PolyPublie
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Caractérisation des mécanismes d'usure en cavitation de revêtements HVOF à base de cavitec
Auteur: Author:	Sébastien Lavigne
Date:	2017
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Lavigne, S. (2017). Caractérisation des mécanismes d'usure en cavitation de revêtements HVOF à base de cavitec [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/2717/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/2717/
Directeurs de recherche: Advisors:	Ludvik Martinu, Robert Schulz, & Jolanta-Ewa Sapieha
Programme: Program:	Génie physique

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CARACTÉRISATION DES MÉCANISMES D'USURE EN CAVITATION DE REVÊTEMENTS HVOF À BASE DE CAVITEC

SÉBASTIEN LAVIGNE

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION

DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE PHYSIQUE)

AOÛT 2017

© Sébastien Lavigne, 2017.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire est intitulé :

CARACTÉRISATION DES MÉCANISMES D'USURE EN CAVITATION DE REVÊTEMENTS HVOF À BASE DE CAVITEC

présenté par : LAVIGNE Sébastien

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. MARLEAU Guy, Ph. D., président

Mme KLEMBERG-SAPIEHA Jolanta-Ewa, Doctorat, membre et directrice de recherche

M. MARTINU Ludvik, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. SCHULZ Robert, Ph. D.., membre et codirecteur de recherche

M. TESSEYDOU Alberto, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont d'abord à mes directeurs de recherche du Laboratoire de Revêtements fonctionnels et d'Ingénieries de Surfaces (LaRFIS) Jolanta Sapieha et Ludvik Martinu pour m'avoir offert cette merveilleuse opportunité. Effectué une maîtrise dans le cadre de la Chaire industrielle de recherche multisectorielle en revêtement et en ingénierie des surfaces m'a permis de développer une multitude de compétence et d'acquérir une bonne expérience scientifique et industrielle.

Un grand merci à mon codirecteur Robert Schulz, chercheur à l'IREQ, qui a mis en œuvre le projet tout en me laissant la liberté de le faire évoluer. Son soutien constant ainsi que sa grande expérience m'ont guidé tout au long de ce cheminement scientifique.

Un merci tout spécial à mon formateur, collègue et ami, Fabrice Pougoum, avec qui j'ai pu constamment échanger et obtenir des conseils avisés. Je te souhaite le meilleur des succès pour la suite.

Je tiens aussi à remercier tous mes autres collègues du LaRFIS spécialement Jacques et Thomas S. ainsi que les techniciens de Polytechnique et Sylvio Savoie de l'IREQ sans qui la réalisation du projet aurait été impossible.

Finalement, à ma femme qui m'a soutenu pendant ces 2 années d'étude supplémentaire. Merci!

RÉSUMÉ

La cavitation se produit principalement dans les écoulements turbulents où des zones de dépression-surpressions provoquent l'effondrement de microbulles gazeuses. L'implosion de ces germes de cavitation produit des ondes de choc et des microjets d'eau pouvant causer des impacts de l'ordre du giga pascal sur les surfaces en immersion. Les turbines hydrauliques sont particulièrement sujettes à ce type d'érosion pouvant causer plusieurs kilogrammes de dégradation sur les pales d'un seul appareil par année. Il devient ainsi important de mettre au point des revêtements protecteurs pour réparer les turbines et autres composantes hydrauliques.

Le test d'érosion par cavitation ultrasonique a été utilisé pour simuler un environnement agressif de cavitation. En accord avec la norme ASTM, une distance de 500 µm a été utilisée entre la tige, oscillant à une fréquence de 20kHz et une amplitude de 50 µm, et les échantillons. De l'eau déminéralisée maintenue à une température de 23°C fut utilisé comme milieu d'immersion afin de négliger les effets de corrosion. Chaque échantillon fut érodé qu'une seule fois pendant une période déterminée afin d'assurer une plus grande reproductibilité des tests.

L'alliage CaviTec, connu pour sa très grande résistance à la cavitation sous forme massique, fut donc utilisé pour produire un revêtement de projection thermique HVOF. Cette technique comportant plusieurs avantages pour la production de couches protectrice, les paramètres de dépôts furent optimisés pour augmenter la résistance à la cavitation des revêtements CaviTec HVOF. Le taux d'érosion fut réduit d'un facteur 3 pour atteindre 1,6 mg/h ce qui se compare très bien avec celui des revêtements Stellite-6 (1,0 mg/h) et WC-CoCr (2,5 mg/h) aussi testés dans cette étude. Cependant, la période d'incubation du revêtement CaviTec (~20 min) est loin d'atteindre celle du même alliage sous forme massique (>8h).

Une analyse du mécanisme de dégradation a révélé que les défauts dus à la microstructure lamellaire du revêtement HVOF accélèrent sa dégradation. En effet, les particules résistantes de CaviTec sont arrachées de la microstructure due à la propagation de fissures à la frontière des splats orientés parallèlement au substrat. Ainsi, une optimisation du procédé de dépôt, incluant un possible recuit, est toujours envisageable afin d'améliorer les propriétés mécaniques de ce revêtement.

ABSTRACT

Hydraulic turbines used in a constant flow of water can suffer from severe damage. Turbine blade degradation originates mostly from erosion wear, corrosion and cavitation. It has been shown that in fresh water, cavitation erosion is the main wear mechanism. During cavitation erosion, implosion of unstable air bubbles create shock waves and micro-jets of water causing impact forces on immersed surfaces varying from MPa to GPa. The implosion of thousands of bubbles at high frequency induce a low cycle fatigue wear mechanism.

The ultrasonic cavitation erosion test is used to investigate the cavitation resistance of material. In this study, the ASTM standard has been respected using a vibrating horn of 20 kHz frequency and 50 μm amplitude. Place in demineralised water (cooled a 23°C), the tip to sample distance was 500 μm. Cavitation erosion curves were built measuring the mass loss of samples after different erosion times to compare the resistance of tested materials. Each sample was eroded once without replacing it in the erosion system.

The CaviTec alloy was used to produce a new HVOF coating because this material is known to resist very well, in bulk form, to cavitation erosion. On the other end, the thermal spray deposition offer the advantages of a fast and automated additive techniques. Optimizing deposition parameters, the erosion rate of CaviTec HVOF coatings has been reduced by a factor of 3 reaching 1,6 mg/h which is comparable to Stellite-6 and WC-CoCr coatings (respectively 1,0 and 2,5 mg/h) also tested in this study. However, the incubation period of this new HVOF coating (~20min) is far from reaching the level of the bulk CaviTec (>8h).

A systematic study of HVOF coatings degradation mechanism revealed than the lamellar microstructure accelerates the material loss. In fact, the preferential erosion of coating defects (oxide, pores and splat boundary regions) leads to the extraction of cavitation resistant CaviTec splats. A further optimization of the deposition process including a heat treatment of samples surface could be a good solution to recover the incubation period but more study is needed to confirm this hypothesis.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS III

RÉSUMÉ IV

ABSTRACT V

LISTE DES TABLEAUX IX

LISTE DES FIGURES X

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XIII

LISTE DES ANNEXES XIV

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

1.1 Objectifs de recherche 3

1.2 Contenu du mémoire 3

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE 5

2.1 Cavitation 5

2.1.1 La germination de la cavitation 6

2.1.2 L'implosion des bulles 8

2.1.3 L'usure de cavitation ultrasonique 11

2.1.4 Détermination de la résistance à l'érosion par cavitation (Mécanisme d'érosion par cavitation) 15

2.1.5 Érosion par cavitation : lien avec les propriétés des matériaux 16

2.2 L'alliage CaviTec : 18

2.2.1 Alliages à transformation de phase et effet TRIP 20

2.2.2 Mécanisme d'érosion par cavitation du CaviTec 22

2.2.3 Méthode de dépôt 24

2.3 Projection thermique HVOF 25
2.3.1 Interaction flamme poudre 27
2.3.2 Formation des revêtements HVOF 30
2.3.3 Revêtement protecteurs HVOF 33
2.3.4 Revêtements HVOF et mécanisme d'érosion à la cavitation 34
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE 38
3.1 Préparation de revêtements HVOF 38
3.1.1 Préparation de poudre CaviTec 38
3.1.2 Dépôt HVOF de CaviTec 41
3.1.3 Soudure du CaviTec 42
3.1.4 Préparation des échantillons 44
3.2 Érosion par cavitation ultrasonique 46
3.3 Caractérisation des revêtements HVOF 48
3.3.1 Micro-indentation 48
3.3.2 Tests Scratch en section 49
3.3.3 Diffraction des rayons X 51
3.4 Caractérisation des mécanismes d'érosion par cavitation 52
3.4.1 Profilométrie mécanique 52
3.4.2 Microscopie électronique à balayage 53
CHAPITRE 4 ARTICLE 1: CAVITATION EROSION BEHAVIOR OF HVOF CAVITEC COATINGS 55
ABSTRACT 55
4.1 Introduction 56

4.2 Materials and experimental methods....58
4.2.1 Powder preparation....58
4.2.2 Coatings preparation....59
4.2.3 Mechanical characterization....60
4.2.4 Ultrasonic cavitation erosion test....61
4.3 Results....62
4.3.1 CaviTec powder structure....62
4.3.2 Microstructure of the CaviTec HVOF coatings....64
4.3.3 Mechanical properties of HVOF coatings....67
4.3.4 Cavitation erosion....68
4.3.5 Cavitation erosion mechanisms....70
4.4 Discussion....74
4.5 Conclusion....76
REFERENCES....77
CHAPITRE 5 RÉSULTATS ET DISCUSSION GÉNÉRALE....82
5.1 Tests scratch en section des revêtements HVOF....82
5.2 Résistance à la cavitation du CaviTec massif....83
5.3 Discussion générale....86
CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS....89
BIBLIOGRAPHIE....93
ANNEXE....102

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Variables typiques représentant l'érosion par cavitation. 14

Tableau 2: Composition de l'alliage CaviTec [% masse].....19

Tableau 3: Condition de combustion pour le dépôt des poudres CaviTec.....42

Tableau 4: Proportion des 2 différentes poudres composites de CaviTec en fonction du pourcentage massique (%M), volumique (%V) et atomique (%A). 102

Tableau 5: Conditions de dépôt et propriétés des revêtements composites CaviTec-WC.....106

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Diagramme pression-température des états de la matière. 7

Figure 2: Régime de cavitation (a) par bulles (b) par poche (c) par tourbillon [16]. 8

Figure 3: Intensité de l'onde de pression produite par l'effondrement d'une bulle aux bords d'une surface [16]. 10

Figure 4: Schéma des étapes d'implosion d'une bulle aux abords d'une surface [20] : (1) croissance de germes de cavitation à la surface d'une paroi, (2) variation de la taille du germe en fonction de la variation de pression de l'environnement, (3) effondrement de l'interface liquide-vapeur, (4) génération d'un jet vers la surface dû à la dynamique d'implosion [16]. 11

Figure 5: Schéma d'un montage d'érosion indirecte par cavitation ultrasonique [25]. 12

Figure 6: Tendance générale des courbes d'érosion par cavitation présentées selon (a) la perte de masse directe et (b) le taux de perte de masse [30]. 13

Figure 7 : Taux d'érosion d'alliages métalliques en fonction de leur dureté Vickers [16]. 17

Figure 8: Diagramme de phase de l'alliage fer, cobalt, manganèse selon différentes températures. 20

Figure 9: Changement de structure cristalline de l'austénite en martensite dans les aciers à effet TRIP [52]. 21

Figure 10: Dépendance des paramètres de maille de l'austénite et de la martensite des aciers en fonction de la teneur en carbone [53]. 22

Figure 11: Vue en section d'un fil de soudure de CaviTec. 24

Figure 12: Classification des différentes techniques de projection thermique [60]. 26

Figure 13: Schéma d'un système dépôt HVOF [63]. 27

Figure 14: Profil de vitesse pour différentes particules pendant le dépôt HVOF en fonction de leur distance par rapport à la sortie de la buse de projection [61]. 28

Figure 15: Température moyenne des particules de Nickel ayant différentes distributions pendant le dépôt HVOF en fonction de leur distance à la sortie de la buse de projection [61]. 29

Figure 16: Schéma représentant (a) le développement de couches d'oxyde et d'oxygène diffusé en surface des particules lors de leur projection, (b) l'incorporation volumique d'oxydes des particules causés par la turbulence des gaz pendant le dépôt [61]. 31

Figure 17: Schéma représentant (a) la formation de couche riche en oxyde aux frontières d'une splat et (b) l'incorporation d'oxydes dans le volume d'une particule projetée sur un substrat [61]. 31

Figure 18: Schémas illustrant un mécanisme de formation des pores dans les revêtements projetés thermiquement [68]. 32

Figure 19: Représentation schématique du broyage à bille [86]. 39

Figure 20: Schémas du procédé de soudage FCAW [87]. 43

Figure 21: Schéma d'un système de dépôt PTA [87]. 44

Figure 22: Schéma de découpe d'une plaque de revêtement [mesures en pouces]. 45

Figure 23: Montage de cavitation ultrasonique utilisé à l'IREQ conçu selon le norme ASTM G32. 46

Figure 24: Géométrie d'une pointe d'indentation de type Berkovich [90].....49

Figure 25: Schématisation du cône de déformation causé par un test Scratch en section [92].....51

Figure 26: Exemple de surfaces mesurées avec une pointe DEKTAK de 25 µm de rayon [93]. ..52

Figure 27: Longueur critique du cône d'effondrement en fonction de la charge appliquée lors du test scratch en section pour différents revêtements HVOF. 83

Figure 28: Courbe d'érosion par cavitation des soudures de CaviTec comparés aux autres échantillons.....84

Figure 29: Évolution microstructurale du revêtement de CaviTec PTA ayant subie différent temps d'érosion par cavitation.....85

Figure 30: Distribution de la taille des particules de la poudre composite WC1 selon différents temps de broyage. 103

Figure 31: Image SEM des particules de poudre a) WC1 et c) WC2 ainsi que d'une particule de poudre b) WC1et d) WC2. 104

Figure 32: Diffractogramme de a) la poudre broyée 6 h et b) du revêtement poli de WC1. 105

Figure 33: Images SEM des surfaces des revêtements de a) WC1 et b) WC2. 106

Figure 34: Courbe d'érosion des revêtements composites de CaviTec. 107

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

c.f.c.	Cubique face centée
Er	Taux d'érosion
FCAW	Flux cored arc welding
HVOF	High Velocity Oxy-Fuel
PTA	Plasma transferred arc
rpm	Rotation par minute
τ_{inc}	Période d'incubation
WC	Carbure de tungstène

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 - Revêtements composites de CaviTec 102

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

L'invention de la turbine hydraulique pour la transformation d'énergie par un inventeur français du nom de Benoit Fourneyron remonte au milieu du 19e siècle [1]. Depuis, différents types de configuration de turbine ont vu le jour visant à optimiser leur rendement en fonction du type d'écoulement fluidique utilisé comme source d'énergie. Elles constituent l'élément essentiel permettant la production d'électricité dans les barrages hydroélectriques. Étant donné la croissance de la demande énergétique mondiale et la problématique environnementale actuelle, les centrales hydroélectriques représentent une solution réaliste alliant une production énergétique importante et un impact environnemental limité [2]. Cependant, l'utilisation de ces turbines sur des périodes très longues dans des milieux aqueux constitue un défi d'importance pour les industries.

En effet, la forme hydrodynamique des palles de turbine permet un transfert maximal de l'énergie cinétique de l'eau en mouvement du rotor qui est l'origine de la production d'électricité. Toutefois, l'écoulement de l'eau dans la turbine entrant en contact avec ces palles cause inévitablement de la turbulence. De cette turbulence sont formées des bulles de cavitation [3] qui provoqueront la dégradation des palles et des diverses composantes mécaniques de la turbine (voir le Chapitre 2.1 pour les détails). L'érosion par cavitation est connue depuis plusieurs décennies comme étant le mécanisme de dégradation principal du parc hydraulique d'Hydro-Québec (société d'État produisant plus de 99% de l'électricité consommée au Québec [4]).

Afin de contrer les problèmes de dégradation, l'Institut de Recherche en Énergie du Québec (l'IRÉQ) fut mandaté, au début des années 80, pour développer une solution durable pouvant augmenter la durée de vie des turbines. C'est ainsi qu'un groupe de chercheur mené par Raynald Simoneau développèrent un nouvel alliage, le CaviTec, à base de fer, chrome, cobalt et manganèse possédant une très grande résistance à la cavitation (voir le Chapitre 2.2 pour les détails) ainsi qu'un coût de production relativement faible [5]. Un protocole fut mis en place pour la réparation de ces pièces d'importance via des techniques de soudage par fils fourrés (expliquée dans la section 2.2.3). Les zones érodées par la cavitation des turbines en acier sont donc reformées lors de la maintenance et le CaviTec est utilisé comme couche de surface afin de protéger ces régions à risque [6]. Finalement, l'intégrité structurale des composantes est retrouvée tout en réduisant significativement leur taux d'érosion reportant les opérations de maintenance subséquente.

L'avènement des technologies de fabrication par méthode additive automatisée ou semi-automatisée suscite l'intérêt de l'industrie puisqu'elles permettent la production rapide et peu couteuse de revêtements protecteurs [7]. Les projections thermiques, par exemple, sont une catégorie spécifique de ces méthodes permettant la production de revêtements métallurgiques répondant à diverses applications. Parmi celles-ci, la projection thermique à haute vélocité et haute température (« High Velocity Oxygen Fueled deposition – HVOF ») est une technique prometteuse pour la production industrielle de revêtements protecteurs. La formation de tels revêtements consiste en l'accélération et l'accumulation de particules de matériau semi-fondues sur un substrat (voir les détails dans le Chapitre2.3). Le dépôt HVOF permet la fabrication par accumulation d'une très grande gamme de matériaux métalliques et composites [8]. Il est aussi possible de contrôler précisément l'épaisseur voulue et de former des revêtements de grande densité entre 20 μm jusqu'à quelques millimètres d'épais qui est idéal pour effectuer diverses réparations de composantes mécaniques.

Dans le domaine hydraulique, la réparation par procédé HVOF est d'autant plus intéressante que l'interaction avec le métal de base est limitée lors du dépôt. C'est-à-dire que, comparativement à une méthode conventionnelle de réparation par soudure, la formation d'un revêtement protecteur HVOF n'implique pas la fonte du substrat qui peut causer la contamination par diffusion de couche protectrice en soudage [9]. Ainsi, plusieurs groupes de recherche ont déjà comparé la résistance à la cavitation d'alliage formé par projection thermique et par soudure (voir les détails en section 2.3.3). Il en ressort que les revêtements HVOF ont généralement une moins grande résistance à la cavitation (période d'incubation plus courte et taux d'érosion plus élevé) que les matériaux massifs du même alliage puisque leur microstructure particulière accélère leur dégradation [10]. Un étude précédente à laquelle j'ai pris part, nous a révélé que le mécanisme de dégradation des revêtements composites métal-céramiques s'attaque aux défauts de la matrice métallique et cause l'arrachement des particules céramiques ultra-dures avant leur dégradation [11]. Cette tendance a aussi été observée par d'autres chercheurs pour plusieurs types d'érosion des revêtements HVOF [12]–[15].

Il devient donc d'autant plus intéressant de mettre au point une matrice métallique possédant une résistance à la cavitation très grande qui pourra servir de liant pour les particules céramiques. Les propriétés uniques de cet alliage en font un candidat de choix pour la formation de revêtements

composites protecteurs. Initialement, il faut donc réussir à former et caractériser la matrice métallique de CaviTec sous forme de revêtements HVOF et comparer son mécanisme de dégradation en érosion par cavitation avec le revêtement massique initial.

1.1 Objectifs de recherche

L'objectif global de ce projet est ainsi de mettre au point un revêtement de projection thermique possédant des propriétés supérieures en érosion par cavitation. Le but principal de cette recherche sera de produire un revêtement de projection thermique HVOF basé sur le CaviTec (acier inoxydable à changement de phase), d'optimiser sa résistance à la cavitation et d'étudier les mécanismes d'érosion par cavitation de ce dernier. Une comparaison de sa résistance à la cavitation sera aussi établie en fonction de la version soudée de ce même revêtement et de revêtements HVOF industriellement reconnus pour leurs propriétés protectrices. À la fin de cette étude, nous espérons être en mesure de mieux comprendre les propriétés d'érosion par cavitation de cette matrice et d'émettre une base expérimentale solide menant au développement d'un revêtement composite utilisant le CaviTec comme matrice métallique.

1.2 Contenu du mémoire

Tout d'abord, il est important de mentionnée que ce mémoire a été rédigé par article. Ainsi, au Chapitre 4 on retrouve une copie intégrale de cet article tel que remis à l'éditeur de la revue WEAR. Il est donc possible que certaine section soit répété dans ce chapitre puisqu'il à été rédigé de façon indépendante au mémoire. Cependant, ce mémoire offre une version beaucoup plus complète et détaillée des différents travaux réalisés.

En premier lieu, une revue de littérature scientifique sur l'érosion par cavitation de revêtements protecteurs est présentée au Chapitre 2. La première section de ce chapitre est consacrée à la cavitation. À partir du principe théorique de formation des bulles, l'érosion par cavitation est détaillée incluant la méthodologie de mesure des propriétés de résistance à la cavitation ainsi que la relation avec les propriétés mécaniques des matériaux. La section 2.2 porte sur l'alliage CaviTec. Sa structure et ses propriétés mécaniques y sont détaillées et le lien avec ses propriétés d'érosion par cavitation est clarifié. Finalement, cette section termine avec une revue des projections

thermiques HVOF et leurs propriétés mécaniques intrinsèques. Quelques revêtements protecteurs sont exposés et les mécanismes de dégradation de ces derniers sont identifiés.

Le Chapitre 3 est consacré à la méthodologie expérimentale. En premier lieu, la méthode de préparation des revêtements est exposée en partant de la préparation des poudres de CaviTec jusqu'à la coupe des échantillons en passant par les paramètres spécifiques de dépôt utilisé. L'essai spécifique d'érosion par cavitation ultrasonique est présenté à la section 3.2. Puis, les différentes techniques de caractérisation des propriétés mécaniques et structurales sont expliquées. Enfin, la section 3.4 précise quels outils ont servis à l'analyse des mécanismes d'érosion par cavitation.

Au Chapitre 4, la majeure partie des résultats expérimentaux de cette étude est présentée sous la forme d'un article. Publié dans Wear, un journal de grande réputation pourtant sur l'étude des différents mécanismes d'usure et dégradation des matériaux, cet article décrit les principaux paramètres de dépôt utilisés ainsi que les propriétés des revêtements résultants. Par exemple, l'effet du broyage de la poudre sur le taux d'érosion des revêtements HVOF de CaviTec est montré. Un accent particulier est mis sur le mécanisme de dégradation de ces revêtements de CaviTec. Une analyse détaillée de la microstructure par microscopie électronique et diffraction des rayons X permet de décrire les étapes de détérioration du CaviTec sous érosion par cavitation. Des tests de caractérisation mécaniques sont aussi réalisés pour confirmer certaines propriétés du revêtement CaviTec. Finalement, une comparaison de ces matériaux avec d'autres alliages reconnus pour leurs bonnes propriétés mécaniques est présentée dans ce même article.

Cependant, l'article du Chapitre 4 ne présente pas l'entièreté des résultats obtenus dans le cadre ce projet de recherche. C'est pourquoi le Chapitre 5 présente les résultats complémentaires concernant les tests effectués sur la matrice HVOF et soudés de CaviTec. En effet, les propriétés de cohésion de quelques revêtements HVOF sont d'abord présentées grâce aux résultats du test scratch en section. Puis, l'érosion par cavitation de la pièce de CaviTec massive soudée à partir de poudre est analysée brièvement. Finalement, l'annexe, intitulé « Revêtements composites de CaviTec », donne quelques résultats préliminaires sur l'érosion par cavitation des couches composites WC-CaviTec présentant différentes proportions de céramiques.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre sert à établir les bases théoriques et références scientifiques nécessaires à la compréhension de l'érosion par cavitation, aux revêtements protecteurs et aux procédés de dépôt par projection thermique. De plus, une revue de la littérature des meilleurs matériaux de protection sera présentée avec une attention particulière portée aux aciers et aux alliages composites métal-céramiques. Plus spécifiquement, l'érosion des composantes hydroélectriques sera abordée comme exemple pour illustrer l'importance des phénomènes de cavitation et des revêtements de protection.

C'est sans grande surprise que ce chapitre sera donc divisé en trois sections principales. Tout d'abord, le phénomène de cavitation sera étudié du stade de la germination jusqu'aux mécanismes d'effondrement qui sont la cause principale d'érosion. Puis, les matériaux de protections, plus spécifiquement les métaux, offrant divers mécanismes de résistance à l'érosion par cavitation seront abordés. Enfin, les méthodes additives de production de revêtements protecteurs par projections thermique seront investies afin de comprendre le procédé de formation et les mécanismes d'érosion par cavitation de ces revêtements.

2.1 Cavitation

La cavitation est un phénomène physique caractérisé par la formation de bulles et de poches de vapeur au sein d'un milieu liquide initialement homogène. Il est assez difficile de donner une définition qui englobe l'ensemble des manifestations de ce phénomène. Ainsi, je propose d'adopter la définition utilisée par les auteurs de nombreux ouvrages de référence dont un manuel traitant des mécanismes et aspect industriel de la cavitation soit :«une rupture du milieu continu de liquide sous l'effet de contrainte excessive» [16]. Ce type de définition permet donc de relier la cavitation aux méthodes et au domaine de la mécanique des milieux continus. Dû à leur nature exotique, ces bulles de vapeur sont typiquement très instables. Une toute petite variation des conditions environnantes risque de causer l'effondrement de ces microsystèmes. Cette instabilité est la cause directe des nombreux problèmes dus à la cavitation, puisque l'effondrement d'un tel système provoque l'implosion de la bulle d'air produisant de puissantes ondes de choc et jet d'eau dans le liquide. Il va sans dire que de tels phénomènes perturbent l'écoulement du liquide tout en produisant plusieurs effets tels :

- L’altération des performances du système hydraulique affecté par la cavitation que ce soit par exemple la chute du rendement, la diminution de la portance, la diminution du débit d’un conduit, etc…
- Les bruits et les vibrations du système.
- Les efforts parasites sur les structures matérielles.
- L’érosion des parois à proximité d’une concentration élevée de bulles en régime cavitant.

Parmi ces effets, celui qui sera traité plus en profondeur dans cet ouvrage est l’érosion par cavitation des parois. La section 2.1.3 traitera plus en détail des effets de l’érosion par cavitation produits par ondes ultrasoniques sur différents types de surfaces et revêtements en milieu aqueux. Mais avant, les étapes de nucléation et d’effondrements de ces bulles de vapeur seront présentées. Finalement, les métriques d’érosion par cavitation ainsi que les divers liens ayant été établis entre les propriétés mécaniques des matériaux et l’érosion par cavitation seront exposés.

2.1.1 La germination de la cavitation

Dans ce contexte, la germination est le terme utilisé pour désigner la « naissance » d’un volume initial de vapeur au milieu d’un fluide qui se trouve dans des conditions de cavitation [16], [17]. Les germes ainsi produits serviront de point d’ancrage pour la formation des bulles de cavitation. En théorie, ceux-ci prennent forme dans le liquide lorsqu’il est soumis à une diminution de pression ambiante sous la valeur de pression de vapeur saturante. En terme thermodynamique, la germination peut être illustrée, sur un diagramme pression-température, par une flèche verticale débutant dans la phase liquide et se terminant dans la phase vapeur comme montrée à la Figure 1. Cette transformation est considérée isotherme en opposition à l’ébullition qui elle est un processus isobare.

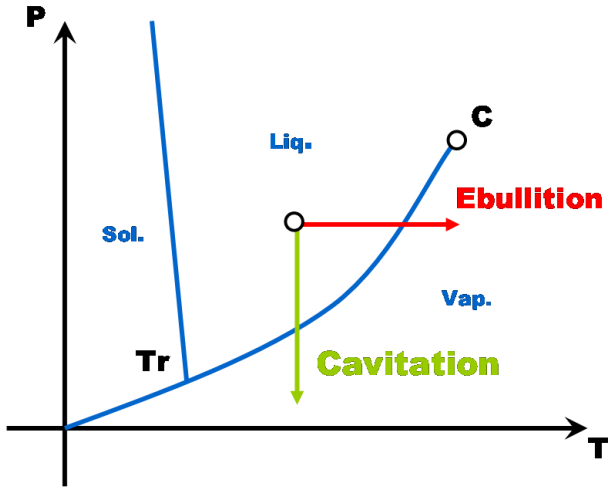

Figure 1: Diagramme pression-température des états de la matière.

Les écoulements turbulents, le déplacement de parois et même certains modes de génération par dépôt d'énergie comme le rayonnement cosmique peuvent être à l'origine des germes de cavitation. Par la suite, les germes évoluent soit par décantation sous l'effet ascensionnel de la gravité, soit par échange gazeux avec le milieu. Ils peuvent changer de taille par échange diffusif à travers les interfaces qui les limitent. Cependant, dû aux très petites valeurs du coefficient de diffusion des gaz dans les liquides, ces processus sont relativement longs (de l'ordre de la seconde à la dizaine de secondes) comparativement aux temps caractéristiques d'effondrements de ces germes (de l'ordre de la milliseconde). Donc, il va sans dire que les probabilités d'effondrement de telles instabilités sont très élevées surtout lorsque nous considérons les écoulements turbulents. L'équilibre de l'interface de ces germes demande que la pression intérieure du gaz soit égale à la pression extérieure augmentée du terme de tension superficielle causée par l'interface gaz-liquide tel que décrit dans l'équation suivante :

$$[1] \qquad p_\infty + \frac{2S}{R} = p_g + p_v$$

Où $p_g$et p_v sont les pressions partielles de gaz et de vapeur, p_∞ la pression externe du liquide, S le terme de tension superficielle avec R le rayon de la bulle.

Cette condition de stabilité statique permet l'amorce de plusieurs phénomènes de cavitation. Par exemple, l'écoulement des fluides dans des conduits soumis à des changements de géométrie, causés par des courbures ou même par les rugosités de paroi, permettent la croissance des germes de cavitation en différents régimes de bulles instables. La formation de bulles isolées, la cavitation par poches et les filaments tourbillonnaires cavitants, tels qu'illustré à la Figure 2, représentent les principales formes que peut prendre la cavitation.

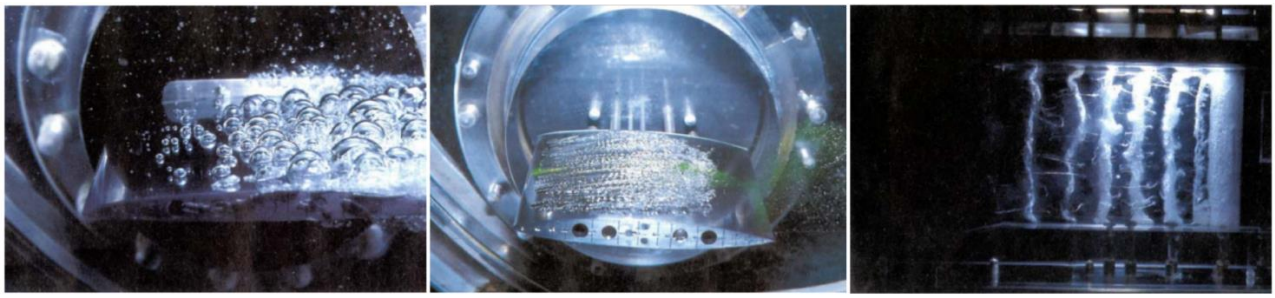

Figure 2: Régime de cavitation (a) par bulles (b) par poche (c) par tourbillon [16].

2.1.2 L'implosion des bulles

Pour le traitement mathématique de l'implosion d'une bulle sphérique, ce qui se rapproche des conditions d'érosion par cavitation ultrasonique qui est le sujet d'intérêt dans le cadre de cet ouvrage, il faut considérer le traitement des germes de cavitation d'un point de vue dynamique. Pour ce faire, nous devons décrire le phénomène à l'aide de l'équation de Rayleigh-Plesset qui s'obtient à partir de l'équation de continuité et de la conservation de la quantité de mouvement en coordonnées sphériques. En négligeant les termes de tension superficielle et de viscosité du liquide pour la durée de l'implosion et en considérant la vapeur comme étant le seul gaz présent dans la bulle, nous obtenons ainsi :

$$\rho\left[R\ddot{R} + \frac{3}{2}\dot{R}^2\right] = p_v - p_\infty \qquad (2)$$

Où ρ représente la densité du fluide, R le rayon de la bulle (avec $\dot{R}$ et $\ddot{R}$ les dérivées temporelles première et seconde du rayon), p_v la pression de vapeur interne et p_∞ la pression externe du liquide.

Nous obtenons ainsi une relation temporelle décrivant la variation du rayon de la bulle en fonction des pressions du fluide. En intégrant cette relation deux fois il est possible d'isoler le temps caractéristique pour l'effondrement d'une bulle qui est approximé par la relation suivante :

$$(3) \qquad t \cong 0{,}915\, R_0 \sqrt{\frac{\rho}{(p_\infty - p_v)}}$$

Avec R_0 le rayon initial de la bulle.

Ce temps, habituellement appelé temps de Raleigh, s'accorde assez bien avec l'expérience [18] ce qui justifie que l'on ait négligé certains termes comme ceux de viscosité. Afin de mieux percevoir le phénomène de cavitation, il est possible d'estimer à l'aide de cette équation que dans l'eau, une bulle de diamètre initial 0,5 cm soumis à une surpression de 100 kPa s'effondre en environ 0,25 milliseconde.

