

# UNIVERSITÉ DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

## FACULTÉ des Sciences et Techniques

Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (UMR 6638)

Thèse N° [45-2008]

### THÈSE

pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

**Aure ARCONDÉGUY**

le 15 octobre 2008

Étude de la réalisation de dépôts de silico-alumineux (émaux) par projection thermique sur des substrats thermo dégradables

Thèse dirigée par Ghislain MONTAVON et Bernard PATEYRON

#### JURY

<b>Président</b>	Pr. Em. P. FAUCHAIS	Université de Limoges
<b>Rapporteurs</b>	Pr. H. LIAO	Université de Technologie de Belfort-Montbéliard
	Pr. P. VUORISTO	Tampere University of Technology, Finland
<b>Examineurs</b>	Pr. G. MONTAVON	Université de Limoges
	Dr HDR B. PATEYRON	Université de Limoges
	Pr. L. PAWLOWSKI	École Nationale Supérieure de Chimie de Lille
	Dr A. SEVAGEN	Imerys Ceramic Center, Limoges



# UNIVERSITÉ DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

## FACULTÉ des Sciences et Techniques

Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (UMR 6638)

Thèse N° [45-2008]

### THÈSE

pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

**Aure ARCONDÉGUY**

le 15 octobre 2008

Étude de la réalisation de dépôts de silico-alumineux (émaux) par projection thermique sur des substrats thermo dégradables

Thèse dirigée par Ghislain MONTAVON et Bernard PATEYRON

### JURY

<b>Président</b>	Pr. Em. P. FAUCHAIS	Université de Limoges
<b>Rapporteurs</b>	Pr. H. LIAO	Université de Technologie de Belfort-Montbéliard
	Pr. P. VUORISTO	Tampere University of Technology, Finland
<b>Examineurs</b>	Pr. G. MONTAVON	Université de Limoges
	Dr HDR B. PATEYRON	Université de Limoges
	Pr. L. PAWLOWSKI	École Nationale Supérieure de Chimie de Lille
	Dr A. SEVAGEN	Imerys Ceramic Center, Limoges



*A mes parents, mon frère Gaël, à Aurélien...*



## Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS – UMR n°6638) de l'Université de Limoges. Je tiens à remercier ses directeurs Messieurs les Professeurs Jean-François Baumard et Thierry Chartier de m'y avoir accueillie.

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet SURFASILIM labellisé par le Centre Européen de la Céramique, sous le numéro 05005435/01/02 et soutenu financièrement par le Conseil Régional du Limousin. Elle a été réalisée en collaboration étroite avec la société Imerys Tableware France. Je tiens donc tout particulièrement à remercier Messieurs Gilles Gasgnier et Christophe Huguet, pour leurs conseils avisés de céramistes, la formulation, l'élaboration et l'approvisionnement des poudres d'émaux mais aussi des substrats.

J'exprime ma très sincère reconnaissance à mes directeurs de thèse, Messieurs Ghislain Montavon, Professeur de l'Université de Limoges, et Bernard Pateyron, Ingénieur de Recherche CNRS, pour avoir assuré l'encadrement de ce travail et pour m'avoir guidée pendant ces trois ans.

A Monsieur le Professeur Emérite Pierre Fauchais, j'exprime ma gratitude pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Je souhaite également remercier vivement Monsieur Hanlin Liao, Professeur à l'Université Technologie de Belfort-Montbéliard, de m'avoir permis de réaliser des observations à la caméra infra-rouge prouvant la nécessité d'un préchauffage, et d'avoir examiné ensuite mon travail en tant que rapporteur de cette thèse. I would also like to thank Professor Petri Vuoristo, from the University of Tampere, Finland, for kindly accepting to be a reviewer of my PhD thesis and coming from so far to judge my PhD defence. Je leur exprime toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail et pour leurs appréciations. Je remercie aussi Messieurs Lech Pawlowski, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, et Alexandre Sevagen, d'Imerys Ceramic Center, d'avoir participé au jury de cette thèse.

Toute ma gratitude également :

- à Alain Denoirjean, "Monsieur Sécurité", pour sa diplomatie, ses idées et son aide pour les manips de retraitement ;

- à Fabien Husson et toute l'équipe du CITRA pour les essais grandes surfaces grand luxe avec le Multicoat (non, elle n'est pas pourrie ma poudre !) ; Julien, j'espère que je ne t'ai pas dégoûté de la projection flamme ;
- à Alain Grimaud, le Mc Gyver de la projection thermique ;
- à Marie-Pierre Planche qui m'a guidée tout au long de mon séjour dans l'est (merci pour les splats) et à toute l'équipe du LERMPS pour son accueil ;
- à Daniel Tétard pour la quantité d'analyses granulométriques ;
- à Solange Degot pour les indénombrables analyses ICP et ATD-TG ;
- à Pierre Carles pour la préparation MEB de mes ENORMES échantillons ;
- aux géologues Michel Peymirat et Emmanuel Joussein pour la découpe des blocs béton (la scie aura finalement tenu jusqu'au bout) ;
- à Nicolas Lorie pour les raccords et vis en tous genres (merci d'avoir décoincé la torche...).

Je ne saurais oublier mes collègues et amis pour leur patience et leur bonne humeur :

Béa & Micka (pas trop traumatisés par les chaussettes d'Aurélien ?), Sandrine ("to take away"), p'tit Séb (malgré tous tes efforts, je l'ai rédigée en Word, ma thèse !) & Clara, Vicking, Ramun, Gustavo, Maryam, Olivier T. (dur, le réveil à Lille...), Salman (alors, c'est pour quand le prix Nobel ?), Cécile (sympa les p'tits déj' de l'ENSIL), ceux du cabanon (Manu, Teddy et les poissons !), Pierrette, Fadhel, AirV (les critiques sont constructives !).

Les "première année" (trop bien les vacances, euh, le congrès à Maastricht !) : Elodie, Antoine, mon boy Olivier P. (un gros merci, pour les manips comme pour les commérages...), Saïd, Geoffrey, Claudia & Fabio, Simon (on n'oubliera jamais la présentation en pyjama).

Un merci particulier à Nadine, pour son efficacité à régler les questions administratives...

Merci aussi à mes copines de l'AL Condat pour les bons moments passés en national et merci de m'avoir permis de me défouler à l'entraînement : cap'tain Mél (merci pour TOUT), Natou (coéquipière exemplaire), Dede (bon rétablissement à toi aussi...), Sév (c'est plus stressant de coacher que de jouer...), Aurélie (tu me raconteras les "France"), Popo (kiné, un métier d'avenir), Marion et Manon, sans oublier Micheelll !!!!

Merci à toute la bande : Ju & Mary, Yoshi, Mathieu & Céline, Nicos & Emilie, Manu & Claire, Fred & Cindy, Patrick.

Merci à ceux que j'ai pu oublier et qui se reconnaîtront...

Enfin, un ENORME merci à ma famille pour son soutien, en particulier à mes parents et mon frère, qui m'a donné envie de faire une thèse... The last but not least, merci à mon Aurélien de m'avoir supportée (dans les deux sens du terme...) pendant ces trois ans : promis, je ne râlerai (presque) plus à l'avenir !



*Chercher à connaître n'est souvent qu'apprendre à douter.*

**Antoinette Des Houlières**



# Table des matières

<i>Préambule</i>	<i>1</i>
<b>PARTIE 1 : Etat de l'art</b>	<b>9</b>
<b>CHAPITRE 1 : Emaux</b>	<b>9</b>
1.1 Matières premières	9
1.2 Procédé de fabrication des émaux	13
1.3 Techniques d'émaillage	14
<b>CHAPITRE 2 : Substrats à base de béton</b>	<b>17</b>
2.1 Un peu d'histoire...	17
2.2 Types de bétons	18
2.3 Formulation et composition des bétons courants	18
2.4 Caractéristiques des bétons à l'état frais	22
2.5 Caractéristiques des bétons à l'état durci	23
2.6 Apparence et esthétique	25
2.7 Durabilité et vieillissement	26
2.8 Tenue au gel	27
2.9 Entretien des bétons	28
2.10 Limites techniques des bétons	29
<b>CHAPITRE 3 : Procédé de projection thermique</b>	<b>30</b>
3.1 Généralités sur les techniques de couverture des surfaces	30
3.2 Projection thermique	30
3.3 Projection thermique par flamme oxyacétylénique	37
<b>CHAPITRE 4 : Projection thermique de matériaux vitreux : état de l'art</b>	<b>44</b>
4.1 Brevets relatifs aux procédés	44
4.2 Influence des propriétés des émaux sur la morphologie de dépôt	45
4.3 Action des paramètres opératoires sur la structure du dépôt	45
<b>PARTIE 2 : Protocoles expérimentaux</b>	<b>49</b>
<b>CHAPITRE 1 : Appareillage de projection</b>	<b>49</b>
1.1 Torche oxyacétylénique	49
1.2 Distributeur de poudres à lit fluidisé	50
1.3 Porte-échantillons – dispositif cinématique	51
<b>CHAPITRE 2 : Elaboration et caractérisation des poudres d'émaux de projection</b>	<b>52</b>
2.1 Elaboration des poudres d'émaux par le procédé d'agglomération-frittage	52
2.2 Détermination de la distribution des tailles des particules par "granulométrie laser"	54
2.3 Détermination de la composition chimique des poudres et des couches d'émaux par spectrométrie atomique assistée par plasma	56
<b>CHAPITRE 3 : Analyse des substrats</b>	<b>56</b>
3.1 Quantification des dégradations subies par les substrats par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier	56
3.2 Analyse des structures par diffraction de Rayons X	57
3.3 Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle	58
3.4 Analyse dilatométrique simple	58
3.5 Mesures de rugosités	59
<b>CHAPITRE 4 : Analyse des couches d'émaux</b>	<b>60</b>
4.1 Microscopie Electronique à Balayage	60
4.2 Détermination des épaisseurs et des taux de porosité des couches d'émail	64
4.3 Mesures de l'adhérence des couches aux substrats	65
4.4 Evaluation de la résistance à l'impact des couches d'émaux	68

