liquide de :

$$dA = 2 l dx \quad (4.25)$$

Le travail fourni par unité de surface sera donc :

$$\sigma = \frac{dW}{dA} = \frac{f}{2l} \quad (4.26)$$

Il est dès lors évident que cela s'exprime aussi par *la tension superficielle*. L'existence d'une surface apporte donc au liquide un supplément d'énergie qui peut être, dans certaines conditions, recueilli sous forme de travail. Il sera d'autant plus facile de créer de la surface avec un liquide à faible coefficient de tension superficielle.

De façon puriste, nous devrions écrire :

$$\sigma = \left[\frac{\partial G}{\partial A} \right]_{T,V,n} \quad \text{avec : } G = U - TS \quad (4.27)$$

Quand la surface croît, l'énergie libre croît aussi. Thermodynamiquement parlant, on dira qu'une évolution spontanée se fait avec une diminution de l'énergie libre G , c'est à dire avec une diminution de la surface puisque, à température et volume constant, la tension superficielle est une constante.

6.1.3. Effets de la température sur la tension superficielle

Les résultats expérimentaux mettent en évidence une diminution de la tension superficielle lorsque la température augmente [11-13].

Liquide	0 °C	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C
Eau	75.64	72.75	69.56	66.18	62.61	58.85
Méthanol	24.50	22.65	20.90			15.70
Ethanol	24.05	22.27	20.60	19.01		

Tableau IV. 1 : Quelques valeurs de la tension superficielle en fonction de la température

6.2. L'interface liquide-solide : le phénomène de mouillage

6.2.1. Mise en évidence expérimentale

Sur une plaque de Téflon déposons une goutte d'eau et une goutte d'alcool. Leurs profils ne sont pas les mêmes : l'alcool s'étale d'avantage, on dit qu'« il mouille plus » le Téflon.

Si l'on reprend l'expérience avec une goutte d'eau déposée sur une plaque de verre, nous remarquons que l'eau mouille d'avantage le verre que le Téflon [11].

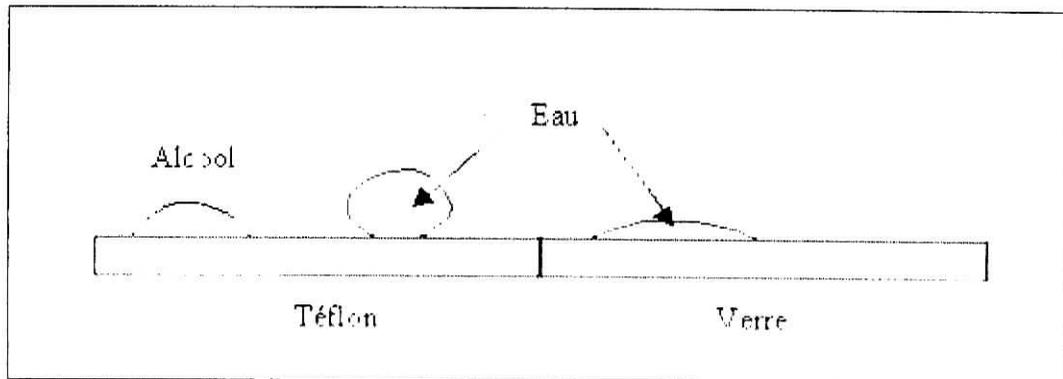


Figure IV. 5 : Degré d'étalement d'une goutte selon la nature du liquide et de la surface

6.2.2. Ligne et angle de raccordement – mouillage

Les gouttes formées dans l'expérience précédente ont été, à un instant donné, en équilibre sur la surface solide. Parfois cet équilibre est impossible et la goutte s'étale complètement : on parle alors de mouillage parfait.

6.2.3. Mesures à l'équilibre

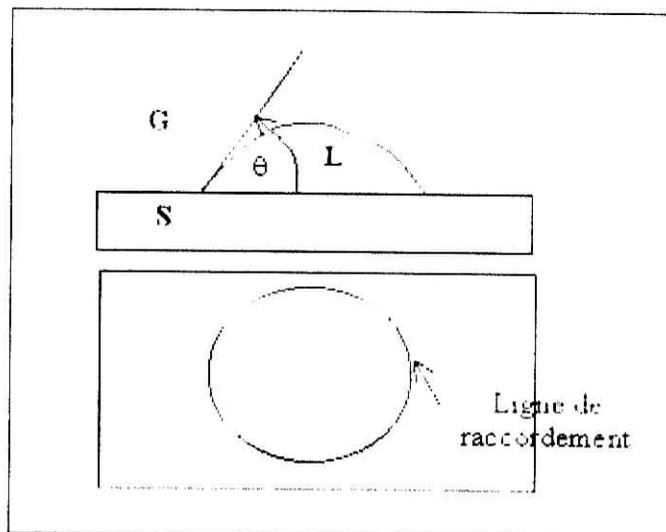


Figure IV. 6 : Mouillage d'une goutte

Cette situation fait intervenir trois phases : liquide, solide, gaz (air).

L'angle de raccordement θ peut facilement, mais imparfaitement, être mesuré. Nous pouvons distinguer quatre cas de figure :

- L'angle est nul : Le liquide est parfaitement mouillant pour la surface
- L'angle est inférieur à 90° : Le liquide mouille imparfaitement la surface.
- L'angle est supérieur à 90° : Le liquide est imparfaitement non mouillant.

— L'angle vaut 180° :

Le liquide est parfaitement non mouillant.

Notons que la notion d'angle de raccordement est une notion macroscopique et n'a pas de signification à l'échelle microscopique. On remarque que l'angle de raccordement se retrouve au niveau d'un ménisque qui apparaît sur les bords d'un tube.

6.3. Conditions d'équilibre de la ligne de contact entre trois phases

Si, à pression atmosphérique, l'influence de la nature du gaz n'est pas primordiale, celle de l'interface solide liquide l'est.

Considérons trois phases en équilibre ; l'intersection des trois interfaces s'appelle la *ligne de contact entre les trois phases*.

Dans le cas d'une goutte liquide (L) étalée sur une surface plane solide (S) dans une atmosphère gazeuse (G), les directions des tensions interfaciales σ_{SL} et σ_{SG} sont alignées sur la tangente au point M à la surface du solide :

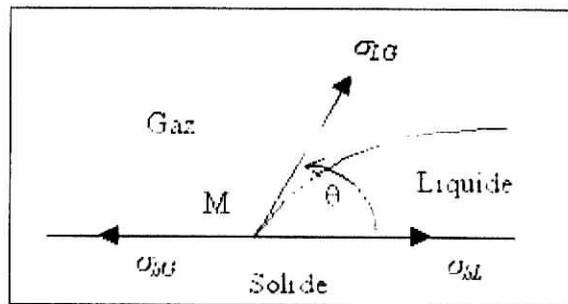


Figure IV. 7 : Schéma de la goutte posée: équilibre des tensions de surface à la ligne triple solide/liquide/gaz

Exprimons l'immobilité de la ligne de raccordement où se rencontrent les trois phases S, L et G pour un élément dl de la ligne triple.

$$\sigma_{SG} d\vec{l} + \sigma_{SL} d\vec{l} + \sigma_{LG} d\vec{l} = \vec{0} \quad (4.28)$$

En projetant dans le plan de la plaque, l'équilibre du liquide à la surface du solide s'exprime par la condition de Young [11-13]:

$$\sigma_{SG} + \sigma_{SL} + \sigma_{LG} \cos\theta = 0 \quad (4.29)$$

Cette loi permet de faire des prévisions. En effet, si l'on connaît deux valeurs et un angle, la troisième valeur peut être connue.

L'énergie d'adhésion W est alors définie comme suit :

$$W = \sigma_{SG} + \sigma_{LG} - \sigma_{SL} = \sigma_{LG} (1 + \cos\theta) \quad (4.30)$$

PARTIE 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. But de l'étude

Le but de notre travail est la réalisation d'un multimatériau et la caractérisation physico-chimique (en utilisant l'analyse ponctuelle, l'observation au MEB ainsi que les essais de microdureté), et thermique (en réalisant les chocs thermiques).

2. Matériaux utilisés

2.1. Le substrat

Le substrat est un alliage d'aluminium de fonderie, il s'agit en fait de l'AS13, sa composition chimique a été réalisée au laboratoire de la Division Fonderie de Rouiba, elle est illustrée dans le tableau qui suit :

Eléments	% Al	% Si	% Cu	% Fe	% Mg	% Mn
composition chimique (% massique)	86.61	12.50	0.01	0.57	0.07	0.24

Tableau V.1: Composition chimique du substrat

Les échantillons que nous avons étudié ont une forme cylindrique avec les dimensions suivantes : Disques de 17 mm de diamètre, et 7 mm d'épaisseur issus initialement de barreaux cylindriques usinés au tour jusqu'au diamètre désiré et découpés à l'épaisseur voulue.