De façon similaire, à partir de l'équation de conservation de la quantité de mouvement et de continuité en coordonnées sphériques, il est possible de déduire une relation décrivant la pression dans le liquide pendant l'implosion. L'équation (4) la décrit pour toute position R de l'interface de l'inclusion pendant la phase d'implosion, tandis que la Figure 3 l'illustre pour une bulle de 1 cm de rayon initial en fonction de la distance au centre de la bulle r pour différentes valeurs de variation de rayon R/R_0 :

$$(4) \qquad \frac{p - p_\infty}{p_\infty - p_v} = \frac{R}{3r}\left(\frac{R_0^3}{R^3} - 4\right) - \frac{R^4}{3r^4}\left(\frac{R_0^3}{R^3} - 4\right)$$

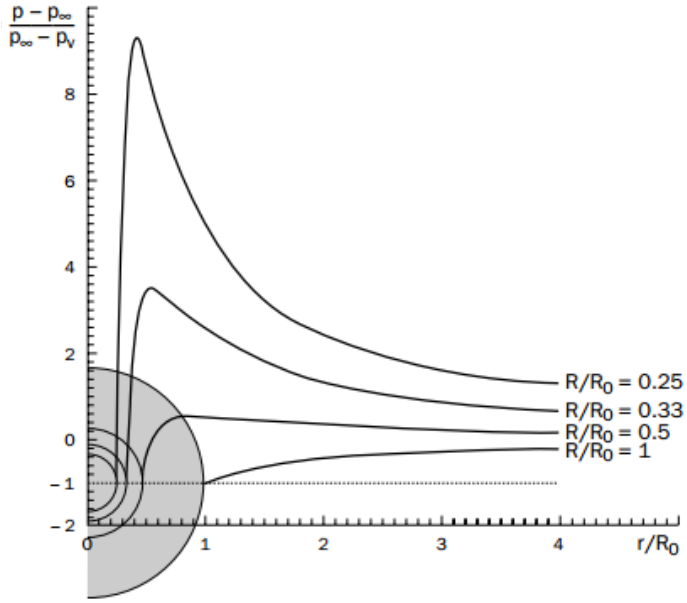

Figure 3: Intensité de l'onde de pression produite par l'effondrement d'une bulle aux bords d'une surface [16].

Ainsi, nous obtenons que pour une diminution de rayon d'un facteur 4 (R/R_0=0,25) d'une bulle de vapeur d'eau soumise, à la température ambiante et à la pression atmosphérique une valeur maximale de pression adimensionnelle de 9,3. Ceci correspond à une pression d'environ 10 fois la pression atmosphérique soit ~1 MPa.

Maintenant que nous avons décrit l'onde de pression causée par l'effondrement d'une bulle de cavitation, un autre phénomène important résulte de l'implosion de ces germes de cavitation à la proximité de paroi. Contrairement au cas d'une bulle complètement entourée d'un liquide, l'effondrement à proximité d'une paroi implique une perte de symétrie telle qu'illustrée à la Figure 4. Le micro jet ainsi formé au centre du tore d'effondrement de la bulle, cause un impact très puissant à la surface de la paroi. Ce micro jet peut atteindre des vitesses de l'ordre de 100 m/s et provoquer l'équivalent d'une surpression pouvant atteindre 150 MPa [19].

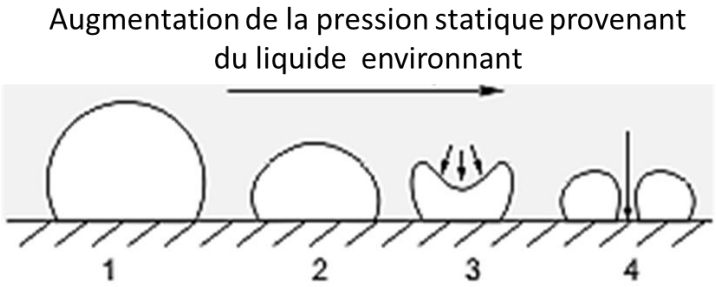

Figure 4: Schéma des étapes d'implosion d'une bulle aux abords d'une surface [20] : (1) croissance de germes de cavitation à la surface d'une paroi, (2) variation de la taille du germe en fonction de la variation de pression de l'environnement, (3) effondrement de l'interface liquide-vapeur, (4) génération d'un jet vers la surface dû à la dynamique d'implosion [16].

2.1.3 L'usure par cavitation ultrasonique

Il existe plusieurs façons de reproduire en laboratoire les phénomènes de cavitation [21]. Les essais de cavitation par jet [22], cavitation laser [23] et cavitation par onde sonore [24] sont parmi les plus répandues. La technique d'érosion par cavitation ultrasonique est cependant celle permettant une mesure plus précise du comportement en érosion par cavitation des différents matériaux. En effet, cette technique aux paramètres normés (ASTM G32 [25]) permet une mesure fiable et reproductible des propriétés d'érosion par cavitation.

Pour ce faire, un appareil de cavitation ultrasonique standard utilise l'oscillation contrôlée d'une tige pour produire la cavitation. Ce générateur ultrasonique produit, de façon constante, un champ de pression oscillant dont l'intensité peut facilement être modulée. Dans cet ouvrage, l'appareil utilisé pour faire les essais est la version indirecte de l'appareil vibratoire décrit dans la norme ASTM G32 tel qu'illustré à la Figure 5. Dans ce cas, l'échantillon est placé à une distance fixe et précise face à la tige vibratoire. Le « nuage » de cavitation formé vient ainsi s'effondrer sur l'échantillon placé à proximité. La tige, formée d'un matériau possédant lui-même une grande résistance à la cavitation, a une rugosité initiale inférieure à 1 μm (Ra et Rq) et est remplacée après chaque essai afin d'assurer la reproductibilité de ceux-ci. Les principaux paramètres recommandés par la norme sont les suivants :

- Fréquence d'oscillation : 20,0 ± 0,5 kHz
- Amplitude de vibration : 50,0 ± 2,5 μm
- Température du liquide : 25 ± 2°C

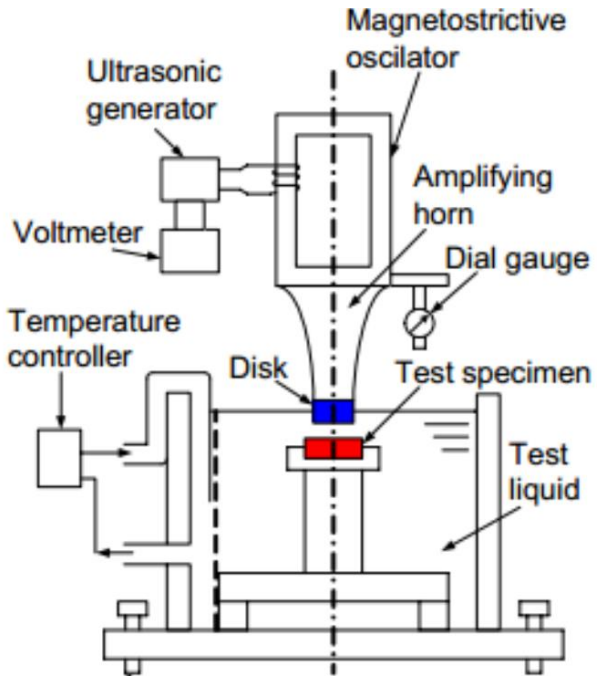

Figure 5: Schéma d'un montage d'érosion indirecte par cavitation ultrasonique [25].

L'utilisation d'eau distillée comme liquide d'immersion est la plus répandue, cependant, il est possible d'utiliser d'autres liquides d'immersion comme de l'eau salée pour tester les effets synergétiques de corrosion pendant la cavitation (parfois appelé cavito-corrosion). La norme recommande, pour ces 2 types de tests, une rugosité maximale de surface des échantillons soit inférieure à 0,8 μm. Dans le cas d'un test de cavito-corrosion, un potentiel peut être imposé entre l'endos de l'échantillon et une anode placée à distance définie de la surface de celui-ci. Un potentiomètre permet le contrôle et la mesure de l'évolution en temps réel du courant entre l'anode et l'échantillon soumis à la cavitation [26]. Une fois l'essai terminé l'échantillon est récupéré afin de procédé à l'analyse de la zone érodée.

La mesure de l'érosion par cavitation peut se faire de différentes façons, mais n'a qu'un seul objectif : déterminer quelle quantité de matière l'échantillon a perdue. La façon la plus courante d'effectuer une telle mesure est de tout simplement peser l'échantillon avant et après érosion afin de déterminer le différentiel de masse causée par un certain temps de cavitation [27]. C'est la méthode qui sera utilisée dans ce travail. Bien entendu, l'utilisation de la perte de masse comme donnée caractéristique de l'érosion par cavitation peut parfois sembler inappropriée. En effet, certains auteurs préfèrent afficher les données d'érosion en terme volumique [28], [29] qui peut, dans certaines situations, s'avérer plus utile. Elles permettent, entre autres, d'avoir une mesure plus comparable de la perte de masse entre matériaux de nature différente, puisque, pour une même perte de masse, la perte volumique d'un revêtement céramique peut être très différente de celle d'un acier inoxydable. Ainsi, le Tableau 1 présente les différentes variables pouvant être utilisées pour représenter l'érosion par cavitation.

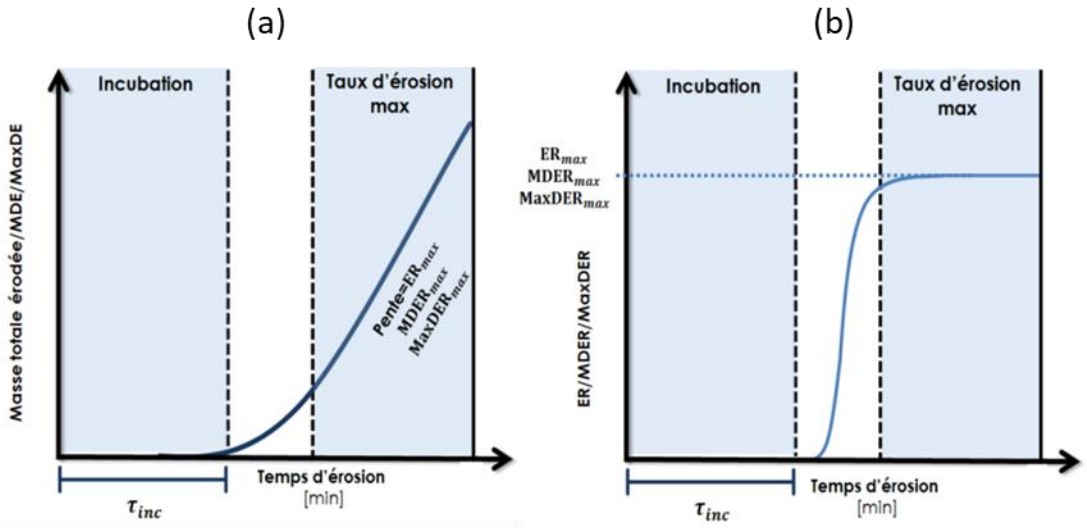

Figure 6: Tendance générale des courbes d'érosion par cavitation présentées selon (a) la perte de masse directe et (b) le taux de perte de masse [30].

Une fois la perte de matière bien quantifiée, il est d'usage de rapporter ces valeurs à un temps d'érosion bien précis. En effet, afin de pouvoir bien caractériser le comportement de chaque matériau en érosion par cavitation, il est primordial de connaitre l'évolution de la perte de matière dans le temps [25]. De façon générale, le comportement temporel d'érosion par cavitation de tout

matériau peut être schématisé par les courbes présentées à la Figure 6 faisant intervenir les variables énoncées précédemment. Au début de l'érosion, une période d'incubation (τ_{inc}), où l'érosion est quasi nulle, est observée. Elle est suivie d'une période d'accélération où la perte de matériel commence à être significative. Puis, un taux d'érosion constant maximal est atteint. Bien sûr, il existe d'autres étapes qui suivent la période de taux d'érosion constante et qui ne sont pas illustrées à la Figure 6. Dans le cadre de cette maîtrise, les étapes décrites plus haut suffiront à caractériser les différents matériaux et revêtements étudiés.

Tableau 1: Variables typiques représentant l'érosion par cavitation.

Symbole	**Définition**	**Unité**
-	Perte de masse	[mg] ou [g]
ER	« Erosion Rate » : Taux de perte de masse.	[mg/h] ou [mg/min]
MaxER	« Maximum Erosion Rate » : Taux de perte de masse maximal.	[mg/h] ou [mg/min]
MDE	« Mean Depth of Erosion » : Profondeur d'érosion moyenne qui représente la différence de hauteur entre les moyennes des surfaces non-érodée et érodée	[µm]
MDER	« Mean Depth of Erosion Rate »: Taux d'érosion moyen.	[µm/h] ou [µm/min]
MaxDE	« Maximum Depth of Erosion » : Profondeur d'Érosion maximale qui représente la différence de hauteur entre la plus profonde région érodée et la surface non-érodée.	[µm]

$MaxDER$	« Maximum Depth of Erosion Rate »: Taux d'érosion maximal.	[µm/h] ou [µm/min]
τ_{inc}	La période d'incubation : elle représente le temps pendant lequel le matériau est soumis à l'érosion par cavitation sans perte de masse significative.	[s], [min] ou [h]

Une fois les données recueillies, on pourrait croire qu'il est simple de déterminer quels matériaux possèdent la meilleure résistance à la cavitation, mais ce n'est pas le cas. Il est nécessaire de discuter de la signification des différents paramètres et de mettre en perspective leur signification par rapport au type d'application envisagée et au type de matériau/revêtement formé.

2.1.4 Détermination de la résistance à l'érosion par cavitation (Mécanisme d'érosion par cavitation)

Bien qu'il existe des quantités standard pour quantifier l'érosion par cavitation, la littérature ne s'accorde pas sur une méthodologie générale permettant de déterminer de façon absolue la résistance à la cavitation. Dans certains travaux, elle est définie comme l'inverse du taux d'érosion maximal [31], [32] par contre, une telle définition ne tient pas compte de l'évolution temporelle de l'érosion du matériau et néglige plusieurs paramètres importants comme la période d'incubation.

En effet, réduire la résistance à la cavitation à une valeur de taux d'érosion est une façon très minimaliste de caractériser un matériau protecteur. Dans la littérature, on définit l'érosion par cavitation comme un mécanisme de fatigue oligocyclique [16], c'est-à-dire l'application répétée de contraintes avoisinant la limite élastique de la surface. Les caractéristiques uniques de l'érosion par cavitation (production d'une onde de choc et d'un micro jet tel que défini dans la section 2.1.2) sont à l'origine de la complexité d'analyse de la réponse des matériaux à ce type d'usure. De plus, plusieurs auteurs ont tenté de lier les propriétés mécaniques des matériaux à leur résistance à l'usure sous forme d'une expression empirique générale, mais, à ce jour, aucune expression ne réussit à exprimer leurs comportements.

Dans le contexte de ce mémoire, la détermination des paramètres d'usure sera effectué dans des conditions simulées des essais en cavitation ultrasonique telle que décrite dans la section 2.1.3. Par contre, le contexte réel d'application pour lequel les matériaux seront étudiés est la cavitation appliquée aux turbines hydrauliques. Certains auteurs se sont concentrés sur l'étude de l'érosion par cavitation appliquée à plusieurs types de turbines [33], [34]. Des simulations de l'écoulement dans de tels appareils ont même été effectuées pour déterminer l'intensité de cavitation pour diverses géométries de turbine [35]. Il n'en demeure pas moins que les mécanismes de dégradation et le profil de perte de masse d'un matériau sera similaire au essai d'érosion par cavitation ultrasonique puisque la dégradation matérielle découle du même mécanisme d'implosion tel qu'exprimé à la section 2.1.2. Certaines études ont effectivement démontrées cette tendance [36].

2.1.5 Érosion par cavitation : effet des propriétés des matériaux

Au niveau des propriétés mécaniques, le lien le plus souvent établi pour exprimer ou prédire la résistance à l'érosion par cavitation est celui de la dureté. En effet, plusieurs auteurs ont réussi à observer une certaine corrélation pour des catégories précises de matériau entre cette mesure de résistance à la pénétration d'une surface [N/mm^2] et le taux d'érosion maximal (MaxDER) [37]. Par contre, pour conserver cette corrélation, les matériaux à l'étude doivent présenter un très haut niveau de similitude microstructurale. Par exemple, P. Brézina [38] a observé une corrélation prononcée chez les aciers (Figure 7) selon laquelle la résistance à la cavitation est proportionnelle à la dureté. En contrepartie, les matériaux céramiques présentent une dureté plus élevée, mais une résistance à la cavitation qui peut être inférieure à celle des aciers vu leur fragilité.

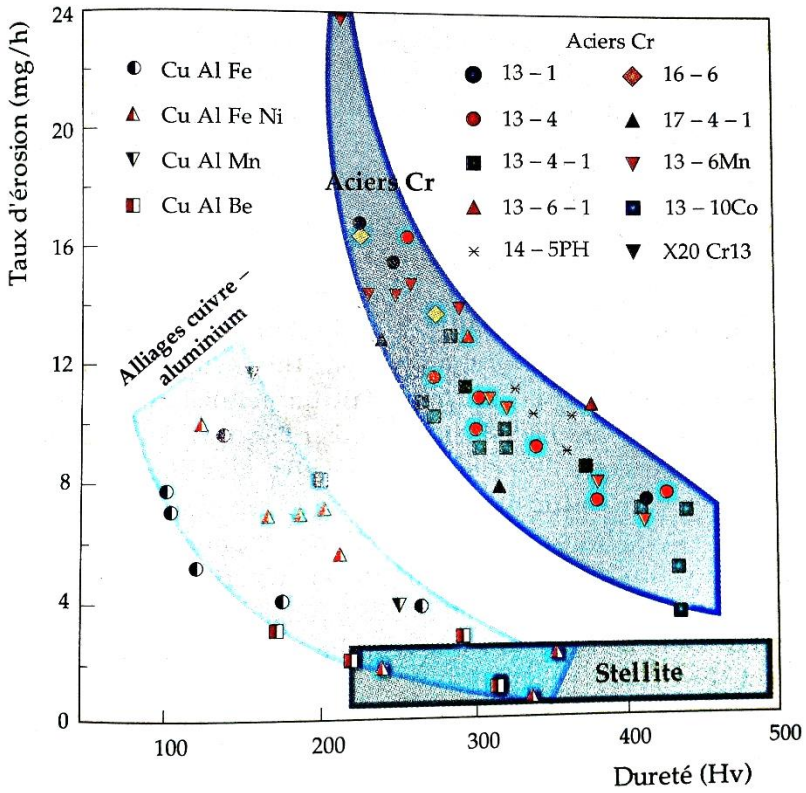

Figure 7 : Taux d'érosion d'alliages métalliques en fonction de leur dureté Vickers [16].

Ainsi, lier le taux d'érosion maximal avec la dureté ne suffit pas pour bien décrire le comportement d'érosion par cavitation des matériaux. Une des caractéristiques d'intérêt dans la littérature est la période d'incubation. Cette période traduit la capacité de la surface à accepter les déformations et l'accumulation des défauts sans détruire l'intégrité de sa structure cristallographique. Les mécanismes de dégradation qui suivent la période d'incubation peuvent aussi varier en fonction des propriétés et de la microstructure des matériaux. Par exemple, on recense dans la littérature un durcissement structural de la surface suite à l'érosion par cavitation de certains aciers [27], [39]. D'autres revêtements, quant à eux, présentent un raffinement de leur microstructure initiale. Ces effets ont tous deux des conséquences positives sur la suite de l'érosion des matériaux puisqu'ils permettent de diminuer momentanément le taux d'érosion par cavitation.

Une propriété microstructurale qui revient souvent dans la littérature et qui permet d'établir un lien plus direct avec l'érosion par cavitation est l'énergie de faute d'empilement (ou énergie d'empilement des défauts) mieux connu sous son nom anglais « Stacking Fault Energy » (SFE).

Elle représente l'énergie nécessaire au déplacement interplanaire des défauts dans une structure cristallographique [40]. Ainsi, plus cette énergie est faible, plus la mobilité des défauts sera grande [41]. Cette mobilité accrue se traduit généralement par une augmentation de la résistance à la cavitation d'un matériau puisqu'elle permet, entre autres, une relaxation des contraintes locales. Ainsi, chez les matériaux présentant une faible énergie d'empilement de défauts l'apparition de fissure provoquant la dégradation est retardée ce qui peut généralement aider à augmenter la période d'incubation [9], [42]. De plus, le déplacement des défauts permet une déformation planaire et diminue, de façon générale, la taille des cratères d'érosion réduisant, par le fait même, le taux d'érosion d'une surface.

Considérant le contexte des centrales hydroélectriques, la période d'incubation du matériau protecteur devient un des paramètres important pour définir la résistance à la cavitation puisqu'elle implique une période de perte de masse quasi nulle. La recherche d'un matériau possédant une période d'incubation très grande est ainsi d'intérêt pour toute industrie aux prises avec des problèmes d'érosion par cavitation.

2.2 L'alliage CaviTec

Avec le vieillissement de leurs infrastructures, les compagnies hydroélectriques se sont vite rendues compte que l'usure de cavitation provoquait d'important dégâts aux turbines qui sont sollicité en permanence. Rapidement, différentes solutions ont vu le jour dans la littérature et les revêtements de protection y ont pris une place importante [43]. Bien sûr dans le contexte des turbines hydrauliques, les métaux et divers composites métalliques sont les matériaux les plus susceptibles d'être utilisés à des fins de réparation et protection puisqu'ils possèdent les propriétés mécaniques macroscopiques nécessaires à la conservation de l'intégrité des telles infrastructures. C'est pourquoi dans les années 80, Hydro-Québec a décidé d'investir dans la recherche d'un matériau protecteur pouvant le mieux répondre aux besoins de réparation des turbines composant ses barrages hydroélectriques.

Développé à Varennes dans les laboratoires de l'institut de recherche d'Hydro-Québec, un alliage d'acier inoxydable à structure austénitique a été étudié par G. L'Espérance et al. [44]. Cet acier,

qui sera commercialisé sous le nom de CaviTec en 1986 (voir la composition dans le Tableau 2), offre une résistance à l'érosion par cavitation qui se compare avantageusement aux alliages de cobalt (les Stellites) à un coût de production beaucoup inférieur [5]. La résistance accrue à l'érosion par cavitation des aciers austénitique tel le 304 était déjà bien connue de la littérature à cette époque. Cependant, ce qui inspira le développement de cette l'alliage est l'observation de l'existence de la transformation $\gamma \rightarrow \varepsilon$ (austénite en martensite hexagonale) dans les alliages de type Co-Cr-Fe-C pour des concentrations en cobalt de moins de 15% [45]. De plus, ce groupe de chercheurs se sont basés sur le fait que, d'une façon générale, la réduction de l'énergie de faute d'empilement conduit à une bonne résistance à l'érosion à l'intérieur d'une même série d'alliage.

Tableau 2: Composition de l'alliage CaviTec [% masse].

Fe	**Cr**	**Mn**	**Co**	**Si**	C	**N**
60,6	17,0	10,0	9,0	3,0	0,2	0,2

Ce n'est que quelques années plus tard que les mécanismes d'érosion par cavitation du CaviTec sont expliqués par Simoneau et al. [46]. Les différents éléments d'addition, tel le Co-Mn-N-C, jouent un rôle particulier dans cet acier inoxydable en stabilisant la structure austénitique γ à basse température (phases « ht » de la Figure 8). Celle-ci permet l'absorption de l'énergie de cavitation et retarde l'initiation des microfissures par deux mécanismes distincts qui seront détaillés dans la section 2.2.2. Mais d'abord, il est important de mieux comprendre le processus de transformation de phase par déformation plastique. Mieux connue sous le nom d'effet TRIP (« Transformation Induced Plasticity »), la compréhension de ce type de transformation permet de visualiser comment opère le changement de phase du CaviTec, lorsque soumis à l'érosion par cavitation.

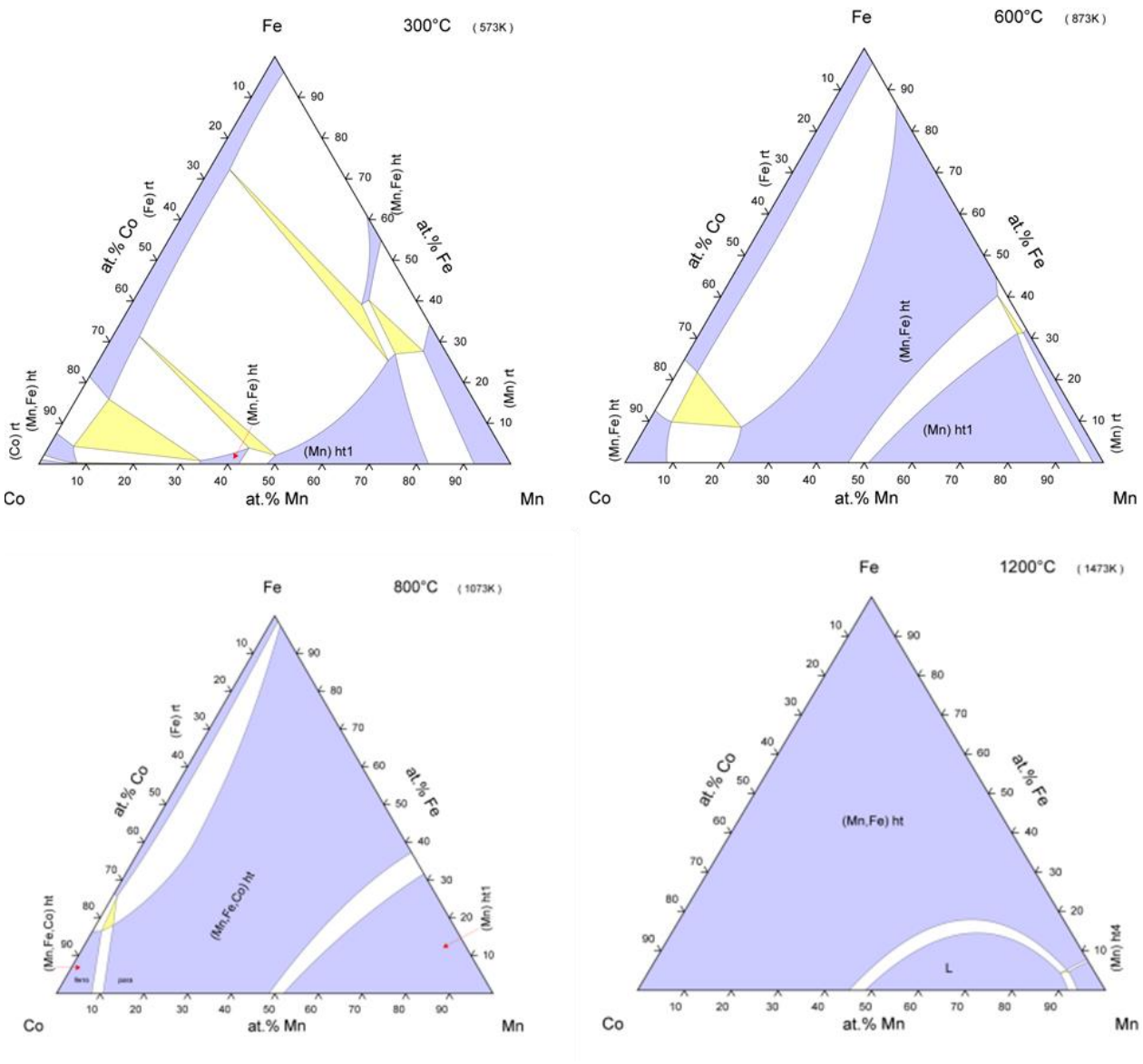

Figure 8: Diagramme de phase de l'alliage fer, cobalt, manganèse selon différentes températures.

2.2.1 Alliages à transformation de phase et effet TRIP

L'effet TRIP indique que la plasticité est induite par la transformation de phase. Cette déformation permanente peut-être constatée dans les aciers subissant une transformation métallurgique sous une charge mécanique inférieure à la limite d'élasticité de la phase la moins dure [47]. Dans les alliages à effet TRIP, cette transformation correspond à un changement de phase qui se produit à l'état

solide. La transformation martensitique, qui doit son nom au métallurgiste allemand Adolpghe Martens, en est un exemple qui peut être observé aussi bien dans les alliages ferreux que non-ferreux [48]–[50]. L'effet TRIP est à l'origine de propriétés remarquables observées chez les matériaux dans lesquels elle se produit.

Cette transformation structurale se classe dans la catégorie des transformations cristallographiques displacives, c'est-à-dire qu'elle se produit sans aucun phénomène de diffusion atomique, mais se présente plutôt comme un mouvement «coopératif» des atomes à des vitesses proches de la vitesse du son dans le matériau [51]. Ainsi, le changement de phase ne résulte pas d'un changement de composition chimique, mais plutôt du déplacement des atomes de leurs sites initiaux vers des sites voisins qui définissent la configuration de la nouvelle phase. La Figure 9 présente schématiquement le changement de maille élémentaire se produisant lors d'une transformation vers une phase martensitique α' tétragonale centrée (TC) dans un acier initialement de phase austénitique γ cubique face centrée (CFC).

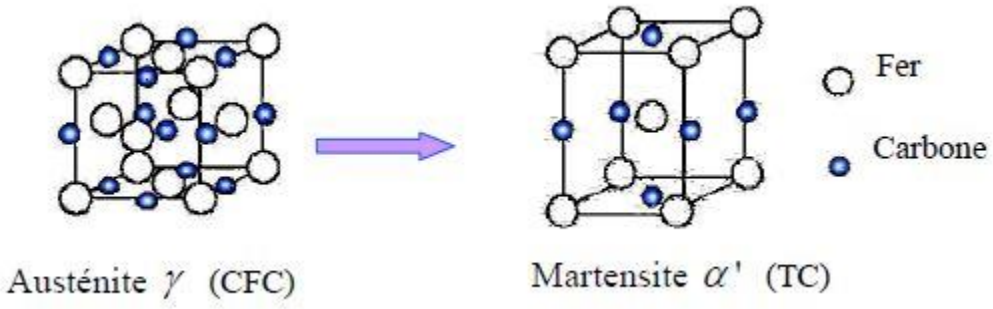

Figure 9: Changement de structure cristalline de l'austénite en martensite dans les aciers à effet TRIP [52].

Dans ce cas précis d'acier austénitique, la structure initiale est une solution solide d'insertion de carbone dans le fer. Dans l'austénite γ, les atomes de carbone sont situés dans les sites interstitiels octaédriques [0,0, ½] (milieu de chaque arrête) et [½, ½, ½] (centre de la maille). La martensite α', quant à elle, possède une configuration légèrement différente de ces atomes de carbone qui se situent dans les sites octaédriques [½, ½, 0] (base de la maille) et [0, 0, ½] (milieu de la maille). Comme la martensite est une solution sursaturée en carbone dans le réseau du fer α, la structure

cristalline peut varier en fonction de diverses conditions telle l'énergie de faute d'empilement du matériau [51], [53]. Une forte énergie de faute d'empilement conduit généralement à une formation directe de martensite (γ→α') tandis qu'une énergie plus faible induit une transformation indirecte (γ→ε→α'). Cet effet a été largement étudié dans la littérature [48], [50], [54]. Toujours selon ces études, les différents éléments d'addition dans l'acier jouent un rôle primordial dans la détermination de propriétés cristallines de l'acier. Finalement, les dimensions des paramètres de maille seront aussi dépendantes de la teneur en carbone (et d'autres éléments d'addition) de l'acier comme présenté à la Figure 10.

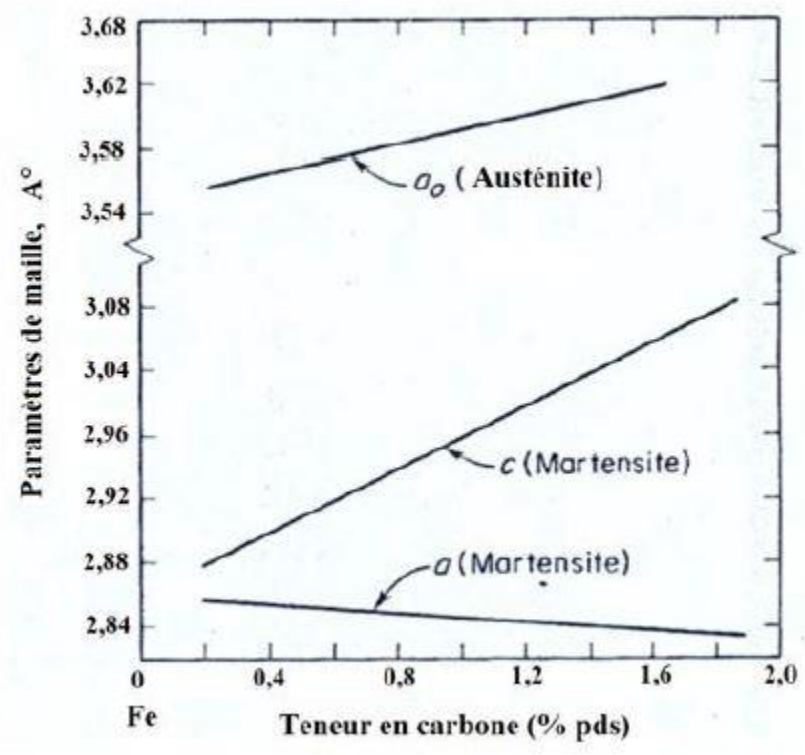

Figure 10: Dépendance des paramètres de maille de l'austénite et de la martensite des aciers en fonction de la teneur en carbone [53].