<b>CHAPITRE 5 : Diagnostic des caractéristiques en vol des particules projetées</b>	<b>69</b>
<b>CHAPITRE 6 : Mesure de la température des substrats</b>	<b>72</b>
<b><i>PARTIE 3 : Optimisation du procédé de projection sur des substrats de petites surfaces (quelques centimètres carrés)</i></b>	<b>77</b>
<b>CHAPITRE 1 : Caractérisation des particules en vol</b>	<b>77</b>
<b>CHAPITRE 2 : Etude paramétrique</b>	<b>79</b>
2.1 Préparation du substrat	79
2.2 Pré-optimisation des paramètres de projection	80
2.3 Parachèvement de la poudre	85
2.4 Evolution de la composition chimique de l'émail	90
<b>CHAPITRE 3 : Sélection d'une composition d'émail</b>	<b>91</b>
<b>CHAPITRE 4 : Optimisation par plan d'expériences-caractérisation des couches</b>	<b>94</b>
4.1 A partir de la composition sélectionnée	94
4.2 Réalisation de dépôts pigmentés	99
<b>CHAPITRE 5 : Mécanisme de formation des couches</b>	<b>101</b>
<b><i>PARTIE 4 : procédé appliqué aux grandes surfaces (quelques décimètres carrés)- optimisation de l'histoire thermique</i></b>	<b>107</b>
<b>CHAPITRE 1 : Influence de l'histoire thermique sur la formation des couches</b>	<b>107</b>
1.1 Suivi du procédé par caméra thermique	107
1.2 Calorimétrie	109
1.3 Détermination d'un flux thermique critique - mise au point d'un protocole de préchauffage	112
<b>CHAPITRE 2 : Etude de la dégradation du substrat sous l'effet d'un flux thermique</b>	<b>114</b>
2.1 A l'échelle macroscopique	114
2.2 A l'échelle microscopique	115
<b>CHAPITRE 3 : Phénomènes influant sur l'adhérence des dépôts</b>	<b>121</b>
3.1 Modification de la chimie du substrat	121
3.2 Modification de la physique du système	122
3.3 Action sur l'ancrage mécanique	125
3.4 Conclusions	126
<b><i>PARTIE 5 : Transfert du procédé à un autre type de substrat</i></b>	<b>131</b>
<b>CHAPITRE 1 : Propriétés mécaniques des dépôts</b>	<b>131</b>
1.1 Adhérence au substrat	131
1.2 Résistance aux chocs (impact)	136
<b>CHAPITRE 2 : Propriétés d'usage</b>	<b>136</b>
2.1 Tests en enceinte climatique	136
2.2 Résultats-vieillessement des échantillons	137
<b><i>Conclusion générale et perspectives</i></b>	<b>141</b>
<b><i>Annexe 1 : Estimation du prix de revient du produit</i></b>	<b>147</b>
<b><i>Annexe 2 : Préambule et conclusion en anglais</i></b>	<b>157</b>

# Liste des figures

Figure 1 : Plan du travail de thèse. _____	5
Figure 2 : Principales étapes d'élaboration d'un émail. _____	14
Figure 3 : Schéma de fonctionnement de l'émaillage par sérigraphie (d'après J. BARTON et al. [10]). _____	16
Figure 4 : Abaques de Dreux (d'après [13]). _____	20
Figure 5 : Utilisation des abaques de Dreux. _____	22
Figure 6 : Epaisseurs de dépôts et température de substrat en fonction de la technique utilisée (d'après [32]). _____	30
Figure 7 : Principe de la projection thermique (d'après [32]). _____	31
Figure 8 : Méthodologie à suivre pour la sélection d'un matériau et d'un procédé de projection pour réaliser un revêtement. _____	32
Figure 9 : Classement des morphologies d'étalements des particules à l'impact sur un substrat (d'après [33]). _____	33
Figure 10 : Etalement d'un grain de silice (d'après P. G. de GENNES [41]). _____	34
Figure 11 : Coalescence de grains (d'après P. G. de GENNES [41]). _____	34
Figure 12 : Formation d'une flaque à l'épaisseur critique (d'après P. G. de GENNES [41]). _____	35
Figure 13 : Représentation schématique d'une flamme oxyacétylénique (d'après [32]). _____	40
Figure 14 : Evolution de la température maximale de la flamme en fonction de sa stœchiométrie (d'après le logiciel Jets&Poudres []). _____	41
Figure 15 : Abaques pour le calcul des coûts en fonction des propriétés des dépôts. _____	42
Figure 16 : Evolution des coûts au mètre carré suivant le nombre de torches. _____	44
Figure 17 : Schéma de fonctionnement de la torche DS8000 (source : Eutectic Castolin). _____	50
Figure 18 : Flamme oxyacétylénique. _____	50
Figure 19 : Schéma de fonctionnement du distributeur à lit fluidisé. _____	51
Figure 20 : Dispositif de projection thermique à la flamme. _____	52
Figure 21 : Schéma de fonctionnement d'une tour d'atomisation (cas d'une tour à co-courant). _____	54
Figure 22 : Schéma de fonctionnement du granulomètre laser Cilas 1064 (source : J. Chatelet). _____	55
Figure 23 : Exemple de courbe de dilatation d'une porcelaine. _____	59
Figure 24 : Eléments du profil d'une surface (d'après NF EN ISO 4287). _____	60
Figure 25 : Schéma de fonctionnement d'un MEB couplé à une analyse X (source : J. Pokorny). _____	61
Figure 26 : Schéma de fonctionnement de la préparation des échantillons : a) coupe, b) polissage (source : G. Montavon). _____	64
Figure 27 : Méthodologie d'estimation du taux de porosité des dépôts par analyse d'images : a) image originale, b) après fonction "seuillage", c) après fonction "binarisation", c) après fonction "inversion", d) après fonction "analyse". _____	65
Figure 28 : Fonctionnement du test d'adhérence par traction Elcomer : a) appareillage, b) collage d'un pion, c) test acceptable (coupe polie, MEB, SE), d) test non valide (coupe polie, MEB, SE). _____	68
Figure 29 : Fonctionnement du test d'impact Elcometer : a) appareillage, b) schéma de principe (d'après NF EN ISO 6272-1). _____	69
Figure 30 : Fonctionnement du DPV 2000 : a) appareillage (d'après Tecnar), b) schéma de principe, c) détail de la tête de détection (d'après [85]). _____	71
Figure 31 : Fonctionnement de l'Accuraspray : a) appareillage (d'après Tecnar), b) schéma de principe (d'après [85]). _____	71
Figure 32 : Particules d'émail en vol dans une flamme oxyacétylénique (caméra CCD, durée d'ouverture de l'obturateur : 1/10000 s). _____	79
Figure 33 : Evolution de la masse des substrats en béton en fonction du temps de séchage à 50°C. _____	80