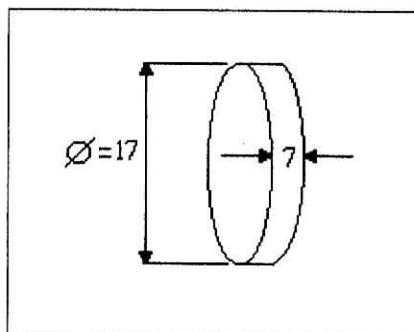


Figure V. 1: Forme et dimensions des échantillons

2.2. Le revêtement

Nous avons déposé sur l'Alpax de la Thermanit et du Bronze Alu Inox ; ceci nous permettra de faire une étude comparative. La composition chimique de la Thermanit est illustrée dans le tableau suivant, nous n'avons pas pu avoir celle du Bronze Alu Inox :

Composés	Eléments								
	% C	% Fe	% Cr	% Ni	% Al	% Si	% Cu	% Mn	% Sn
Thermanit	0.132	66.6	18.5	5.5	—	—	—	8.1	—

Tableau V.2: Composition chimique des revêtements

3. Préparation des surfaces

Pour tout traitement superficiel, une bonne préparation de la surface est plus que recommandée, ce qui permettra d'obtenir de bons résultats quant à l'adhérence des dépôts.

En ce qui concerne l'aluminium, compte tenu du diagramme d'Elingham, on remarque une très grande affinité de l'aluminium à l'oxygène, ce qui est la cause de l'apparition d'une couche d'alumine (Al_2O_3) à sa surface quand celle-ci est exposée à l'air.

Cette couche constitue un obstacle à toute diffusion éventuelle des éléments en contact avec la surface, et conduit en conséquence à une faible adhésion au niveau de l'interface substrat/dépôt.

3.1. Procédé de Préparation de la surface

La technique de préparation de la surface est connue sous le nom de *DECAPAGE AU ZINCATE* utilisant le caractère fortement électronégatif du zinc. Elle comprend plusieurs étapes :

1. dégraissage à chaud en bain inhibé ;
2. rinçage à l'eau distillée, suivi d'un séchage ;
3. rinçage en bain $HNO_3 + HF$;
4. rinçage à l'eau distillée ;
5. attaque des surfaces avec $H_2SO_4 +$ acide chromique ;
6. rinçage à l'eau courante ;
7. mise en bain de zincate de sodium ;
8. séchage au méthanol.

Après décapage, les surfaces prennent un aspect grisâtre, et deviennent rugueuses.

Le rinçage à l'eau a pour but d'arrêter les réactions à l'interface, par contre, le rinçage au méthanol assure l'élimination des probables impuretés.

4. Métallisation

Après décapage, on a procédé au dépôt des revêtements par projection thermique à arc électrique. Les dépôts ont été réalisés à l'entreprise Algérie Métallisation.

Pour les besoins de l'étude comparative, on a réparti nos échantillons en quatre systèmes, comme indiqué dans le tableau qui suit :

AS13 décapé / couche d'accrochage NiAl / Thermanit
AS13 décapé / sans couche d'accrochage NiAl / Thermanit
AS13 décapé / couche d'accrochage NiAl / Bronze Alu Inox
AS13 décapé / sans couche d'accrochage NiAl / Bronze Alu Inox

Tableau V. 3: Différents types de dépôts réalisés

4.1. Dispositif et conditions de projection

Le schéma de principe de la projection thermique de nos dépôts est représenté dans la *figure V.2* [12], qui montre un chalumeau oxy-acétylénique combiné avec une buse électrique amenant l'air comprimé nécessaire à la pulvérisation, et qui constitue l'organe de fusion et de projection des dépôts.

Au chalumeau est associé un triple robinet qui l'alimente en gaz carburant et combustible et en air de projection.

Un bloc mécanisme assure l'entraînement du fil, serré entre deux molettes. Un moteur, le plus souvent à air, quelques fois électrique, entraîne le mécanisme.

Le pistolet ainsi défini est relié à un appareillage de mesure et de contrôle des pressions et débits de gaz rassemblé sur un tableau. A ce tableau arrivent ordinairement l'air épuré et les gaz déjà détendus en un premier stade à la sortie des bouteilles.

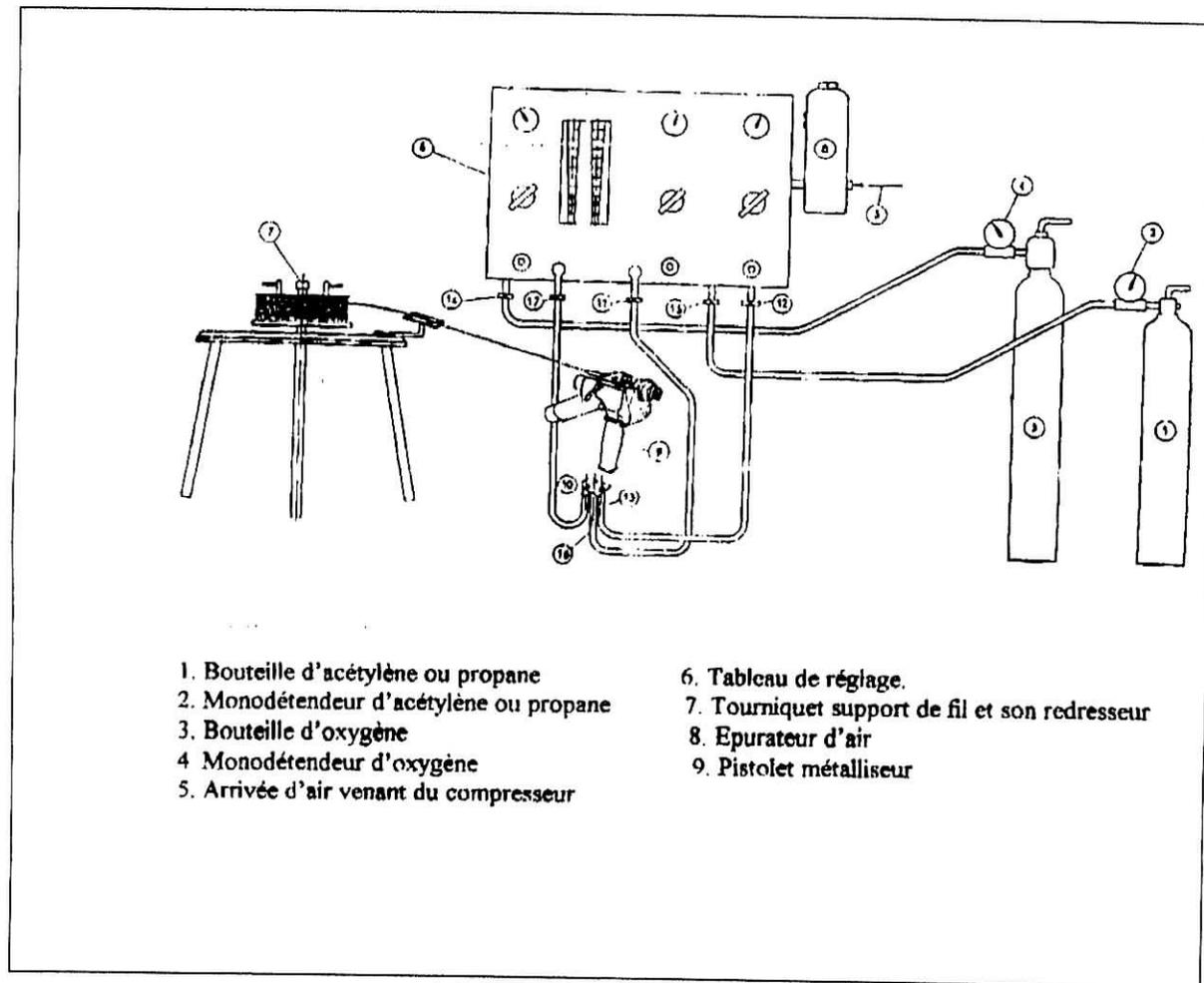


Figure V. 2 : Schéma de principe du dispositif de projection [12]

4.2. Les paramètres et conditions de projection

Les paramètres de projection utilisés sont donnés dans le tableau suivant :

Pression d'air dans le compresseur	4 à 5.5 bars
Pression d'air dans la buse de projection	3 bars
Vitesse d'avance du film métallique	0.064 m/s
Tension du générateur	30 volts
Intensité du courant	100 A

Tableau V. 4: Paramètres de la projection thermique

Les conditions de projection sont illustrées dans le tableau qui suit :

Distance de projection	140 mm
Angle de tir	90°
Vitesse de la buse	4 mm

Tableau V. 5 : Les conditions de la projection thermique

5. Caractérisation des différents revêtements élaborés

5.1. Microscopie électronique à balayage et analyses ponctuelles

Les différentes observations et analyses ponctuelles ont été réalisées au laboratoire du département IfoS-MMP de l'Ecole Centrale de Lyon.