2.2.2 Mécanisme d'érosion par cavitation du CaviTec

Les transformations de phases étant à la base du mécanisme d'érosion par cavitation du CaviTec, il importe maintenant de savoir quels en sont les effets. Selon la littérature, les principales

caractéristiques du CaviTec qui en font un alliage de choix pour la résistance à la cavitation sont sa très longue période d'incubation et son taux d'érosion faible [36]. Ces caractéristiques découlent directement des effets d'addition des éléments tel le Co-Mn-Si-N qui stabilise la formation d'une structure austénitique du fer lors de sa solidification. Il est possible de résumer les avantages de la structure du CaviTec comme suit [46] :

- La stabilisation d'une structure austénitique, permettant la transformation de phase sous les effets de contraintes de déformation plastique (TRIP), suivant une transformation martensitique indirecte $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$. Cette transformation indirecte a pour effet d'augmenter la période d'incubation du CaviTec par l'acceptation plastique (inélastique) d'une quantité importante d'énergie.
- Une déformation planaire très prononcée qui traduit la faible énergie de faute d'empilement de cet alliage et diminue la rugosité de surface pendant l'érosion par cavitation. Ce mode de déformation contribue à diminuer la concentration locale de contrainte et retarder l'apparition des fissures ce qui augmente significativement la période d'incubation.
- Un durcissement microstructural résultant du changement de phase qui a pour effet d'augmenter la dureté et la limite d'élasticité du CaviTec. L'alliage peut ainsi absorber de façon élastique des pressions plus élevées résultant de la cavitation.
- Une microstructure constituée de longs et fins traits cristallographiques qui la subdivisent. Les traits, ayant une épaisseur variant entre 10 et 40 nm sont composés de martensite ε, permettent de limiter la propagation des fissures. Des micros cratères sont ainsi formés lors de la dégradation en érosion par cavitation limitant le taux d'érosion à des valeurs très faibles.

La microstructure austénitique du CaviTec présente donc plusieurs caractéristiques avantageuses pour la résistance à la cavitation. Le contrôle précis des éléments d'addition tel le carbone, l'azote, le silicium, le cobalt et le manganèse joue ainsi un rôle important dans la stabilisation de cette structure. Comme l'érosion par cavitation est accentuée sur certaines régions des turbines par la dynamique d'écoulement de l'eau, des méthodes de reconstruction additive par soudage sont

utilisées pour la réparation des turbines. Hydro-Québec a ainsi développé une procédure de dépôt par soudage assurant une production contrôlée de l'alliage.

2.2.3 Méthode de dépôt

Pour assurer un contrôle optimal du dépôt de CaviTec, une méthode de soudage à fil fourré mieux, connue sous sa désignation anglaise «flux cored arc welding» (FCAW), a été développée [6]. Cette technique utilise un fil de soudure composé d'une gaine métallique dans laquelle on insère les éléments d'addition tel qu'illustré à la Figure 11. Ce fil métallique est ensuite utilisé comme électrode sur laquelle on applique une tension pour créer un arc électrique entre le fil de CaviTec et la surface. Le matériau est ainsi totalement fondu et déposé sur la surface endommagée. Durant la procédure de soudage, une protection gazeuse d'argon est utilisée pour limiter l'oxydation du fer en fusion.

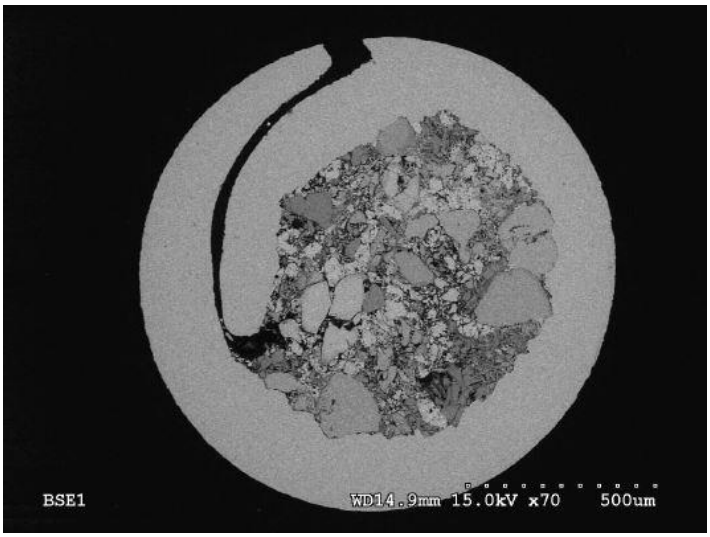

Figure 11: Vue en section d'un fil de soudure de CaviTec.

Cette méthode comporte certains avantages pour la production d'une couche de protection [55]. En effet, la fonte complète du métal d'apport (c'est-à-dire le CaviTec) ainsi que celui de la surface d'accueil permet la formation d'un lien métallurgique solide entre les deux métaux, favorisant leur cohésion. Utilisée avec des paramètres adéquats, elle permet aussi de diminuer les contraintes internes comparativement aux soudures usuelles avec lesquels on doit parfois utiliser recuits

thermiques post-dépôt [56]. Selon la littérature, un bon contrôle de la technique permet aussi de tirer une qualité microstructurale supérieure chez certains aciers [57].

En contrepartie, plusieurs désavantages peuvent aussi être observés dans les revêtements soudés. Tout d'abord, des problèmes de diffusion provenant du matériau de base sur lequel est déposée la couche de soudure sont un phénomène bien connu de la littérature [58]. Cette diffusion peut mener à la contamination du matériau déposé et à l'altération de ses propriétés. Aussi, la méthode de FCAW ne permet pas le dépôt de matériaux non conducteurs puisque l'alliage déposé sert d'électrode dans la technique. Il devient donc hasardeux de tenter le dépôt de matériaux composites métal-céramique, puisque la conductivité de la matière à déposer n'est pas assurée. De plus, l'épaisseur minimale de dépôt de revêtements est d'environ 1 mm ce qui implique une consommation relativement importante de matière.

Comme ce travail a pour objectif de produire un revêtement composite (métal-céramique) à base de l'alliage CaviTec, la méthode de soudure par fil fourré ne peut être utilisée. C'est pourquoi des techniques alternatives de dépôt seront explorées.

2.3 Projection thermique HVOF

Les projections thermiques sont des méthodes utilisées pour la production de divers types de matériaux sous forme de revêtement pouvant avoir des épaisseurs variant entre quelques dizaines de micromètre jusqu'à plusieurs millimètres. Le principe de production consiste à accélérer, sous forme de poudre micrométrique, un matériau d'apport à l'aide d'un gaz vecteur jusqu'à un substrat où les particules s'accumuleront pour former un revêtement de façon similaire aux techniques de production de couche mince par évaporation. Tout dépendant des systèmes, le gaz vecteur peut aussi servir comme source enthalpique plus ou moins grande permettant de chauffer les particules de matériau et causer leur fusion. Ainsi, de la variation des vitesses et températures de projection, résulte une grande variété de techniques menant à différents types de revêtements. Un résumé des différentes techniques, en fonction des différents niveaux de température et de vitesse des particules qu'elles permettent d'atteindre, est présenté à la Figure 12. Parmi celles-ci, les méthodes les plus étudiées de nos jours sont celles produites par plasma, par projection à froid (cold spray) et par

HVOF puisqu'elles sont des méthodes de fabrication additives permettant la formation de revêtements aux fonctionnalités multiples [7], [8], [59].

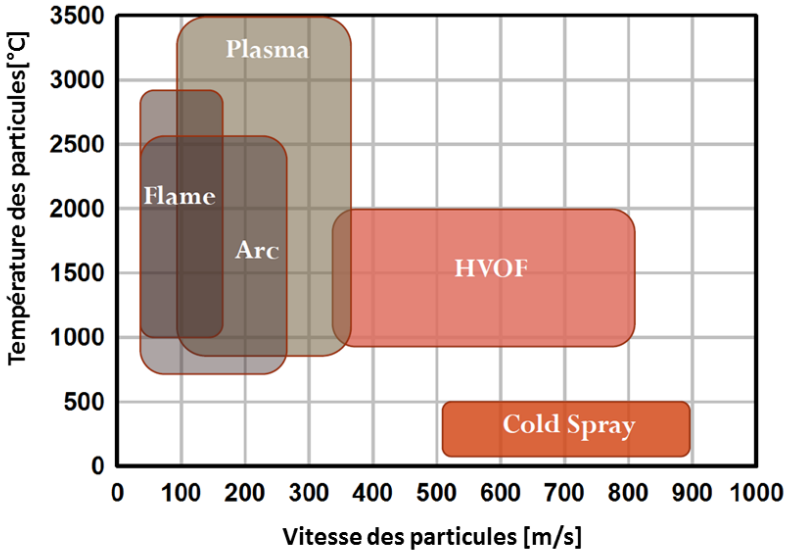

Figure 12: Classification des différentes techniques de projection thermique [60].

Le « high velocity oxy-fuel» (HVOF) est une méthode de projection thermique permettant aux particules d'atteindre des vitesses supersoniques tout en les chauffant à des températures entre 1100 et 2100°C. L'ignition d'un combustible tel le Kérosène dans une chambre de combustion nourrie en oxygène est à l'origine de l'accélération et du chauffage des particules qui serviront à produire le revêtement. Comme on peut l'observer à la Figure 13, l'introduction (sous forme de poudre) du matériau à déposer, se fait à la sortie de la chambre de combustion. Par la suite, les particules sont chauffées et accélérées dans une buse jusqu'à presque trois fois la vitesse du son [61]. Finalement, les particules parcourront une certaine distance dans l'air avant d'atteindre le substrat où ils s'empileront pour former une structure lamellaire typique aux projections thermiques [7]. Les profils de vitesse et de température varient en tout point de leur trajectoire, ils ont été grandement étudiés au cours des dernières décennies [62]. Ces paramètres sont très importants, car ils influenceront directement les propriétés des revêtements déposés.

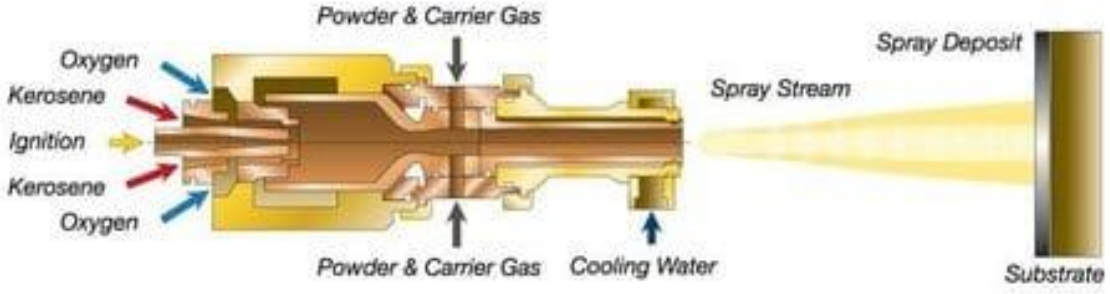

Figure 13: Schéma d'un système dépôt HVOF [63].

2.3.1 Interaction flamme poudre

Le système de dépôt HVOF a été conçu pour que la combustion, initiée dans la chambre gaz, crée une pression permettant d'accélérer le fluide à de très grandes vitesses. Un profil convergeant permet d'accélérer le fluide à une vitesse supérieure de la vitesse du son et une fois cette limite atteinte le fluide poursuit son accélération dans un conduit divergeant telle que dictée par le théorème d'Hugoniot [64]. La poudre est alors insérée à la fin du profil divergent d'où elle sera chauffée et accélérée. La section suivante, souvent appelée la buse, a une section fixe et égale au maximal de l'embout divergent. La buse permet l'accélération et le chauffage des particules de poudre. La vitesse des particules et leur température étant les principaux paramètres influençant les propriétés finales des revêtements HVOF, nous aborderons les transferts du moment cinétique et transfert de chaleur pour décrire le procédé de dépôt.

L'équation (5) décrit l'accélération subie par les particules dans la buse considérant le transfert de quantité de mouvement unidirectionnel [65].

$$(5) \quad \frac{dV_p}{dt} = \frac{3c_D\rho_f}{4d_p\rho_p}(V_f - V_p)\left|V_f - V_p\right|$$

Ici c_D correspond au coefficient de poussé « drag coefficient » du système (qui peut être exprimé en fonction du nombre de Reynold), d_p le diamètre des particules, ρ et V correspondent respectivement à la densité et la vitesse tandis que les indice f et p se rapportent au fluide et aux particules. Ainsi, il est important de considérer les dépendances dimensionnelles de cette

accélération puisque la condition des particules variera pendant le procédé. Puis, une fois les particules sorties de la buse, ils subiront une décélération plus ou moins grande dépendant leur forme, grosseur, densité, etc. Sobolev et *al.* [61] ont étudié l'évolution de la vitesse de différentes particules sphériques à la sortie d'un tel système de dépôt en fonction de leur distance axiale par rapport à la sortie du système. Le profil de telles vitesses est illustré à la Figure 14 pour des particules de composition et tailles différentes.

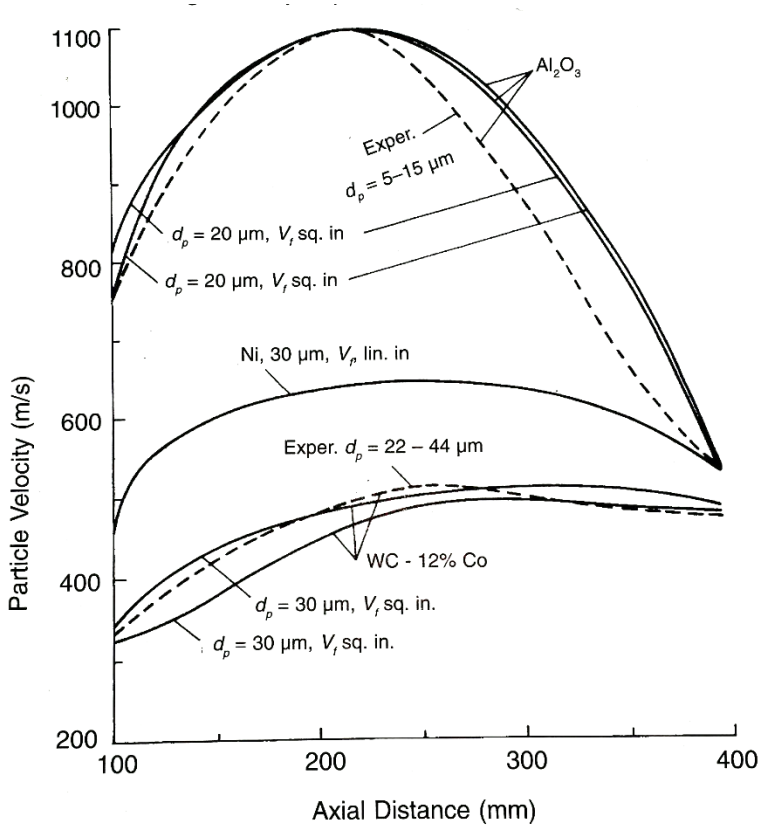

Figure 14: Profil de vitesse pour différentes particules pendant le dépôt HVOF en fonction de leur distance par rapport à la sortie de la buse de projection [61].

De façon similaire, il est aussi possible de d'obtenir, à partir de l'équation de conduction de la chaleur, l'équation décrivant la température des particules dans le fluide. Bien entendu, cette équation sera en fonction des propriétés intrinsèques de la poudre projetée ainsi que de la dimension de celle-ci. De façon générale, Sobolev et *al.* concluent que la densité à un effet contraire sur la température comparée la vitesse. C'est-à-dire que plus la densité d'une particule augmente, plus sa

température à la sortie de la buse sera élevée. L'équation (5) montre que l'accélération d'une particule est inversement proportionnelle à sa densité. De façon logique, cette particule plus dense passera plus de temps à l'intérieur de la buse ce qui amènera une élévation de sa température.

En littérature, la température moyenne des particules à la sortie de la buse a été mesurée et simulée suivant la distance axiale de projection pour différentes poudres dans plusieurs conditions [66]. Les simulations ont montré que, tel que présenté à la Figure 15, à la sortie de la buse les particules continuent à être chauffées. À partir d'une température T_0, leur température moyenne augmente jusqu'à atteindre leur point de fusion. Puis, pendant leur fusion, la température des particules reste constante jusqu'à l'absorption totale de l'énergie latente de fusion. Par la suite, les particules fondues continuent de chauffer jusqu'à atteindre leur température maximale qui sera très près de la température du fluide. Finalement, la progression des particules, toujours entrainées par le fluide de combustion suivant cette même direction axiale, provoquera un refroidissement de celle-ci jusqu'à leur solidification.

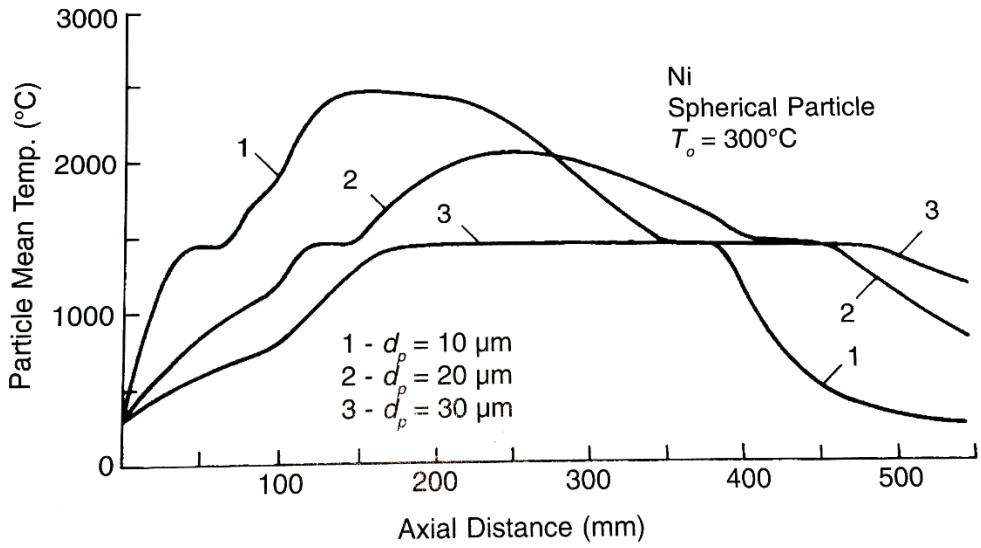

Figure 15: Température moyenne des particules de Nickel ayant différentes distributions pendant le dépôt HVOF en fonction de leur distance à la sortie de la buse de projection [61].

Ainsi, l'étude de l'interaction flamme-particule permet de comprendre l'influence de divers paramètres telles la taille et la densité des poudres sur l'évolution de la vitesse des particules et de

leur température pendant la projection. Ces paramètres gouverneront les mécanismes d'accroche et de croissance des particules sur leur substrat lors de la formation de revêtement HVOF.

2.3.2 Formation des revêtements HVOF

La production d'un revêtement HVOF de qualité dépend fortement des conditions dynamiques d'aplatissement des particules de poudres fondues. La haute vélocité atteinte par ces particules lors du dépôt favorise donc la formation d'une structure lamellaire présentant une porosité moins élevée que dans certaines techniques mettant en cause des vitesses moins élevées. L'accumulation de particules fondue aplatie à la surface du substrat, communément appelé « splat », est le mécanisme de base de la croissance des revêtements HVOF. Ce mécanisme de solidification de particule fondue a été largement étudié dans les dernières décennies [67]. Ici, les principaux paramètres pris en compte pour la formation des structures HVOF sont l'oxydation des splats et le développement de porosité.

Durant son parcours dans la flamme, les particules sont soumises à de très hautes températures, ce qui permet leur fusion, ainsi qu'à un environnement riche en oxygène. De cet environnement, une couche d'oxydation peut se créer à la surface des particules projetées. Il est montré dans la littérature que l'épaisseur de la couche d'oxyde formée en périphérie de la particule fondue peut s'écrire [61]:

$$\delta_{ox} = Z\rho R_p (3\rho_{ox})^{-1} = \frac{q_{ms} t_{ox}}{\rho_{ox}} \quad (6)$$

Où Z, la masse relative d'oxydation, est fonction du flux massique d'oxyde q_{ms} et du temps caractéristique d'oxydation t_{ox}, de la densité de la particule ρ et de son rayon R_p. Avec ρ_{ox} la densité de l'oxyde. La Figure 16 montre l'effet de l'oxydation de surface de la particule ainsi que le mélange de l'oxyde dans le volume de celle-ci sous l'effet de la turbulence des gaz de l'environnement pendant le dépôt. De plus, la Figure 17 présente l'effet de cet oxydation lors de la solidification des particules sur le substrat.

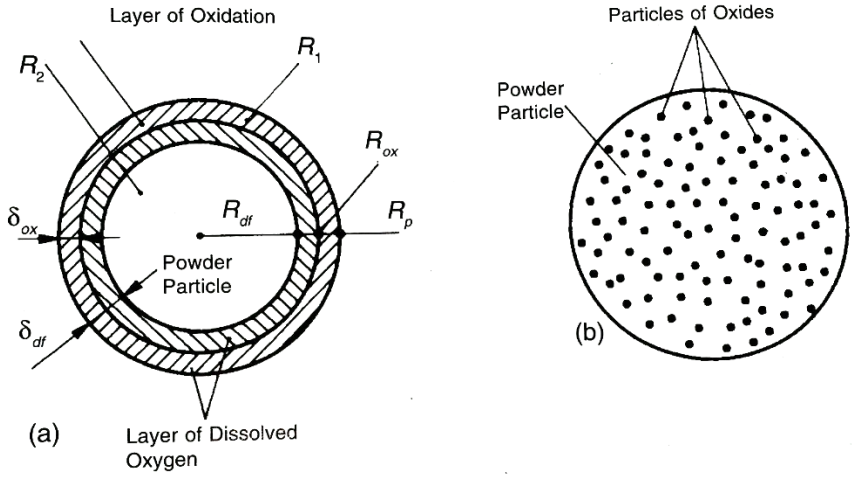

Figure 16: Schéma représentant (a) le développement de couches d'oxyde et d'oxygène diffusé en surface des particules lors de leur projection, (b) l'incorporation volumique d'oxydes des particules causés par la turbulence des gaz pendant le dépôt [61].

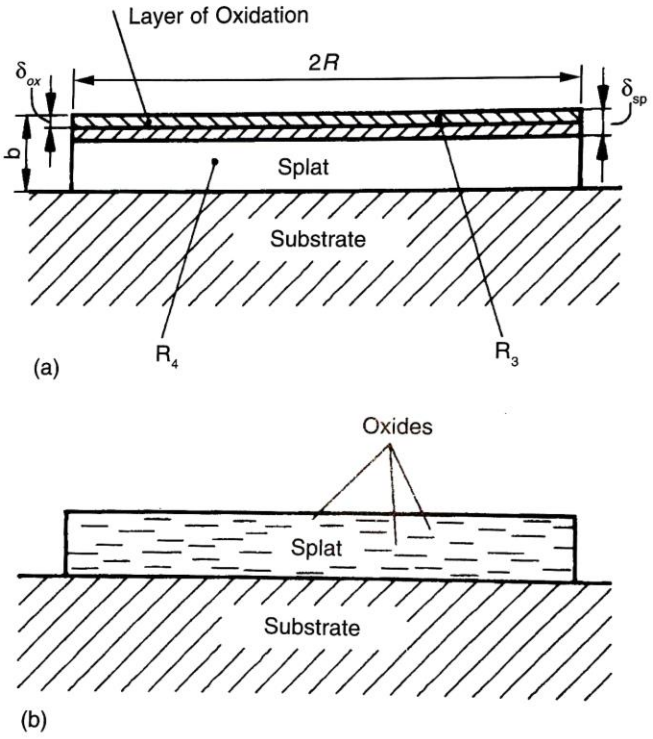

Figure 17: Schéma représentant (a) la formation de couche riche en oxyde aux frontières d'une splat et (b) l'incorporation d'oxydes dans le volume d'une particule projetée sur un substrat [61].

Un autre paramètre important lors de la formation de revêtements HVOF est le contrôle du niveau de porosité présent dans la couche. En effet, une augmentation de la quantité et la grosseur des pores peut affecter sérieusement les propriétés mécaniques de tels revêtements [68]. De plus, l'étude des mécanismes de formation de porosité dans de tels revêtements a été étudiée en littérature et a révélé que leur formation découle principalement des gaz pris à l'interface substrat-particule et des effets de rétrécissement lors de la solidification [68]. Bien entendu la rugosité de la surface ainsi que la déformation à l'impact jouent aussi un rôle important pour le développement des porosités. La Figure 18 illustre comment ces différents paramètres peuvent mener à l'apparition de telle porosité.

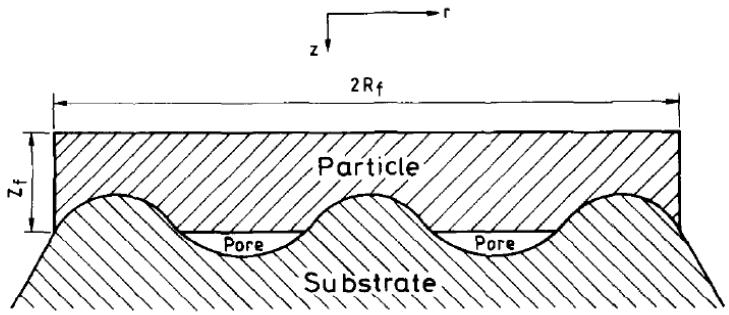

Figure 18: Schémas illustrant un mécanisme de formation des pores dans les revêtements projetés thermiquement [68].

Bien entendu d'autres paramètres entrent en compte lors de la formation comme la dynamique d'impact des particules, la solidification des splats, l'effet mouillabilité du matériau fondu et les propriétés mécaniques du substrat [61]. Tous ces paramètrent joueront un rôle particulier lors de la formation des revêtements projetés et c'est pourquoi il est important de bien comprendre le mécanisme de formation de ces revêtements lors de l'analyse de leurs propriétés. Ainsi, la technique de dépôt HVOF permet le contrôle d'une quantité importante de paramètres qui influenceront la microstructure des revêtements ce qui représente un avantage considérable.

2.3.3 Revêtement protecteurs HVOF

Les projections thermiques sont utilisées dans différents domaines et à différents niveaux vu la multiplicité des usages que l'on peut en tirer. Un secteur d'application majeur pour ce type de revêtement est le domaine de l'usure. En effet, la simplicité d'application de la méthode dans le milieu industriel en fond une technique de choix pour la réparation de composantes mécanique et pour l'application de couche protectrice sur de telles structures. Les domaines d'application sont multiples et les propriétés recherchées sont tout aussi nombreuses ; résistance à l'abrasion, la corrosion, la cavitation, etc. C'est pourquoi plusieurs poudres ont été développées afin de produire des revêtements pouvant résister à plusieurs types de conditions particulières.

Tout d'abord, les revêtements à base de cobalt sont reconnus pour leurs résistances à la corrosion et à l'usure lorsque soumis à de hautes températures [69]. Ces poudres, commercialisées sous le nom de Stellite, ont tendance à former de revêtements denses ayant de bonnes propriétés mécaniques. Ils sont souvent utilisés comme survêtement de protection pour allonger la durée de vie de composante mécanique soumise à des conditions d'usure agressive [58]. En usure de cavitation, les revêtements de Stellite sont réputés pour être parmi les matériaux métalliques les plus résistants [6], [36].

Les revêtements composites métal-céramique « cermet coatings » sont aussi largement produits dans le cadre de revêtement protecteur HVOF. Le TiC [70], TiAl [71] et le WC [72] sont quelques exemples parmi les carbures, borures et autres céramiques pouvant être utilisés comme agent de renforcement. L'avantage d'utiliser un tel mélange de composés est de pouvoir bénéficier des propriétés mécaniques de chacune des composantes à diverse proportion selon le domaine d'application recherché. En effet, les particules céramiques sont souvent utilisées pour augmenter la dureté des revêtements ce qui les rend moins vulnérables à l'érosion tout en solidifiant leur structure [73]. D'un autre côté, l'utilisation d'une matrice métallique permet de rendre les revêtements plus ductiles, augmentant ainsi leur capacité à être déformé et leur résistance à la fatigue.

Dans la littérature, un revêtement qui est grandement étudié en raison de sa capacité à bien assimiler l'effet double d'une structure métal-céramiques est le carbure de tungstène lié dans une matrice de

cobalt (WC-Co/CoCr). Ce revêtement est l'exemple typique d'un matériau alliant une résistance élevée à l'usure (d'abrasion [74], par particules solides [75] et par frottement [76]) tout en tirant avantage d'une matrice métallique ductile pouvant être alliée. Par exemple, la matrice de cobalt permet l'addition de chrome pour améliorer la résistance à la corrosion et aux effets synergétique de l'usure en milieu corrosif [15], [72], [77]. En somme, le revêtement WC-Co/CoCr est utilisé dans plusieurs domaines pour la protection de composant vu sa polyvalence et la combinaison avantageuse de ses propriétés mécaniques. Il est également possible d'adapter les propriétés d'un tel revêtement en utilisant des poudres nanostructurées qui modifient avantageusement les mécanismes de dégradation du revêtement [78], [79]. En érosion par cavitation, ce revêtement se classe parmi les meilleurs présentant un faible taux d'érosion [12], [80], [81].

Ainsi, bien que les revêtements HVOF soient polyvalents et présentent plusieurs avantages, leur microstructure intrinsèque résultant de l'empilement de particules semi-fondues influence fortement le comportement du ce type de revêtement lors de sa dégradation. Leur microstructure poreuse remplie de défauts et d'oxydes, en font des matériaux fortement contraints présentant des faiblesses dans la structure. C'est pourquoi certains auteurs se sont intéressés aux procédés de traitement thermique de tels revêtements afin de permettre la relaxation des contraintes internes et, par le fait même, un renforcement structural [82], [83]. En absence de tels traitements, les mécanismes de dégradation des revêtements HVOF sont ainsi gouvernés par cette microstructure particulière qui affecte la plupart des types d'érosion incluant, bien entendu, la cavitation.

2.3.4 Revêtements HVOF et mécanisme d'érosion par cavitation

Les mécanismes d'enlèvement de matière sont parfois abordés dans les articles traitant de l'usure de cavitation de revêtements HVOF. Pour les déterminer, les chercheurs s'appuient principalement sur des images prises au microscope électronique à balayage (MEB) de la surface et de la section des revêtements érodés. Dans ce travail, il sera ainsi possible de s'appuyer sur ces résultats afin de mieux comprendre et comparer les résultats qui seront obtenus. Dans cette section, les mécanismes de dégradation de deux revêtements HVOF seront détaillés pour aider à comprendre les effets particuliers du dépôt par projection thermique.

En premier lieu, Yuping et al. ont observé les caractéristiques d'érosion par cavitation d'un revêtement de Fe-Cr-Si-B-Mn déposé par HVOF [12]. Les éléments d'addition Si, B et Mn représentant respectivement 2%, 6% et 0,1% ont été utilisés pour former des borures ainsi que des grains nanocristallins dans une matrice de fer riche en chrome. Ces grains nanocristallins, possédant de tailles entre 10 et 50 nm, ont formé des structures agglomérées ayant des tailles moyennes entre 100-500 nm. Ces agglomérats ont contribués à augmenter la dureté du revêtement à des valeurs atteignant 1008 $HV_{0.2}$ (soit environ 9,9 GPa). Dans ce même article, on observe que le revêtement possède une perte de masse cumulative en érosion par cavitation 7,5 fois moins élevée que le substrat de référence (un acier inoxydable martensitique allié au Nickel nommé 06Cr13Ni5Mo) après 6h d'érosion par cavitation. Les auteurs expliquent ainsi le faible taux d'érosion du revêtement par la grande dureté résultante de sa microstructure complexe. Le mécanisme de perte de masse est aussi observé par Yuping et al. et ils identifient les pores de la matrice et les interfaces formées par la coalescence de particules semi-fondues comme étant les régions où la perte de masse débute. Ils observent que les pores agissent comme des cratères d'érosion préfabriqués. La perte de masse s'initie au bord de ces pores et d'étend graduellement sur la surface.

Le même groupe de chercheurs a aussi analysé l'érosion par cavitation du revêtement de WC-CoCr déposé par HVOF composé de 56% (massique) de matrice métallique CoCr [13]. La dureté du revêtement, combinaison de l'effet des phases amorphes, des grains nanocristallins de Co-Cr et des différents carbures (Co_3W_3C, Co_6W_6C, WC, Cr_3C_2 et $Cr_{23}C_6$), est de 11,3 GPa lorsque testée par indentation Vickers. Le taux d'érosion de ce revêtement s'est avéré être plus faible que le substrat de comparaison nommée 1Cr18Ni 9Ti un acier inoxydable austénitique allié au Nickel présentant une forte résistance à la cavitation. Après 30 h d'érosion par cavitation, le revêtement présentait une perte de masse équivalente à 64% de la perte de masse du substrat. Dans cet article, l'analyse microstructurale du revêtement érodé a révélé que la dégradation de revêtement est initiée dans la matrice (Co-Cr) à l'interface de particules non fondues ou semi-fondues ainsi qu'en bordure des pores du revêtement. Ceci est en accord avec les observations faites lors de l'analyse du revêtement Fe-Cr-Si-B-Mn. De plus, Yuping et al. observent que des parties du revêtement ont été arrachées de la surface par délamination. Une analyse à plus fort grossissement de ces régions révèle

l'existence de stries de fatigue à l'intérieur de ces cratères d'érosion. Ils attribuent l'existence de cratères d'érosion par fatigue à l'effet des impacts de cavitation répété de façon cyclique.

Les observations faites par un autre groupe de chercheurs corroborent et complètent l'explication du mécanisme de dégradation en érosion par cavitation du revêtement de WC-CoCr déposé par HVOF. Thakur et al. remarquent, eux aussi, que les interfaces microstructurales, autant pour les revêtements de projection thermique que pour les matériaux massifs, sont les régions d'initiation de la dégradation et de germination des fissures [81]. Ils constatent que pour le WC-CoCr le matériau liant (matrice Co-Cr) s'érode en premier pour ensuite libérer des particules ayant une dureté plus grande. Ils proposent ainsi le mécanisme d'érosion selon la suite logique suivante : nucléation des fissures aux défauts (pores et interfaces), propagation des fissures le long des frontières de la microstructure interlamellaire, arrachement de la matrice puis des grains de WC.