Figure 34 : Analyse thermique sur l'émail : a) cycle thermique, b) évolution de la masse en fonction de la température.	81
Figure 35 : Surfaces brutes (MEB, SE) des dépôts élaborés : a) dans des conditions énergétiques, b) dans des conditions peu énergétiques.	84
Figure 36 : Fracture (MEB, SE) typique obtenue lors de l'étape de pré-optimisation des paramètres de projection sur petites surfaces.	84
Figure 37 : Coupes polies (MEB, SE) des particules : a) d'un émail aggloméré-fritté brut, b) de l'émail aggloméré-fritté densifié à la flamme, c) d'une fritte fondue-broyée brute, d) de la fritte fondue-broyée sphéroïdisée la flamme.	86
Figure 38 : Dispositif de traitement préalable des poudres d'émaux.	86
Figure 39 : Influence du traitement à la flamme sur la distribution granulométrique des poudres : a) élaborées par agglomération-frittage, b) élaborées par fusion-broyage.	88
Figure 40 : Surfaces brutes (MEB, SE) des dépôts obtenus à partir : a) de la poudre B brute, b) de la poudre B traitée à la flamme, c) de la poudre Z traitée à la flamme.	89
Figure 41 : Suivi de la composition chimique de l'émail en fonction du traitement thermique.	90
Figure 42 : Surfaces brutes et coupes polies (MEB, SE) des dépôts obtenus à partir des compositions : a) A, b) B, c) C, d) D, e) E.	92
Figure 43 : Evolution des propriétés physiques des émaux en fonction de leurs compositions.	93
Figure 44 : Répartition des essais dans le domaine expérimental (d'après S. Menecier [102]).	95
Figure 45 : Coupes polies (MEB, SE) des dépôts obtenus lors de la réalisation du plan d'expériences : a) conditions #1, b) conditions #2, c) conditions #3, d) conditions #4, e) conditions #5, f) conditions #6, g) conditions #7, h) conditions #8.	97
Figure 46 : Diagrammes des effets des facteurs : a) sur l'épaisseur de dépôt, b) le taux de porosité du dépôt.	98
Figure 47 : Surfaces brutes et coupes polies (MEB, SE) des dépôts obtenus à partir des compositions pigmentées : a) rose, b) bleue, c) verte.	99
Figure 48 : Particules d'émail E projetées sur une plaque de verre (microscope optique).	101
Figure 49 : Mécanisme de formation des dépôts d'émaux par projection flamme : a) étalement de la particule à l'impact, b) démouillage, c) coalescence des particules, d) suite de la coalescence, e) constitution d'une monocouche.	102
Figure 50 : Vue en coupe (MEB, SE) d'un dépôt de PMMA réalisé par projection flamme a) $T_{\text{substrat}} < T_g$ , b) $T_{\text{substrat}} > T_g$ .	103
Figure 51 : Images obtenues par caméra IR lors de la projection sur grande surface : a) substrat "froid", avant allumage de la torche, b) tout début de la projection, c) premières passes réalisées, avec décollement du dépôt, d) et e) suite de la projection, f) dépôt terminé, torche éteinte.	108
Figure 52 : Schéma de principe de la mesure de flux thermique	110
Figure 53 : Flux thermiques apportés par la flamme oxyacétylénique et la poudre E (valeurs expérimentales) en fonction de la distance de projection.	111
Figure 54 : Flux thermique apporté par la flamme oxyacétylénique seule (valeurs expérimentales) en fonction de la distance de projection et de la surface de mesure.	111
Figure 55 : Abaques de la densité de flux thermique apportée par la flamme en fonction de la distance de projection et du diamètre de la surface traitée.	113
Figure 56 : Morphologie de la surface préchauffée : a) $d = 90$ mm, b) $d = 105$ mm.	113
Figure 57 : Dégradation thermique du substrat : a) surface b) vue schématique en section.	114
Figure 58 : Surfaces des substrats (MEB,SE) : a) brut, b) dégradé par la flamme.	115
Figure 59 : Spectres IR du substrat brut et dégradé par la flamme : a) entre $4000$ et $450\text{ cm}^{-1}$ , b) entre $1400$ et $600\text{ cm}^{-1}$ .	116
Figure 60 : Courbes ATD-TG des substrats bruts et dégradés par la flamme.	119
Figure 61 : Diffractogrammes (rayons X) obtenus sur le substrat brut et dégradé par la flamme.	120
Figure 62 : Spectres IR du substrat brut et lavé à l'HCl.	122
Figure 63 : Photographies prises en cours de procédé : a) début de la projection, b) suite de la projection.	124
Figure 64 : Surfaces (MEB, SE) des dépôts élaborés : a) essai #1, b) essai #2, c) essai #7.	124

Figure 65 : Coupes polies (MEB, SE) des dépôts élaborés : a) essai #1, b) essai #2, c) essai #7.	124
Figure 66 : Schéma récapitulatif des paramètres qui influent sur l'adhérence des dépôts.	127
Figure 67 : Test d'adhérence Elcomer : a) empreinte laissée sur le substrat (vue de la surface), b) pion arraché avec le dépôt et une partie du substrat (vue en coupe), c) pion arraché avec le dépôt et une partie du substrat (vue de la surface).	132
Figure 68 : Coupe polie (MEB, SE) d'un échantillon revêtu ayant subi le test d'adhérence Elcomer.	132
Figure 69 : Evolution de la résistance à la rupture en fonction de la pigmentation de l'émail projeté.	133
Figure 70 : Coupes polies (MEB, SE) des dépôts élaborés à partir d'émaux pigmentés : a) bleu, b) rose.	133
Figure 71 : Evolution de la résistance à la rupture en fonction du débit massique de poudre : a) en monopasse, b) en 2 passes croisées continues.	135
Figure 72 : Test d'impact : a) surface du dépôt ayant subi un impact inférieur à 1,9 N, b) surface du dépôt ayant subi un impact inférieur à 1,9 N, c) surface du dépôt ayant subi un impact supérieur à 1,9 N.	136
Figure 73 : Relations entre l'épaisseur du dépôt, la masse déposée, le rendement et le temps de dépôt.	149
Figure 74 : Evolution du coût par pièce en fonction du nombre de torches : exemple pour un dépôt de 0,25 mm d'épaisseur, avec un rendement de 60 %.	153
Figure 75 : Répartition du coût pour 1 pièce avec : a) 1 torche, b) 2 torches, c) 3 torches et d) 4 torches.	154





# Liste des tableaux

Tableau 1 : Cahier des charges listant les propriétés fonctionnelles des dépôts. _____	3
Tableau 2 : Caractéristiques cristallochimiques des pigments d'émaux (d'après [6]). _____	12
Tableau 3 : Ordre de grandeur des proportions des constituants d'un béton courant (d'après [13]). _____	18
Tableau 4 : Référencement de granulats suivant leurs dimensions (d'après [17]). _____	21
Tableau 5 : Aspect du béton suivant le degré d'humidité des granulats (d'après [13]). _____	21
Tableau 6 : Référencement des bétons suivant l'affaissement du cône de Abrams (d'après [18]). _____	23
Tableau 7 : Critères essentiels du béton durable (d'après [25]). _____	27
Tableau 8 : Limites techniques du béton et possibilités d'amélioration par revêtement d'email. _____	29
Tableau 9 : Différents procédés de projection par flamme. _____	39
Tableau 10 : Comparaison des différentes techniques de projection thermique (d'après [40]). _____	43
Tableau 11 : Gammes de polissage utilisées pour le polissage des échantillons revêtus. _____	63
Tableau 12 : Principe et limites des principaux essais de mesure d'adhérence. _____	66
Tableau 13 : Comparaison des performances des deux systèmes commerciaux de diagnostic des caractéristiques en vol des particules (d'après Tecnar). _____	71
Tableau 14 : Récapitulatif de l'ensemble des techniques instrumentales utilisées dans cette étude. _____	73
Tableau 15 : Paramètres de projection utilisés lors de l'étape de pré-optimisation sur petites surfaces. _____	82
Tableau 16 : Epaisseur moyenne de dépôt en fonction des paramètres de projection (campagne de pré-optimisation sur petites surfaces). _____	84
Tableau 17 : Paramètres opératoires utilisés pour le retraitement préalable des poudres à la flamme. _____	87
Tableau 18 : Caractéristiques des poudres testées lors de l'étude de l'influence de la morphologie des particules sur la structure des dépôts. _____	87
Tableau 19 : Caractéristiques des différentes compositions chimiques d'émaux testées. _____	93
Tableau 20 : Epaisseurs de dépôts obtenus pour les différentes compositions d'email. _____	93
Tableau 21 : Essais et résultats du plan d'expériences. _____	96
Tableau 22 : Caractéristiques des poudres pigmentées testées et des dépôts obtenus. _____	100
Tableau 23 : Conditions de préchauffage du substrat. _____	113
Tableau 24 : Indexation des raies IR. _____	117
Tableau 25 : Analyse des courbes ATD-TG des substrats. _____	119
Tableau 26 : Indexation des pics de diffraction des rayons X obtenu sur le substrat. _____	120
Tableau 27 : Conditions opératoires pour tester l'effet d'une modification de la physique du système. _____	123
Tableau 28 : Conditions opératoires pour tester l'ancrage mécanique. _____	125
Tableau 29 : Conditions opératoires définies pour optimiser l'état de surface du dépôt, l'adhérence et limiter la dégradation du substrat. _____	126
Tableau 30 : Essais réalisés pour améliorer l'état de surface des dépôts. _____	135
Tableau 29 : Données géométriques et physiques pour le calcul de la masse du dépôt. _____	147
Tableau 30 : Masse du dépôt en fonction de son épaisseur (porosité de 5%). _____	148
Tableau 31 : Masse de poudre à injecter en fonction de l'épaisseur et du rendement de dépôt souhaités. _____	148
Tableau 32 : Temps de dépôt en fonction de l'épaisseur et du rendement envisagés. _____	149
Tableau 33 : Recommandations des fournisseurs. _____	150
Tableau 34 : Coût des consommables pour une pièce, suivant l'épaisseur et le rendement de dépôt. _____	150
Tableau 35 : Coût de la main d'œuvre pour une pièce, en fonction de l'épaisseur et du rendement de dépôt. _____	151