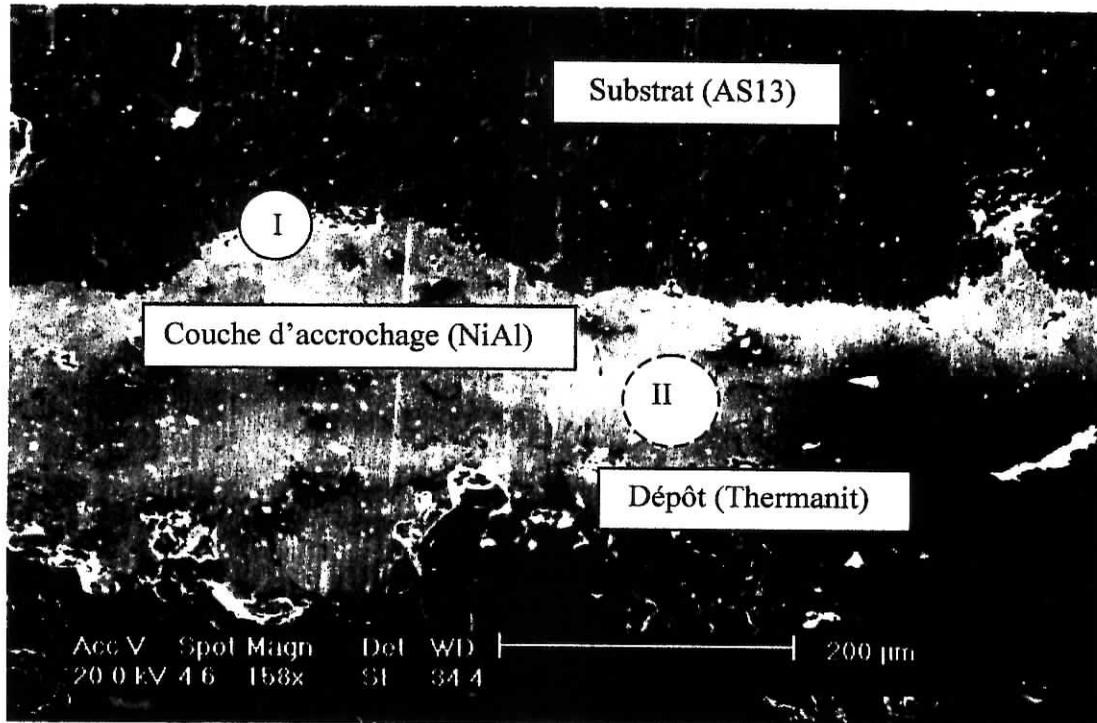


Figure V. 3 : Micrographie (M.E.B) de l'assemblage AS13/
couche d'accrochage NiAl/Thermanit

I : Interface AS13/couche d'accrochage NiAl

II : Interface couche d'accrochage NiAl/Thermanit

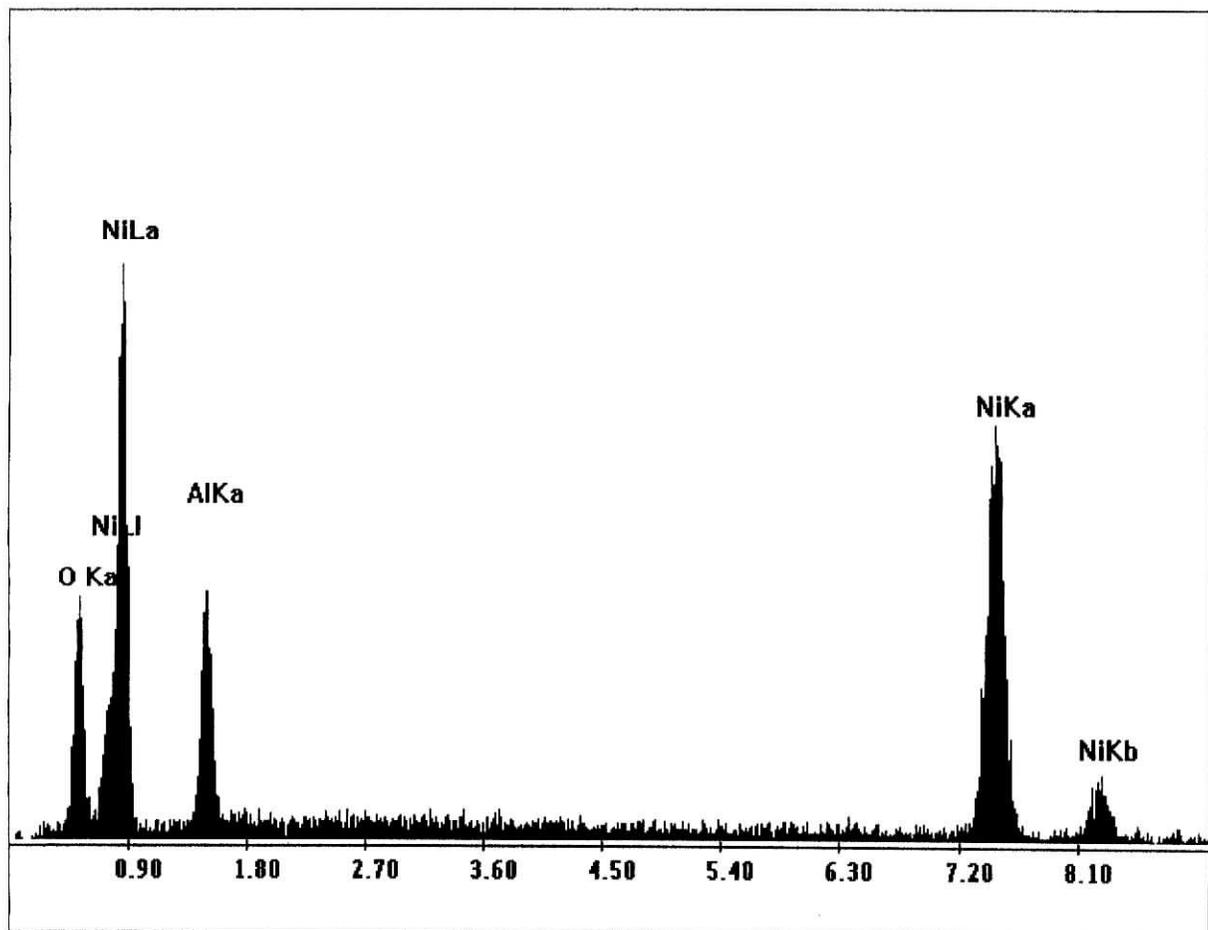


Figure V. 4 : Analyse ponctuelle de l'interface AS13/couche d'accrochage NiAl du système AS13/couche d'accrochage NiAl/Thermanit