Pour diminuer le taux d'érosion de ce revêtement composite, certains groupes de recherche utilisent des poudres de WC-CoCr nanocomposites frittées pour produire des revêtements qui ont une taille effective de grains entre 0,5 et 3 µm [84]. Dans leurs travaux, Pugsley et al. observent deux mécanismes différents d'enlèvement de matière en fonction de la taille des grains des revêtements HVOF. De façon générale, pour les grains de revêtements de plus de 1 µm, la matrice métallique à tendance à être érodée préférentiellement, libérant les grains de WC avant leur dégradation. En deçà de cette limite, le revêtement répond de façon uniforme à l'érosion par cavitation. Cette tendance est expliquée par un phénomène d'échelle; lorsque les impacts de cavitation sont plus grands que la microstructure, la réponse du matériau est liée aux propriétés globales du revêtement. Alors que lorsque l'impact est plus petit que la microstructure composite, les composantes du revêtement sont soumises séparément aux impacts et répondent en fonction de leur propriété respective. Ainsi, l'affinement de la microstructure permet une répartition de la pression d'impact sur la structure composite ce qui améliore la résistance du revêtement en réduisant la taille des cratères d'érosion.

Les exemples précédents montrent bien en quoi l'érosion par cavitation des revêtements HVOF est influencée par leur microstructure lamellaire et poreuse. Cependant, dans la littérature, on trouve très peu d'articles présentant les propriétés d'usure et mécanisme de dégradation d'aciers à

transformation de phase déposés par projection thermique HVOF et encore moins d'étude sur les mécanismes d'érosion par cavitation de tel revêtements. Pourtant, le mécanisme de transformation de phase sous contrainte augmente la période d'incubation des aciers et différents alliages utilisés pour la protection contre l'usure de cavitation telle que décrite dans les sections précédentes. Comme la plupart des revêtements HVOF étudiés en littérature ne présentent essentiellement aucune période d'incubation; caractéristique souvent attribuer à leur microstructure lamellaire [12], [30], [85], il sera d'autant plus intéressant de vérifier si le revêtement de CaviTec HVOF possédera une période d'incubation non négligeable ainsi qu'une résistance à la cavitation aussi grande que lorsque l'alliage est produit de façon conventionnelle.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Dans ce chapitre, la méthodologie de formation de revêtements protecteurs de CaviTec est présentée. Tout d'abord, la production de poudre de CaviTec, matière première pour la formation de revêtements projetés thermiquement, par des méthodes de broyage mécanique sera abordée. Par la suite, les paramètres utilisés lors de la formation de revêtements projetés thermiquement ainsi que soudés seront détaillés en précisant comment sont préparés les échantillons après leur dépôt. Puis, la méthodologie des tests d'érosion par cavitation ultrasonique sera exposée. Enfin, les différentes techniques de caractérisation utilisées pour déterminer les propriétés mécaniques, la microstructure et les mécanismes d'érosion des revêtements seront présentées.

3.1 Préparation de revêtements HVOF

Dans cette section, les différentes étapes de préparations des revêtements à l'étude seront détaillées. La méthodologie de préparation par broyage mécanique à bille de poudre à base de l'alliage CaviTec, incluant la préparation des poudres composite (CaviTec-WC), est décrite. Ensuite, le dépôt par projection thermique ainsi que l'influence des divers paramètres du système sur la température et la vitesse des particules est abordé. De plus, les paramètres des différentes méthodes de soudure (FCAW et PTA) utilisées pour former les échantillons soudés sont aussi présentés. Finalement, la méthodologie de préparation de surface des échantillons préalable à la caractérisation mécaniques et aux essais de cavitation est exposée.

3.1.1 Préparation de poudre CaviTec

Initialement, la poudre de CaviTec est produite par atomisation chez Eutectic Castollin Inc. (Granby, Canada) [6] selon la composition du Tableau 2. Pour ce projet, deux échantillons initiaux de poudre ont été produits ayant des distributions de tailles différentes. La moyenne diamétrale du premier échantillon de poudre, servant directement au dépôt des revêtements, était de 29,4 µm avec un écart type de 9,8 µm. La poudre servant au broyage avait, quant à elle, une distribution moyenne de 143 µm avec un écart type de 61 µm. Cette dernière sera broyée seule et avec des particules céramiques afin de former un alliage métal-céramique soudé à froid. Enfin, toute deux seront tamisés enfin d'éliminer toutes particules non tolérées (c'est-à-dire <20 µm et >53 µm) par le système de dépôt.

3.1.1.1 Broyage à bille à haute énergie (HEBM)

Le broyage mécanique à billes à haute énergie (traduit de « High Energy Ball-Milling (HEBM) ») est un procédé de métallurgie bien connu qui permet de réduire la taille et changer la forme des particules d'une poudre. Cette technique permet aussi de souder à froid différents composés afin de former des matériaux composites. Le principe de ce procédé est fort simple; il consiste à introduire dans un creuset, les poudres à mélanger en leur ajoutant une certaine quantité de billes ayant un diamètre défini. Dans un tel procédé, il est aussi important de laisser une partie du volume intérieur de creuset inoccupé pour permettre aux billes et à la poudre de se déplacer. Le mouvement rapide de celles-ci entraînera la poudre et provoquera de multiples collisions énergétiques aléatoires entre la poudre, les billes et la paroi du creuset. Le terme haute énergie est ici lié à la vitesse d'entraînement du système qui est élevée. La Figure 19 illustre les principales caractéristiques d'un système de broyage à bille.

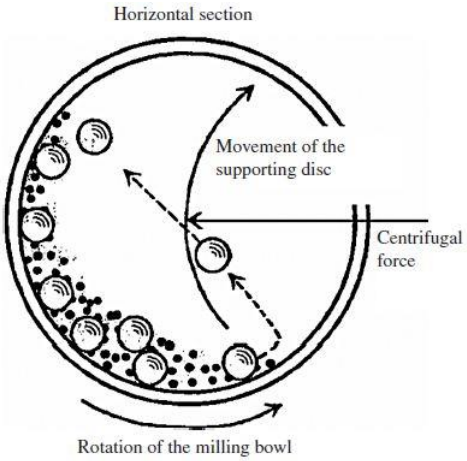

Figure 19: Représentation schématique du broyage à bille [86].

Un broyeur ZOZ GmbH de type Simoloyer® CM01 avec un creuset d'acier inoxydable de 2 litres a été utilisé pour la préparation des poudres de CaviTec. Une vitesse de 1000 rpm a été utilisée pour entrainer des billes faites elle aussi en acier inoxydable ayant un diamètre de 5 mm. Les broyages se sont faits sous une atmosphère d'argon pour limiter l'oxydation et les contaminations de la poudre pendant le procédé. Le creuset était refroidi par une circulation d'eau à 18°C dans sa

double paroi afin de conserver le système à moins de 50°C. Préalablement à son utilisation, le creuset a été nettoyé par jet de sable « sandblast » afin de minimiser la contamination provenant des utilisations précédentes. Chacun des broyages contenait un total de 300 g de poudre mélangée à 3 kg de billes pour assurer un ratio de 1:10.

Deux types de poudres ont été soumises au broyage : la poudre de CaviTec telle que reçue atomisée avec une distribution de 143±61 µm ainsi que des mélanges de cette dernière avec de la poudre céramique de carbure de tungstène (WC) possédant, quant à elle, une distribution initiale de 15±5 µm. Les mélanges testés comportaient 25 et 50% massique de poudres céramiques mélangées au CaviTec et ont été nommés respectivement WC1 et WC2.

3.1.1.2 Granulométrie des poudres

Le temps de broyage permettant d'obtenir une distribution de particules optimale pour le dépôt HVOF (ente 20 et 53 µm de diamètre) a été étudié pour la poudre de CaviTec lorsque broyée seule. Pour ce faire, un appareil (HORIBA LA-900) d'analyse granulométrique permettant de déterminer, par diffraction laser, la diffusion diamétrale des particules d'un échantillon de poudre a été utilisé. Ainsi, il a été possible de suivre l'évolution de la taille des particules de CaviTec en récoltant des échantillons de poudre après divers temps de broyage. Une analyse similaire a été effectuée avec les poudres composites.

3.1.1.3 Tamisage

Après le broyage, des tamis ont été utilisés pour extraire les particules possédant des tailles supérieures à 53 µm et inférieures à 20 µm. Le processus de tamisage s'est effectué par échantillon de 100 g. Chaque échantillon a été soumis à une agitation mécanique de 10 minutes suivie d'une vibration ultrasonique pour désengorger les mailles du tamis, puis à une seconde agitation de 5 minutes. La poudre possédant la distribution désirée était ainsi conservée dans un contenant prêt pour le dépôt dans les conditions atmosphériques ambiantes.

3.1.2 Dépôt HVOF de CaviTec

Pour former des revêtements, les poudres de CaviTec sont déposées sur des plaques d'acier inoxydable 304 de 190 mm x 120 mm x 1,5 mm à l'aide d'un système de dépôt HVOF J-P 8000 de Praxair utilisant du kérosène liquide comme combustible. Un polissage au jet de sable des substrats d'acier ainsi qu'un nettoyage au méthanol a été effectué avant chacun des dépôts. La plaque est ensuite pesée et fixée sur la table de dépôt à l'aide de 2 vis placées à ses extrémités. La poudre est alors insérée dans le réservoir duquel elle sera acheminée à l'aide d'un gaz de transport (argon) à un taux constant contrôlé par la rotation du réservoir de poudre fixé à 6,8 rotations par minute.

Lors du dépôt, le canon HVOF, monté sur un bras robotique contrôlée par ordinateur (ABB) et orienté perpendiculairement au substrat, se déplace à une vitesse de 10 cm/s. En suivant la même direction, le canon exécute des aller-retours espacés de 10 mm afin de couvrir la surface entière du substrat. Une fois la surface balayée entièrement suivant une direction, le balayage subséquent est réalisé dans la direction perpendiculaire suivant les mêmes conditions. Chacun des balayages complets de la surface est appelé « une passe ». Ainsi, lors d'un dépôt, un nombre pair de passes est utilisé pour favoriser l'uniformité du revêtement sans jamais réaliser de balayage partiel de la surface. Une fois le dépôt complété, la plaque est pesée et envoyée pour la découpe.

Placé à une distance variant entre 25-33cm (10-13po), des buses de 10 et de 15 cm (4 et 6po) furent utilisées pour les différentes conditions de dépôts. Deux conditions de combustion principales ont été testées pour déposer les poudres de CaviTec telles que présentées dans le Tableau 3. En premier lieu, une condition à vitesse de particules moyenne (nommée LV), faisant intervenir un flux d'oxygène moins élevé avec un ratio combustible/comburant quasi unitaire, a été utilisée pour former les revêtements. Puis, une condition à plus haute vitesse de projection (nommée HV) fut utilisée en augmentant le flux d'oxygène.

Tableau 3: Condition de combustion pour le dépôt des poudres CaviTec

Recette	Flux d'oxygène [SCFH]	Flux de Kérosène [GPH]	Ratio K/O	Pression de combustion [Psi]
HV	1850	5,3	1,4	90 ±2
LV	1500	6,0	1,0	80 ±2

La distribution de vitesse et de températures des particules a été mesurée à l'aide d'un système de diagnostic des particules (DPV-2000, Tecnar, St-Bruno) lors de la projection thermique des revêtements de CaviTec. À l'aide de cet appareil, les distributions de températures et de vitesse des particules ont pu être étudiés lors des différentes conditions de dépôt. Les particules semi-fondues sont ainsi empilées sur le substrat pour former une couche d'épaisseur variable.

3.1.3 Soudure du CaviTec

Dans le cadre de cette étude, des échantillons de CaviTec massique ont aussi été produits par soudage pour des fins de comparaison. Pour ce faire, 2 techniques de soudure différentes ont été utilisées soit la technique de soudage par fil fourrée (FCAW) et par poudre (PTA) qui utilise toutes deux un arc électrique comme source d'énergie.

3.1.3.1 Soudure FCAW

La soudure à arc par fil fourré, telle que décrite dans la section 2.2.3, est la technique qui a servi pour développer le CaviTec et qui est utilisée par les soudeurs d'Hydro-Québec pour réparer les turbines. Les cordons de CaviTec produit chez Eutectic Castolin sont ainsi soudés avec un courant de 190-210 A sous une tension de 26-28 V. Ceux-ci produisant une électrode de 1,2 mm de diamètre orientée avec un angle de 0 à 15° par rapport à la normale de la surface du substrat. Une protection gazeuse à l'argon est utilisée lors du soudage qui est produit en mode pulsé. Les échantillons de soudure sont produits par les techniciens spécialisés d'Hydro-Québec et envoyé à

la découpe avec les plaques de revêtement HVOF. Un schéma de la technique de dépôt est présenté à la Figure 20.

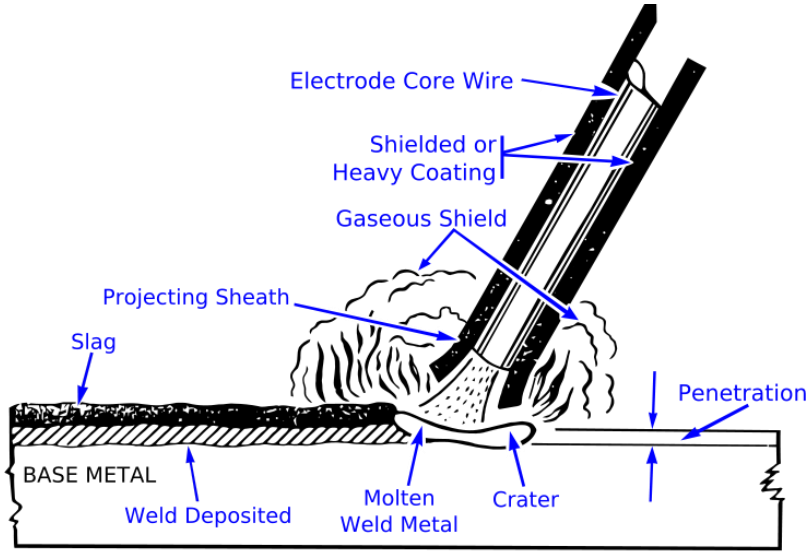

Figure 20: Schémas du procédé de soudage FCAW [87].

3.1.3.2 Soudure PTA

La soudure PTA de son acronyme anglais « Pasma Transfered Arc » utilise, quant à elle, de la poudre comme matériau d'apport au dépôt. Une différence notable de ce procédé avec celui de soudure FCAW est que l'arc électrique permettant la fusion est situé entre les électrodes du système et que la poudre est injectée directement dans l'arc à l'aide d'un gaz inerte de transport (argon) comme illustré dans la Figure 21. Ainsi, il est possible de fondre toute sorte de poudre de même que des poudres composites.

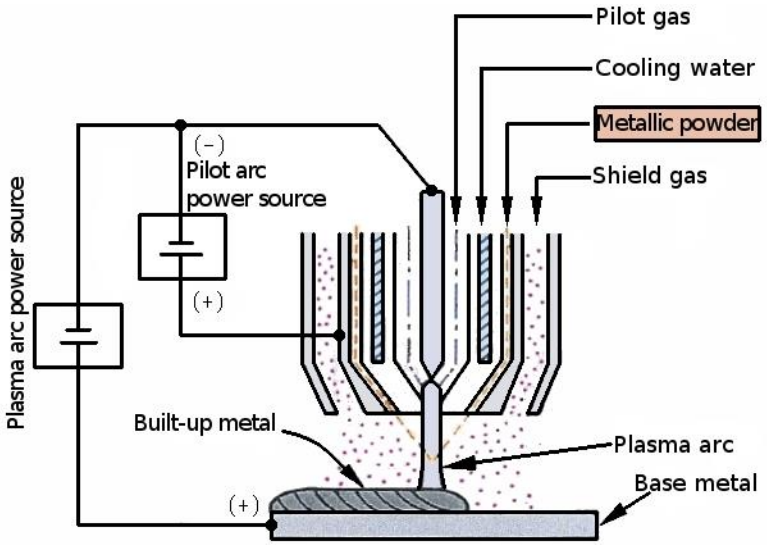

Figure 21: Schéma d'un système de dépôt PTA [87].

La poudre de CaviTec atomisée a donc aussi été testée pour produire des revêtements de soudure PTA. Lors du dépôt une tension de 22 V ainsi qu'un courant de 191 A furent utilisés pour déposer une couche de CaviTec sur un substrat d'acier. Deux épaisseurs de soudure furent déposées pour limiter la contamination provenant du substrat, puisque dans un tel procédé une épaisseur non négligeable du métal de base entre en fusion.

3.1.4 Préparation des échantillons

Dans cette section, le procédé de préparation des échantillons est détaillé. Il inclut la coupe selon les dimensions requises pour les différents tests, la préparation de la surface des spécimens ainsi que le nettoyage de ces derniers. De plus, une préparation supplémentaire est nécessaire pour analyser les sections de revêtements avant et après érosion.

En premier lieu, les échantillons sont envoyés pour être usiné selon des dimensions bien précises. Pour chacune des plaques de revêtement HVOF, la découpe est faite pour produire 24 disques de 15,9 mm de diamètre servant aux tests de cavitation ainsi que 8 échantillons carrés de 25,4 mm de côté servant aux tests mécaniques comme illustrés à la Figure 22. Seuls des disques de cavitation sont produits pour les échantillons de CaviTec soudé et serviront pour toutes les analyses.

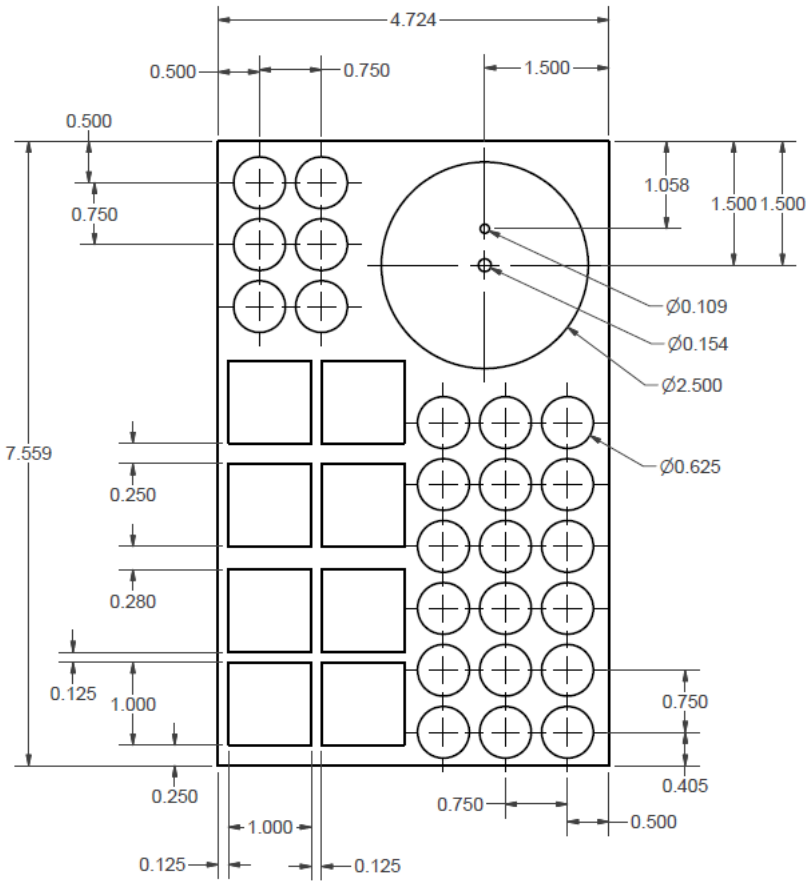

Figure 22: Schéma de découpe d'une plaque de revêtement [mesures en pouces].

La surface de chacun des échantillons est ensuite préparée avec soin par polissage mécanique progressif pour atteindre une rugosité moyenne (Ra) inférieure à 0,1µm. Les premières étapes de polissages se font respectivement avec les tapis de carbure de silicium de 325 et 600 mesh (45 et 30 µm) sous lubrification aqueuse pour aplanir la surface. Puis, des solutions de diamant de respectivement 9 et 3 µm sont utilisées afin d'obtenir une rugosité micrométrique. Finalement une solution de particule d'oxyde d'aluminium de 0,05 µm en suspension est utilisée pour obtenir un fini miroir de la surface. Chacune des étapes de polissage est effectuée sous une vitesse de rotation du tapis de polissage de 250 rpm avec une force appliquée de 20 N par échantillon pour une durée de 60 secondes.

Finalement, un bain ultrasonique de 5 minutes est utilisé pour nettoyer les échantillons. L'acétone puis du méthanol des consécutivement utilisé comme liquide d'immersion afin d'assurer un

nettoyage optimal de la surface. La méthodologie de préparation des sections d'échantillons projetés est la même que celle mentionnée précédemment excepté que la direction de polissage est orientée selon la direction du dépôt afin d'éviter la délamination du revêtement.

3.2 Érosion par cavitation ultrasonique

Il existe plusieurs méthodes pour étudier l'érosion par cavitation telle l'utilisation d'un jet cavitant (ASTM G134) et d'un appareil vibratoire (ASTM G32). Pour cette étude, un montage de cavitation vibratoire indirecte tel que décrit à la section 2.1.3 a été utilisé. Dans un tel appareil, la vibration d'un solide (ici appelé le « tip ») dans le liquide cause des ondes de pression d'amplitude assez élevée pour causer l'apparition de cavitation acoustique. Un générateur ultrasonique (Branson Sonifier 250) au bout de duquel un embout interchangeable de titane (Gr5) est visé est ici utilisé pour générer la cavitation dans de l'eau déminéralisée. Une sonde est utilisée pour mesurer la conductivité et la température de l'eau tandis que le récipient est refroidi avec une circulation d'eau à 18°C dans sa double paroi. Une image du montage utilisé est présentée à la Figure 23.

Figure 23: Montage de cavitation ultrasonique utilisé à l'IREQ conçu selon le norme ASTM G32.

En accord avec les critères de la norme ASTM G32, l'embout de la tige ultrasonique (le tip de titane) est placé à une distance de 500 ±1 µm de la surface de l'échantillon et vibre à une fréquence de 20 kHz avec une amplitude de 50 µm. Des 250 W de puissance disponibles, 30% de l'énergie a été utilisé en puissance de sortie lors des tests de cavitation. Un potentiel de 0V est imposé entre l'anode dimensionnellement stable (DSA®) et l'échantillon placé à une distance de 5 mm l'un de l'autre. La conductivité du liquide d'immersion est conservée sous les 2 µS/cm ce qui donne lieu à une densité de courant inférieure à 2E-06 A/cm^2. De cette façon, l'effet de corrosion, qui de toute façon est considéré comme nul étant donné l'utilisation d'un milieu non corrosif (eau déminéralisée), a pu être contrôlé pour chacun des tests. L'utilisation d'un minuteur branché à la source de cavitation a permis le contrôle précis du temps de cavitation de chacun des essais. Finalement, chacun des échantillons testés est pesé avec une précision de 0,1 mg et la perte de volume de quelques-uns de ceux-ci est mesurée à l'aide de profilométrie par contact (DEKTAK) afin de corréler les résultats et d'estimer la densité des divers revêtements.

Dans ce genre d'étude, la méthodologie de test est très importante pour déterminer la résistance à la cavitation des différents matériaux. Tel que présenté dans la section 2.1.3, les principaux paramètres à déterminer avec la perte de masse des échantillons sont la période d'incubation (τ_{inc}) et le taux d'érosion (ER). Cette information est directement extraite des courbes de pertes de masse en cavitation telle que décrite à la Figure 6. De façon usuelle, la méthodologie utilisée par plusieurs chercheurs pour bâtir de telle courbe est d'éroder un même échantillon pour une longue période (par exemple 8 h) et de retirer l'échantillon périodiquement (à chaque heure par exemple) pour le peser et assurer un suivi de la perte de masse. La reproductibilité de cette méthode est assurée par la réalisation de quelques tests (2-5) avec lesquels on construit une courbe moyenne qui représente le comportement du matériau testé. Cependant, cette technique implique une exposition de l'échantillon à l'air entre chaque période de cavitation et, surtout, un repositionnement de ce dernier dans le montage pour continuer le test d'érosion. Comme il est évident que l'érosion par cavitation est fortement dépendante des impacts d'implosion des bulles d'air à la surface de l'échantillon et que la distribution des bulles de cavitation n'est pas homogène dans un tel système, de telles manipulations ont une influence certaine sur l'évolution de la dégradation du matériau.

De ce fait, la méthodologie utilisée pour bâtir les courbes d'érosion par cavitation dans cette étude implique des essais à durée unique qui ne sont pas retournés dans le montage une fois érodés pour limiter la dispersion due au positionnement de l'échantillon. La courbe est ainsi bâtie à l'aide de l'accumulation de plusieurs tests sur différents échantillons du même type en supposant que, pour un même matériau, le profil de perte de masse est similaire (ce qui a été observé dans plusieurs ouvrages [9], [11], [16], [80]). Un comportement linéaire de la perte de masse est attendu après la période d'incubation des revêtements. Ainsi, la caractérisation de la résistance à la cavitation de chacun des échantillons test a été réalisée à l'aide d'un minimum de 3 essais dans cette période linéaire. De ces points une tendance linéaire est approximée afin de déterminer τ_{inc} et Er. Nous nous sommes ainsi assuré que le coefficient de détermination R^2 (mesure de la qualité de la régression linéaire appliqué aux courbes de perte de masse) soit toujours supérieur à 0,98 pour chacun des matériaux testés, fixant l'incertitude maximale en perte de masse à 5%.

3.3 Caractérisation des revêtements HVOF

Cette section recense les différentes techniques utilisées afin de caractériser la microstructure des revêtement HVOF. Les détails expérimentaux de chaque technique y sont exposés.

3.3.1 Micro-indentation

L'essai d'indentation est un test bien connu de la littérature permettant de déduire les propriétés mécaniques des matériaux [88]. Pour caractériser les propriétés mécaniques des revêtements étudiés, un appareil de micro-indentation (CSM Micro-Hardness Tester) a été utilisé. L'analyse des courbes d'indentation selon la méthode Oliver & Pharr [89] a permis de déduire la dureté (H) et le module d'Young (Y) des couches métalliques à partir des courbes de chargement-déchargement prises lors de l'indentation.

Une pointe de diamant de géométrie Berkovich (pyramide a base triangulaire dont les faces font un angle de 65,3° avec l'axe de la pyramide tel qu'illustre à la Figure 24) est utilisée pour les tests d'indentation réalisés dans cette étude. Afin de déterminer avec précision les propriétés du matériau, un minimum de 50 indentations répétées à différents endroits de façon aléatoire sur la surface est réalisé pour chacun des revêtements. Une force totale de 3 N est appliquée avec

l'indenteur à un taux de 100 mN/s. Une fois la charge maximale atteinte, une pause de 10 secondes à charge constante est prise afin d'uniformiser et stabiliser l'indentation. Par la suite, l'indenteur est retiré du matériau toujours à un taux de 100 mN/s. Pendant le cycle complet de charge et de décharge, la profondeur de pénétration ainsi que la charge appliquée sont enregistrées afin de générer les courbes de chargement-déchargement utilisée lors de l'analyse « Oliver & Pharr » pour déduire les propriétés du matériau. Ainsi, le logiciel compile les résultats en lien avec toutes les indentations et en tire une valeur moyenne des propriétés grâce à une analyse statistique. Bien entendu, la microstructure propre de chacun des matériaux influencera les résultats d'indentation. Par exemple, une indentation localisée au joint de grain d'un alliage ne subira par la même résistance que celle circonscrite dans un seul grain. C'est pourquoi l'analyse statistique est nécessaire.

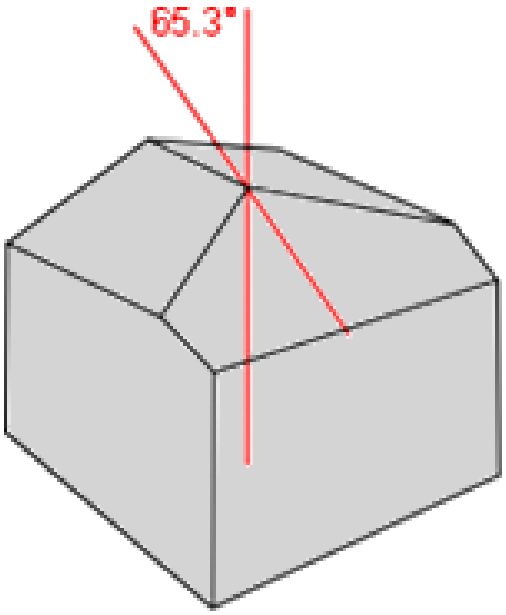

Figure 24: Géométrie d'une pointe d'indentation de type Berkovich [90].

3.3.2 Tests Scratch en section

Une des propriétés mécaniques d'intérêt pour les revêtements de projection thermique est la force de cohésion. Comme ces matériaux sont composés de particules semi-fondues empilées les unes sur les autres, les régions frontières entre 2 particules (inter-splat) sont souvent identifiées comme

le maillon faible de la cohésion de telle structure. Afin de mesurer la force de cohésion interne des revêtements de projection thermique plusieurs techniques existent tels le test de traction, le test de courbure (« bending test ») et le test scratch en section.

Le test scratch en section peut être utilisé pour obtenir des mesures qualitatives ou des mesures qualitatives en fonction de la méthodologie d'analyse qui est utilisée [14]. Généralement, une pointe sphérique de type Rockwell est utilisée dans ce genre d'essai. Sur une section d'échantillon préalablement poli et encastré dans de la résine, le point d'ancrage de la rayure se situe dans le substrat et se dirige vers la surface de revêtement, dans la direction perpendiculaire à l'interface substrat/revêtement, pour se terminer dans la résine d'enrobage. La charge normale et la vitesse sont fixées en fonction de type d'échantillon et de son épaisseur. La trace laissée dans le matériau est ensuite étudiée de façon similaire à un test scratch conventionnel afin de caractériser l'adhésion et la cohésion du système.

L'analyse de la trace résiduelle permet d'identifier les signes de défaillance du matériau. La présence de fissures, de fortes variations du coefficient de friction et des pics d'émissions acoustiques sont différents éléments qui peuvent être considérés dans l'analyse. De plus, l'effondrement du revêtement en forme de cône, lorsque la pointe approche l'interface revêtement/résine, permet aussi de caractériser sa cohésion [91]. Plus le cône d'effondrement à une surface élevée, moins l'énergie de cohésion du revêtement est grande. De cette forme caractéristique, on peut aussi déduire une longueur critique (C_L sur la Figure 25) qui est par définition la distance entre la projection du sommet cône d'effondrement et la surface de l'échantillon (interface revêtement/résine) [92]. Cette dimension, utilisée pour des études comparatives, varie proportionnellement à la pression appliquée lors de la rayure et est fonction des propriétés de cohésion du revêtement. Ce type d'analyse se compare très bien aux autres mesures de cohésion (test d'étirement et de courbure) et a démontré donner des résultats précis et intéressants pour les revêtements formés par projection thermique.

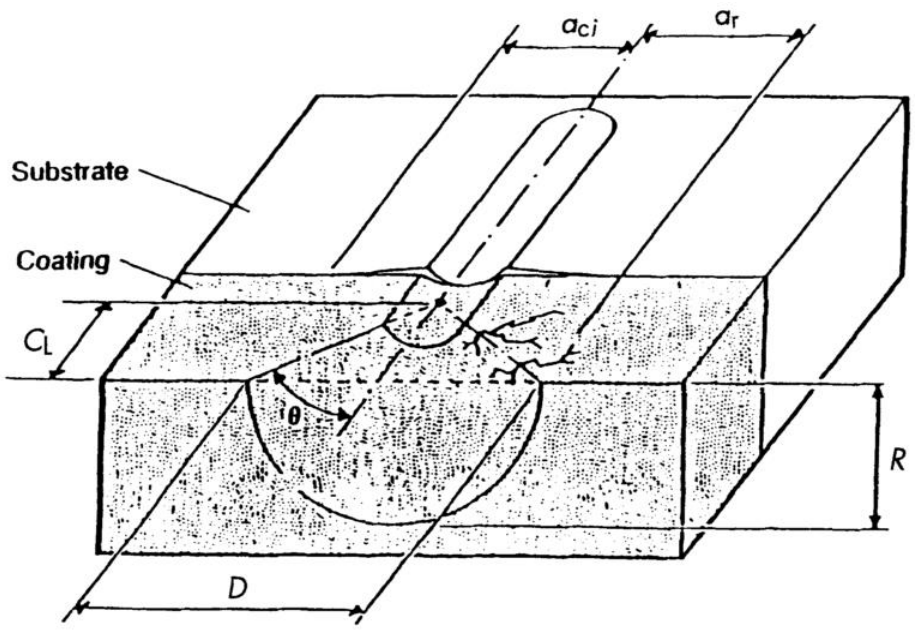

Figure 25: Schématisation du cône de déformation causé par un test Scratch en section [92].

Pour comparer la cohésion des revêtements HVOF de cette étude, une pointe de type Rockwell C de diamètre de 200 µm a été installée sur un appareil de micro-rayure (CSM Micro-Scratch tester). Des rayures de 750 µm sous une charge normale variant entre 5-15 N ont été réalisées sur les échantillons d'intérêts. L'analyse optique des traces combinée aux courbes caractéristiques de profondeur résiduelle et de frottement a permis d'établir la longueur critiques des cônes d'effondrement et de classer de façon comparative la cohésion des différents revêtements.

3.3.3 Diffraction des rayons X

La méthode de diffraction des rayons X est largement utilisée dans le domaine de caractérisation des matériaux afin de déterminer l'organisation des atomes dans la matière. Dans ce type d'analyse, on balaye un faisceau focalisé de rayons X, possédant une longueur d'onde de l'ordre de grandeur de la distance interatomique des matériaux (raie kα Cu = 1,541Å), à la surface des échantillons selon différents angles d'incidence. Dans la configuration Bragg-Brentano (ou θ-2θ) le détecteur se déplace de façon à récolter la réflexion du faisceau incident. L'analyse du faisceau réfléchi à la surface d'un échantillon permet de déduire l'orientation des plans cristallins produisant de l'interférence constructive.