Tableau 36 : Coût des investissements, d'après les devis des fournisseurs. _____	151
Tableau 37 : Amortissements (pour une pièce) en fonction de l'épaisseur et du rendement de dépôt. _____	151
Tableau 38 : Coût total par pièce, en fonction de l'épaisseur et du rendement de dépôt. _____	152
Tableau 39 : Coûts par pièce, en fonction de l'épaisseur, du rendement de dépôt, et du nombre de torches. _____	152
Tableau 40 : Coût au m <sup>2</sup> , en fonction du nombre de torches, de l'épaisseur et du rendement dépôt. _____	153

Préambule



## Préambule

Les émaux sont des matériaux attractifs, trouvant nombre d'applications qui vont de la décoration à la protection contre la corrosion, du fait de leurs propriétés esthétiques d'une part (grande palette de couleurs, aspect brillant, opaque, etc.) et physiques d'autre part (par exemple leur faible conductivité thermique, leur dureté, etc.). Le procédé d'émaillage consiste à revêtir une surface d'une couche totalement ou partiellement vitrifiée, issue de mélanges minéraux portés à haute température. Les émaux peuvent ainsi être appliqués sur des substrats métalliques ou céramiques. Cette technique de traitement de surface, connu depuis les Egyptiens (-2500 av. JC) car simple de mise en œuvre, nécessite cependant un traitement thermique assez élevé pour porter l'émail au-delà de sa température de transition après son application sur la surface, avec des cycles de températures compris entre 500°C et 1400°C en fonction de la composition de l'émail. Dans ce procédé, le substrat et l'émail subissent le même traitement thermique que certains substrats sensibles à la température ne supportent pas (dégradation thermique, traitements thermiques préalables, etc.). Pour cette raison, il apparaît nécessaire de développer une nouvelle technique d'émaillage : la projection thermique par flamme oxyacétylénique semble être adaptée.

Le but de l'étude, proposée par la société IMERYS Tableware France (Aixe-sur-Vienne) en partenariat avec le laboratoire SPCTS (Sciences des Procédés Céramiques et Traitements des Surfaces, faculté des Sciences et Techniques de Limoges) et le CITRA (Centre d'Ingénierie en Traitements et Revêtements de surface Avancés, Limoges), est donc de réaliser par projection thermique des dépôts céramiques tant décoratifs que fonctionnels, présentant l'aspect d'un émail sur des substrats minéraux, sans élever ces derniers aux températures normalement nécessaires à la cuisson de cet émail. Ce travail

s'inscrit dans le cadre du projet SURFASILIM labellisé par le Centre Européen de la Céramique, sous le numéro 05005435/01/02 et soutenu financièrement par le Conseil Régional du Limousin.

L'application directe est le revêtement de substrats qui ne peuvent être chauffés sous peine de dégradation. Entre autres matériaux susceptibles d'être revêtus de la sorte, le béton a été retenu comme matériau démonstrateur en raison d'une part de son extrême sensibilité à la chaleur (hors considération des bétons réfractaires) et d'autre part des champs potentiels d'application. Grâce à sa rapidité et sa facilité de mise en œuvre, le béton est en effet le premier matériau de construction dans le monde. Mettre au point un émail adapté en association à des conditions optimisées de mise en œuvre par projection thermique peut offrir à IMERYYS Tableware France de nouvelles filières de valorisation de sa production.

L'objectif de ces travaux est multiple :

- élaborer une composition spécifique d'émaux sous forme pulvérulente à même d'être mise en œuvre par projection thermique par chalumeau oxyacétylénique. Ceci requiert la maîtrise de la composition chimique (incluant les quantités d'impuretés) et la distribution des tailles des particules ;
- développer des conditions opératoires permettant d'élaborer des couches et de contrôler leur qualité ;
- appliquer le procédé sur grandes surfaces (à l'échelle du mètre carré).

Au vu de toutes ces données, un cahier des charges listant les propriétés fonctionnelles requises des dépôts a pu être établi (Tableau 1). Pour répondre à ce cahier des charges, une démarche itérative a été établie de la sorte : à partir d'une première composition d'émail et des caractéristiques initiales de la poudre (distribution granulométrique, densité, etc.), des essais ont permis de cerner les pistes d'amélioration qui ont été mises en œuvre par IMERYYS pour ajuster les caractéristiques chimiques et physiques du produit. Le cycle itératif s'est alors poursuivi. Dans un premier temps l'objectif fut de stabiliser une composition. Cette composition stabilisée, les travaux suivants ont permis d'affiner les conditions de mise en œuvre par projection thermique et d'adresser en globalité les caractéristiques des couches et leurs propriétés d'usage.

En parallèle, une étude a été menée pour établir le mécanisme de formation des dépôts par contrôle du procédé (diagnostic des particules en vol, mesures des flux thermiques mis en jeu). Les émaux sont en effet principalement constitués de silice, qui sont des matériaux réfractaires à hauts points de fusion (respectivement de 1713°C et 2047°C) et qui présentent relativement de faibles viscosités à l'état fondu (la viscosité cinématique de l'alumine est estimée à  $1,026 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) [1]. Ces propriétés physiques

particulières affectent donc le mécanisme de formation des dépôts, qui peut différer de celui rencontré dans le cas de la projection thermique de céramiques plus "conventionnelles" que les émaux, c'est-à-dire des céramiques techniques cristallisées (oxydes et carbures).

**Tableau 1 : Cahier des charges listant les propriétés fonctionnelles des dépôts.**

<b>①</b>	il faut nécessairement que les dépôts adhèrent à la surface ;
<b>②</b>	il faut également limiter au maximum la préparation de surface du substrat. En effet, à long terme, nous nous proposons de traiter de grandes surfaces de plusieurs mètres carrés. Il faut donc limiter les étapes du procédé pour réduire les coûts ;
<b>③</b>	les dépôts devront présenter de bonnes propriétés d'esthétique, avec un aspect lisse et coloré ;
<b>④</b>	il faut de plus être capable de contrôler l'épaisseur et la structure des dépôts ;
<b>⑤</b>	il faut que les couches élaborées soient étanches aux liquides. D'après l'équation de Washburn [2], le diamètre critique des capillaires pour que l'eau s'infilte est estimé comme étant de l'ordre du micromètre.

Enfin, il a été intéressant d'estimer les propriétés d'usage des pièces, telles que certaines de leurs caractéristiques mécaniques (test d'adhérence et test d'impact) mais aussi leur aptitude au vieillissement (test de gel/dégel). Cela a permis de définir quelques domaines possibles d'application du procédé (décoration, barrières de diffusion, etc.).

Le manuscrit est ainsi organisé en cinq parties :

- la *partie 1* est consacrée à l'étude bibliographique où sont exposées les compositions, moyens d'élaboration et propriétés des matériaux utilisés (les émaux projetés mais aussi les bétons qui constituent les substrats). Un chapitre est par ailleurs consacré à la description du procédé, avec en particulier les avantages et caractéristiques du procédé de projection par flamme oxyacétylénique qui a été retenu au préalable. Les mécanismes de formation des dépôts par projection thermique sont également évoqués et un état de l'art de la projection thermique de matériaux vitreux est proposé ;
- la *partie 2* décrit tous les protocoles expérimentaux utilisés lors de ces travaux, aussi bien en ce qui concerne la projection thermique que l'élaboration des poudres et leur caractérisation, l'analyse des

substrats et des dépôts obtenus. Elle présente également les moyens de contrôle du procédé disponibles, notamment la caractérisation des particules en vol ;

- la *partie 3* présente le travail d'optimisation du procédé sur des "petites" surfaces (quelques centimètres carré), avec l'ajustement des paramètres opératoires (un plan d'expériences a été effectué) mais aussi de la composition chimique et de la morphologie des émaux à projeter. La caractérisation des revêtements ainsi obtenus a permis alors de définir le mécanisme de formation des couches ;
- la *partie 4* est centrée sur l'étude des effets thermiques sur la formation des dépôts. Pour ce faire, le procédé fut transféré sur de "grandes" surfaces (de l'ordre du mètre carré). Un chapitre est de plus consacré à l'analyse de la dégradation subie par le substrat en cours de projection. Des essais de pigmentation des émaux ont par ailleurs été réalisés ;
- dans la *partie 5*, le procédé fut transféré sur un autre substrat de type béton, plus résistant thermiquement (du fait de sa géométrie notamment). Les couches obtenues ont alors été caractérisées mécaniquement (tests d'adhérence et d'impact). Des essais de vieillissement ont également été effectués, avec des cycles de gel et dégel.