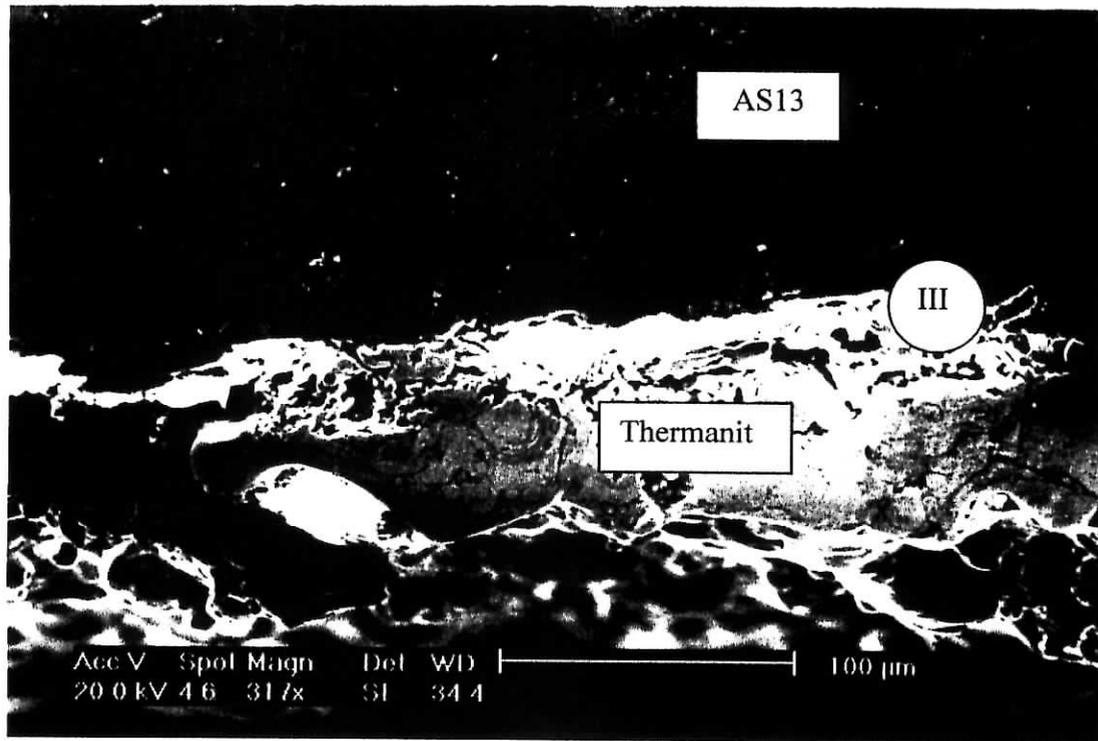


Figure V. 5 : Micrographie (M.E.B) de l'assemblage AS13/Thermanit

III : Interface AS13/Thermanit

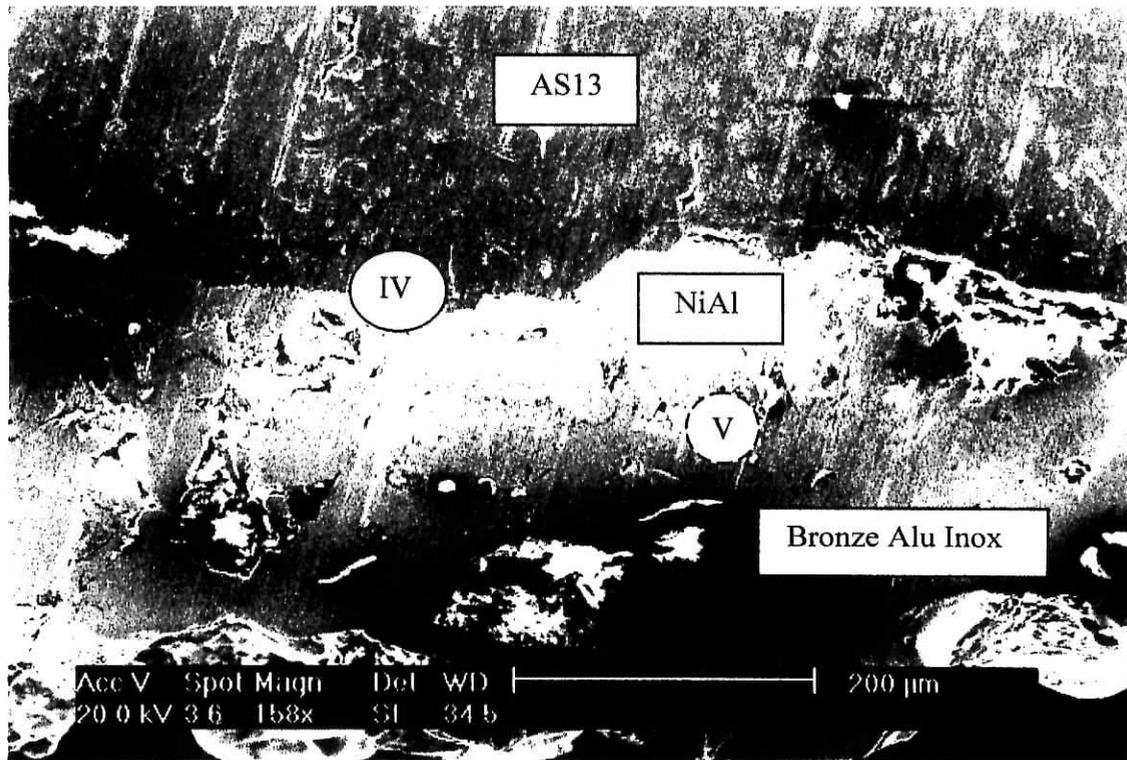


Figure V. 6 : Micrographie (M.E.B) de l'assemblage AS13/couche d'accrochage NiAl/Bronze ALu Inox

IV : Interface AS13/NiAl

V : Interface NiAl/Bronze ALu Inox

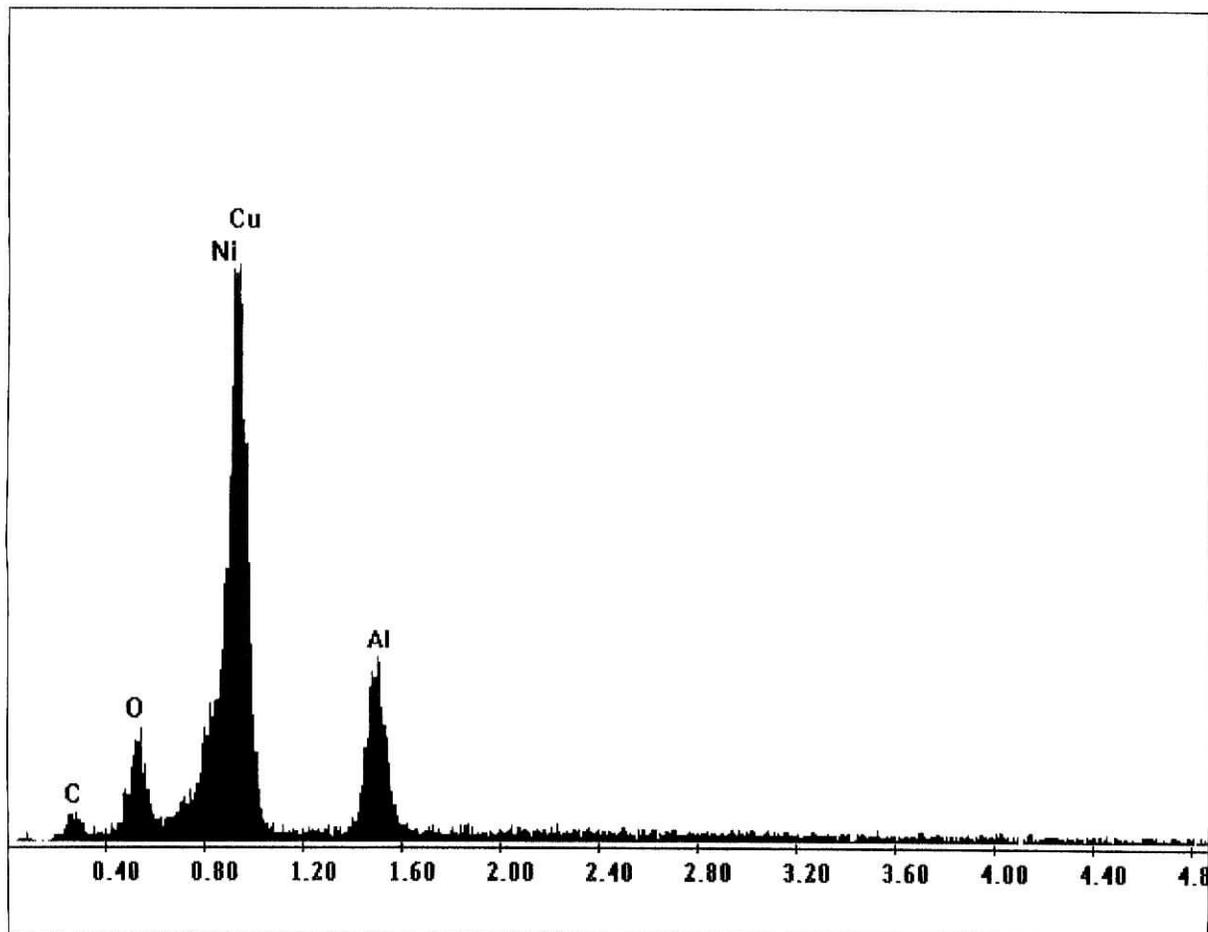


Figure V. 7: Analyse ponctuelle de l'interface AS13/couche d'accrochage NiAl du système AS13/ couche d'accrochage NiAl/Bronze Alu Inox