Dans ce projet, un diffractomètre (modèle Discover D8 de Bruker) a servi à l'analyse cristallographique des différents échantillons. Une tension de 40 kV ainsi qu'un courant de 40 mA appliqués sur un émetteur de cuivre ont permis de produire le faisceau de rayons X. Des fentes de 0,6 mm de largeur placées à la source et au détecteur ainsi que des fentes de Sollers furent utilisées pour atténuer le bruit du signal. Dans la configuration Bragg-Brentano, les angles d'incidences entre 20 et 90° furent analysés par incrément de 0,05° avec un temps d'intégration de 0,5 seconde afin de caractériser la structure globale des différents échantillons. Pour des fins de comparaison, ces paramètres furent conservés pour tous les spécimens étudiés. De plus, pour certains échantillons d'intérêt, la région angulaire comprise entre 30-55° fût analysée avec un incrément de 0,01° pour réussir à bien discerner les pics principaux du changement de phase.

3.4 Caractérisation des mécanismes d'érosion par cavitation

Cette section présente les techniques d'analyse ayant servies à identifier les mécanismes d'usure en érosion par cavitation n'ayant pas encore été présentée.

3.4.1 Profilométrie mécanique

Un appareil de mesure en profilométrie mécanique de type DEKTAK (Bruker) a servi à déterminer la topographie avant et après cavitation pour les différents échantillons. Il a permis, entre autres, de déterminer la rugosité des échantillons et d'établir une reconstruction 3D de la surface. La pointe utilisée se termine par une géométrie conique à 45° et possède un rayon de 12,5µm permettant une détection précise des rugosités (définition de l'ordre d'une dizaine de nanomètres), mais limitant quelque peu la définition des cratères tels qu'illustré à la Figure 26.

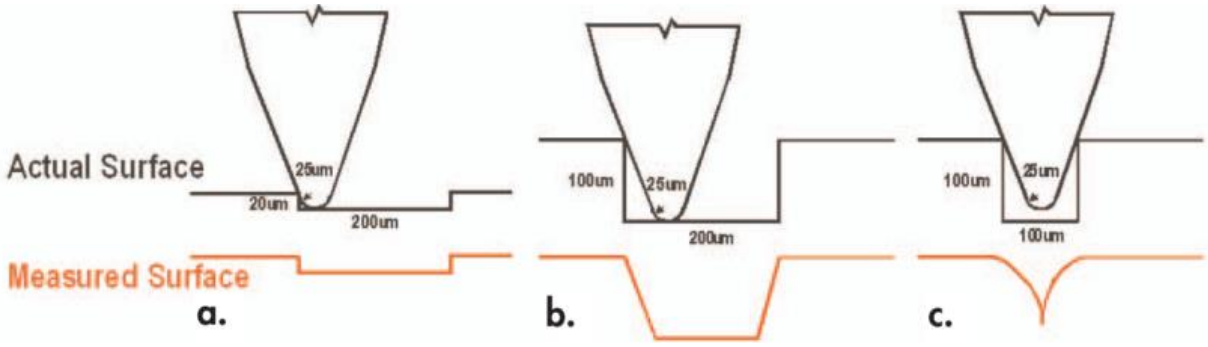

Figure 26: Exemple de surfaces mesurées avec une pointe DEKTAK de 25 µm de rayon [93].

Pour déterminer la rugosité des échantillons, un passage linéaire simple de la pointe à la surface des échantillons fut programmé dans le logiciel du profilomètre. D'une longueur de 10 mm, le passage est effectué en 30 secondes. Aussi, cette mesure permet une approximation de la courbure initiale de l'échantillon. De plus, une série de 250 passages de même longueur sur une largeur de 10mm a été programmée afin de construire une représentation 3D de la surface. Ainsi, la zone érodée des échantillons est totalement couverte et il est possible d'obtenir une approximation de la perte volumique. Bien entendu, cette mesure est assez longue et dispose d'une précision limitée par les facteurs géométriques mentionnés précédemment; c'est pourquoi très peu d'échantillons ont été ainsi analysés en perte volumique.

La profilométrie mécanique fut donc un outil pratique pour visualiser les caractéristiques topographiques de l'érosion par cavitation, calculer la densité des échantillons à la suite de leur perte de masse et, surtout, contrôler l'état de surface initial avant les tests de cavitation pour assurer une bonne reproductibilité. Les différentes limites rattachées à la technique nous ont cependant obligés à nous diriger vers d'autres méthodes afin de bien caractériser les mécanismes d'érosion par cavitation.

3.4.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage permet l'observation à très fort grossissement de diverses pièces conductrices. La focalisation d'un faisceau d'électrons énergétiques permet une meilleure résolution d'observation que la microscopie optique qui est fondamentalement limitée par la diffraction. Pour y arriver, les échantillons sont insérés dans une enceinte sous vide. Des lentilles électromagnétique et électrostatique stabilisent et focalisent le faisceau d'électrons à la surface de l'objet observé.

Une tension de 15 kV ainsi qu'une distance de travail approximative de 15 mm ont été utilisées comme paramètre principal d'imagerie. Dans ces conditions, un facteur de grossissement jusqu'à 5000x a réussi à produire des images nettes permettant de distinguer des inclusions de l'ordre de la centaine de nanomètres. Deux détecteurs différents ont servi à la prise d'image, servant chacun à mettre en évidence différents aspects des échantillons.

Le détecteur principal récoltant le faisceau réfléchi d'électrons a d'abord été utilisé. Ce dernier permet un grossissement et une netteté maximale de l'image tout en faisant ressortir la topographie de la surface. Un détecteur de type LABE (Low Angle Backscatered Electron), récoltant les électrons rétrodiffusés à bas angles, a aussi été utilisé pour l'analyse des divers spécimens. L'avantage principal de ce détecteur est qu'il permet de faire ressortir les différents composés chimiques permettant de distinguer d'un même échantillon les régions sombres causés par des oxydes de celles causées par des porosités.

En plus de l'analyse combinée des différents détecteurs, une analyse dispersive en énergie de type EDS a été réalisée sur certains échantillons d'intérêt. Une cartographie élémentaire des revêtements a ainsi pu être obtenue de même qu'une identification ponctuelle des éléments d'alliage.

En somme, la microscopie électronique à balayage est un outil puissant permettant l'observation à l'échelle micrométrique de la microstructure des revêtements. Dans ce projet, elle a entre autres permis de complémenter l'analyse de défaillances par l'identification de fissure et de confirmer la composition chimique de régions d'intérêts.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1: CAVITATION EROSION BEHAVIOR OF HVOF CAVITEC COATINGS

Sébastien Lavigne[a], Fabrice Pougoum[a], Sylvio Savoie[b], Ludvik Martinu[a], Jolanta E. Klemberg-Sapieha[a] and Robert Schulz[b]

[a]Engineering Physics Dept., Polytechnique Montréal, Montréal (QC), Canada, H3C 3A7

[b]Materials Science Dept., Institut de recherche d'Hydro-Québec (IREQ), Varennes (QC), Canada, J3X 1S1

Accepté par Wear le 10 juin 2017 ; Disponible en ligne le 11 juin 2017
DOI : 10 1016/j.wear.2017.06.003

ABSTRACT

CaviTec® is an alloy known for its high resistance to cavitation erosion. Under cavitation, this material absorbs impact energies and undergoes a structural phase transformation. This attribute gives rise to a long incubation period before erosion and material loss take place. In this work, CaviTec powders were prepared by water atomization and mechanical alloying. Coatings were deposited on 304-type stainless steel substrates using the high-velocity oxy-fuel (HVOF) technique and their mechanical properties were evaluated using indentation. The cavitation erosion properties were evaluated using an ultrasonic cavitation erosion tester. The microstructure was studied using X-ray diffraction and scanning electron microscopy (SEM). The cavitation erosion resistance of coatings prepared from atomized CaviTec powder was enhanced when powders were milled prior to deposition. The resistance was further improved by optimizing deposition conditions reaching performances comparable to Stellite-6 and WC-CoCr HVOF coatings. Inspection using SEM micrographs of the damaged surface of CaviTec coatings indicates that surface degradation and material loss initiated at defect sites such as pores and inter-splat boundaries. This preferential erosion led to the removal of CaviTec particles before significant phase transformation took place in the material.

Keywords: CaviTec powder; Ball milling; HVOF; austenitic steel; Cavitation erosion; Ultrasonic cavitation

4.1 Introduction

Cavitation erosion is a phenomenon that typically occurs in liquid when a sudden drop of pressure below the liquid-vapor equilibrium pressure takes place. During cavitation, unstable micron-size gas bubbles form and subsequently collapse. This phenomenon creates shock waves and water jets in turbulent flows which can impact surfaces and initiate cavitation erosion damage [1]. In such case, the pressure of the gas bubbles generated can reach several GPa. These impact pressures generate fatigue in materials and lead to crack propagation and severe material degradation [2].

Hydropower turbine blades are good examples of components subjected to severe cavitation erosion [3, 4]. Over the years, the enhancement of cavitation resistance of components has been a major concern for the electric power industry [5]. A special austenitic alloy which undergoes a phase transformation upon deformation was considered as a potential material solution to resolve this problem [6, 7].

Developed in the 80s to repair hydraulic turbines, CaviTec is an Fe-based corrosion resistant austenitic alloy optimized for cavitation erosion resistance [8]. This material is typically produced in wire (rod) form, and protective weld overlays are prepared using the Flux Cored Arc Welding (FCAW) technique. It has been shown that CaviTec weld overlays exhibit longer incubation period (~10 hours under standard ultrasonic test conditions) and higher cavitation resistance compared to Stellite-21 and austenitic SS308 [5]. For hydraulic turbine blades used in service, incubation periods of 35 000 hours have been reported after being repaired with CaviTec.

The good cavitation resistance of this austenitic steel is due to the capacity of the material to absorb impact energies by inducing a structural phase transition. The f.c.c. austenitic phase (γ) of CaviTec transforms into martensitic h.c.p. and c.c. phases (α' and ϵ) following a structural transition called (TRIP) effect [9], [10]. Finding the appropriate alloy composition that minimizes stacking fault energies [11] to ease phase transformation was key in the development of this material [12]. The phase transition increases surface hardness by a factor of two and as a result, the material becomes even more resistant to cavitation [5], [8]. This provides a double benefit for cavitation resistance, a long incubation period during the phase transition and a low erosion rate once the new hard phase has been formed.

In hydropower plants, thermal spray technologies are gradually used as alternative methods to replace conventional welding techniques [13]. In particular, the high velocity oxy-fuel (HVOF) deposition allows one to fabricate dense and thick coatings for a broad range of applications [14]–[16]. Such coatings often exhibit low porosities (less than ~2 %) and unique mechanical properties [17]–[19]. In the present HVOF technique, a hot gas is formed in the gun by the combustion of a mixture of oxygen and kerosene, and powders are injected in the gas stream and projected as high speed toward a substrate. Coatings are formed from the buildup of molten and semi-molten particles.

In the literature, the influence of mechanical properties (hardness and elastic modulus) of HVOF coatings on cavitation erosion resistances often leads to contradictory results. Some reports indicate that the cavitation resistance correlates with the coating hardness [20] while in other cases, a direct correlation cannot be established [21]. In this study, the relationship between the mechanical properties of CaviTec coatings and their resistance to cavitation erosion will be also investigated.

High energy ball milling is a technique commonly used to produce nanocrystalline powders in which particles are continuously fragmented, plastically deformed and cold-welded. The final powder exhibits a fine microstructure in which stable and/or metastable phases are present and uniformly distributed [22], [23]. Moreover, it has been reported that in some cases, the milling of powders prior to deposition improves the deposition efficiency and the mechanical properties of HVOF coatings [17], [24], [25].

The objective of this work is to evaluate the influence of ball milling and HVOF deposition conditions on the cavitation erosion resistance of CaviTec coatings, and compare the results with well-known cavitation resistant coatings such as Stellite-6 and WC-CoCr prepared by the same technique. An investigation of the main mechanisms of surface degradation is presented based on the analysis of SEM micrographs of surfaces and cross-sections of eroded samples.

4.2 Materials and experimental methods

4.2.1 Powder preparation

CaviTec raw powders with an average particle size of 143 ±61µm were prepared by water atomization and provided by Eutectic Castollin Inc (Granby, Qc, Canada) with the nominal composition shown in Table 1. Ball milling of the raw CaviTec powder was performed for 6 h at high energy (1000 rpm) using a high-energy ball mill (HEBM) system (Zoz 2 litres, CM01 ball mill, Simoloyer GmbH). The process was carried out in an atmosphere of argon with stainless steel metallic jar and balls (5mm diameter). The ball-to-powder weight ratio was 10:1. The compositions of the as-atomized and as-milled powders, measured by X-ray fluorescence (XRF) using a LECO-TCH600 instrument, are reported in Table 1. Ball-milled and as-atomized (un-milled) CaviTec powders labelled M6 and UM, were sieved between 10 and 53µm prior to the HVOF deposition. Compositions of commercial WC-CoCr and Stellite-6 powders, obtained from Praxair (named 1350VM and Co106-1, respectively), are also presented in Table 1.

Table 1: Nominal, as-atomized and as-milled compositions of CaviTec powders and of commercial WC-CoCr and Stellite-6 powders [weight percent].

	Fe	Cr	Mn	Co	Si	C	N	W
Nominal	61	17	10	9	3	0.2	0.2	-
As-atomized	57.6	16.8	11.9	8.39	2.5	0.22	0.14	-
As-milled	62.8	17.1	9.2	9.1	1.5	0.22	0.15	-
WC-CoCr	-	4.0	-	10.0	-	5.3	-	80.7
Stellite-6	-	27.0	-	67.1	1.0	1.1	-	3.8

4.2.2 Coatings preparation

All powders were deposited on 304 type stainless steel (SS304) substrates 190 mm x 120 mm x 1.5 mm in size using a Praxair J-P 8000 HVOF system. The measured width of the beam at half maximum is about 1cm. Sandblasted with alumina (grit 60) and cleaned with methanol, substrates were fixed horizontally and sprayed using an HVOF gun mounted on an ABB robot arm controlled by a computer. The gun with a 11 mm nozzle diameter was moved at a speed of 10 cm/s and displaced by 10 mm between each line scan. Moreover, between each two pass/layers, the direction of the scans was shifted by 90 degrees. Two HVOF deposition conditions were used for CaviTec powders, namely the "high velocity" (HV) and the "low velocity" (LV). The conditions were chosen in order to generate different Oxygen/Fuel ratios and velocities while WC-CoCr and Stellite-6 powders were deposited using the parameters recommended by the manufacturer (Table 2). CaviTec weld overlays were also prepared by the flux cored arc welding technique using standard deposition parameters [26].

The temperature and particle velocity corresponding to LV and HV deposition conditions were measured using a DPV-2000 monitoring system from TECNAR (St-Bruno, Canada). For both CaviTec powders (UM and M6), in-flight particles had about the same speed and temperature. Note that in this work, coatings prepared from commercial powders were solely used to compare cavitation results.

Table 2: HVOF deposition conditions

Conditions	Oxygen flow [SCFH]	Stand off [inch]	Barrilet [inch]	O/F ratio	Combustion pressure [Psi]	Temperature [°C]	Speed [m/s]
CaviTec HV	1850	13	4	1.4	90 ±2	2111 ±260	748 ±92
CaviTec LV	1500	13	4	1.0	80 ±2	2032 ±297	684 ±91
Stellite-6	1850	15	6	1.4	92 ±2	n/a	n/a
WC-CoCr	1850	15	6	1.2	99 ±2	n/a	n/a

Prior to the mechanical characterization and the cavitation erosion tests, specimens were cut into discs (16 mm in diameter) and polished using silica foils (grit 320-1000) under water lubrication. Mirror surface finish was obtained using diamond suspension of 9 and 3 μm powders. Finally, sub-micron roughness was achieved using 0.05 μm alumina powder suspension. After polishing, all samples were cleaned in an ultrasonic bath of acetone and methanol for 5 minutes to remove residual debris from the surface.

4.2.3 Mechanical characterization

Mechanical properties (hardness and Young's modulus) of the HVOF coatings were measured by indentation using a CSM Micro-Combi test apparatus equipped with a pyramidal Berkovich diamond tip. Matrices of 50 indentations were performed and analysed for each sample. During indentation, the normal load was linearly increased up to 3N, kept constant for 30sec, and linearly

decreased down to zero. Hardness and Young's modulus were calculated using the Oliver & Pharr method [27].

Scratch tests were also performed on polished cross-section of the HVOF coatings using a CSM Micro-Combi tester equipped with a diamond Rockwell C indenter (radius of 200 μm). The normal load was fixed at 5N and the scratch length of 0.75mm started in the substrate and finished in the resin. A qualitative comparison of coating cohesion strengths was made. The cohesion strength was evaluated as poor or good depending on the number of defects (cracks, scars for particle extraction etc.) within the scratch. Cohesive failure within the film was observed for all specimens [28], [29].

4.2.4 Ultrasonic cavitation erosion test

Cavitation tests were carried out in accordance with the ASTM G32 standard in a demineralized water maintained at laboratory temperature (~23 °C) [30]. The titanium tip (grade 5) of the vibrating horn (10mm diameter) was placed at 500 ±1 μm above the sample, and 30 % of the 250W power source was used to produce 50 μm amplitude oscillations at 20 kHz.

Fig.1 presents a typical cavitation erosion curve of mass loss as a function of time. During the incubation time (τinc), the material absorbs energy without losing significant mass. The second segment of the curve shows a linear trend. The slope and the intersection of the linear fit with time axis determine the erosion rate (ER) and τinc, respectively. In this work, each point on the curve represents one sample and a single test. A minimum of three samples was used in the "linear" segment of the curve to obtain ER and τinc. The mass loss was measured by weight using a scale with an accuracy of 0.1 mg and the surface of the samples before and after the cavitation test was scanned using a DEKTAK mechanical profiler equipped with a tip of 12.5 μm radius. Note that the surface roughness before the tests was lower than 0.2 μm. Finally, comparisons between coatings in this study were made based on mass losses rather than eroded volumes because weight measurements are precise and easy to take while initial surface curvatures of samples and narrow cavitation pits introduce significant errors in profile measurements. Moreover, using mass losses in this study doesn't influence the main conclusions of the paper. For comparison, the respective

densities of CaviTec, WC-CoCr and Stellite-6 are 7.6 g/cm3, 14.6 g/cm3 and 8.4 g/cm3 respectively.

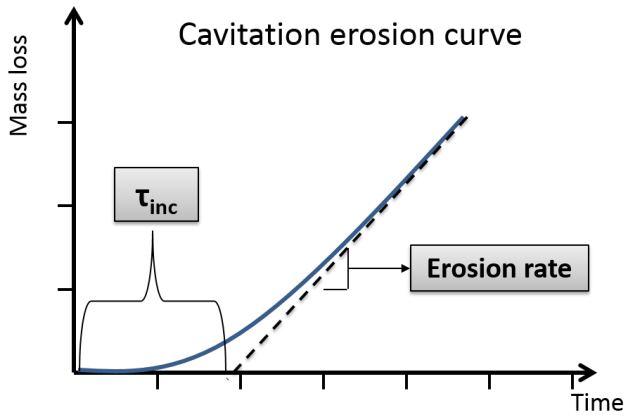

Figure 1: Typical cavitation erosion curve.

The structure of powders was obtained by X-ray diffraction (XRD) using a Brüker D8 Discover diffractometer in the θ-2θ configuration equipped with a 10 mm wide slit and using Cu Kα radiation. For the XRD analysis, the range of 2θ angles was chosen from 40 and 55 degrees because the main peaks of the various phases of CaviTec fall in this range [8]. The morphology and composition of samples at the surface and in cross-sections of HVOF coatings were investigated using a 7200 JEOL scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy dispersive X-ray analyzer (Inca X-max 80 Oxford) operated at 15 kV. The mechanisms of erosion during the cavitation process were determined by analyzing SEM micrographs of eroded surfaces and cross-sections.

4.3 Results

4.3.1 CaviTec powder structure

XRD diffractograms presented in Figure 2 show the evolution of the CaviTec powders with respect to the ball milling time. The initial powder (as-atomized) is mostly austenitic as revealed by the presence of the gamma phase (γ). Between 1 and 3 h of milling, the transformation of the austenite

into a martensitic phase (α') has taken place. Moreover, milling breaks the natural surface oxide and disperses it within the powder particle (peak around 2θ ≈ 35° disappeared after 1h). After 6 h, a broad peak around 2θ ≈ 44° is observed, representing a convolution of peaks of both phases. The large width of the peaks also suggests partial amorphization of the structure.

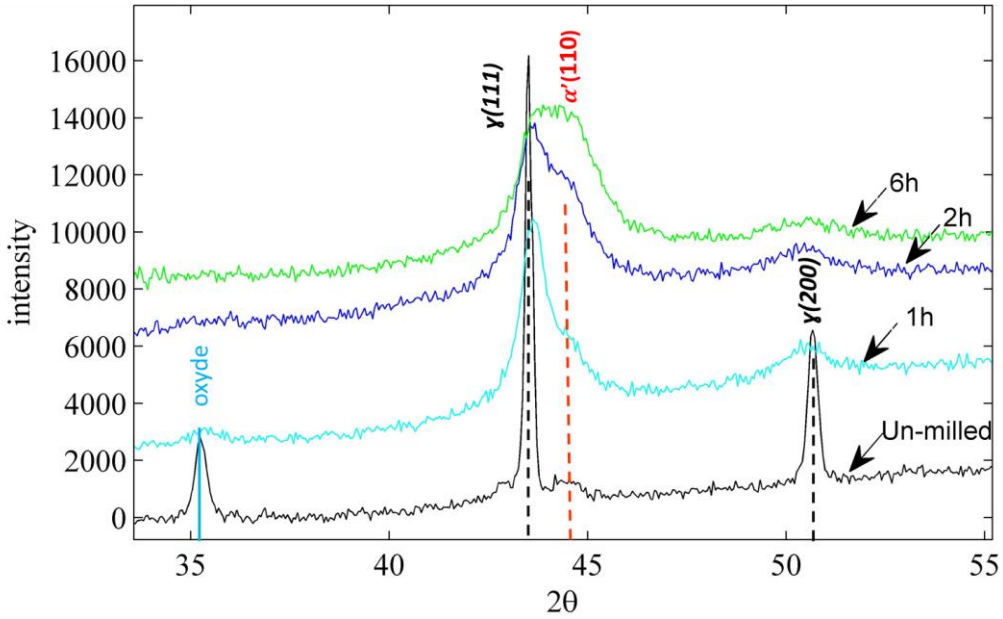

Figure 2: Effect of milling on the CaviTec powder structure.

The average particle sizes after sieving the un-milled and 6h milled powders were 29 and 33 ±12 μm, respectively. SEM micrographs of powders are shown in Figure 3. The as-atomized un-milled powder exhibits a quasi-spherical shape (Fig.3a), while ball-milled powders have irregular shapes (Fig.3b).

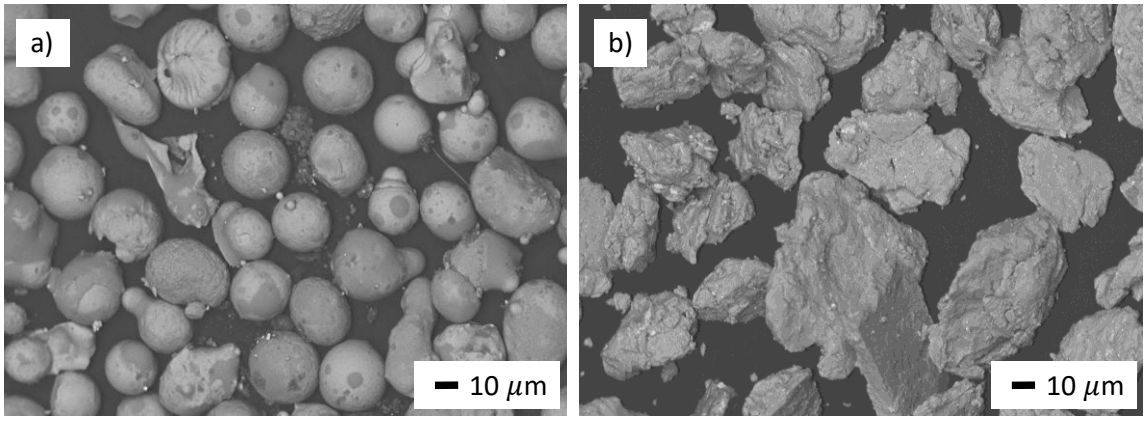

Figure 3: SEM images of sieved CaviTec powder: a) un-milled, and b) after 6h milling.

4.3.2 Microstructure of the CaviTec HVOF coatings

Un-milled (UM) and ball-milled (M6) powders were used for the fabrication of both HV and LV coatings (see Table 2). Table 3 presents compositions measured by EDS of the HV coatings made from un-milled (UM) and 6h milled (M6) powders. The compositions of the corresponding coatings made using the LV conditions are very similar. Residues include elements such as oxygen, nitrogen and carbon. The composition of a weld overlay prepared on a SS304 substrate using the FCAW welding technique and a CaviTec weld wire from Eutectic Castolin is also presented for comparison [26].

Table 3: Coatings chemical compositions [weight percent]

Samples	Fe	Cr	Mn	Co	Si	Residues
CaviTec Weld	65.2	16.3	8.3	7.7	2.0	0.5
CaviTec HVOF UM	60.3	16.4	9.3	8.7	2.6	2.7
CaviTec HVOF M6	61.9	17.3	7.9	9.0	2.2	1.7

Figure 4 compares the XRD diffractograms of the CaviTec welded sample (Figure 4a) with those of CaviTec HVOF coatings prepared from atomized un-milled and ball-milled powders (Figures 4b and 4c). The main peaks in all diffractograms correspond to the γ austenitic phase. The intensity of the γ(200) peak with respect to the γ(111) peak is lower in the cases of the coatings. The martensitic α'(110) peak is observed in all diffractograms while the hexagonal form of this phase ε is only present in the case of the welded sample.

Commercial powders of Stellite-6 (-45μm/+11μm) and WC-CoCr (-45μm/+16μm) were also used to fabricate HVOF coatings [31]. In those cases, the deposition conditions shown in Table 2 were those recommended by Praxair.

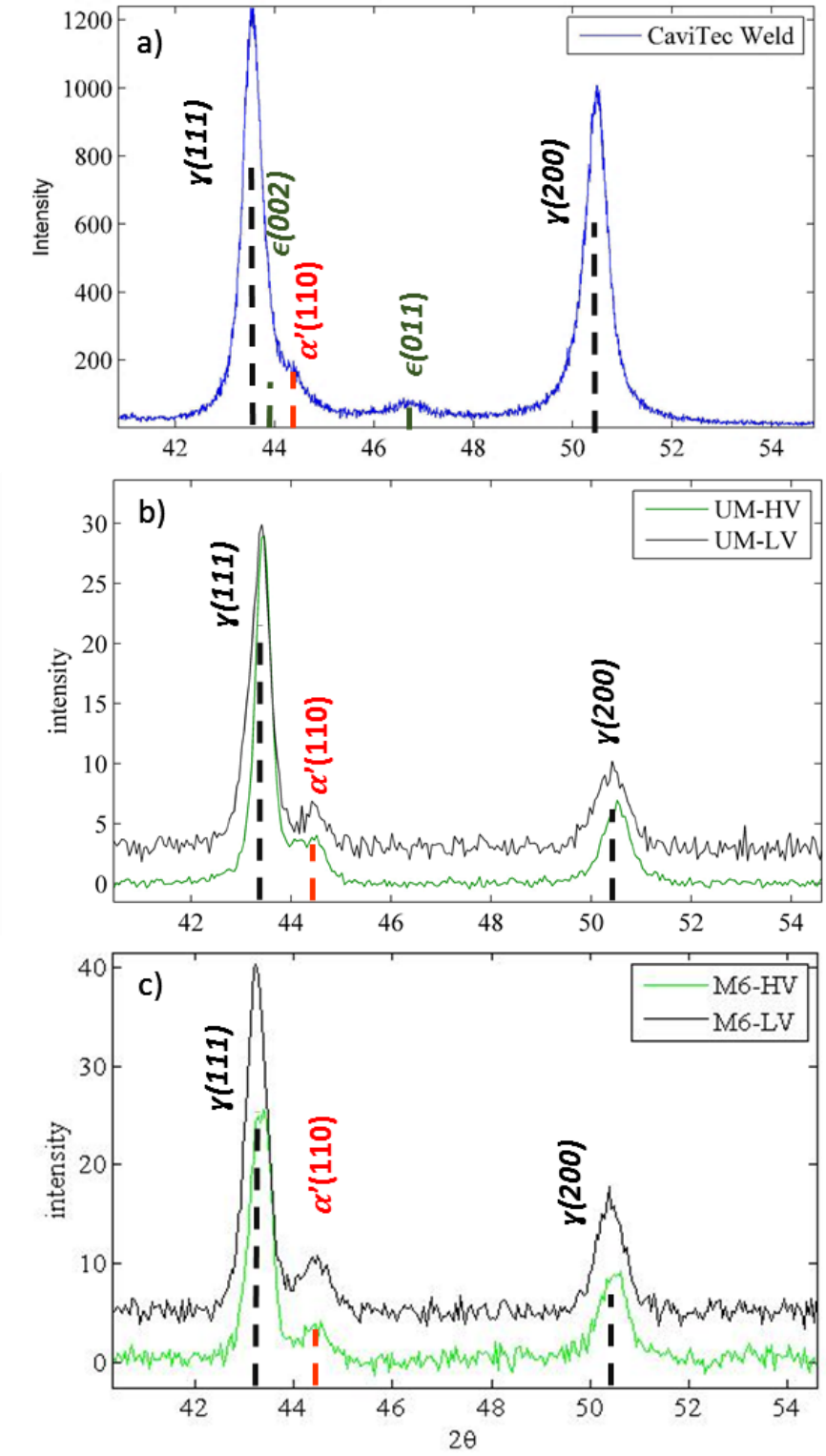

Figure 4: XRD patterns of CaviTec: a) welded sample, b) HVOF coatings formed using atomized powder, c) HVOF coating formed with 6h milled powder.

4.3.3 Mechanical properties of HVOF coatings

Table 4 shows that the ball milling process leads to a small rise of harnesses while the HV deposition condition leads to a large increase of hardness (about 1 GPa) for both the UM and M6 coatings. It is interesting to note that the hardness and thickness of coatings follow the same trend. Specifically, sample M6-HV (240µm thick) is the hardest CaviTec coating and has almost three times the thickness of the UM-LV coating (85um). However, no significant correlation is observed for the elastic modulus. For Stellite-6 and WC-CoCr coatings, higher hardness values are observed since both materials contain hard carbide phases [32], [33].

Table 4: HVOF coatings characteristics

Coating name	Deposition condition	Passes [#]	Thickness [µm]	H [GPa]	E [GPa]	Cohesion Strength
UM-HV	HV	8	130 ± 9	5.5 ± 0.5	156 ± 7	Poor
UM-LV	LV	8	85 ± 17	4.6 ± 0.5	153 ± 15	Poor
M6-HV	HV	8	240 ± 20	5.8 ± 0.6	134 ± 6	Good
M6-LV	LV	8	115 ± 18	4.8 ± 0.8	175 ± 19	Poor
Stellite-6	1256F	10	340 ± 25	7.4 ± 0.7	180 ± 14	Good
WC-CoCr	1350VM	5	107 ± 12	12.1 ± 1.3	220 ± 10	Good

Figure 5 shows results from scratch tests on CaviTec coatings made at high velocity using unmilled and milled powders. The observations indicate that cracks propagate perpendicularly to the scratch direction along splat boundary regions. Cohesion strengths were qualitatively evaluated as poor or good in Table 4. Coatings with low cohesive strength showed numerous cracks in and near the edges of the track as well as splat extractions from the coating (Figure 5a). Coatings with high cohesive strength showed little sign of crack and almost no splat extraction (Figure 5b).

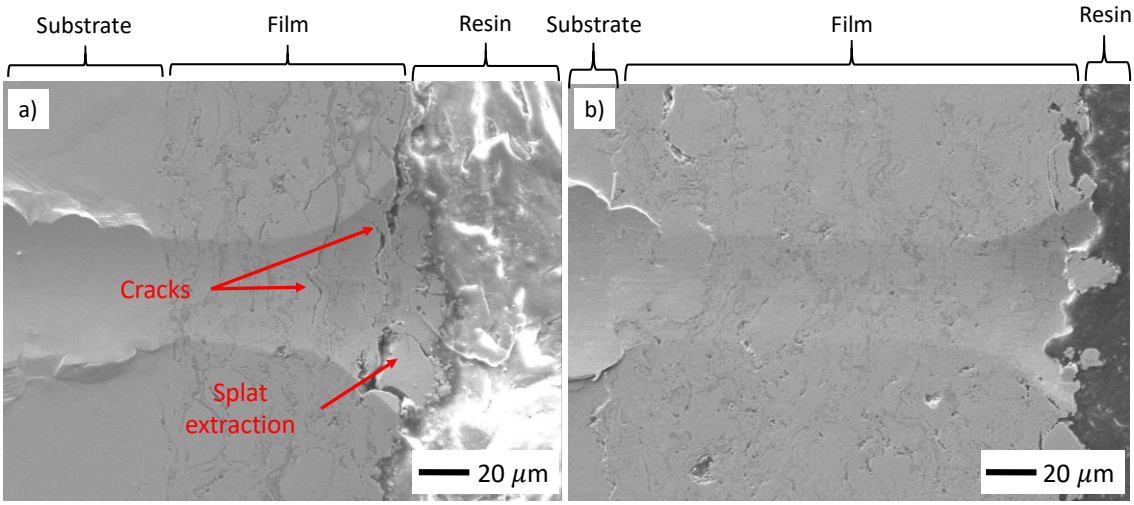

Figure 5: SEM images of the HVOF coating cross-sections after the scratch test: a) poor (UM-HV) and b) good (M6-HV) cohesion behavior.