Les conclusions de ces travaux ainsi que les perspectives qui en découlent sont abordées dans la conclusion générale.

Le plan de la démarche suivie (et du manuscrit) est plus particulièrement détaillé sur la Figure 1.



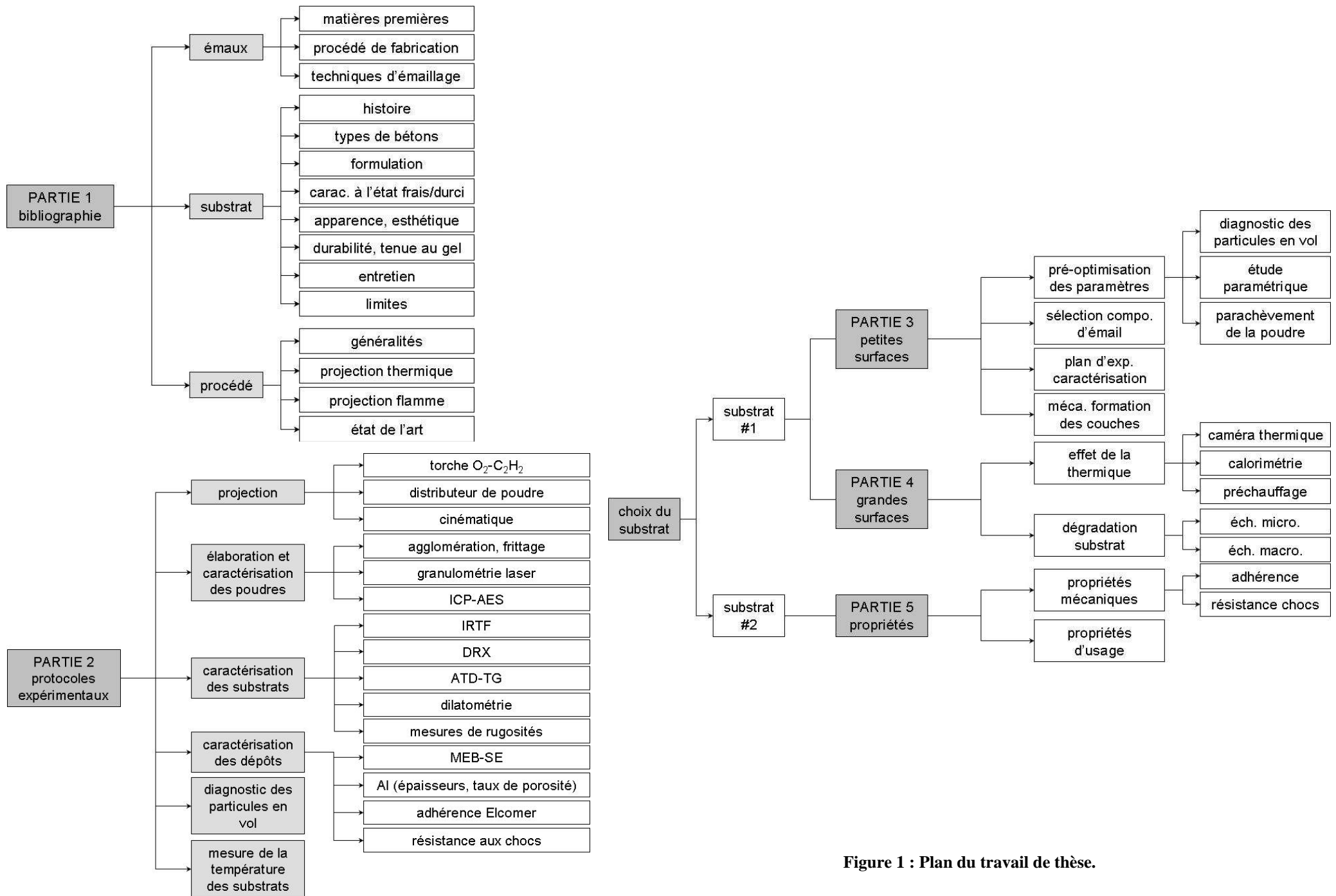


Figure 1 : Plan du travail de thèse.



## PARTIE 1

### État de l'art



# **PARTIE 1 : ETAT DE L'ART**

Cette partie est dédiée à l'étude bibliographique des matériaux mis en jeu d'une part, et au procédé de projection thermique d'autre part. Il s'agit en effet de rappeler ici les compositions chimiques, les moyens d'élaboration et de mise en forme ainsi que les caractéristiques principales qui font l'intérêt des émaux et des bétons. La projection thermique est également présentée dans son ensemble, puis la projection par flamme oxyacétylénique est plus particulièrement détaillée. Les mécanismes de dépôts principalement rencontrés sont évoqués, et un état de l'art de la projection de matériaux amorphes est effectué.

## **CHAPITRE 1 : Emaux**

### **1.1 Matières premières**

Les émaux sont des matériaux traditionnels dont l'élaboration et la mise en forme sont connues et utilisées depuis l'Antiquité. La synthèse de certains pigments permettant de les colorer est même connue depuis 4500 ans, comme le "bleu égyptien" par exemple ( $\text{CaO-CuO-4SiO}_2$ ). Ce sont des produits de la famille du verre, essentiellement constitués de silice ( $\text{SiO}_2$ ). Ils sont généralement appliqués sur un substrat (céramique, verre, métal, etc.) dans l'objectif d'applications traditionnelles de décoration, de marquage ou de protection. Les émaux sont des silicates alcalins, alcalino-terreux ou borosilicates complexes, composés de matières réfractaires, fondantes et de produits d'addition comme des pigments, ayant chacun leurs propres spécificités et rôles sur les caractéristiques physicochimiques (température de transition, viscosité à la température de transition, etc.) et propriétés finales (dureté, opacité, couleur, etc.). Les compositions varient donc très largement suivant les propriétés fonctionnelles du produit final [3].

Les matériaux amorphes tels que les émaux sont caractérisés par leur transition vitreuse (changement d'état sous l'action de la température) : la température associée est appelée température de transition vitreuse. En-dessous de cette température, le matériau est vitreux (état solide) et présente le comportement d'un corps solide élastique. Au-dessus de cette température, il présente un comportement de solide plastique (état viscoélastique), en raison de l'affaiblissement des liaisons moléculaires. La transition vitreuse est un phénomène réversible, qui s'accompagne toujours d'une variation importante des propriétés physiques comme la chute du module d'élasticité par exemple. La tension de surface est également une des caractéristiques importantes des émaux pour leur mise en œuvre : cette propriété fondamentale des liquides est leur tendance à se contracter de façon à présenter la surface la plus faible possible [4]. Cette grandeur va donc gouverner l'étalement et donc le recouvrement de la surface par l'émail ramolli.

### **a. Matières réfractaires**

Les matières réfractaires forment la base de la composition d'un émail et sont principalement de la silice, le constituant le plus important de l'écorce terrestre. La silice libre existe surtout à l'état cristallisé (quartz). Combinée, elle se rencontre dans les silicates, les feldspaths, les argiles et les micas.

Le sable quartzueux est la source principale de silice pour la fabrication des émaux : sa pureté en  $\text{SiO}_2$  est généralement supérieure à 99% en masse. Il permet d'assurer la rigidité du matériau cru. [5].

### **b. Matières fondantes**

Les matières fondantes ont pour fonction d'abaisser la température de fusion des matières réfractaires (qui est de l'ordre de  $1600^\circ\text{C}$  pour les sables à base de quartz). Les matières fondantes confèrent à l'émail l'essentiel de ses propriétés physiques : sa fusibilité (la capacité de l'émail à fondre et à se napper à une température donnée), sa brillance, sa résistance aux agressions chimiques (acide ou basique), ainsi que son coefficient de dilatation linéaire. Elles permettent donc de contrôler les températures de frittage et de fusion des émaux [5].