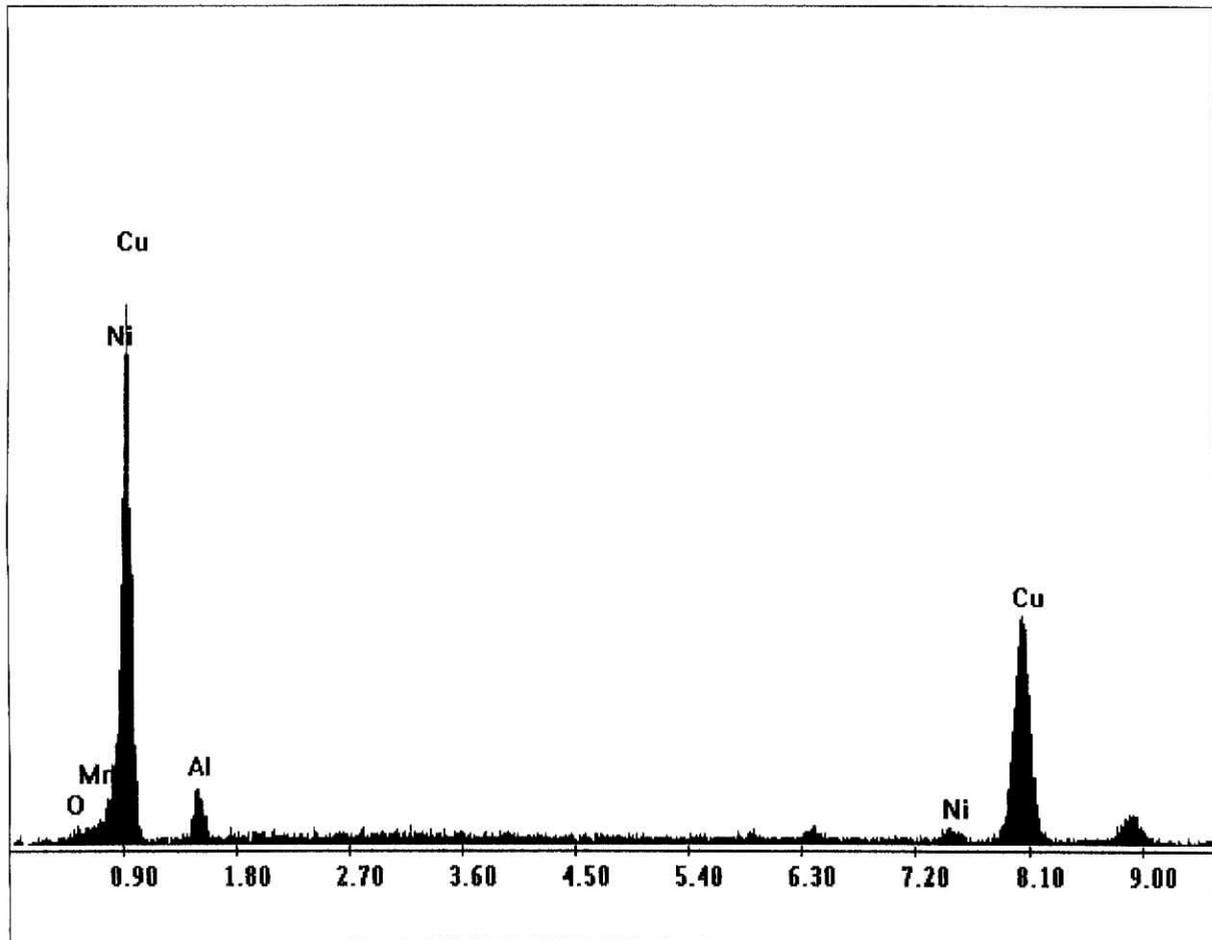


Figure V. 8 : Analyse ponctuelle de l'interface couche d'accrochage NiAl/Bronze Alu Inox du système AS13/couche d'accrochage NiAl/Bronze Alu Inox

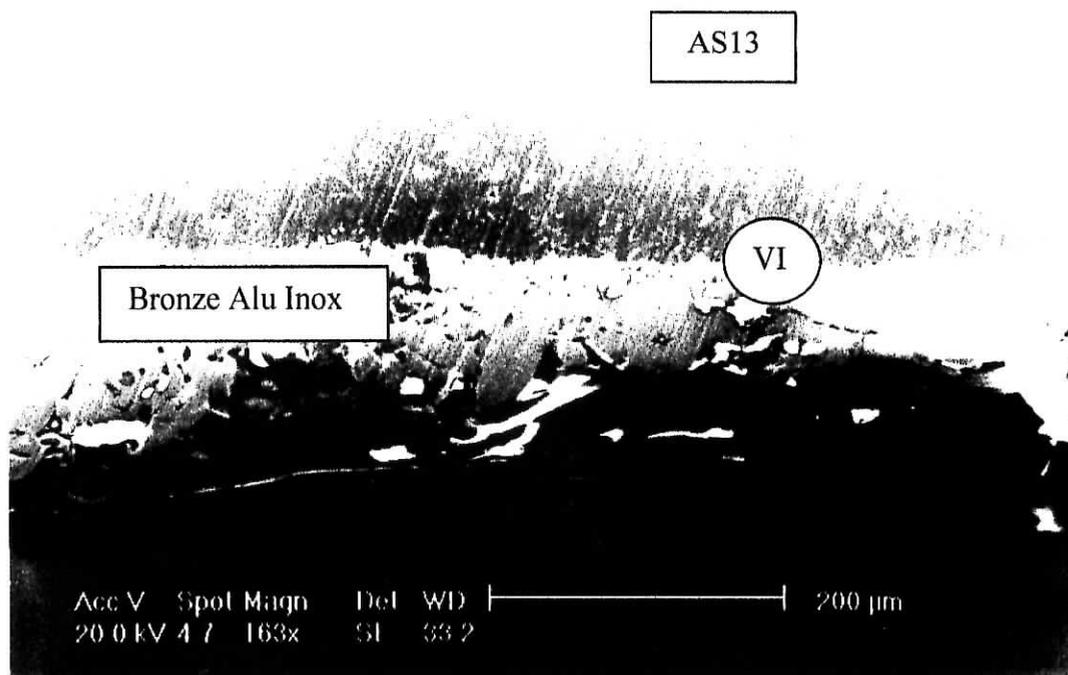


Figure V. 9: Micrographie (M.E.B) de l'assemblage AS13/Bronze Alu Inox

VI : Interface AS13/Bronze Alu Inox

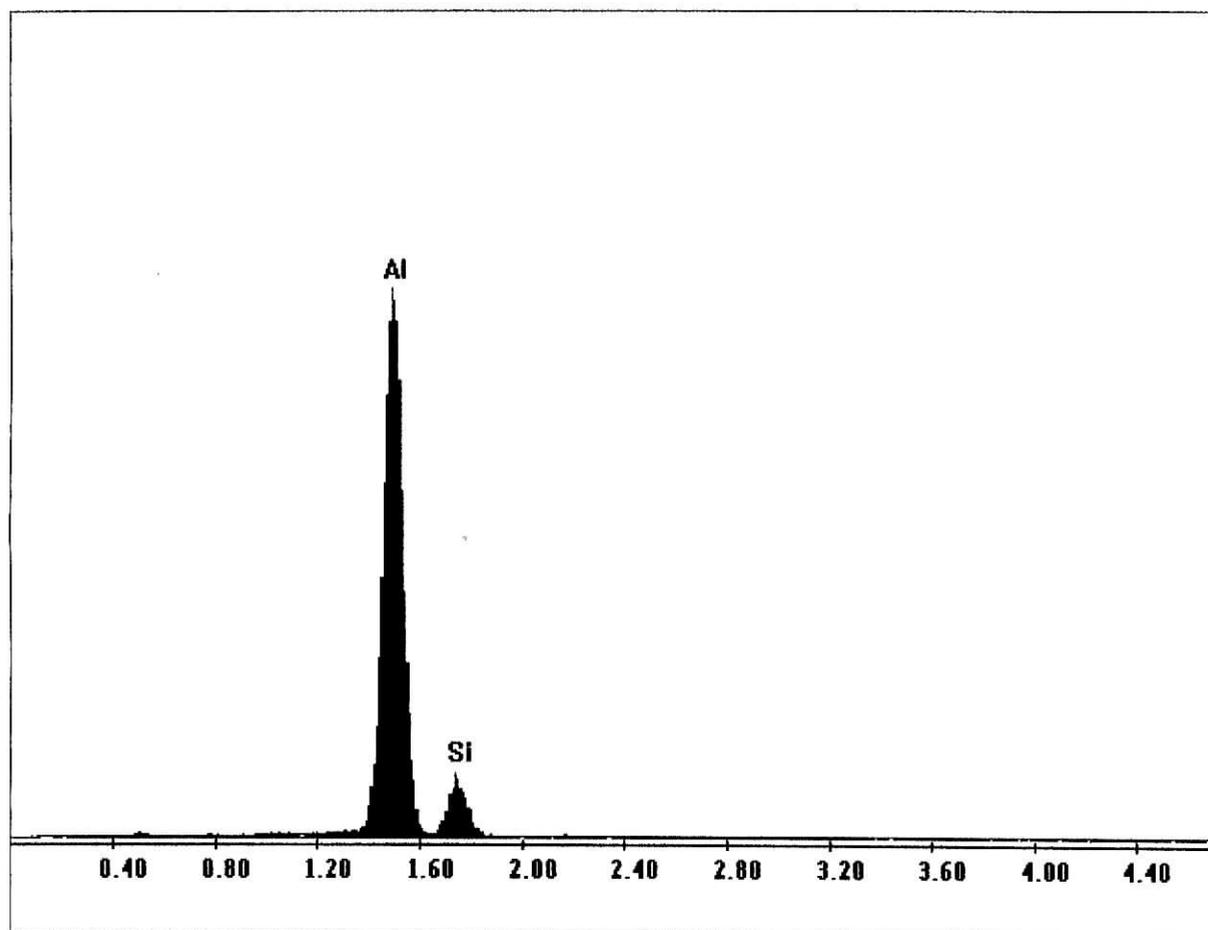


Figure V. 10 : Analyse ponctuelle du substrat vers l'interface AS13/couche d'accrochage