4.3.4 Cavitation erosion

Cavitation erosion (CE) resistance of all coatings is compared in Figure 6 presenting the mass loss as a function of time for all samples studied in this work. CaviTec coatings made from M6 powders have better CE resistance (lower mass loss) than the coatings made from UM powders. Furthermore, the HV deposition condition also has a beneficial effect on the cavitation erosion resistance of coatings. After 2h of erosion, the M6-HV coating has 57% of the mass loss of the UM-HV coating and 66% of the mass loss of the M6-LV sample. In this figure, the CE resistances of HVOF CaviTec coatings are also compared with those of the well-known hard HVOF WC-CoCr and Stellite-6 coatings. The best-performing HVOF CaviTec coating (M6-HV) possesses a CE resistance comparable with those of WC-CoCr and Stellite-6 coatings on a mass loss basis. CaviTec weld overlay is much better and is still in the incubation period in the first 8 hours of cavitation. The mass loss after 8 hours is only 0.3 mg. The ER and τ_{inc} values of HVOF coatings have been extracted using the linear part of each curve as described in Section 2.4 and are shown in Figure 7 to compare the cavitation resistance of those thermally sprayed specimen.

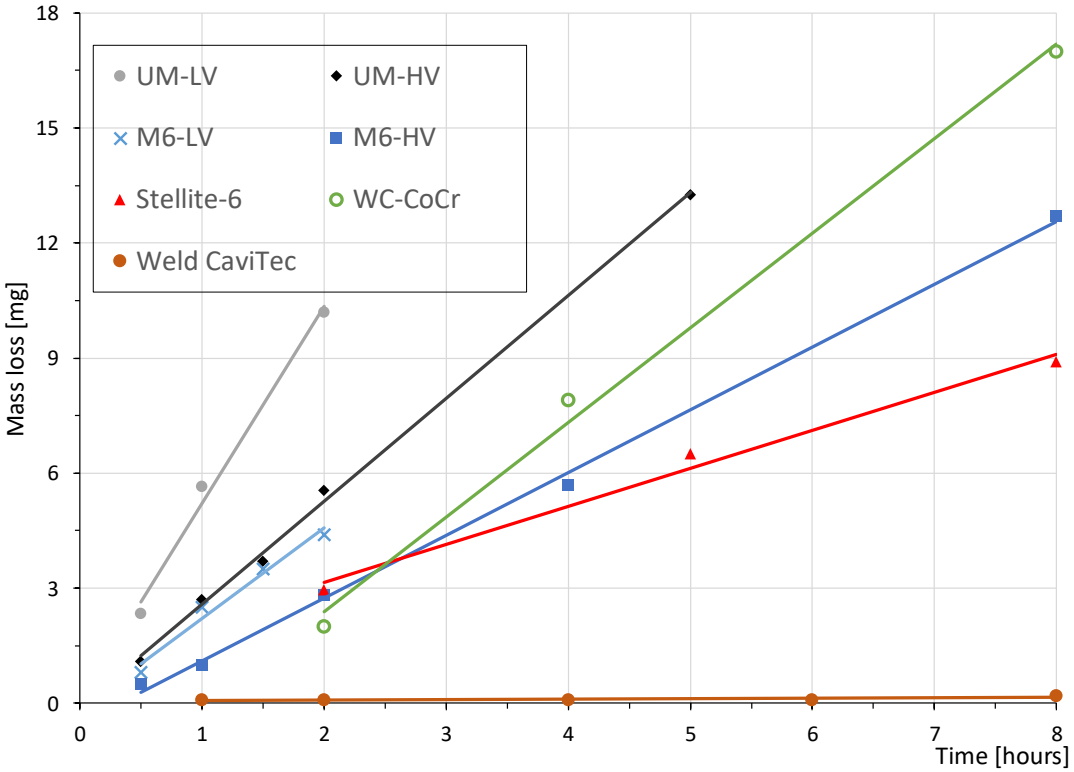

Figure 6: Cavitation erosion curves of studied samples.

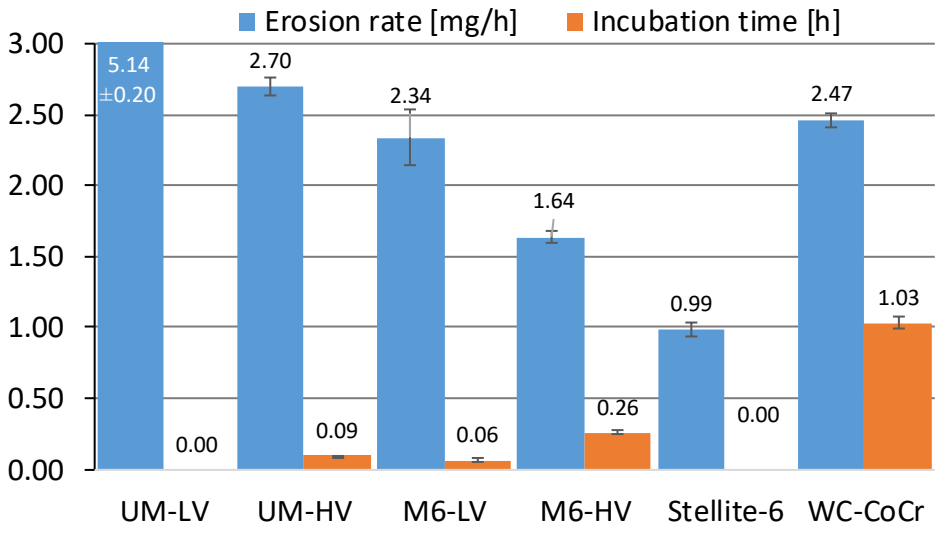

Figure 7: Cavitation erosion characteristics of HVOF coatings.

The ER of the CaviTec M6-HV (1.64 mg/h) coating is lower compared to other CaviTec coatings. Furthermore, the τinc increases from 0 for the UM-LV sample to 0.26 hour for the M6-HV coating. Compared to the best CaviTec coating, Stellite-6 has a slightly lower ER (0.99 mg/h) but no incubation time was observed, while the negative appearance of the incubation period is due to the non-linearity of the cavitation curve. The material removal of the Stellite-6 sample starts at the very beginning of the test but the erosion rate decreases after a certain time. The WC-CoCr specimen has a significantly higher ER (2.47 mg/h) and an incubation time four times higher (1.03h) than that of the M6-HV sample.

4.3.5 Cavitation erosion mechanisms

The cavitation erosion resistance of CaviTec is due to the capacity of the material to absorb impact energy by inducing a structural phase transition from austenite to a hard martensite phase. This leads to a long incubation period and a low erosion rate. A good quality CaviTec coating has typically an incubation period over 20 hours and a lower erosion rate than Stellite-6 [5]. Figure 8a shows the evolution of the XRD pattern of a CaviTec weld overlay during cavitation. The peaks of the γ austenite phase gradually disappear with the erosion time, while the peaks of the martensite phases (hcp ϵ first followed by cubic α') are growing. In comparison, the HVOF CaviTec coatings made in this study exhibit much lower incubation times. Consequently, Figure 8b shows that the phase transformation of the austenite to the martensite phases is rather limited in the case of the HVOF coatings.

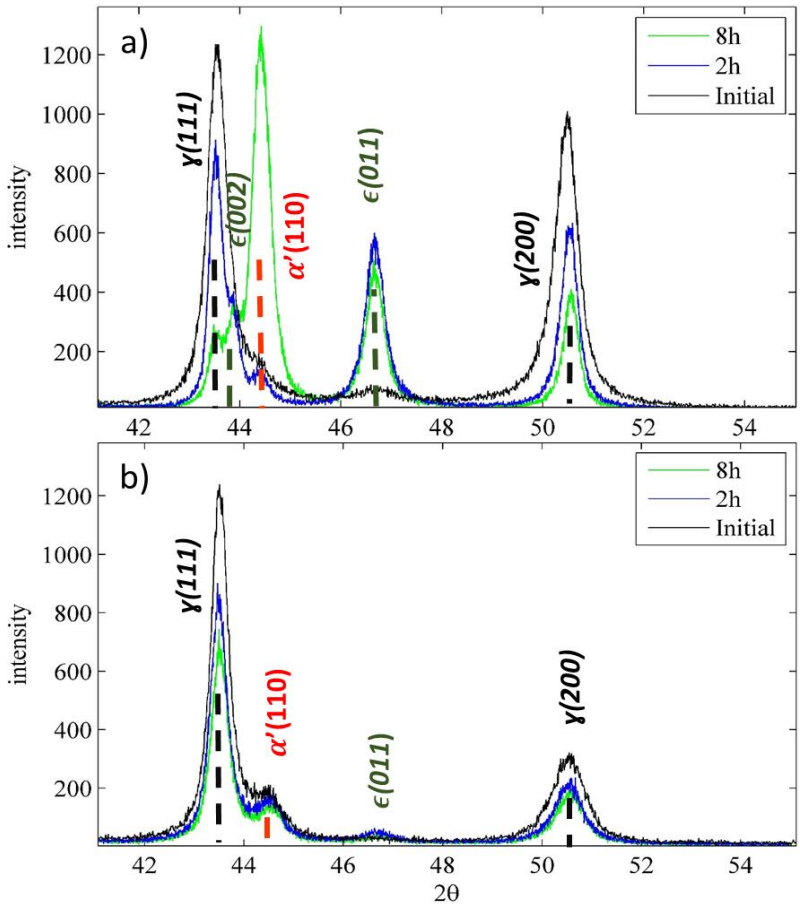

Figure 8: Microstructural evolution of a) weld CaviTec and b) HVOF CaviTec M6-HV coating after different erosion times.

To explain the cavitation erosion phenomena, SEM images of the eroded HVOF CaviTec coatings were analyzed. As an example, Figure 9 shows surfaces and cross-sections of the UM-HV coatings before (Figures 9a and 9c) and after 2h of cavitation erosion (Figures 9b and 9d). It can be observed that cavitation erosion starts at interfaces (Figure 9b). This is also supported by cross-sectional images (Figure 9d). The inter-particle boundary regions (rich in oxides, pores, and structural defects) appear to be weak links in the material. Degradation thus takes place first in the boundary regions, leading to the removal of the cavitation resistant CaviTec particles. In other words, these CaviTec particles are detached from the coating surface before having time to transform into a martensitic structure.

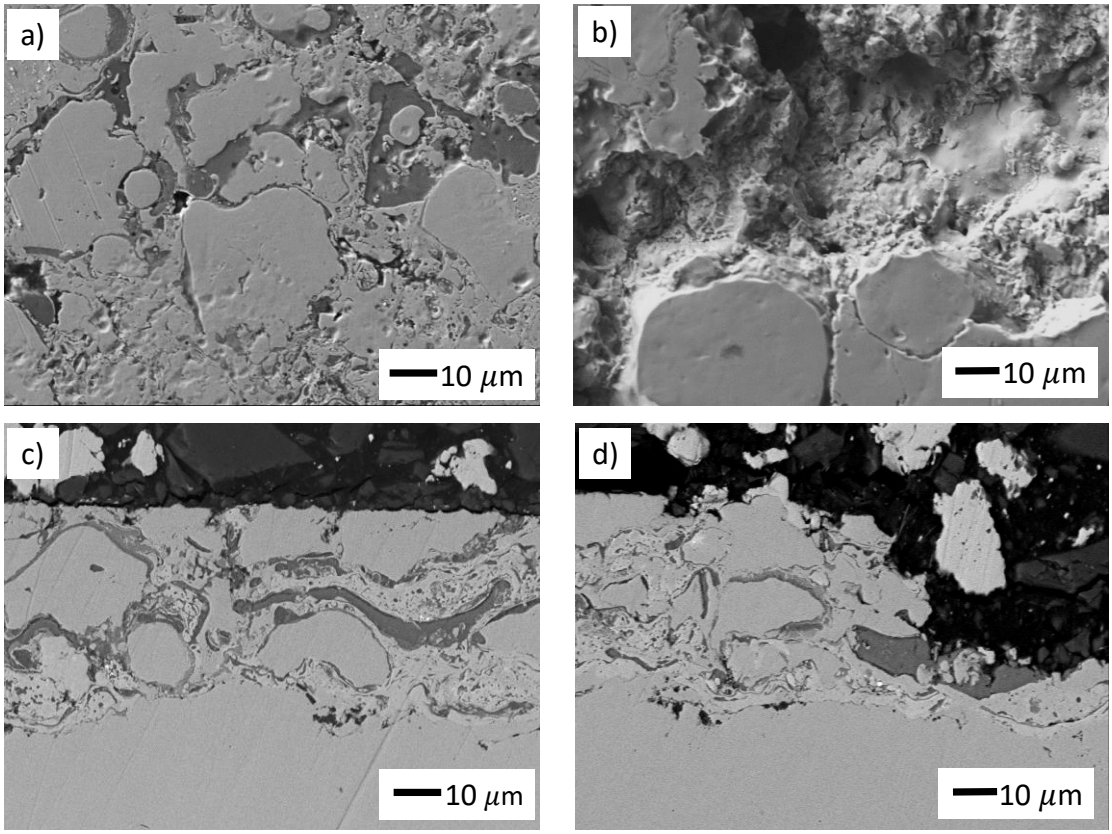

Figure 9: HVOF CaviTec UM-HV surfaces a) before and b) after 2h of cavitation erosion, and cross-sections c) before and d) after 2h of cavitation erosion.

For the M6 CaviTec coating series, the inter splat boundary regions are not so well defined because of smaller grain sizes and much larger number of interfaces caused by the milling process. Moreover, the HV deposition condition favors the retention of this fine microstructure as it can be observed in Figure 10. For the M6-HV coating which exhibits the best cohesion strength, the cavitation erosion most likely starts at defects (pores, oxides, etc.) after the incubation period but, because of the overall cohesive reinforcement, inter-splat boundaries are no longer the only weak regions where defects initiate erosion. Nevertheless, this prefenrential erosion leads to the extaction of cavitation resistant CaviTec splat particules (see Figure 10d).

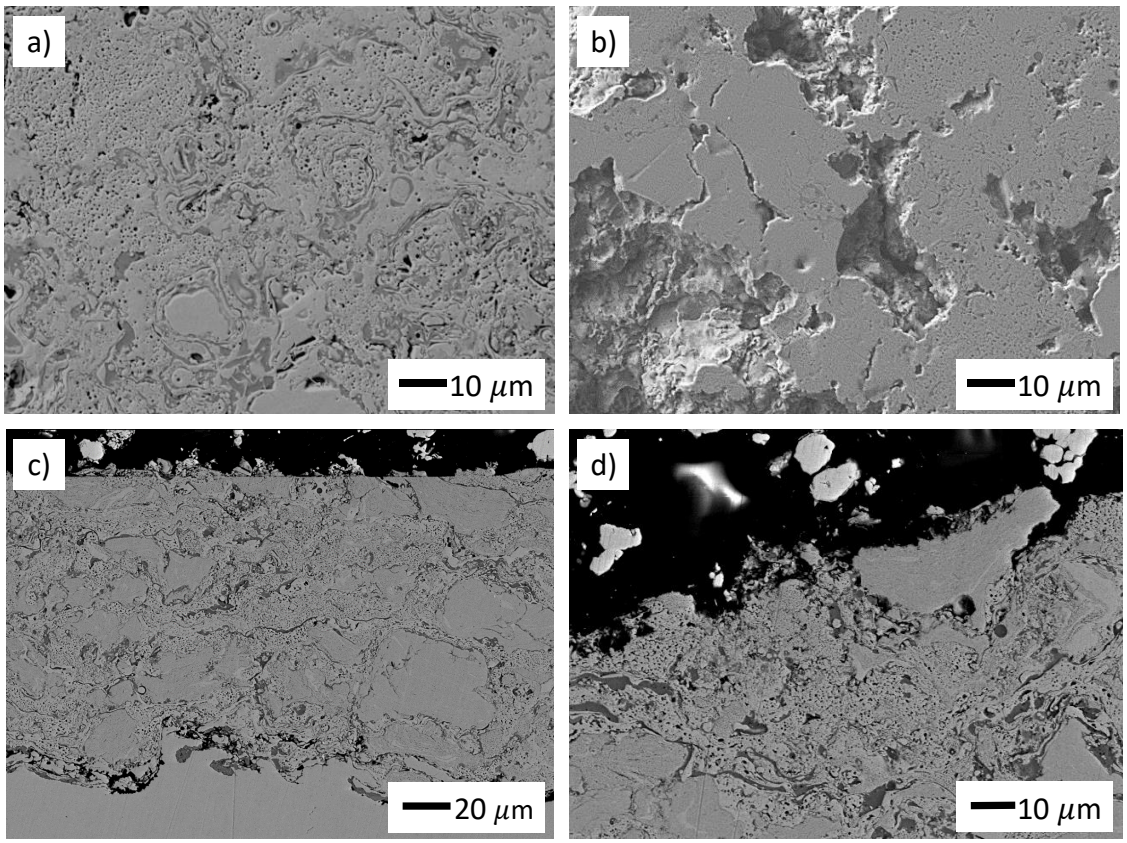

Figure 10: SEM micrographs of HVOF CaviTec M6-HV: a) surface, c) cross section before cavitation erosion and b) surface, d) cross section after 2h of cavitation erosion.

The eroded profiles of Stellite-6 coatings (Figures 11a and b) showed similar features to those of Cavitec coatings (see Figure 11a and 9b). The interfacial regions between splats and perhaps between the hard complex carbide phases and the CoCr alloy matrix may be weak links in this case. For the WC-CoCr coating, the eroded surfaces look very different. It has been shown that in this case, the erosion starts in the soft CoCr binder leading to the removal of the hard WC fine particles [34],[40]. Details on cavitation erosion mechanism of CaviTec weld overlay can be found in another publication [7] (p.97-122, fig 2.9 and 2.13).

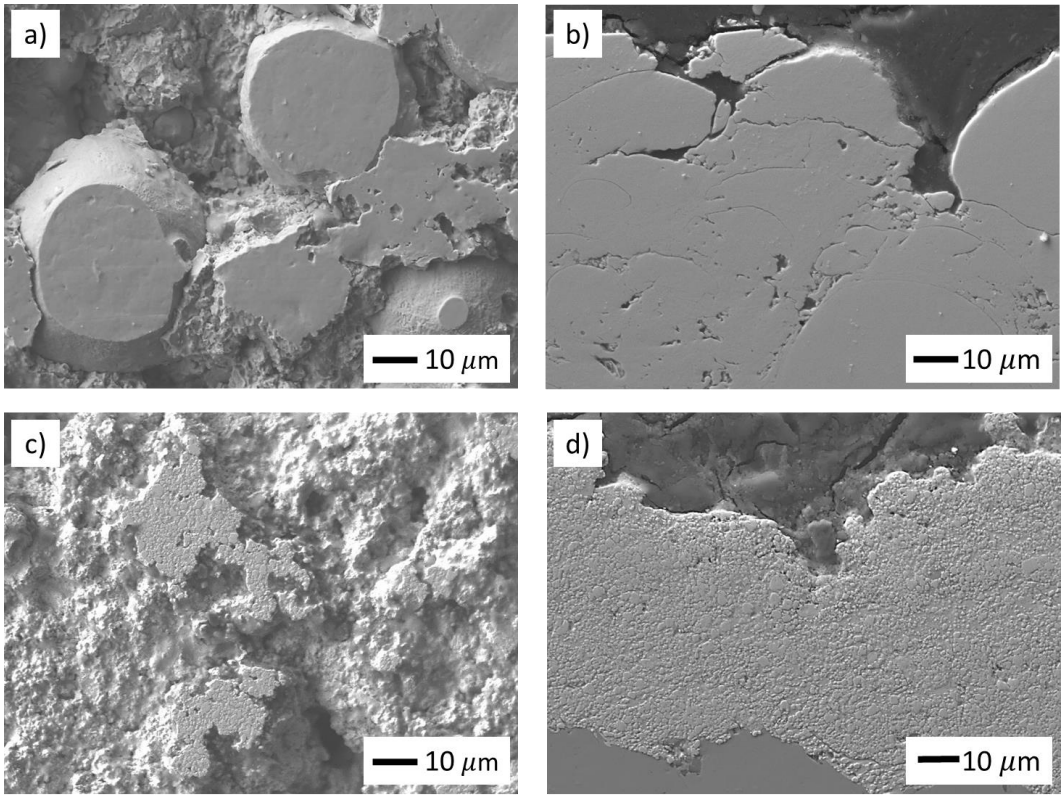

Figure 11: SEM micrographs of Stellite-6 a) surface and b) cross section and WC-CoCr c) surface and d) cross-section after 2h of cavitation erosion.

4.4 Discussion

The XRD spectra in Figure 2 reveal that upon milling, the CaviTec powder undergoes a phase transition from austenite to martensite. Compressive and shear stresses are introduced into the material and this induces the transformation [8]. X-ray peaks become wide as a result of the introduction of defects and reduction of the crystal size [35].

In Figure 4c, we observe that the austenitic microstructure is recovered to a large extent after the HVOF deposition of CaviTec M6 powders. This is due to the thermal treatment that the material experiences during the HVOF process. Following the high temperature excursion in the gun, the austenite phase formed at high temperature is quenched rapidly when the splats hit the substrate. Also, regarding the influence of oxides, this may not be the main issue since films deposited at a

high oxygen/fuel ratio of 1.4 (HV coatings), have higher cavitation resistance and mechanical properties than those deposited at a low O/F ration of 1.0 (LV coatings). As a result, the structures of coatings are roughly the same for the milled and un-milled powders (Figure 4b and c). However, the residence time in the HVOF gun is extremely short and many particles remain solid during the process. Therefore, some properties of the original particles are kept during the deposition process. Thus, for identical deposition conditions (LV or HV), the coatings have slightly higher hardnesses by about (0.2-0.3 GPa) when the particles are milled prior to deposition (strain hardening). The advantage of applying ball milling to powders prior to HVOF deposition has been shown for different types of HVOF coatings [17], [36].

Moreover, since the particles are projected at very high speed, they undergo strong plastic deformation when they hit the substrate. Residual compressive stresses are incorporated in the coatings and, as in the case of ball milling; this favors the transformation of the austenite to the martensite. Indeed, the XRD patterns of the coatings (Figure 4b and c) show a higher volume fraction of martensite compared to the spectrum of the Cavitec weld overlay (Figure 4a). The intensity of the $\gamma(200)$ peaks of the HVOF coatings relative to the $\gamma(111)$ peak is lower in the case of the coatings (Figure 4b and c) compare to the weld overlay (Figure 4a) probably because the impact of the semi-molten droplet on the substrate produces a <111> texture in the coatings.

The HVOF technique is a well-recognized method to produce very dense coatings. The particle are projected at high speed and this leads to low porosity films, good metallurgical bonding between splats and better adhesion to substrates [37], [38]. The higher the speed, the lower the porosity and better is the cohesion strength. As a result, the hardness of the CaviTec coatings increases by 0.9GPa in the case of the UM powder and by 1.0GPa in the case of the M6 powder when the speed increases from 684 to 748 m/s (see Table 2). Thus, by combining the milling and the HV conditions, better cohesion can be obtained as shown by the scratch tests; this leads to an increase of the incubation time to values of about 20 min. The increase in hardness and improvement in the cohesion strength of the coatings lead to a reduction of the erosion rate by 2.44 mg/h (from 5.14 to 2.70) for the UM powder and by 0.7 mg/h (from 2.34 to 1.64) for the M6 powder (see Fig.7).

When the bonding between splats improves as a result of milling and increasing the speed of projected particles as shown by the scratch tests (Figure 5b), the inter-splat boundaries are no longer weak spots in the cavitation erosion process. The structural integrity of the coating improves and the CaviTec particles have time to partially transform into martensite before being extracted form the coating by the erosion process (nucleation of $\epsilon(011)$ in Figure 8b after 2h and 8h of cavitation erosion). This is why the incubation time increases by 0.2 hours (from 0.06 to 0.26) when the speed of projected particles increases from 684 to 748m/s (see Fig.7). Of course there is still room for improvement because typically, CaviTec weld overlays have incubation periods up to 10 hours [5] and modern thermal spray equipment like HVAF and Cold-Spray nowadays can project particles at speed as high as 900-1300 m/s. [34], [39], [40] . Nevertheless, the erosion resistance of the M6-HV coating presented in the present study (ER = 1.64 mg/h and τinc = 0.26h) is relatively good and comparable to those of Stellite-6 and WC-CoCr, known as good HVOF coatings for CE resistance [15].

For all CaviTec HVOF coatings prepared in this work, the erosion mechanism appears to be the same. The degradation of coatings begins in the splat boundary regions where most defects are located (pores and oxides). From there, the erosion expands around the cavitation resistant CaviTec particle leading to its extraction. This cavitation erosion mechanism has some similarities with those observed in metal-ceramic composite coatings such as WC-CoCr and CrC-NiCr [34], [39], [40] where highly erosion resistant carbide particles are detached and removed from the coating because of the preferential erosion of the soft binder (i.e. CoCr or NiCr matrix).

4.5 Conclusion

The cavitation degradation mechanism of HVOF CaviTec coatings was investigated. The boundary regions (inter-splat boundaries, defects, pores and oxides) in the coatings were revealed to be weak links in the material and the reason for the premature failure. CaviTec particles get removed from the surface by the cavitation bubbles prior to undergo a structural transition from austenite to martensite. This explains why CaviTec HVOF coatings have lower cavitation erosion resistances compared to conventional CaviTec weld overlays.

High energy ball milling of powders before the deposition improves cavitation resistance of coatings (lower ER and increased τinc) by enhancing their mechanical properties. A higher deposition velocity also improves cavitation resistance by achieving better bounding between splats. The best HVOF CaviTec coating (M6-HV) has cavitation erosion resistance comparable to the well-known WC-CoCr and Stellite-6 HVOF coatings on a mass loss basis.

Acknowledgments

The authors wish to acknowledge financial support from NSERC and from Hydro-Quebec through the Multisectorial Industrial Research Chair in Coatings and Surface Engineering (IRC 433808 – 11). They also wish to thank Mr. Yves Drolet for HVOF coating deposition and Dr. Thomas Schmitt for fruitful discussions.

REFERENCES

[1] Y. Iwai and S. Li, “Cavitation erosion in waters having different surface tensions,” Wear, vol. 254, no. 1–2, pp. 1–9, 2003.

[2] J. P. Franc, F. Avellan, B. Belahadji, J. Y. Billard, L. Briançon-Marjollet, D. Fréchou, D. H. Fruman, A. Karimi, J. L. Kueny, and J. M. Michel, La cavitation mécanisme physiques et aspects industriels. Presse Universitaire de Grenoble, 1995.

[3] X. Escaler, E. Egusquiza, M. Farhat, F. Avellan, and M. Coussirat, “Detection of cavitation in hydraulic turbines,” Mech. Syst. Signal Process., vol. 20, no. 4, pp. 983–1007, 2006.

[4] P. Kumar and R. P. Saini, “Study of cavitation in hydro turbines-A review,” Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 14, no. 1, pp. 374–383, 2010.

[5] D. Hart and D. Whale, “A review of cavitation-erosion resistant weld surfacing alloys for hydroturbines,” Eutectic Aust. Pty. Ltd., Sydney, p. 15, 2007.

[6] M. C. Park, K. N. Kim, G. S. Shin, and S. J. Kim, “Effects of strain induced martensitic transformation on the cavitation erosion resistance and incubation time of Fe-Cr-Ni-C alloys,” Wear, vol. 274–275, pp. 28–33, 2012.

[7] G. L'Esperance, M. Simoneau, P. Lambert, , J. I. Dickson, & R. Simoneau, "The characterization of new austenitic stainless steels highly resistant to cavitation-erosion," in Characterization of Advanced Materials, Springer US, 1991, pp. 97–122.

[8] M. Simoneau, "Érosion et déformation plastique d'acier inoxydable austénitique soumis à la cavitation hydraulique," École polytechnique Montréal, 1988.

[9] B. Sadeghi, Mohammad, "Analyse et Identification du comportement mécanique d'aciers à effet TRIP à partir de mesures de champs cinématiques," l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2010.

[10] A. G. Khachaturyan, S. M. Shapiro, and S. Semenovskaya, "Adaptive phase formation in martensitic transformation," Phys. Rev. B, vol. 43, no. 13, pp. 10832–10843, 1991.

[11] J. A. Zimmerman, H. Gao, and F. F. Abraham, "Generalized stacking fault energies for embedded atom FCC metals," Model. Simul. Mater. Sci. Eng., vol. 103, no. 2, pp. 103–115, 2000.

[12] A. Blandin, J. Friedel, and G. Saada, "Les energies de fautes d'empilement et de macles dans les métaux normaux," J. Phys. Colloq., vol. 27, no. C3, pp. 128–136, 1966.

[13] R. H. Richman and W. P. McNaughton, "A metallurgical approach to improved cavitation-erosion resistance," J. Mater. Eng. Perform., vol. 6, no. 5, pp. 633–641, 1997.

[14] R. Singh, S. K. Tiwari, and S. K. Mishra, "Cavitation erosion in hydraulic turbine components and mitigation by coatings: Current status and future needs," J. Mater. Eng. Perform., vol. 21, no. 7, pp. 1539–1551, 2012.

[15] A. Kumar, J. Boy, R. Zatorski, and L. D. Stephenson, "Thermal Spray and Weld Repair Alloys for the Repair of Cavitation Damage in Turbines and Pumps: A Technical Note," J. Therm. Spray Technol., vol. 14, no. 2, pp. 177–182, 2005.

[16] F. Pougoum, L. Martinu, J. E. Klemberg-Sapieha, S. Savoie, and R. Schulz, "Wear properties of Fe3Al-based HVOF coatings strengthened with in-situ precipitated nitride and boride particles," Surf. Coatings Technol., vol. 307, pp. 109–117, 2016.

[17] F. Pougoum, L. Martinu, P. Desjardins, J. Klemberg-Sapieha, S. Gaudet, S. Savoie, and R. Schulz, “Effect of high-energy ball-milling on the characteristics of Fe3Al-based HVOF coatings containing boride and nitride phases,” Wear, vol. 358–359, pp. 97–108, 2016.

[18] W. Guo, Y. Wu, J. Zhang, S. Hong, G. Li, G. Ying, J. Guo, and Y. Qin, “Fabrication and Characterization of Thermal-Sprayed Fe-Based Amorphous/Nanocrystalline Composite Coatings: An Overview,” J. Therm. Spray Technol., vol. 23, no. 7, pp. 1157–1180, 2014.

[19] J. Sun, F. Zhang, and J. Shen, “Characterizations of ball-milled nanocrystalline WC-Co composite powders and subsequently rapid hot pressing sintered cermets,” Mater. Lett., vol. 57, no. 21, pp. 3140–3148, 2003.

[20] W. Yuping, L. Pinghua, C. Chenglin, W. Zehua, C. Ming, and H. Junhua, “Cavitation erosion characteristics of a Fe-Cr-Si-B-Mn coating fabricated by high velocity oxy-fuel (HVOF) thermal spray,” Mater. Lett., vol. 61, no. 8–9, pp. 1867–1872, 2007.

[21] A. M. M.M. Lima , C. Godoy , P.J. Modenesi , J.C. Avelar-Batista , A. Davison, “Coating fracture toughness determined by Vickers indentation: an important parameter in cavitation erosion resistance of WC–Co thermally sprayed coatings,” Surf. Coatings Technol., vol. 174–175, pp. 720–724, 2004.

[22] H. Mochizuki, M. Yokota, and S. Hattori, “Effects of materials and solution temperatures on cavitation erosion of pure titanium and titanium alloy in seawater,” Wear, vol. 262, no. 5–6, pp. 522–528, 2007.

[23] V. V. Sobolev and J. M. Guilemany, “Investigation of coating porosity formation during high velocity oxy-fuel (HVOF) spraying,” Mater. Lett., vol. 18, no. 5–6, pp. 304–308, Feb. 1994.

[24] V. L. Tellkamp, M. L. Lau, A. Fabel, and E. J. Lavernia, “Thermal spraying of nanocrystalline inconel 718,” Nanostructured Mater., vol. 9, no. 1–8, pp. 489–492, 1997.

[25] A. I. Gusev and A. S. Kurlov, “Production of nanocrystalline powders by high-energy ball milling: model and experiment.,” Nanotechnology, vol. 19, no. 26, 2008.

[26] E. Castolin, “Uniquely Engineered Electrodes and Wires Designed to Resist Severe Cavitation-Erosion Damage,” 2008. [Online]. Available: https://www.castolin.com/en-US/product/endotec-cavitec-gma.

[27] W. Oliver and G. Pharr, “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement-sensing indentation systems,” J. Mater. Res., vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583, 1992.

[28] F. Beltzung, G. Zambelli, and E. Lopez, “Fracture toughness measurement of plasma sprayed ceramic coatings,” vol. 181, 1989.

[29] C. K. Lin and C. C. Berndt, “Measurement and analysis of adhesion strength for thermally sprayed coatings,” J. Therm. Spray Technol., vol. 3, no. 1, pp. 75–104, 1994.

[30] “Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Sigle Point Scratch Testing,” ASTM Int., vol. C1624-5, no. Reapproved 2010, pp. 1–29, 2012.

[31] Praxair surface technologies, “Thermal Spray Powder.” [Online]. Available: http://www.praxairsurfacetechnologies.com/components-materials-and-equipment/materials/thermal-spray-powders. [Accessed: 13-Jan-2017].

[32] C. Verdon, A. Karimi, and J.-L. Martin, “A study of high velocity oxy-fuel thermally sprayed tungsten carbide based coatings. Part 1: Microstructures,” Mater. Sci. Eng. A246, vol. 246, pp. 11–24, 1998.