Les principales matières fondantes employées sont le borate de sodium (sous sa forme anhydre  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , ou hydratée  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) et les oxydes alcalins ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ). Les oxydes  $\text{CaO}$  et  $\text{BaO}$  permettent par exemple d'obtenir des émaux utilisables dans un domaine de température compris entre  $800$  et  $900^\circ\text{C}$ , alors que la silice amorphe pure présente une température de fusion de  $1713^\circ\text{C}$  sous sa forme cristalline et une température de transition vitreuse comprise entre  $1327$  et  $1427^\circ\text{C}$  [6].

### **c. Agents d'adhérence**

Mise à part l'adhérence mécanique de l'émail au support, le mécanisme d'adhésion prédominant demeure la sorption physique d'éléments contenus dans l'émail avec ceux du substrat. Cette sorption conduit à la formation d'une couche intermédiaire. Dans le cas de l'émaillage de tôles métalliques par exemple, le fer du substrat passe en solution dans l'émail lors de la cuisson et les éléments d'adhérence de ce dernier, principalement  $\text{Co}$  et  $\text{Ni}$ , diffusent dans l'acier. Ce type d'additif ne paraît pas jouer de rôle prédominant dans le cadre de cette étude. Du fait de la spécificité du substrat, un béton, l'ancrage de l'émail au substrat est uniquement de nature mécanique [6].

### **d. Matières opacifiantes**

Les matières opacifiantes sont divers éléments cristallins destinés à améliorer le pouvoir couvrant des revêtements grâce à des phénomènes de diffusion de la lumière. Le pouvoir d'opacification dépend de la taille des particules d'opacifiants dispersées dans la matrice vitreuse (la dimension optimale se situant dans l'intervalle  $0,2-0,7 \mu\text{m}$ , soit la plage de longueur d'onde de la lumière visible) et de la différence entre les indices de réfraction de l'opacifiant et de la matrice vitreuse. Les principales matières opacifiantes employées pour les émaux sont les suivantes (les valeurs données entre parenthèses sont

leurs indices de réfraction) :  $\text{TiO}_2$  sous sa variété rutile (2,76),  $\text{TiO}_2$  sous sa variété anatase (2,52),  $\text{SnO}$  (2,04),  $\text{ZrO}_2$  (1,96) [6].

#### e. Pigments de coloration

Les pigments de coloration confèrent sa couleur à l'émail et de plus jouent un rôle sur la brillance, la résistance chimique et la dilatation du produit final.

Les pigments sont de plusieurs origines : minérale ou organique et naturelle ou synthétique. L'avantage incontestable des pigments naturels est d'offrir une grande résistance dans le temps à la dégradation sous l'effet de la lumière visible, des UV et de l'humidité. Ce sont par exemple les oxydes de cobalt (teintes bleues), les oxydes de chrome (teintes vertes) ou les oxydes de fer et de manganèse (teintes jaunes, rouges ou violettes). Aujourd'hui, 95% des pigments sont de nature synthétique. De nombreuses combinaisons d'oxydes minéraux permettent d'obtenir une palette de couleurs pratiquement illimitée. La couleur d'un émail dépend de la nature du colorant et de sa concentration dans l'émail, mais aussi de la composition chimique de l'émail et des conditions de cuisson dans le four d'émaillage [5, 6].

Les pigments sont portés à haute température (quelques centaines de degrés Celsius) pour rendre la teinte stable. La coloration peut être obtenue suivant différents mécanismes :

- la substance colorante entre et reste en solution complète dans la matrice vitreuse de l'émail au cours de la cuisson (c'est le cas par exemple de  $\text{CoO}$ , un pigment de coloration permettant d'obtenir les couleurs bleues) : il s'agit de *pigments d'insertion* ;
- la substance colorante entre en solution, comme dans le cas précédent, mais il y a *précipitation* d'une phase colorée au cours du refroidissement (exemple de  $\text{Cu}$  permettant d'obtenir des couleurs rouges).

La substance colorante à l'état de fines particules est alors mélangée à l'émail mécaniquement (par broyage) avant application sur le support et au cours de la cuisson. Les particules du colorant ne sont pas ou peu dissoutes dans la matrice vitreuse.

Les qualités esthétiques du produit final sont fortement influencées par les propriétés des pigments entrant dans sa composition. Il faut de ce fait pouvoir les contrôler en considérant en particulier :

- *le facteur couvrant* : c'est la propriété de non-transparence. Une substance colorée "couvre" d'autant mieux une surface qu'elle est opaque. Ce facteur dépend notamment de la taille des particules (résultant de la finesse du broyage) et de l'opacité intrinsèque du pigment (due à sa nature chimique). Ainsi, plus un pigment sera broyé finement, plus il sera couvrant, et un pigment organique sera généralement transparent, alors qu'un pigment inorganique sera plutôt opaque ;
- *le facteur colorant* : couvrant ou transparent, un pigment peut teinter plus ou moins ce qui l'entoure. D'après X. de Langlais [7], un pigment est d'autant plus colorant qu'il est broyé finement.

Le facteur colorant n'est néanmoins pas très sensible, car il est souvent masqué par le facteur couvrant ;

- *la permanence* : c'est la faculté du pigment à conserver ses propriétés dans le temps : intensité, vivacité et justesse de la couleur, fonction couvrante, etc. C'est l'exposition à la lumière qui est considérée comme le plus important facteur d'altération. La lumière solaire directe est rarement conseillée, même si certains pigments minéraux (les terres) lui résistent très bien.
- *la brillance* : les pigments sont intrinsèquement plus ou moins brillants. Dans l'ensemble, les pigments organiques sont brillants, et les inorganiques mats. Il est à noter que certains pigments tels que les pigments métalliques sont "dédiés à la brillance" [8].

Le Tableau 2 présente quelques exemples de pigments couramment utilisés dans les émaux [6].

Les réfractaires et fondants représentent à eux seuls 80 à 100% de la composition massique d'un émail. En ajustant sa composition, il est possible d'obtenir différents états surfaces de produit fini. Ainsi, il est possible d'élaborer des émaux transparents et colorés, opaques et brillants (colorés ou non), mats (très faible brillance, avec une surface rugueuse) voire satinés, ou encore avec des effets cristallisés ou texturés. Cela permet d'élargir la gamme d'application des émaux, notamment dans la décoration [9].

**Tableau 2 : Caractéristiques cristallographiques des pigments d'émaux (d'après [6]).**

<i>structure cristalline</i>	<i>formule chimique</i>	<i>couleurs</i>
spinelle	M1 (M2) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> avec M1 = Co, Ni, Fe, Zn, Mn et M2 = Fe, Cr, Ti, Sn, Al	bleu, vert, brun ou noir
rutile	MO <sub>2</sub> avec M = Ti, Sb, Sn, V	jaune, brun et gris
zircon	MSiO <sub>4</sub> avec M = Zr, V, Pr	bleu, vert, rose et grenat
corindon	M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> avec M = Mn, Al, Fe, Cr	rose et vert brun
pyrochlore	PbO, Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	jaune
sulfure	Cd(S, Se)	rouge

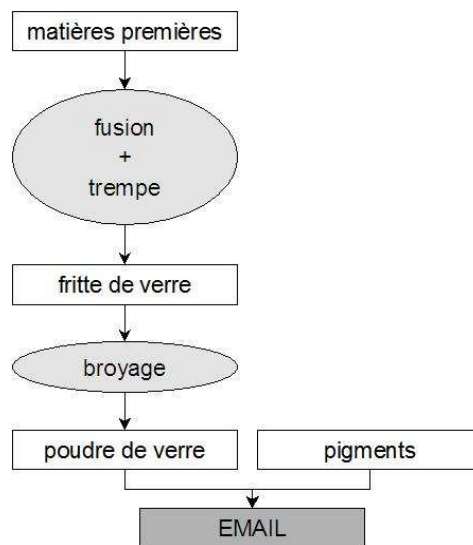


## 1.2 Procédé de fabrication des émaux

Un émail est classiquement élaboré selon le principe schématisé sur la Figure 2 qui peut être divisé en trois phases [5] :