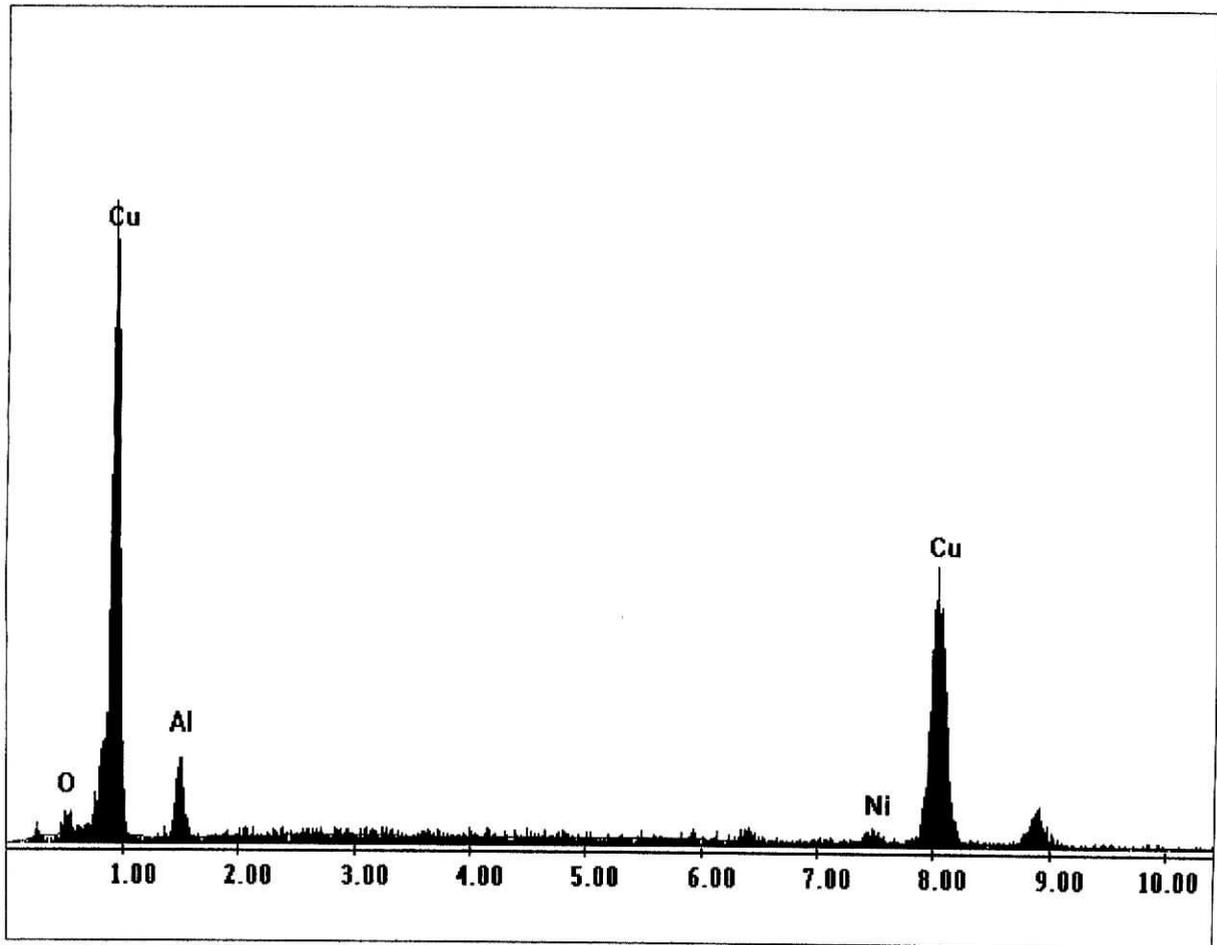


Figure V. 11 : analyse ponctuelle de l'interface AS13/Bronze Alu Inox du système AS13/Bronze Alu Inox

5.1.1 Interprétations des résultats de micrographie et d'analyses ponctuelles

Les micrographies montrent des états rugueux des surfaces des dépôts. Ces derniers sont uniformes et relativement continus.

On constate que pour tous les systèmes, l'interface substrat/couche d'accrochage est bien définie et uniforme avec la présence de quelques porosités à ce niveau, tandis que l'interface couche d'accrochage/dépôt n'est pas visible, cela montre bien la bonne adhérence de la couche d'accrochage avec le revêtement.

Dans la figure V.10, on remarque la présence de l'aluminium et du silicium, éléments du substrat.

Dans les figures V.7 et V.8, on constate la présence du nickel et de l'aluminium (éléments essentiels de la couche d'accrochage), et d'autres éléments comme le cuivre élément constituant du dépôt.

Dans la figure V.4, on remarque la présence du nickel et de l'aluminium, qui constituent la couche d'accrochage.

Dans la figure V.11, on observe la présence du cuivre, du nickel et de l'aluminium (éléments essentiels du dépôt Bronze Alu Inox).

5.2 Essai de microdureté

Les essais de microdureté ont été réalisés au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Soudage et Contrôle (CSC) de Chéraga.

Les mesures de microdureté « Vickers » ont été réalisées sur une surface de l'échantillon préalablement polie, en faisant succéder des pointées de microdureté, alignées dans une même direction, en allant du substrat vers le dépôt, comme illustré dans le schéma ci-dessous. On a effectué pour chaque zone du multimatériau (substrat, voisinage de l'interface et dépôt) trois séries de mesures pour avoir des résultats plus représentatifs.

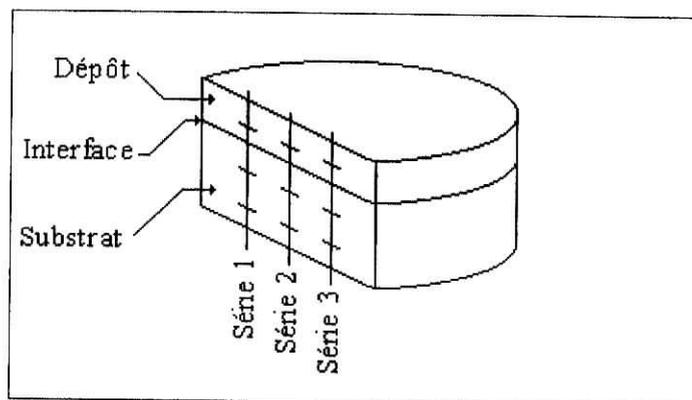


Figure V. 12 : Schéma représentant les différentes séries de mesure de microdureté

Avant de procéder à l'essai de microdureté, les échantillons ont été enrobés pour faciliter leur manipulation, et pour mieux les disposer sur la table du microduromètre.

Les résultats de microdureté pour les différents systèmes sont donnés dans les tableaux suivants :

	Microdureté (HV 0.2)			
	Série 1	Série 2	Série 3	Moyenne
Substrat	95	87	94	93
voisinage de l'interface	81	86	83	83
Dépôt	203	188	216	202

Tableau V. 6 : Valeurs de la microdureté en fonction de la profondeur du système AS13/NiAl/Thermanit

	Microdureté (HV 0.2)			
	Série 1	Série 2	Série 3	Moyenne
Substrat	68	75	83	75
voisinage de l'interface	66	61	61	63
Dépôt	230	211	229	223

Tableau V. 7 : Valeurs de la microdureté en fonction de la profondeur du système AS13/Thermanit

	Microdureté (HV 0.2)			
	Série 1	Série 2	Série 3	Moyenne
Substrat	86	86	93	8
voisinage de l'interface	91	83	87	87
Dépôt	186	141	129	152

Tableau V. 8 : Valeurs de la microdureté en fonction de la profondeur du système AS13/NiAl/Bronze AluInox

	Microdureté (HV 0.2)			
	Série 1	Série 2	Série 3	Moyenne
Substrat	71	75	80	76
voisinage de l'interface	62	61	65	63
Dépôt	148	163	145	152

Tableau V. 9 : Valeurs de la microdureté en fonction de la profondeur du système AS13/Bronze Alu Inox

Pour mieux exploiter ces résultats, nous les présentons sous forme de diagrammes (figures V.13, V.14, V.15, V.16, V.17), nous avons pris comme origine pour l'axe de profondeur l'interface substrat/couche d'accrochage.