[33] D. A. Stewart, P. H. Shipway, and D. G. McCartney, “Influence of heat treatment on the abrasive wear behaviour of HVOF sprayed WC-Co coatings,” Surf. Coatings Technol., vol. 105, no. 1–2, pp. 13–24, 1998.

[34] Y. Wu, S. Hong, J. Zhang, Z. He, W. Guo, Q. Wang, and G. Li, “Microstructure and cavitation erosion behavior of WC–Co–Cr coating on 1Cr18Ni9Ti stainless steel by HVOF thermal spraying,” Int. J. Refract. Met. Hard Mater., vol. 32, pp. 21–26, 2012.

[35] B. D. Cullity and S. R. Stock, “Elements of X-ray diffraction, 3rd edition,” Prentice Hall, p. Chapter 1, 2001.

[36] N. Randrianantoandro, A. M. Mercier, M. Hervieu, and J. M. Grenèche, “Direct phase transformation from hematite to maghemite during high energy ball milling,” Mater. Lett., vol. 47, no. 3, pp. 150–158, 2001.

[37] G. Bolelli, L. Lusvarghi, T. Manfredini, F. P. Mantini, R. Polini, E. Turunen, T. Varis, and S.-P. Hannula, “Comparison between plasma- and HVOF-sprayed ceramic coatings. Part I: microstructure and mechanical properties,” Int. J. Surf. Sci. Eng., vol. 1, no. 1, pp. 38–61, 2007.

[38] C. Bartuli, T. Valente, F. Cipri, E. Bemporad, and M. Tului, “Parametric Study of an HVOF Process for the Deposition of Nanostructured WC-Co Coatings,” J. Therm. Spray Technol., vol. 14, no. June, pp. 187–195, 2005.

[39] S. Hong, Y. Wu, J. Zhang, Y. Zheng, Y. Qin, W. Gao, and G. Li, “Cavitation Erosion Behavior and Mechanism of HVOF Sprayed WC-10Co-4Cr Coating in 3.5 wt% NaCl Solution,” Trans. Indian Inst. Met., vol. 68, no. 1, pp. 151–159, 2014.

[40] G. Taillon, F. Pougoum, S. Lavigne, L. Ton-That, R. Schulz, E. Bousser, S. Savoie, L. Martinu, and J.-E. Klemberg-Sapieha, “Cavitation erosion mechanisms in stainless steels and in composite metal–ceramic HVOF coatings,” Wear, vol. 364–365, 2016.

CHAPITRE 5 RÉSULTATS ET DISCUSSION GÉNÉRALE

5.1 Essais scratch en section des revêtements HVOF

Tel que décrit à la section 3.3.2, le test scratch en section permet d'évaluer la force de cohésion des revêtements formés par projection thermique. Ce test peut être utilisé à titre qualitatif (comme présenté dans l'Article du chapitre 4) ou quantitatif (présenté ci-dessous). Dans sa version quantitative, il s'agit principalement de déterminer les dimensions du cône d'effondrement et de les corréler avec la force utilisée lors du test tel que décrit dans la section 3.3.2.

La Figure 27 met en évidence la relation existante entre la longueur critique du cône d'effondrement et la force normale utilisée lors des tests. Après analyse des données, une relation de type semi-logarithmique $L_c \propto \ln(F_N)$ à permis de représenter les mesures de cohésion des revêtements HVOF étudiés. Cette figure permet donc une comparaison quantitative de la caractéristique de cohésion des revêtements en sollicitant principalement la cohésion inter-splat de la structure qui a été identifiée comme site préférentiel d'initiation de la dégradation par érosion par cavitation. On peut aussi y observer une tendance qui s'aligne avec les résultats d'érosion par cavitation. Plus précisément, le test scratch semble refléter la période d'incubation observée en érosion par cavitation. En effet, le revêtement M6-HV de CaviTec, qui possédait une période d'incubation plus grande que le revêtement de Stellite-6 (Co-106 dans la Figure 27), affiche une longueur critique plus courte pour toutes les forces testées que le Stellite-6 malgré que le taux d'érosion (ER) et que la courbe de perte de masse totale en cavitation était plus élevée. De façon similaire, le WC-CoCr présentait la période d'incubation la plus grande malgré un taux d'érosion et une courbe de perte masse élevé et affiche les longueurs critiques les plus courtes de tous les revêtements testés.

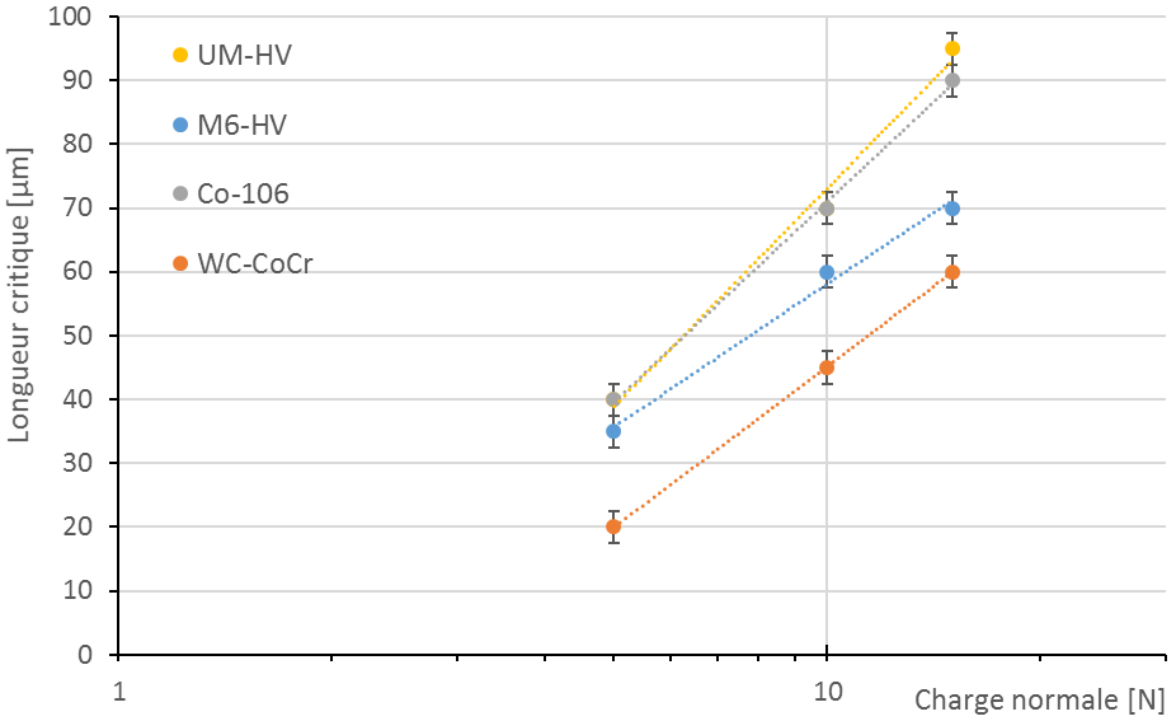

Figure 27: Longueur critique du cône d'effondrement en fonction de la charge appliquée lors du test scratch en section pour différents revêtements HVOF.

En somme, le test scratch peut être utilisé comme essai supplémentaire pour apporter de l'information additionnelle sur la cohésion interne des revêtements à microstructure complexe. Ce test peut aussi aider à expliquer les mécanismes de dégradation et cibler les zones à risque d'initier la détérioration pour les revêtements de projection thermique tel que présenté dans l'article du chapitre 4. Dans le cas spécifique de l'érosion par cavitation, ce test s'est avéré bien refléter la période d'incubation des revêtements HVOF étudiés qui est elle aussi fortement liée aux propriétés cohésives des matériaux. Ce test s'avère ainsi très utile pour sonder les propriétés de cohésion de revêtements et particulièrement celle des projections thermiques.

5.2 Résistance à la cavitation du CaviTec massif

Dans cette étude, l'alliage de CaviTec a été produit par deux méthodes différentes soit la soudure par fil fourrée (FCAW) et la soudure par arc plasma (PTA) toutes deux décritent à la section 3.1.3. Dans l'article du chapitre 4, les résultats d'érosion par cavitation de l'échantillon FCAW sont

présentés afin d'établir une référence pour le matériau, puisque c'est sous cette technique que le matériau a originalement été développé. Cette section servira donc à présenter et comparer les propriétés de l'échantillon formé à l'aide du système PTA.

Dans la Figure 28, les courbes de perte de masse du CaviTec soudé sont superposées de façon à laisser paraître qu'une seule courbe qui indique une perte de masse maximale de 0,3 mg après 8 h de cavitation. Il apparaît de ces courbes que la technique de soudage ne modifie pas les propriétés de résistance à la cavitation du CaviTec qui montre une période d'incubation supérieure à 8 h en cavitation ultrasonique. Nous pouvons aussi observer sur cette même figure que l'acier massique de référence (SS 304) possède une période d'incubation approximative de 3 h qui est un comportement attendu pour un tel acier inoxydable austénitique. De plus, les revêtements HVOF montrent un comportement semblable soit une période d'incubation quasi nulle et un taux d'érosion constant tel que décrit dans l'article présenté précedemment.

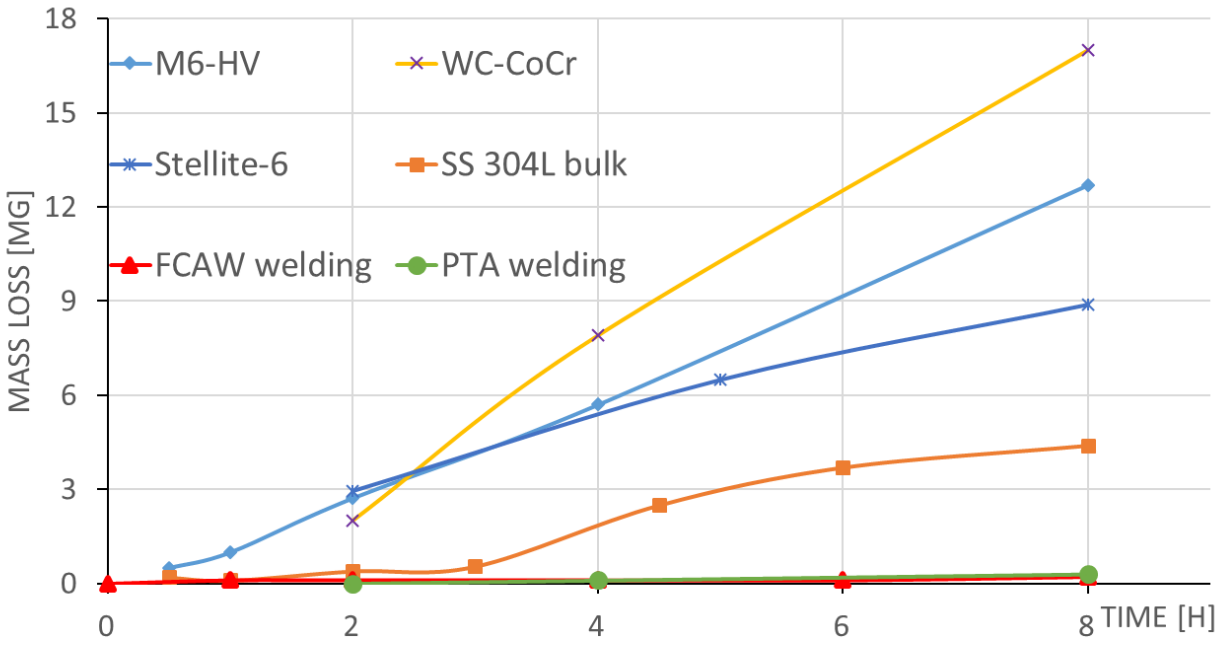

Figure 28: Courbe d'érosion par cavitation des soudures de CaviTec comparés aux autres échantillons.

Les raisons de cette très grande période d'incubation observées pour l'alliage de CaviTec sont, à ce stade-ci, bien connues (voir section 2.2 et Chapitre 4). Il importe cependant ici d'analyser le

comportement en usure de cavitation de la structure du CaviTec formée par PTA pour s'assurer que les mécanismes de dégradation par cavitation sont les mêmes. Dans cette optique, une analyse par diffraction de rayon X a été réalisée sur les échantillons de CaviTec PTA après différents temps d'érosion afin d'étudier l'évolution de la microstructure (voir Figure 29). Initialement, la structure du CaviTec PTA est bien dans une configuration austénitique (γ) cubique face centrée (c.f.c.) tel que prévu par la composition. Cependant, l'orientation des cristallites est très différente de celle du CaviTec FCAW présenté dans le Chapitre 4. La majorité des grains d'austénite présentent la face (200) perpendiculairement à la surface et très peu sont orientés avec la face (110) ce qui est en opposition avec les caractéristiques de la soudure FCAW. Néanmoins, la transformation martensitique ($\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$) est toujours présente. L'émanation du pic en 2θ~44,7°, correspondant au plan α'(110), après 8 h de cavitation coïncide exactement avec le mécanisme de dégradation de CaviTec FCAW observé au Chapitre 4. Ainsi, la transformation de phase observée chez le CaviTec PTA sous cavitation ultrasonique est, au niveau de l'analyse structurelle Bragg-Brentano, en tout point comparable à celle observée chez le spécimen soudé par la technique FCAW (section 3.1.3).

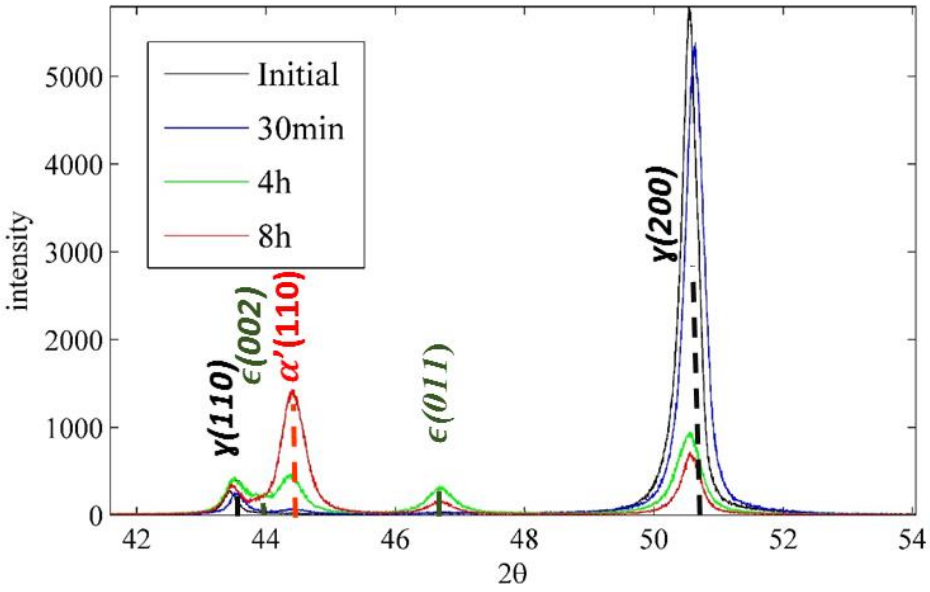

Figure 29: Évolution microstructurale du revêtement de CaviTec PTA ayant subie différent temps d'érosion par cavitation.

Après cette série d'analyse préliminaire, tout semble indiquer que la méthode de soudure par plasma peut être utilisée pour former la matrice de CaviTec ayant de bonne propriété de résistance à la cavitation. La structure initiale de l'alliage est bien dans une configuration austénitique qui permet la transformation de phase sous contrainte. Une période d'incubation de plus de 8h a été observée pour les échantillons de CaviTec formé par PTA. Cette technique constitue donc une avenue intéressant pour former des revêtements protecteurs à base de poudre de CaviTec qui offre une malléabilité de procédé beaucoup plus grande permettant en autre l'ajout de renfort céramique (non-conducteur) pour former des revêtements composites.

5.3 Discussion générale

Différentes méthodologies sont utilisées par les groupes qui étudient l'érosion par cavitation avec un appareil vibratoire. La plupart des chercheurs adhèrent au standard ASTM G32 tandis que d'autres modifient légèrement ces paramètres afin de les adapter à leur montage. Un aspect méthodologique important dans ce type de test qui est souvent négligé est la prise de donnée d'érosion par cavitation des échantillons. Certains auteurs utilisent un nombre limité d'échantillons et, pour assurer un nombre de points maximal dans la courbe de perte masse, ils sortent et réinsèrent le même échantillon de l'appareil de cavitation ultrasonique à plusieurs reprises. Cependant, comment s'assurer que l'échantillon est réinséré dans exactement la même position ? Comment s'assurer que la surface fera face à la même distribution de bulle de cavitation ? À notre avis c'est impossible, c'est pourquoi nous avons utilisé une méthodologie légèrement différente. Chaque échantillon n'est soumis qu'une seule fois au test de cavitation, et cela pour une période bien déterminée. Ainsi, nous devons utiliser un plus grand nombre d'échantillons pour bâtir une courbe, mais nous sommes assurés d'éviter toute erreur de positionnement qui pourrait influencer la dynamique de dégradation. De ce fait nous nous assurons de réduire l'erreur statistiques sur nos mesures mais nous constatons aussi une faible variation de mesure entre plusieurs tests dans les mêmes conditions. De ce fait, l'erreur sur chaque courbe de cavitation est réduite par rapport à la méthodologie normalement utilisée dans certains travaux [37].

Comme cette étude porte plus précisément sur les mécanismes de dégradation du CaviTec déposé par projection thermique, il était important de bien cibler les paramètres de dépôt à utiliser pour identifier leurs effets sur la microstructure et les propriétés des revêtements de CaviTec. Il s'est avéré que le revêtement M6-HV de CaviTec a présenté les meilleures propriétés d'érosion par cavitation. En premier lieu, l'effet du broyage de la poudre de CaviTec avant le dépôt a permis de briser les oxydes de surfaces qui fragilisait les régions frontière inter-splat tout en donnant une forme « aplatie » aux particules de poudres. Le dépôt de ces particules broyées produisit des revêtements aux microstructures plus uniformes. De plus, l'utilisation des paramètres de dépôt à haute vitesse (HV) a favorisé une meilleure dynamique de dépôt. Possédant une vitesse moyenne plus élevée les particules de CaviTec projetées à haute vélocité (HV) ont aussi formé des revêtements possédant une résistance à la cavitation plus grande comparativement à ceux formés dans la condition à basse vélocité (LV).

L'analyse du mécanisme de dégradation en érosion par cavitation a permis de cibler les jonctions inter-particules comme étant les régions de faible résistance responsables de l'érosion prématurée des revêtements HVOF de CaviTec. En effet, ces régions riches en défauts de différentes natures (oxydes, pores et défauts cristallins) sont bien connues dans la littérature scientifique pour causer la dégradation des revêtements de projection thermique et favoriser la propagation des fissures [14], [37], [74], [85]. Les tests de rayure en section ont ainsi permis de lier les propriétés de cohésion interne, fragilisée par la présence de ces régions frontière, à la résistance en cavitation des revêtements. Il est ainsi apparu que, plus l'énergie de cohésion des revêtements est élevée (petite longueur critique du cône d'effondrement), plus la période d'incubation en érosion par cavitation est grande. Cette tendance confirme que ces régions frontière inter-particule, qui fragilisent la cohésion des revêtements, sont aussi à l'origine de la dégradation des revêtements en érosion par cavitation.

Au terme de cette étude, des échantillons fait de CaviTec soudé au PTA ont servi à prouver qu'il est possible de former un revêtement de CaviTec possédant une très grande période d'incubation (> 7 h) à partir de poudre. Il s'est avéré qu'une fois fondue, la poudre forme une matrice toute aussi résistante que le cordon de soudure habituelle. En effet les spécimens de CaviTec soudé au PTA ont montré des périodes d'incubation de plus de 8 h après laquelle la perte de masse était à peine

mesurable. Ceci montre que la lacune des revêtements HVOF est l'absence de lien métallurgique entre les particules de poudre qui n'ont été que partiellement fondues. Encore une fois, cette observation confirme l'importance de la liaison entre les particules de poudre et du rôle de cette cohésion interne dans la résistance à la période d'incubation des revêtements de CaviTec. Ces résultats suggèrent aussi qu'un traitement thermique subséquent sur les revêtements HVOF pourrait éventuellement contribuer à augmenter leur période d'incubation.

Au final, le test d'érosion par cavitation ultrasonique sonde les propriétés intrinsèques d'un matériau, mais interagit aussi avec les différentes caractéristiques de sa microstructure. L'implosion répétée des bulles de vapeur micrométriques produit des impacts de différente force à de très hautes fréquences créant un mécanisme de dégradation par fatigue oligocyclique. Ce test représente donc une méthode alternative pour caractériser la vie en fatigue d'un matériau et permet de mettre en évidence les défauts de la microstructure.

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Tout d'abord il est important de comprendre de cette étude que l'érosion par cavitation est un mécanisme très particulier de dégradation. En effet, l'implosion répétée des bulles de vapeur à de très hautes fréquences cause une sollicitation cyclique dans une très grande gamme de pression. C'est pourquoi il est si difficile de prédire le comportement des matériaux soumis à la cavitation. Il n'existe pas de propriété mécanique des matériaux pouvant directement conduire au comportement en cavitation. En d'autres mots, la résistance à la cavitation d'un matériau résulte d'une combinaison de propriétés mécaniques qui dicteront le comportement de celui-ci durant les différentes phases d'érosion (période d'incubation, d'érosion maximale…).

Le test d'érosion par cavitation ultrasonique (ASTM-G32) reste à ce jour le test le plus utilisé pour simuler la cavitation et étudier les mécanismes de dégradation des différents revêtements protecteurs. Il permet de contrôler l'intensité de cavitation et de changer plusieurs paramètres simulant les conditions réelles d'utilisation. La constance du test permet aussi d'étudier les effets de la cavitation à long terme. Il est important ici de considérer le nuage de bulles de cavitation formé par la tige oscillante comme un objet complexe ayant une distribution tridimensionnelle. Ainsi, la position de l'échantillon par rapport à la tige oscillante est très importante. C'est pourquoi, dans cette étude, chaque échantillon n'a été soumis qu'une seule fois au essai d'érosion pour une période prédéterminée. Ainsi, les variations d'intensité d'érosion, fonction du positionnement de l'échantillon par rapport à la tige oscillante, ont été diminuées assurant une plus grande reproductibilité des résultats (incertitude relative < 5%).

Au niveau du procédé de dépôt des revêtements HVOF de CaviTec, plusieurs caractéristiques intéressantes peuvent être tirées de cette étude. D'abord, la structure austénitique (stable à haute température) initiale de la poudre est conservée après le dépôt des revêtements ce qui constitue un avantage certain de la technique. Le broyage mécanique à haute énergie de la poudre (sphérique) de CaviTec fractionne les oxydes de surface et produit des particules de géométrie allongée et aplatie. Les revêtements produits à partir de telles poudres ont montré un taux de dépôt plus élevé ainsi qu'une micro-dureté légèrement supérieure. De plus, la condition de projection à haute vélocité (~750 m/s de vitesse des particules, ~2000°C de température moyenne de la flamme et une pression de combustion de la chambre ~620,5 kPa) a formé les revêtements aux meilleures propriétés mécaniques et de résistance à la cavitation. Au final, le revêtement de CaviTec fait à

partir de poudre broyée et dans la condition à haute vitesse (M6-HV) a montré un taux d'érosion de 1,64 mg/h et une période d'incubation de presque 20 min surpassant tous les autres revêtements de CaviTec d'au moins 300%.

Cependant, pour les besoins de cette étude, certains paramètres de dépôt ont été fixés à des valeurs standard. Par exemple, la buse de 10 cm (4 pouces) ainsi qu'une distance de travail de 33mm (13 pouces) ont été utilisées pour les principaux dépôts de CaviTec (HV et LV). Toutefois, la longueur de la buse influence aussi la dynamique de dépôt et peut avoir des effets sur les propriétés mécaniques des revêtements. Ainsi, une optimisation des effets de ces paramètres sur la résistance à la cavitation pourrait aussi être réalisée. À titre d'exemple, l'utilisation d'une buse de 6 pouces pourrait permettre une fonte plus grande des particules ce qui pourrait avoir des effets bénéfiques sur la cohésion du revêtement.

Un des résultats majeurs de ce travail consiste en l'identification du mécanisme de dégradation des revêtements HVOF de CaviTec. L'alliage ayant été développé pour favoriser la transformation de phase, lorsque soumis à la cavitation, il fut étonnant de constater que les revêtements de CaviTec ont présenté une structure cristalline très similaire avant et après l'érosion par cavitation. La microstructure particulière des revêtements de projection thermique dictant leurs propriétés mécaniques, des analyses par microscopie électronique et par diffraction de rayons X ont permis de comprendre le procédé de dégradation de ces revêtements. Les contraintes imposées à répétition par la cavitation sollicitent la microstructure du revêtement. Les régions inter-splat, riches en défauts de toute sorte (oxydes, pores et impuretés), sont érodées préférentiellement. De ces régions, des fissures ont tendance à se propager à l'interface des splats formant la couche de projection thermique et causer l'extraction de ces particules. En effet, les splats de poudre CaviTec présentent très peu de défauts et leur structure austénitique est très résistante à la cavitation. C'est pourquoi les revêtements HVOF possèdent de très courtes périodes d'incubation et qu'on mesure une très faible transformation de phases sur les revêtements érodés. Les particules résistantes de CaviTec qui composent la structure du revêtement sont arrachées avant qu'elles aient le temps d'absorber une quantité significative d'énergie provenant de la cavitation.

C’est pourquoi des revêtements soudés par PTA ont aussi été testés. L’avantage de cette technique provient de l’utilisation de poudre comme matière première. Ainsi, la formation de la structure austénitique par soudage PTA montre qu’effectivement, en l’absence de la microstructure lamellaire composée de splats caractéristiques à la méthode de dépôt HVOF, les revêtements formés de poudre CaviTec possèdent une résistance à la cavitation aussi grande que les revêtements soudés au fil fourré. Ce résultat préliminaire suggère qu’une refonte subséquente de la microstructure de CaviTec HVOF pourrait permettre d’augmenter considérablement la résistance des revêtements de projection thermique. Il serait donc très intéressant de tester, dans une étude subséquente, les effets de différents types de recuit sur les projections de CaviTec.

De plus, cette technique de soudage par poudre est d’autant plus intéressante pour considérer la formation de revêtements composites à base de CaviTec. En effet, il devient ainsi aisé de considérer manipuler une poudre composite de composition similaire à celles montrées dans l’annexe A et former un revêtement métal-céramique dont la structure serait plus fortement liée. Cette avenue semble prometteuse pour former rapidement un alliage composite à base de CaviTec et d’étudier l’interaction de la matrice avec les inclusions céramiques tout en conservant un revêtement possédant une très grande résistance à la cavitation.

En terminant, voici quelques recommandations pour la poursuite du projet. Afin de mettre au point des revêtements de CaviTec possédant de fortes résistances en érosion par cavitation en utilisant la projection thermique, nous recommandons un traitement thermique de la surface subséquent au dépôt. En effets, pour ce type d’application une refonte de la structure semble être un moyen efficace pour permettre au CaviTec de retrouver une longue période d’incubation. Les techniques de recuit par laser devraient donc être étudiés puisqu’elles s’adapteraient parfaitement à la technique de dépôt. Aussi, il serait d’autant plus utile de quantifier l’énergie nécessaire à la transformation de phase lors de l’érosion par cavitation afin de déduire l’apport énergétique nécessaire et d’essayer d’établir un lien avec l’énergie de fusion.

En conclusion, les objectifs globaux et spécifiques du projet étant accomplis; il est important de comprendre que, comme l’érosion par cavitation comporte des caractéristiques spécifiques, la réponse des matériaux à ce type d’érosion ne peut être facilement prédite. En milieux industriels

l’érosion par cavitation peut souvent être combinée à la corrosion et à l’érosion par particules solides ce qui complique d’autant plus le choix de matériaux protecteurs. Néanmoins, nous sommes convaincus que le CaviTec constitue une base solide pour le développement de revêtements protecteur devant être utilisés dans des milieux exposés à la cavitation. De la recherche supplémentaire devrait être accomplie afin de développer des revêtements de projection thermique combinant, entre autres, de fortes résistances en cavitation en milieux corrosifs.

BIBLIOGRAPHIE

[1] A. Guillerme, *Bâtir la ville: révolutions industrielles dans les matériaux de construction : France-Grande-Bretagne, 1760-1840*. Champ Vallon, 1995.

[2] P. Kumar and R. P. Saini, "Study of cavitation in hydro turbines-A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 14, no. 1, pp. 374–383, 2010.

[3] X. Escaler, E. Egusquiza, M. Farhat, F. Avellan, and M. Coussirat, "Detection of cavitation in hydraulic turbines," *Mech. Syst. Signal Process.*, vol. 20, no. 4, pp. 983–1007, 2006.

[4] Hydro-Québec, "Sustainable development." [En ligne]. Disponible: http://www.hydroquebec.com/about/sustainable-development/. [consulté le: 08-Jun-2017].

[5] R. Simoneau, "Co containning austenitic stainless steel with high cavitation erosion resistance", Brevet: US4588440, 1986.

[6] E. Castolin, "Uniquely Engineered Electrodes and Wires Designed to Resist Severe Cavitation-Erosion Damage," 2008. [En ligne]. Disponible: https://www.castolin.com/en-US/product/endotec-cavitec-gma.

[7] H. Herman, S. Sampath, and R. McCune, "Thermal spray: Current status and future trends," *MRS Bull.*, vol. 25, no. 7, pp. 17–25, 2000.

[8] M. Li and P. D. Christofides, "Modeling and control of high-velocity oxygen-fuel (HVOF) thermal spray: A tutorial review," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 18, no. 5–6, pp. 753–768, 2009.

[9] J. F. Santa, J. A. Blanco, J. E. Giraldo and A. Toro, "Cavitation erosion of martensitic and austenitic stainless steel welded coatings," *Wear*, vol. 271, no. 9–10, pp. 1445–1453, 2011.

[10] A. Kumar, J. Boy, R. Zatorski and L. D. Stephenson, "Thermal Spray and Weld Repair Alloys for the Repair of Cavitation Damage in Turbines and Pumps: A Technical Note," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 14, no. 2, pp. 177–182, 2005.

[11] G. Taillon, F. Pougoum, S. Lavigne, L. Ton-That, R. Schulz, E. Bousser, S. Savoie, L. Martinu and J.-E. Klemberg-Sapieha, "Cavitation erosion mechanisms in stainless steels and in composite metal–ceramic HVOF coatings," *Wear*, vol. 364–365, pp. 201–210, 2016.

[12] W. Yuping, L. Pinghua, C. Chenglin, W. Zehua, C. Ming and H. Junhua, “Cavitation erosion characteristics of a Fe-Cr-Si-B-Mn coating fabricated by high velocity oxy-fuel (HVOF) thermal spray,” *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 8–9, pp. 1867–1872, 2007.

[13] Y. Wu, S. Hong, J. Zhang, Z. He, W. Guo, Q. Wang and G. Li, “Microstructure and cavitation erosion behavior of WC–Co–Cr coating on 1Cr18Ni9Ti stainless steel by HVOF thermal spraying,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 32, pp. 21–26, 2012.

[14] F. Pougoum, L. Martinu, J. E. Klemberg-Sapieha, S. Savoie and R. Schulz, “Wear properties of Fe3Al-based HVOF coatings strengthened with in-situ precipitated nitride and boride particles,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 307, pp. 109–117, 2016.

[15] L. Fedrizzi, L. Valentinelli, S. Rossi and S. Segna, “Tribocorrosion behaviour of HVOF cermet coatings,” *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 7, pp. 2781–2799, 2007.

[16] J. P. Franc, F. Avellan, B. Belahadji, J. Y. Billard, L. Briançon-Marjollet, D. Fréchou, D. H. Fruman, A. Karimi, J. L. Kueny and J. M. Michel, *La cavitation mécanisme physiques et aspects industriels*. Presse Universitaire de Grenoble, 1995.

[17] E. Christopher, Brennen, *Cavitation and bubble dynamics*, vol. 9, no. 1. Cambridge University Press, 1977.

[18] T. Juhasz, G. A. Kastis, C. Suarez, Z. Bor and W. E. Bron, “Time-Resolved Observation of Shock Waves and Cavitation Bubbles Generated by Femtosecond Laser Pulses in Corneal Tissue and Water,” *Lasers Surg. Med.*, 1996.

[19] R. Fortes-Patella, G. Challier, J. L. Reboud and A. Archer, “Energy balance in cavitation erosion: from bubble collapse to indentation of material surface,” *J. Fluids Eng.*, vol. 135, no. 1, pp. 1–11, 2013.

[20] A. B. Moholkar, Vijayanand S.; Pandit, “Bubble Behavior in Hydrodynamic Cavitation: Effect of Turbulence,” *AIChe J.*, vol. 43, pp. 1641–1648, 1997.

[21] K. K. G. Chahine, “Advanced Experimental and Numerical Techniques for Cavitation Erosion Prediction,” vol. 106, p. 738, Springer, 2014.

[22] S. L. Coleman, V. D. Scott, B. McEnaney, B. Angell and K. R. Stokes, “Comparison of tunnel and jet methods for cavitation erosion testing,” *Wear*, vol. 184, no. 1, pp. 73–81, Apr. 1995.

[23] I. Akhatov, N. Vakhitova, A. Topolnikov, K. Zakirov, B. Wolfrum, T. Kurz, O. Lindau, R. Mettin, and W. Lauterborn, “Dynamics of laser-induced cavitation bubbles,” *Exp. Therm. Fluid Sci.*, vol. 26, no. 6–7, pp. 731–737, 2002.

[24] R. E. Apfel, “Sonic effervescence: A tutorial on acoustic cavitation,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 101, September 1996, p. 1227, 1997.

[25] ASTM, “Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus 1,” *ASTM Int.*, vol. i, pp. 1–22, 2012.

[26] E. Cor, “Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals 1,” *Corrosion*, vol. 72, Reapproved, pp. 1–8, 2004.