- l'émail vitreux est préparé par *fusion* d'une charge dans des fours tournants ou continus. Les matières premières (réfractaires, fondants, agents divers), sous forme de poudres, sont soigneusement pesées puis mélangées intimement, avant d'être introduites dans un four. La phase de fusion est la plus importante des trois phases : elle permet aux matières premières de se combiner et de former une masse vitreuse. La température de transition vitreuse est soigneusement contrôlée. Une première étape lors de la fusion correspond à l'attaque chimique puis à la combinaison des différents éléments entre eux, une seconde correspond à l'affinage du verre, étape pendant laquelle les bulles renfermées dans le verre s'échappent. Le produit fondu est alors refroidi brutalement en le laissant couler en un mince filet, dans une cuve à eau courante (un séchage de la fritte est alors nécessaire), ou entre deux cylindres métalliques tournant en sens inverse et refroidis à l'eau ;
- *le broyage* doit être réalisé avec le plus grand soin afin de produire une poudre dont la distribution granulométrique sera la plus monomodale et la plus resserrée possible. Les broyeurs utilisés sont constitués soit d'une jarre en porcelaine moulée d'une seule pièce, soit d'un cylindre métallique dont l'intérieur est recouvert de briques en matière très dure (porcelaine, stéatite ou corindon). Le broyeur est rempli en partie (environ 50% de la hauteur intérieure du broyeur) de boulets de même nature que le revêtement, 25% de la partie restante étant constitué par la charge en matières premières. Le broyage s'effectue en partie par le choc de la masse des boulets sur les produits, en partie par l'usure de la charge entre les boulets eux-mêmes et la paroi du broyeur. L'expérience montre que le diamètre idéal des boulets est compris entre 20 et 50 mm pour obtenir une taille de particules inférieure à 100  $\mu\text{m}$ . La vitesse de rotation du broyeur est fonction de son diamètre intérieur. Le temps de broyage est défini expérimentalement. Au final, la taille moyenne des particules d'émail définit son comportement lors de sa mise en œuvre. deux phénomènes peuvent en effet se produire lors d'un broyage excessif : le premier est dû à un moins bon empilement des particules lors de l'émaillage et qui peut conduire à un excès de retrait lors du séchage de la couche ; le second est en lien avec la tension superficielle qui est augmentée et peut conduire à des "retraits" de l'émail lors de la cuisson, qui forment des "bourrelets" appelés "retraits d'émail" ;
- *l'ajout du pigment* constitue la dernière étape : la technique utilisée dépend du type de pigment (cf. paragraphe 1.1).

Avant conditionnement, il est nécessaire de tamiser l'émail pour éliminer les grenailles incomplètement broyées et les résidus divers. En plus du tamisage, l'émail passe dans un séparateur magnétique (aimant permanent ou électro-aimant) afin d'éliminer les particules métalliques ferreuses.



**Figure 2 : Principales étapes d'élaboration d'un émail.**

### **1.3 Techniques d'émaillage**

L'émaillage classique consiste à couvrir un matériau céramique ou métallique d'émail dense et étanche. Une fois l'émail déposé, les pièces subissent un cycle de cuisson pour le ramollir en le portant à une température supérieure à sa température de transition vitreuse. La gamme de températures s'étend conventionnellement de 550°C à plus de 1300°C. Lors de ce chauffage, la température atteinte ne doit pas détériorer le substrat : c'est pourquoi la température de transition de l'émail doit être nettement inférieure à la température de détérioration du matériau [5].

Plusieurs techniques d'enduction peuvent être employées pour déposer la couche d'émail.

#### **a. Emaillage manuel**

C'est le procédé traditionnel d'émaillage. Cette technique de décoration consiste à peindre au pinceau un motif sur un support de type verre ou porcelaine, avec des émaux qui cuisent à basse température (température de transition inférieure à 600°C). Ces poudres de verre sont mélangées sous la forme d'une pâte à un liant organique afin de faciliter leur application manuelle. Dans le cas d'une production répétitive, diverses techniques, comme les pochoirs par exemple, peuvent être utilisés.

Les émaux sont plus ou moins épais selon la dilution de la pâte. La cuisson des émaux doit être bien contrôlée, surtout lorsqu'ils sont appliqués sur du verre soufflé. Elle se conduit habituellement en dessous de 600°C. Après cuisson, les émaux sont transparents ou opaques selon la composition des fondants [3].

## **b. Enductions robotisées**

Ces techniques sont utilisées pour la production en grandes séries. Elles assurent une excellente opacité avec une consommation d'émail réduite et permettent de ne revêtir que les zones déterminées. Plusieurs techniques existent [10] :

- *l'enduction au rideau* : elle consiste à revêtir la pièce d'émail par l'intermédiaire d'une tête d'épandage remplie d'émail en suspension. La quantité d'émail déposée est fonction de la vitesse de passage sous la tête, de la viscosité de l'émail et de l'ouverture de la fuite. L'émail provenant d'un bac avec agitateur est sans cesse recyclé ;
- *l'enduction au rouleau* : dans ce cas, l'enduction est réalisée par un rouleau, lui-même enrobé par un rouleau imprégnateur baignant dans le bac contenant les émaux.

## **c. Emaillage par sérigraphie**

Ce procédé est utilisé pour des supports de type verre trempé. Le processus d'émaillage et de sérigraphie est le suivant :

- découpe du substrat en verre ;
- façonnage, lavage et séchage du substrat ;
- dépose de l'émail ;
- séchage de l'émail ;
- chauffage du verre émaillé ou sérigraphié ;
- trempe.

Cette technique est proche du procédé d'impression dans lequel un écran composé d'un tissu synthétique (polyester) tendu sur un cadre métallique est utilisé. Le support est disposé sous cet écran (appelé cliché). Le cliché final est obtenu par une méthode photomécanique directe de telle façon que les mailles du tissu soient ouvertes dans les parties du motif qui doivent être reproduites et obturées ailleurs (principe du pochoir). L'émail, déposé sur le dessus de l'écran à l'intérieur du cadre, est pressé à travers les mailles ouvertes de l'écran à l'aide d'une raclette (lame de caoutchouc) : ce principe est schématisé à la Figure 3. Cette opération est suivie d'un séchage afin de faciliter les manutentions du produit imprimé ou de permettre d'autres impressions. Cette étape est indispensable pour éviter le phénomène de trévaillage lors de la trempe du volume. Le cycle de sérigraphie avec émaux est achevé par la trempe qui permet de cuire les émaux (environ 650°C) [10].

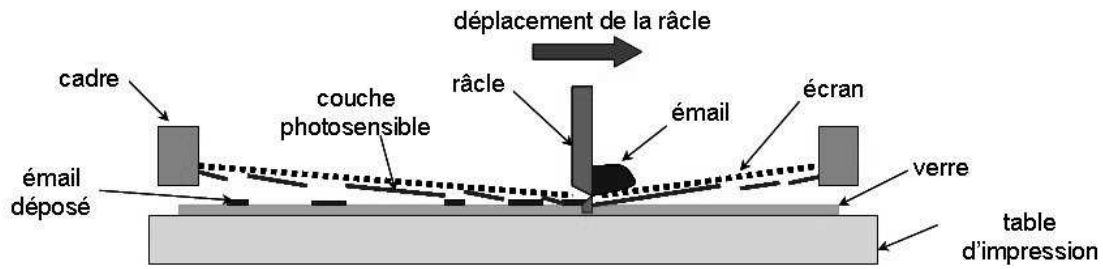


Figure 3 : Schéma de fonctionnement de l'émaillage par sérigraphie (d'après J. BARTON et al. [10]).

#### d. Procédés électrostatiques d'émaillage

##### ➤ Pulvérisation en voie liquide :

Dans le pistolage électrostatique chaque gouttelette d'émail chargée négativement est attirée par la pièce à émailler chargée positivement. Une électrode ionisante est placée à cet effet dans la tête du pistolet et reliée à une source électrique haute tension continue. La pièce est montée à l'anode et le pistolet à la cathode. Ainsi, les particules d'émail se déposent sur la pièce et les charges électriques s'évacuent *via* le substrat qui doit être conducteur électrique. Après formation d'une première couche, les gouttelettes suivantes subissent une force d'attraction moindre de la part de la pièce. Des forces répulsives se créent, et lorsqu'elles sont égales aux forces d'attraction, les particules ne se fixent plus. Le pistolage électrostatique permet donc d'uniformiser l'épaisseur de la couche et de réduire les pertes d'émail.

Dans ce procédé, toutes les particules de la suspension devraient se déposer sur la pièce, et éviter ainsi toute perte de matière. Dans la pratique toutefois, à cause de la faible résistivité de l'émail broyé, des réactions secondaires (forces de répulsion par exemple) ne permettent qu'un rendement intrinsèque de dépôt de 40% environ.

En vue d'améliorer l'uniformité des couches déposées, il est par ailleurs nécessaire de réguler la température et l'état hygrométrique de l'air à l'intérieur de la cabine d'émaillage [6].

##### ➤ Pulvérisation en voie sèche :

Les avantages du pistolage électrostatique en voie sèche dans lequel l'émail se présente en poudre sont nombreux, notamment en terme de diminution des rebus puisque la forme pulvérulente du produit d'apport évite les défauts de coulure et induit ainsi des économies de matière : dans ce cas, le rendement intrinsèque de dépôt est voisin de 98%.