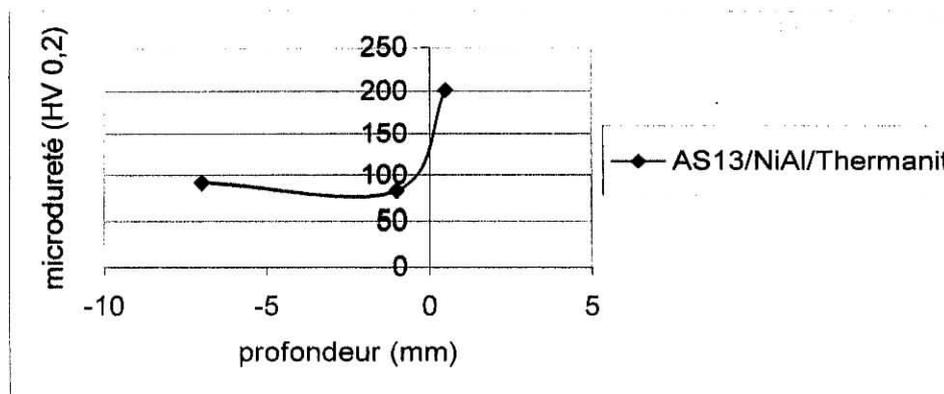


Figure V. 13 : Evolution de la microdureté en fonction de la profondeur du système AS13/NiAl/Thermanit

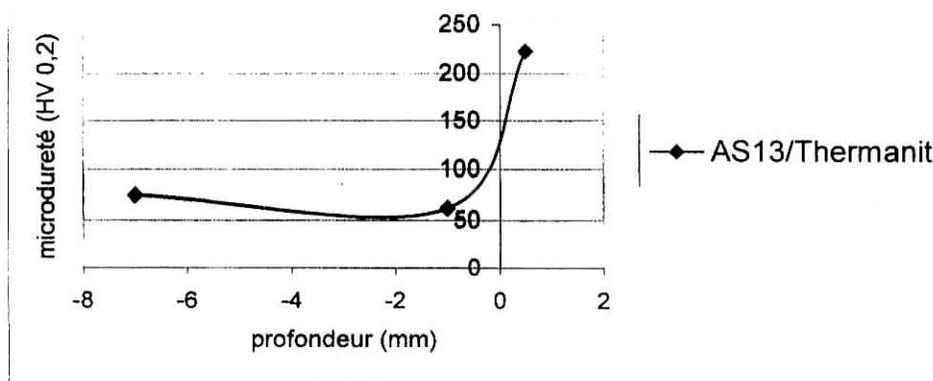


Figure V. 14 : Evolution de la microdureté en fonction de la profondeur du système AS13/Thermanit

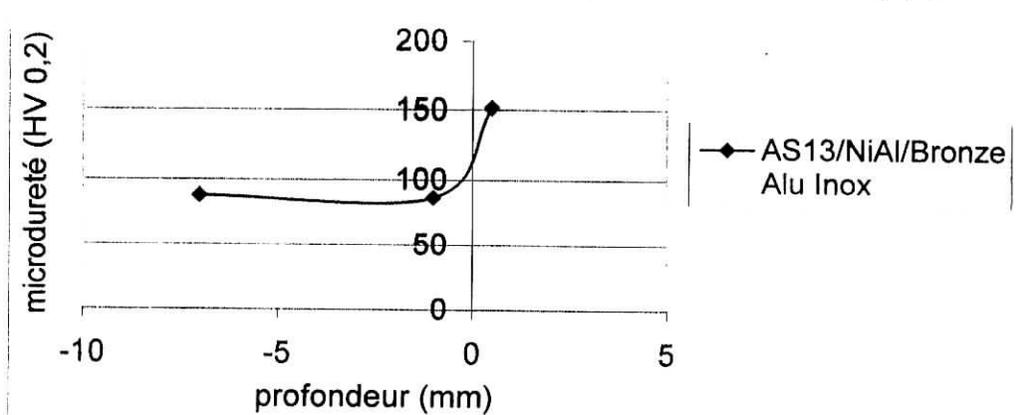


Figure V. 14 : Evolution de la microdureté en fonction de la profondeur du système AS13/NiAl/Bronze Alu Inox

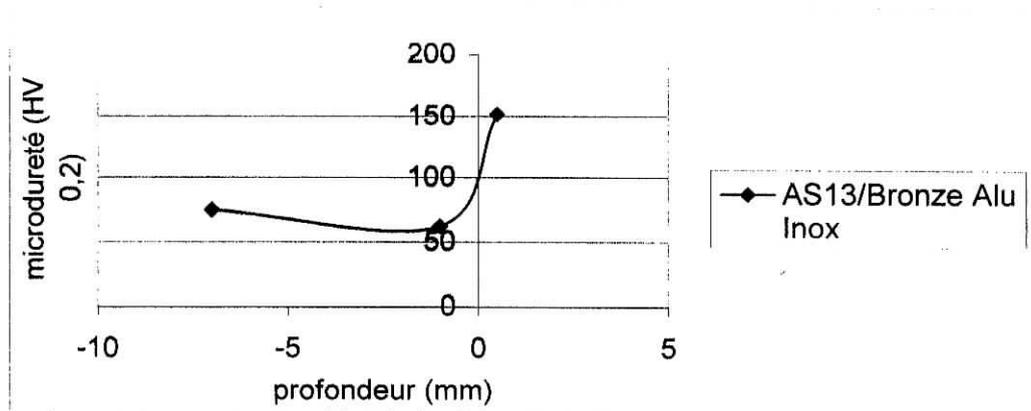


Figure V. 16 : Evolution de la microdureté en fonction de la profondeur du système AS13/Bronze Alu Inox

En superposant les diagrammes des quatre systèmes étudiés, on aura le diagramme suivant :

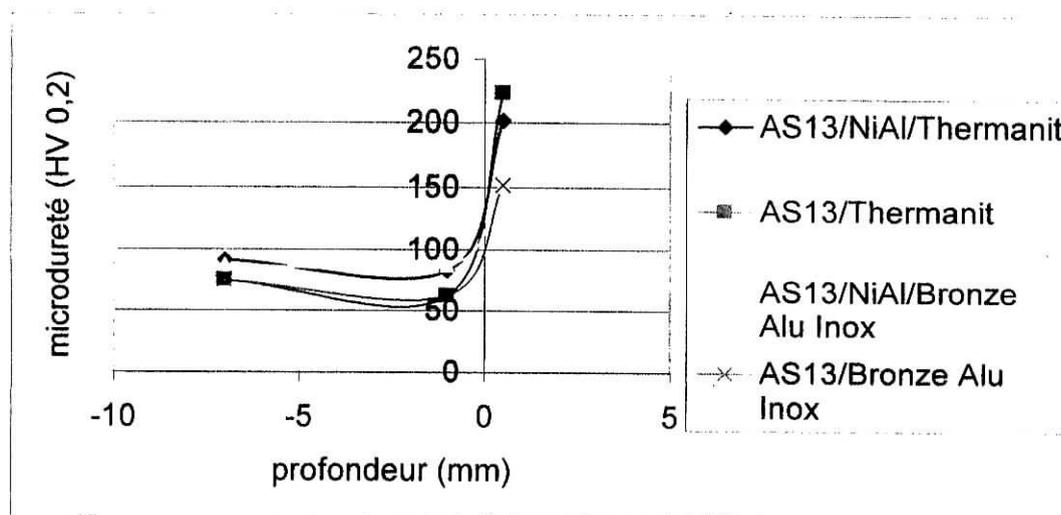


Figure V. 17 : Evolution de la microdureté des différents systèmes étudiés en fonction de la profondeur

5.2.1 Constatations

On constate en premier lieu que la dureté des dépôts est beaucoup plus importante que celle du substrat.

L'on remarque aussi que la dureté du Thermanit est supérieure à celle du Bronze Alu Inox.

L'allure de tous les diagrammes est telle que pour chaque système, la dureté du dépôt est supérieure à celle du substrat, qui elle même est plus grande que la dureté au voisinage de l'interface.

On peut expliquer la chute de la dureté au voisinage de l'interface par l'existence de défauts créés au moment de la projection.

La dureté de l'Alpax (substrat) dans notre étude est relativement élevée. Ceci est dû au phénomène de durcissement structural qui aurait apparu dans l'Alpax.