[27] S. K. Wu, H. C. Lin and C. H. Yeh, “A comparison of the cavitation erosion resistance of TiNi alloys, SUS304 stainless steel and Ni-based self-fluxing alloy,” *Wear*, vol. 244, no. 1–2, pp. 85–93, 2000.

[28] S. Hattori, T. Hirose and K. Sugiyama, “Prediction method for cavitation erosion based on measurement of bubble collapse impact loads,” *Wear*, vol. 269, no. 7–8, pp. 507–514, 2010.

[29] Y. I. Oka and H. Hayashi, “Evaluation of erosion resistance for metal-ceramic composites and cermets using a water-jet testing apparatus,” *Wear*, vol. 271, no. 9–10, pp. 1397–1403, 2011.

[30] G. Taillon, “Caractérisation de la résistance à l'érosion par cavitation d'aciers et de revêtements HVOF pour la protection de turbines hydrauliques,”, Mémoire de maîtrise, Université de Montréal, 2016.

[31] L. Tôn-Thât, “Experimental comparison of cavitation erosion rates of different steels used in hydraulic turbines,” *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 12, p. 12052, 2010.

[32] S. Hattori and R. Ishikura, “Revision of cavitation erosion database and analysis of stainless

steel data," *Wear*, vol. 268, no. 1, pp. 109–116, 2010.

[33] S. Khurana, Navtej and H. Singh, "Effect of cavitation on hydraulic turbines- A review," *Int. J. Curr. Eng. Technol.*, vol. 2, no. 1, pp. 172–177, 2012.

[34] C. G. Rodriguez, E. Egusquiza, X. Escaler, Q. W. Liang and F. Avellan, "Experimental investigation of added mass effects on a Francis turbine runner in still water," *J. Fluids Struct.*, vol. 22, no. 5, pp. 699–712, 2006.

[35] H. Ben-Bassat, "Performance and safety of hydraulic turbines," *Clin. Dermatol.*, vol. 23, no. 4, pp. 365–375, 2005.

[36] D. Hart and D. Whale, "A review of cavitation-erosion resistant weld surfacing alloys for hydroturbines," *Eutectic Aust. Pty. Ltd., Sydney*, p. 15, 2007.

[37] G. Taillon, F. Pougoum, S. Lavigne, L. Ton-That, R. Schulz, E. Bousser, S. Savoie, L. Martinu and J.-E. Klemberg-Sapieha, "Cavitation erosion mechanisms in stainless steels and in composite metal–ceramic HVOF coatings," *Wear*, vol. 364–365, 2016.

[38] P. Brezina, "Heat treatment of complex aluminium bronzes," *Int. Met. Rev.*, vol. 27, no. 2, pp. 77–120, 1982.

[39] C. Haosheng and L. Shihan, "Inelastic damages by stress wave on steel surface at the incubation stage of vibration cavitation erosion," *Wear*, vol. 266, no. 1–2, pp. 69–75, 2009.

[40] P. Coulomb and N. Gibert "Étude des défauts d'empilement dans les alliages cubiques à fces centrées du nickel," *J. Phys. Colloq.*, 1966.

[41] A. Blandin, J. Friedel and G. Saada, "Les energies de fautes d'empilement et de macles dans les métaux normaux," *J. Phys. Colloq.*, vol. 27, no. C3, pp. 128–136, 1966.

[42] Y.-K. Lee and C. Choi, "Driving force for γ→ε martensitic transformation and stacking fault energy of γ in Fe-Mn binary system," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 31, no. 2, pp. 355–360, 2000.

[43] R. Singh, S. K. Tiwari and S. K. Mishra, "Cavitation erosion in hydraulic turbine components and mitigation by coatings: Current status and future needs," *J. Mater. Eng.*

Perform., vol. 21, no. 7, pp. 1539–1551, 2012.

[44] G. L'Esperance, M. Simoneau, P. Lambert, , J. I. Dickson & R. Simoneau, "The characterization of new austenitic stainless steels highly resistant to cavitation-erosion," in *Characterization of Advanced Materials*, Springer US, 1991, pp. 97–122.

[45] P. Viatour, J. M. Drapier and D. Coutsouradis, "Stability of the gamma prime -Co//3Ti compound in simple and complex cobalt alloys." *Cobalt Abstr*, no. 3, 1973.

[46] M. Simoneau, "Érosion et déformation plastique d'acier inoxydable austénitique soumis à la cavitation hydraulique," Mémoire de maîtrise, École polytechnique Montréal, 1988.

[47] A. Tahimi, "Plasticité induite par transformations de phases dans les aciers : Expérience vs modélisations," Thèse de doctorat, L'institut national des sciences appliqués (INSA) de Rouen, 2012.

[48] A. G. Khachaturyan, S. M. Shapiro, and S. Semenovskaya, "Adaptive phase formation in martensitic transformation," *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 13, pp. 10832–10843, 1991.

[49] V. Kuzucu, M. Ceylan, H. Çelik and İ. Aksoy, "Microstructure and phase analyses of Stellite 6 plus 6 wt.% Mo alloy," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 69, no. 1–3, pp. 257–263, 1997.

[50] M. Bayerlein, H. J. Christ and H. Mughrabi, "Plasticity-induced martensitic transformation during cyclic deformation of AISI 304L stainless steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 114, no. C, 1989.

[51] B. Sadeghi, Mohammad, "Analyse et Identification du comportement mécanique d'aciers à effet TRIP à partir de mesures de champs cinématiques," Thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2010.

[52] J. Serri, "Caractérisation expérimentale et modélisation du comportement plastique d'aciers à transformation martensitique.," Thèse de doctorat, Université de Paul Verlaine de Metz, 2006.

[53] M. Hillert, "The kinetics of the first stage of tempering," *Acta Metall.*, vol. 7, no. 10, pp. 653–658, 1959.

[54] J. A. Zimmerman, H. Gao and F. F. Abraham, “Generalized stacking fault energies for embedded atom FCC metals,” *Model. Simul. Mater. Sci. Eng*, vol. 103, 1999.

[55] T. Kannan and N. Murugan, “Effect of flux cored arc welding process parameters on duplex stainless steel clad quality,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 176, pp. 230–239, 2006.

[56] A. Aloraier, R. Ibrahim, and P. Thomson, “FCAW process to avoid the use of post weld heat treatment,” *Int. J. Press. Vessel. Pip.*, vol. 83, pp. 394–398, 2006.

[57] S. Asraf, I. Aini, A. Amir and A. Ghalib, “The Effect of Flux Core Arc Welding (FCAW) processes on different parameters,” in *International Symposium on Robotics and Intelligen Sensors (IRIS)*, 2012, vol. 41, no. Iris, pp. 1497–1501.

[58] L. Fouilland, M. El Mansori and M. Gerland, “Role of welding process energy on the microstructural variations in a cobalt base superalloy hardfacing,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, pp. 6445–6451, 2007.

[59] A. Vardelle, C. Moreau, N. J. Themelis and C. Chazelas, “A Perspective on Plasma Spray Technology,” *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 35, no. 3, pp. 491–509, May 2015.

[60] C. Moreau, “Nanoengineering of thin films Thermal spray processes and coatings,” Notes de cours, Université Concordia, 2016.

[61] V. V. Sobolev, J. M. Guilemay and J. Nutting, *High Velocity Oxy-Fuel Spraying: Theory, Structure-Property Relationships and Applications*. Consulting Editor: Shrikant Joshi. London: Maney, 2004.

[62] E. Turunen, T. Varis, T. E. Gustafsson, J. Keskinen, T. Fält and S. P. Hannula, “Parameter optimization of HVOF sprayed nanostructured alumina and alumina-nickel composite coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 16–17, pp. 4987–4994, 2006.

[63] Oerlikon/Metco, “HVOF” [O]. Available: http://www.oerlikon.com.

[64] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics*, Second Edi. Oxford, 1987.

[65] V. V. Sobolev and J. M. Guilemany , “Modelling of particle movement and thermal behaviour during high velocity oxy-fuel spraying,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 63, pp.

181–187, 1994.

[66] V. V Sobolev, J. M. Guilemany, J. R. Miguel, and J. A. Calero, “Influence of thermal processes on coating formation during high velocity oxy-fuel (HVOF) spraying of WC-Ni powder particles,” vol. 82, pp. 121–129, 1996.

[67] R. C. Dykhuizen, “Review of Impact and Solidification of Molten Thermal Spray Droplets,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 3, no. December, pp. 351–361, 1994.

[68] V. V. Sobolev and J. M. Guilemany, “Investigation of coating porosity formation during high velocity oxy-fuel (HVOF) spraying,” *Mater. Lett.*, vol. 18, no. 5–6, pp. 304–308, Feb. 1994.

[69] A. S. C. M. Oliveira, R. Vilar and C. G. Feder, “High temperature behaviour of plasma transferred arc and laser Co-based alloy coatings,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 201, pp. 154–160, 2002.

[70] M. Duraiselvam, R. Galun, V. Wesling, B. L. Mordike, R. Reiter and J. Oligmüller, “Cavitation erosion resistance of AISI 420 martensitic stainless steel laser-clad with nickel aluminide intermetallic composites and matrix composites with TiC reinforcement,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, pp. 1289–1295, 2006.

[71] H. Li, Z. Cui, Z. Li, S. Zhu, and X. Yang, “Microstructure and Cavitation Erosion Properties of Ceramic Coatings Fabricated on Ti-6Al-4V Alloy by Pack Carburizing,” *ASM Int.*, vol. 23, August, pp. 2772–2779, 2014.

[72] V. A. D. Souza and A. Neville, “Corrosion and synergy in a WC Co Cr HVOF thermal spray coating — understanding their role in erosion – corrosion degradation,” *Wear*, vol. 259, pp. 171–180, 2005.

[73] P. Chivavibul, M. Watanabe, S. Kuroda and K. Shinoda, “Effects of carbide size and Co content on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC – Co coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, pp. 509–521, 2007.

[74] D. A. Stewart, P. H. Shipway and D. G. Mccartney, “Abrasive wear behaviour of conventional and nanocomposite HVOF-sprayed WC – Co coatings,” *Wear*, 1999.

[75] G. Bolelli, L. Lusvarghi, T. Manfredini, F. P. Mantini, R. Polini, E. Turunen, T. Varis and S.-P. Hannula, “Comparison between plasma- and HVOF-sprayed ceramic coatings. Part I: microstructure and mechanical properties,” *Int. J. Surf. Sci. Eng.*, vol. 1, no. 1, pp. 38–61, 2007.

[76] P. H. Shipway, D. G. McCartney and T. Sudaprasert, “Sliding wear behaviour of conventional and nanostructured HVOF sprayed WC-Co coatings,” *Wear*, vol. 259, no. 7–12, pp. 820–827, 2005.

[77] V. A. D. Souza and A. Neville, “Linking electrochemical corrosion beha v iour and corrosion mechanisms of thermal spray cermet coatings (WC Á CrNi and WC /CrC-CoCr),” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 352, pp. 202–211, 2003.

[78] J. Sun, F. Zhang and J. Shen, “Characterizations of ball-milled nanocrystalline WC-Co composite powders and subsequently rapid hot pressing sintered cermets,” *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 21, pp. 3140–3148, 2003.

[79] S. Hong, Y. Wu, J. Zhang, Y. Zheng, Y. Qin, W. Gao and G. Li, “Cavitation Erosion Behavior and Mechanism of HVOF Sprayed WC-10Co-4Cr Coating in 3.5 wt% NaCl Solution,” *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 68, no. 1, pp. 151–159, 2014.

[80] S. Hong, Y. Wu, J. Zhang, Y. Zheng, Y. Qin and J. Lin, “Ultrasonic cavitation erosion of high-velocity oxygen-fuel (HVOF) sprayed near-nanostructured WC-10Co-4Cr coating in NaCl solution,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 26, pp. 87–92, 2015.

[81] L. Thakur and N. Arora, “A study on erosive wear behavior of HVOF sprayed nanostructured WC-CoCr coatings,” *J. Mech. Sci. Technol.*, vol. 27, pp. 1461–1467, 2013.

[82] D. A. Stewart, P. H. Shipwa and D. G. McCartney, “Influence of heat treatment on the abrasive wear behaviour of HVOF sprayed WC-Co coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 105, no. 1–2, pp. 13–24, 1998.

[83] S. K. Asl, M. H. Sohi, K. Hokamoto and M. Uemura, “Effect of heat treatment on wear behavior of HVOF thermally sprayed WC-Co coatings,” *Wear*, vol. 260, no. 11–12, pp. 1203–1208, 2006.

[84] V. A. Pugsley and C. Allen, “Microstructure / property relationships in the cavitation erosion of tungsten carbide – cobalt,” *Wear*, pp. 93–103, 1999.

[85] S. Hong, Y. Wu, J. Zhang, Y. Zheng, Y. Qin, W. Gao, and G. Li, “Cavitation Erosion Behavior and Mechanism of HVOF Sprayed WC-10Co-4Cr Coating in 3.5 wt% NaCl Solution,” *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 68, no. 1, pp. 151–159, 2014.

[86] “Synthesis of Nanomaterials by High Energy Ball Milling.” [En ligne]. Disponible: http://www.understandingnano.com/nanomaterial-synthesis-ball-milling.html. [Consulté le: 13-Mar-2017].

[87] “technical information.” [En ligne]. Disponible: http://www.welding.nssmc.com/product/techniqueE.html. [Consulté le: 01-Jan-2017].

[88] H. Search, C. Journals, A. Contact, and M. Iopscience, “The theory of indentation and hardness tests,” in *The proceedings of the physical society*, vol. 147, 1945.

[89] G. Pharr and W. Oliver, “Measurement of thin film mechanical properties using nanoindentation,” *Mrs Bull.*, vol. 17, no. 7, pp. 28–33, 1992.

[90] “Nanoindenter Tip.” [En ligne]. Disponible: http://www.surface-tec.com/nanotips.php. [Consulté le: 13-Mar-2017].

[91] F. Beltzung, G. Zambelli, and E. Lopez, “Fracture toughness measurement of plasma sprayed ceramic coatings,” *Thin solid films,* vol. 181, 1989.

[92] C. K. Lin and C. C. Berndt, “Measurement and analysis of adhesion strength for thermally sprayed coatings,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 3, no. 1, pp. 75–104, 1994.

[93] M. Zecchino, “Dektak stylus capability.” [En ligne] Disponible: https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF. [Consulté le: 14-Mar-2017]

[94] S. Hong, Y. Wu, B. Wang, Y. Zheng, W. Gao and G. Li, “High-velocity oxygen-fuel spray parameter optimization of nanostructured WC – 10Co – 4Cr coatings and sliding wear behavior of the optimized coating,” *J. Mater.*, vol. 55, pp. 286–291, 2014.

ANNEXE

Annexe 1 - Revêtements composites de CaviTec

Les revêtements composites à matrices métalliques sont des matériaux largement étudiés en projection HVOF puisqu'ils permettent de combiner des propriétés complémentaires dans une seule structure tels que décrit dans la section 2.3.3. Ainsi, les propriétés uniques du CaviTec en font une matrice métallique d'intérêt qui pourrait augmenter la vie en fatigue d'un revêtement qui en serait formé. Combiné à une céramique ultra-dure, cette matrice pourrait produire un revêtement protecteur aux propriétés uniques. C'est pourquoi certains essais préliminaires ont été réalisés afin de produire une poudre de CaviTec mélangé à une poudre de carbure de tungstène (WC) pour former un revêtement composite. La section suivante présente un sommaire de ces expérimentations.

Tableau 4: Proportion des 2 différentes poudres composites de CaviTec en fonction du pourcentage massique (%M), volumique (%V) et atomique (%A).

		%M	%V	%A
WC1	CaviTec	75	86.1	62.5
	WC	25	13.9	37.5
WC2	CaviTec	50	67.3	35.7
	WC	50	32.7	64.3

Tout d'abord, le WC a été ciblé comme céramique d'apport pour la grande dureté de sa structure hexagonale (>20GPa), sa stabilité à haute température et sa résistance à la corrosion. De plus, l'abondance de donnée scientifique concernant les revêtements HVOF composites alliant le WC à la matrice classique de cobalt constituait une solide base de référence. Les poudres composites (CaviTec-WC) furent donc formées par broyage à haute énergie de la même façon que les poudres de série M6 en mélangeant des proportions différentes de poudre WC pur (distribution diamétrale : 20 ±5µm) et de CaviTec tel qu'atomisé (distribution diamétrale : 143 ±61µm). La méthodologie de broyage utilisée pour produire les poudres composites est la même que celle décrite à la section 3.1.1. Deux mélanges de proportions différents, tel que décrit dans le Tableau 4, furent broyés pour constituer les poudres WC1 et WC2 respectivement formées à partir de 25 et 50 %massiques de poudre de carbure de tungstène.

L'utilisation du broyage à bille à haute énergie permet d'incorporer, de façon mécanique, les particules de céramique qui est plus fine dans la particule métallique de CaviTec qui a des dimensions initialement 5-10 fois plus élevées que la céramique. Le profil de distribution diamétrale des particules évolue donc tout au long du broyage tel que présenté pour le WC1 à la Figure 30. Les deux mélanges évoluent de façon identique pour terminer avec une distribution moyenne finale, après 6 h de broyage, légèrement différent. Le mélange WC1 possède une taille de particule moyenne de 27 µm et un écart-type de 18µm tandis que le mélange de WC2 possède une taille de particule moyenne de 20 µm avec et écart-type de 14 µm. Les barres verticales de la Figure 30 délimitent l'intervalle de tamisage utilisé pour le dépôt HVOF (20 µm < poudre pour dépôt < 55 µm).

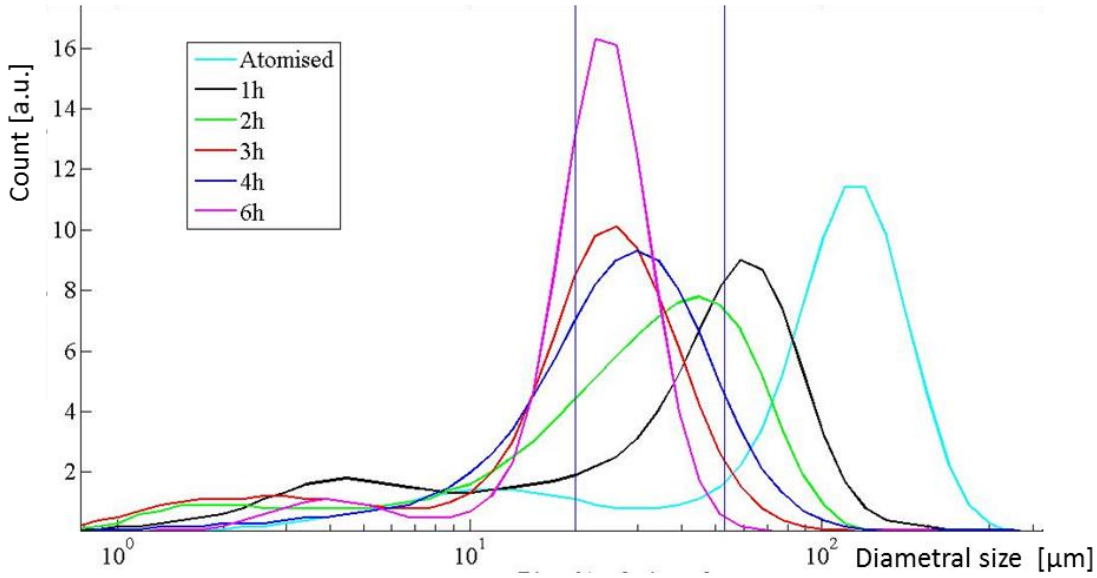

Figure 30: Distribution de la taille des particules de la poudre composite WC1 selon différents temps de broyage.

L'effet du broyage mécanique permet ainsi le soudage à froid des particules de céramique à l'intérieur des particules de CaviTec (voir Figure 31 a) et c), mais aussi le raffinement des particules de céramique fracturé dans le broyage. En effet, il est possible d'observer qu'après 6 h de broyage les particules de poudre WC1 et WC2 sont formé d'inclusion céramique de taille inférieure à 2 µm (voir Figure 31 b) et d). Il en résulte ainsi typiquement des poudres composites de taille micrométrique possédant des inclusions céramiques nanométriques. Au niveau cristallographique, les différents composés ressortent très bien lors de l'analyse de diffraction telle que présentée à la

Figure 32a). Les pics principaux du WC ressortent avec grande intensité vu la masse atomique élevée du W et puisque la structure plus rigide de cette céramique aide à la conservation d'une taille de cristallite plus grande et uniforme ce qui n'est pas le cas de la matrice ductile de CaviTec qui présente un élargissement des pics plus importants représentant une diminution de la taille des cristallites.

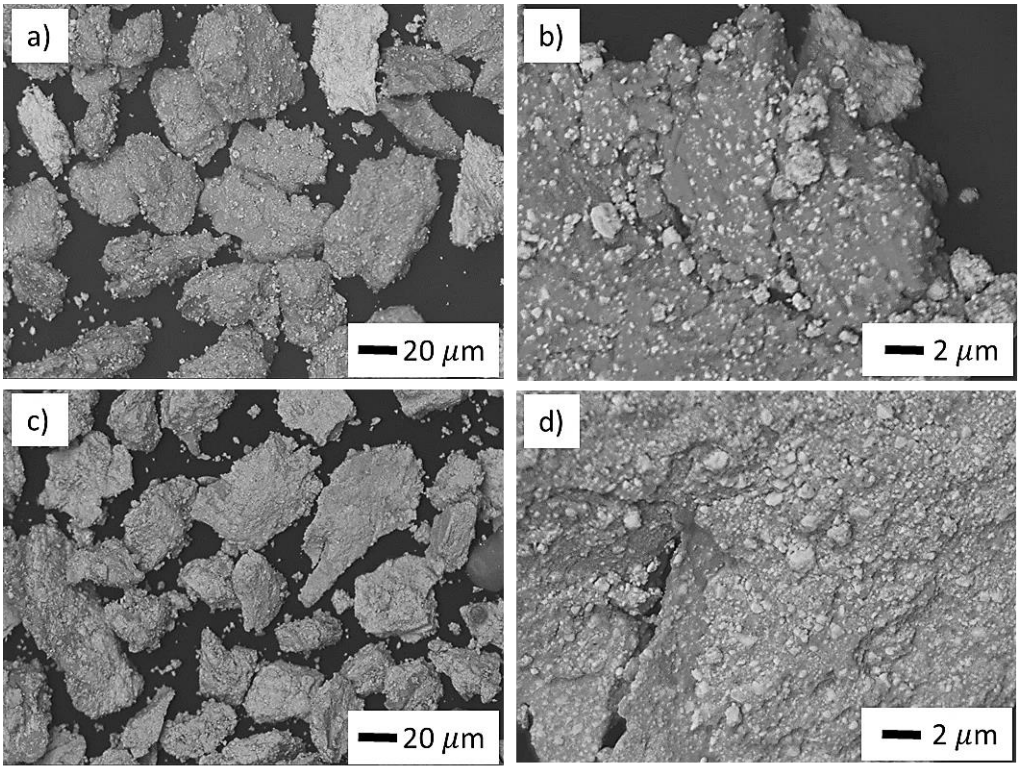

Figure 31: Image SEM des particules de poudre a) WC1 et c) WC2 ainsi que d'une particule de poudre b) WC1et d) WC2.

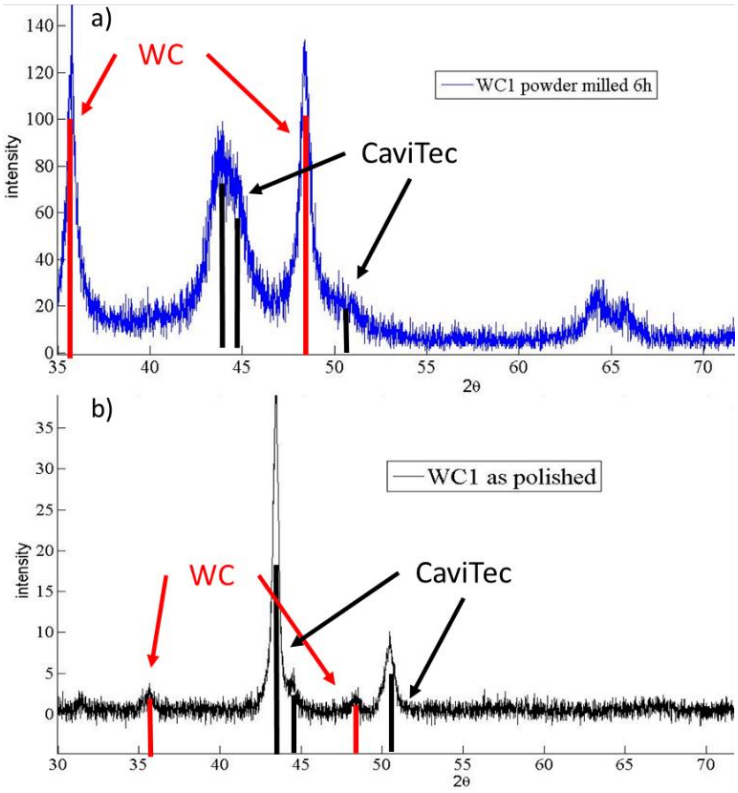

Figure 32: Diffractogramme de a) la poudre broyée 6 h et b) du revêtement poli de WC1.

À partir de ces poudres, des revêtements de projection thermique HVOF ont été formés dans les conditions de dépôt appelées basse vélocité «LV» tel que présenté dans l'article du chapitre 4. Après 8 passes complètes, les revêtements ont obtenu une épaisseur maximale de ~115 µm. Les propriétés mécaniques principales (dureté et module d'Young) issues des essais de micro-indentation sont présentées dans le Tableau 5. Étonnamment, le revêtement WC1, composé initialement de 25% massique de carbure de tungstène, présente une dureté équivalente au revêtement UM-LV et M6-LV présenté dans l'article de ce mémoire qui eux sont entièrement métallique. Cette observation s'explique sommairement par la trop faible fraction volumique de WC présente dans le WC1 (inférieur à 14%). Tel qu'on peut l'observer à la Figure 33a), la proportion de céramique (surface blanche à l'image SEM) est insuffisante pour accroitre la valeur de micro-dureté du revêtement. La couche de WC2, quant à elle, possède une fraction volumique de céramique supérieure à 30% ce qui offre une meilleure percolation du revêtement tel que l'on peut l'observer à la Figure 33b). Il en résulte ainsi une valeur de micro-dureté de 6,1 GPa ce qui

représente une augmentation d'environ 25% par rapport aux revêtements de CaviTec « pur » formés dans les mêmes conditions.

Tableau 5: Conditions de dépôt et propriétés des revêtements composites CaviTec-WC.

Coating name	HVOF condition	Thickness unpolished [μm]	Mechanical properties		Cavitation erosion properties	
			H [GPa]	E [GPa]	Er [mg/h]	τ_{inc} [min]
WC1	LV	100 ± 17	4,7 ±0,6	157 ±11	4,2	10
WC2	LV	75 ± 16	6,1 ±0,8	136 ±10	6,6	22

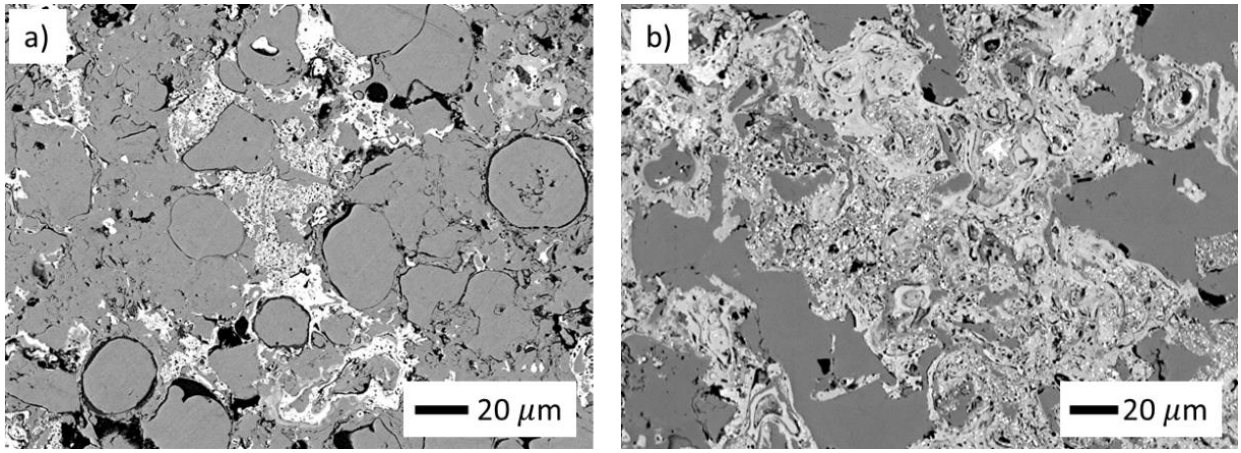

Figure 33: Images SEM des surfaces des revêtements de a) WC1 et b) WC2.

Au niveau de la résistance à la cavitation, ces revêtements composites ont démontré une perte de masse plus élevée que les revêtements de CaviTec. En effet, tel que l'on peut observer à la Figure 34 la perte de masse après 2h du revêtement WC1, qui présente la plus faible perte de masse des revêtements composites, est presque 2 fois plus élevée que celle du revêtement pur déposé dans les mêmes conditions (M6-LV). De plus, les taux d'érosion du WC1 et WC2 (voir Tableau 5) sont respectivement 2 et 3 fois plus élevés que le taux d'érosion de ce revêtement (voir l'article au chapitre 4).

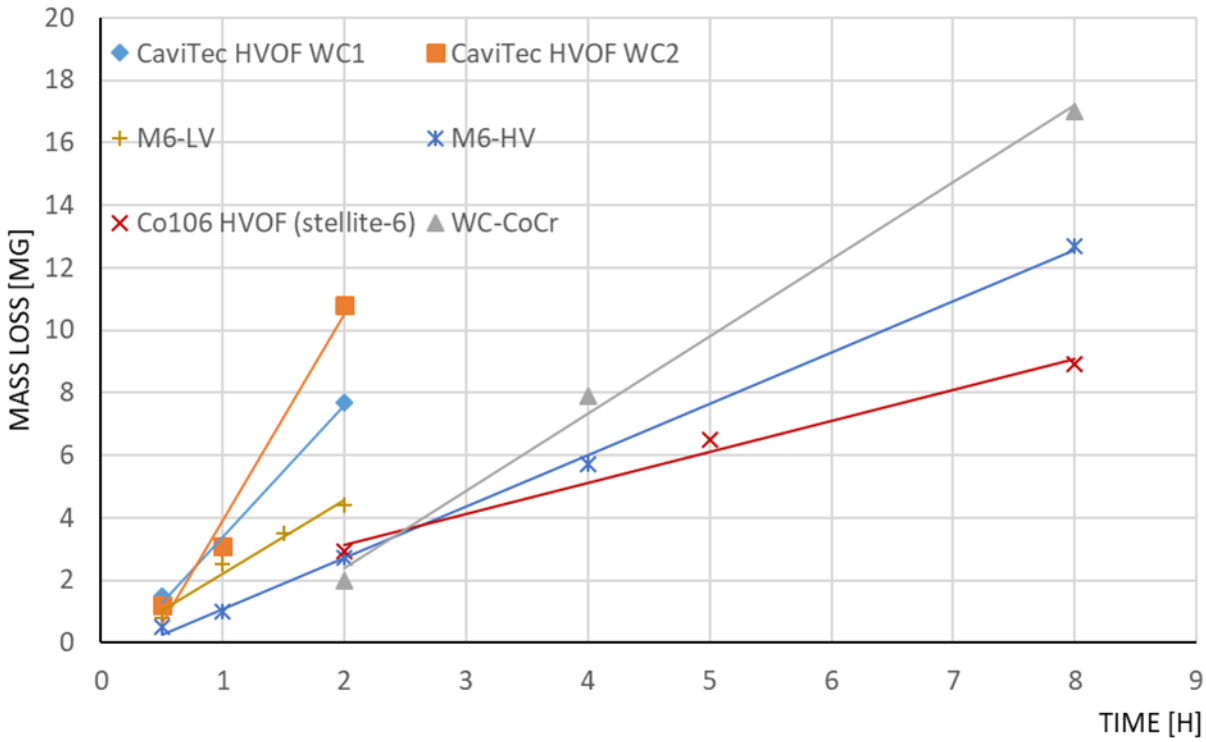

Figure 34: Courbe d'érosion des revêtements composites de CaviTec.

Vu leur faible résistance à la cavitation, les revêtements composites de CaviTec-WC formé par broyage mécanique n'ont pas été étudiés plus en détail. Bien entendu, il aurait été possible d'optimiser la composition de ces revêtements et leur condition de dépôt afin d'améliorer leurs propriétés de résistance à la cavitation. Cependant, le mélange simple des composés par broyage à haute énergie ne semble pas suffisant pour lier les matrices céramiques et métallique du composé. Étant donné l'apport thermique limité du procédé de dépôt HVOF, il apparait que, pour former un composé métal-céramique possédant des propriétés tribologiques supérieures, un lien métallurgique doit être créé entre les différentes matrices. Les méthodes de formation *in situ* de céramique par précipitation dans la matrice métallique ont montré la faisabilité de produire de tels revêtements [14], [72], [94].

Au final, il serait très intéressant de mettre au point un revêtement composite nanostructuré possédant les propriétés de résistance à la cavitation (grande période d'incubation) du CaviTec renforcé par des céramiques ultra-dures qui ont des taux d'érosion faibles en plus de résister à l'érosion et la corrosion. Il faudra cependant affiner les méthodes de production de poudre afin de

permettre aux composés de se lier fortement sans causer trop de défauts dans la structure. Lorsqu'une telle poudre sera produite, il sera d'autant plus intéressant d'observer le mécanisme de dégradation de ce nouveau revêtement.