En effet, en enrobant les échantillons, nous avons en fait réalisé une trempe (chauffage jusqu'à 180°C pendant 5 mn, suivi d'un refroidissement à l'eau). Et en regardant le diagramme d'équilibre de l'alliage Aluminium-Silicium, on remarque que la solubilité du silicium (élément d'addition) décroît appréciablement quand la température chute. Cet alliage est susceptible alors de durcissement par précipitation, et par conséquent, on aura augmentation de sa dureté.

Pour les dépôts avec couche d'accrochage (les systèmes AS13/NiAl/Thermanit et AS13/NiAl/Bronze Alu Inox), les duretés au niveau de l'interface et du substrat sont relativement voisines, et sont supérieures à celles des dépôts sans couche d'accrochage (les systèmes AS13/Thermanit et AS13/Bronze Alu Inox).

Ceci peut s'expliquer par le fait que le nickel est un élément d'addition dans l'alliage aluminium-silicium que l'on ajoute pour accroître la dureté de ce dernier et sa solidité aux hautes températures [15].

5.3. Essais de cyclages thermiques (chocs thermiques)

5.3.1. Contraintes thermiques

Lorsqu'une pièce est soumise à des variations de température, elle peut avoir des variations dimensionnelles, souvent, cela conduit à une légère distorsion du réseau cristallin.

En effet, si la pièce est totalement libre, elle tendrait à se dilater puis se contracter respectivement lors du chauffage et du refroidissement.

Le fait d'empêcher sa dilatation ou sa contraction, il se développe sur la pièce des contraintes d'ordre thermique. Dans certains cas, ces contraintes peuvent atteindre des valeurs suffisamment élevées. Par suite, elles engendrent des déformations plastiques locales qui se traduisent de façon visible par des fissurations qui éventuellement provoquent la rupture.

Plusieurs facteurs influent sur l'amplitude des contraintes thermiques, parmi lesquels on peut citer la vitesse de chauffage et celle de refroidissement, les propriétés thermiques du matériau (conductivité, chaleur spécifique, ...etc.) ainsi que les facteurs géométriques de la pièce [16].

5.3.2. Mécanisme de rupture par fatigue thermique

L'endommagement par fatigue thermique est défini comme la modification des propriétés physiques sous l'application répétée de cycles thermiques [15]. Il conduit à la rupture sous l'effet d'une concentration de contraintes thermiques qui se développent en surface de la pièce et même à l'interface substrat/revêtement. Au cours d'un cyclage thermique répété, on peut avoir un décollement du revêtement.

Dans notre cas, nous avons, dans un premier temps effectué sur les échantillons des chauffages et des refroidissements à l'air, le temps de chauffage et de refroidissement étant les mêmes. Dans un second temps, le chauffage sera suivi d'une trempe à l'eau. On a commencé le chauffage avec un temps de maintien égal à 5mn, et après chaque deux cycles on augmentait ce temps de deux minutes.

Sur les dix-neuf échantillons que nous avons, un seul a été affecté par les chocs thermiques (système AS13/Bronze Alu Inox). Cela est dû au fait que le nombre de cycles réalisés (48) n'était pas suffisant pour amorcer le décollement.

Cet échantillon a résisté pendant les vingt-quatre premiers cycles, puis au 25^{ème} cycle le dépôt s'est complètement décollé. La raison pour laquelle ce dépôt soit complètement décollé est que lors de son élaboration, ce revêtement était partiellement décollé, donc pendant le chauffage, le vide entre le substrat et le dépôt était occupé par l'air chaud, et lors de la trempe l'eau froide occupe le vide, et c'est ainsi que la pression augmente, le revêtement ne supportant plus cette pression fini par se décoller.

Si les essais de fatigue thermique étaient menés à terme (nombre de cycles important), alors la différence dans les propriétés thermiques tels que le coefficient de dilatation thermique ainsi que la conductivité thermique auraient conduit au décollement au niveau de l'interface du composite élaboré. Sachant que le coefficient de dilatation thermique des métaux est du même ordre de grandeur que celui des alliages auxquels ils donnent naissance. Voici quelques valeurs du coefficient de dilatation thermique de quelques métaux.

Matériaux	Point de fusion °C	Coeff. De dilatation / °C × 10 ⁶	Module de Young GPA
Pb	327	29	16.1
Al	658	23.5	70.6
Cu	1083	17	162.4
Ni	1455	13.3	199
Fe	1535	12.1	211.4
Pt	1773	9	155
Mo	2622	5.1	324.8
W	3400	4.5	411

Tableau V.10 : Points de fusion, coefficients de dilatation thermique et modules de Young de quelques métaux

CONCLUSION GENERALE

La projection thermique permet d'octroyer au substrat des propriétés sur sa surface qu'il ne possède pas en volume, elle apporte donc des solutions aux problèmes d'usure, de résistance à la fatigue thermique...etc.

Mais avant la projection des différents revêtements, on doit préparer la surface. La technique de décapage proposée s'avère nécessaire pour éliminer la couche d'alumine qui s'oppose à toute diffusion et freine, par conséquent la jonction entre le revêtement et le substrat.

La projection d'une couche d'accrochage (NiAl dans notre cas) avant le dépôt est vivement recommandée car elle joue un rôle important dans l'adhérence du revêtement, et ce grâce à ces propriétés qui sont intermédiaire entre celles du substrat et du dépôt.

L'essai de microdureté révèle que la dureté des revêtements est beaucoup plus importante que celle du substrat. Mais l'existence de défauts de porosités au voisinage de l'interface substrat/couche d'accrochage et couche d'accrochage/dépôt affecte cette dureté. En effet la microdureté chute dans ces zones. Cette chute est accentuée dans le cas des systèmes sans couche d'accrochage, car les propriétés du dépôt et du substrat sont très différentes.

Un essai d'arrachement (par traction) nous aurait donné une idée sur l'ordre de grandeur de la contrainte de rupture et par conséquent sur l'adhérence du dépôt.

Nous recommandons donc que des tests d'arrachement soient réalisés pour pouvoir quantifier l'adhérence.

Il faut aussi tenir compte, dans le cas des cycles thermiques, de la température de chauffage ainsi que du temps de maintien et du refroidissement, une optimisation de ces conditions permettra de réussir ce test.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Ingénieurs du groupe de pechiney. – Aluminium. Vol. 2 (1964).
- [2] R. FERHOUM. Réalisation et caractérisation d'un multimatériau à base d'alliage d'aluminium « AS12 ». Thèse de Magister, ENP, Octobre 2002.
- [3] <http://www.remi-cleys.be/français/aluminium10-f.html>.
- [4] S. JACOB. Propriétés des alliages d'aluminium de fonderie. Technique de l'ingénieur, Juin 2001, pp. 6-7.
- [5] J. DERUELLE. Préparation des surfaces. Techniques de l'Ingénieur, Avril 2002, pp. 1-7.
- [6] C. DEHMAS. Etude de l'influence des post-traitements sur l'adhérence et le comportement mécanique d'un multimatériau réalisé par projection thermique. Projet de Fin d'Etude, ENP, 1994.
- [7] A. PRONERR. Revêtements par projection thermique. Techniques de l'Ingénieur, Avril 2002, pp. 1-20.
- [8] M. LARIBI. Caractérisation et modélisation métallurgique et mécanique de matériaux à gradients fonctionnels réalisés par projection thermique. Thèse de Doctorat d'état, ENP, Juin 2003, pp. 28-44.
- [9] J. BURKE. Cinétique des changements de phases dans les métaux. Masson Ed, 1968.
- [10] J. PHILIBERT. La métallurgie du minerai au matériau. Masson Ed, 1997.
- [11] <http://www.perso.wanadoo.fr/patrick.kohl/surfaces.htm>.
- [12] A.RAZALI. Etude du comportement tribologique d'un revêtement de molybdène réalisé par projection thermique sur un acier 25CD4. thèse de Magister, ENP, Décembre 1998, (p 42).
- [13] N. MESRATI. Réalisation et analyse de l'adhérence dans des multimatériaux types Al(Si)-ZrO₂ et graphite-métal ou céramique. Thèse Docteur ingénieur, E.C.Lyon, 1991.
- [14] B. MASSALSKI. Binary alloy phase diagrams. Vol. 1, 1986, pp. 164-165.
- [15] Metals hand book. Tenth edition. Vol. 2, 1990, pp. 124-125.
- [16] S. BOUFLIGHA. Tenue en fatigue thermique de l'interface du matériau composite 55E+65E/35CD4 réalisé par projection thermique. Thèse de Magister, ENP, 2000, pp. 36-37.
- [17] M. VARDELLE. La projection thermique : formation du dépôt et contrôle en ligne du procédé. Journées scientifiques Barrières thermiques, Mai 2002.