Il n'y a aucune différence majeure de principe entre les pistolages électrostatiques en voie sèche et humide. Lors de la fabrication des frites, il faut cependant charger les grains avec des substances hydrophobes s'opposant à la prise d'humidité. La qualité de la poudre et donc du revêtement final est ainsi déterminée par la qualité de l'enrobage qui protège les particules d'émail et empêche un

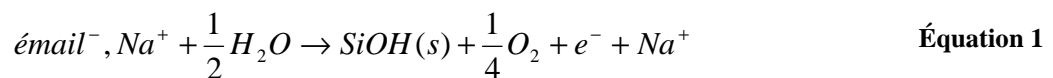
vieillessement trop rapide du produit, par la distribution granulométrique des particules qui influence l'adhérence du revêtement au substrat, par la vitesse de dépôt et donc l'épaisseur de la couche formée et par la coulabilité de la poudre qui détermine les vitesses de transport de la poudre et la vitesse de dépôt.

L'adhérence de la poudre au support est d'autant meilleure que l'atmosphère est plus sèche. Dans ce cas encore, le contrôle hygrométrique de l'enceinte de pulvérisation revêt un caractère obligatoire. La régulation de l'épaisseur de la couche est alors notamment fonction de la distance pistolet-support, de l'intensité du courant, du débit de poudre et de la vitesse de déplacement de la pièce [11].

### e. Procédé électrolytique

L'électrophorèse consiste au transport des particules d'émail en suspension dans un solvant aqueux sous l'effet d'un champ électrique [10]. Le bain d'émail est constitué de particules en suspension colloïdale dans une solution de sels cationiques. Les particules d'émail, assimilées à un silicate, sont donc par nature chargées négativement en surface. Elles sont alors attirées à l'anode de la cellule d'électrolyse constituée par la pièce à émailler. Parallèlement, les cations migrent vers la cathode et contribuent à l'électro-osmose dont le résultat est l'assèchement du film d'émail jusqu'à un état stationnaire, avec une teneur en eau résiduelle généralement de 10 à 15% massique. Ce principe permet, après le retrait des pièces du bain d'émaillage, un rinçage rapide sans décollement du film déposé.

Ceci peut être résumé par la réaction chimique suivante (Équation 1) :



Après cuisson, l'épaisseur du dépôt d'émail se situe généralement entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ .

## CHAPITRE 2 : Substrats à base de béton

### 2.1 Un peu d'histoire...

L'ingénieur Bélidor, auteur de "L'architecture hydraulique" (1737), étudia la composition du béton et introduisit le mot béton dans son sens actuel [11].

L'invention du ciment par L. Vicat en 1817, celle du ciment Portland par Aspdin (1824) et l'installation des premiers fours par Pavin de Lafarge au Teil en France (1830) préparèrent l'avènement du béton [12]. Les premières cimenteries se développèrent en France entre 1850 et 1860, dans le Boulonnais principalement, avec la Société des Ciments Français [12].

C'est en fait le mariage ciment-métal, appelé ciment armé, puis béton armé, qui donna au béton son plein essor.

Le XX<sup>e</sup> siècle vit le développement considérable de l'emploi du béton et parallèlement l'évolution de ses techniques de mise en œuvre : usage croissant des adjuvants, béton prêt à l'emploi, matériel de mise en œuvre, mise au point du béton précontraint (par Freyssinet avant la Seconde Guerre Mondiale).

Plus récemment, les progrès réalisés dans les bétons de hautes performances lui donnent ses lettres de noblesse dans le bâtiment ou dans les travaux publics [13].

## 2.2 Types de bétons

Il existe plusieurs types de béton : le béton classique servant notamment à la construction de routes, le béton aéré (dans lequel on a laissé des bulles d'air qui le rendent moins dense et améliorent son ouvrabilité et sa résistance au gel), le béton léger, le béton caverneux, le béton cellulaire, le béton à base de fibres de bois, le béton lourd (à base de plomb), etc.

Dans l'architecture et le génie civil, on fait appel de manière privilégiée à deux types de béton : le béton armé, qui est simplement coulé sur une armature métallique et qui ne présente pas de composition spécifique, et le béton précontraint qui est un béton armé dans lequel sont tendus des câbles ou des tiges d'acier, qui, une fois relâchés, mettent le matériau composite ainsi formé en compression.

Depuis le début des années 1980, des bétons à hautes performances (BHP) ont été créés pour être utilisés dans la construction d'immeubles de grande hauteur et dans les grands ouvrages comme les barrages et viaducs [13].

## 2.3 Formulation et composition des bétons courants

Le béton est une agrégation de graviers, de sable, de ciment, d'adjuvants et d'eau. Sa composition a une profonde influence sur ses caractéristiques. Les paramètres à contrôler sont nombreux. Peuvent être recensées notamment :

- *les données du projet* : caractéristiques mécaniques, dimensions de l'ouvrage, etc.,
- *les données du chantier* : conditions climatiques, etc.,
- *les données liées aux propriétés du béton* : compacité, durabilité, aspect, etc.

Le Tableau 3 donne les proportions utilisées classiquement dans un béton courant [13].

**Tableau 3 : Ordre de grandeur des proportions des constituants d'un béton courant (d'après [13]).**

<i>constituants</i>	<i>eau</i>	<i>air</i>	<i>ciment</i>	<i>granulats</i>
en volume [%]	14-22	1-6	7-14	60-78
en masse [%]	5-9	-	9-18	63-85

### **a. Dosage en ciment**

Le choix du type de ciment et son dosage dépendent à la fois des performances recherchées (résistance mécanique, résistance aux agents agressifs, apparence, etc.) et de la nature des autres composants (distribution granulométrique des granulats notamment) [14].

Le dosage en ciment présente de plus un caractère primordial, car celui-ci remplit deux fonctions essentielles dans le béton :

- *la fonction de liant* : elle est déterminante dans la résistance mécanique du béton, qui dépend de la nature du ciment, de sa propre résistance et de l'évolution de son durcissement ;
- *la fonction de remplissage ("filler")* : le ciment complète la distribution granulométrique du béton dans les éléments fins. De plus, le développement dans le temps des hydrates du ciment colmate progressivement les capillaires, contribuant ainsi à diminuer la porosité d'ensemble du béton et à améliorer notablement sa durabilité. La fonction "filler" conduit à un dosage en ciment supérieur aux valeurs habituellement fixées par les cahiers des charges ou les documents normatifs [14].

### **b. Dosage en eau**

Nécessaire à l'hydratation du ciment, l'eau facilite aussi la mise en œuvre du béton (effet lubrifiant) dans la mesure où une certaine proportion n'est pas dépassée, ce qui aurait alors pour effet de diminuer les résistances et la durabilité du béton. La quantité d'eau varie avec un très grand nombre de facteurs (teneur en ciment, granulats, consistance recherchée du béton frais, etc.) : elle est en général comprise entre 140 et 320 L.m<sup>-3</sup>. Il convient de tenir compte dans ce cas de la quantité d'eau apportée par les granulats. L'eau doit par ailleurs être propre et ne pas contenir d'impuretés nuisibles (matières organiques, alcalis, etc.) [14].

L'eau est un élément très important : son influence sur la porosité du béton est prévisible. En effet, des vides se créent lors de l'élimination d'eau par évaporation, combinaison chimique ou absorption par les granulats [13].

### **c. Abaques dites de G. Dreux**

Le rapport ciment/eau est un critère important des études du béton : c'est un paramètre essentiel de l'ouvrabilité du béton et de sa qualité (résistance mécanique à la compression, durabilité). Les abaques de Dreux [13], représentés à la Figure 4, permettent de déterminer les dosages optimaux en eau et en ciment pour des caractéristiques de béton spécifiques : résistance en compression, plasticité, etc.

Ils sont en effet basés sur l'approche qui privilégie la "fonction liant" du ciment, donc la résistance. Le ratio C/E (dosage en ciment sur dosage en eau) est calculé à partir de l'expression simplifiée et inspirée de la formule de Féret [15] (Équation 2) :

$$R_{c28} = G.R_c \left( \frac{C}{E} - 0,5 \right)$$

Équation 2

Où  $R_{c28}$  est la résistance à la compression du béton à 28 jours, c'est-à-dire à l'état pleinement durci [Pa] ;

$R_c$  est la résistance à la compression du ciment [Pa] ;

G est un coefficient heuristique  $\geq 0,5$  [15] ;

C est le dosage en ciment [ $m^3$ ] ;

E est le dosage en eau [ $m^3$ ].

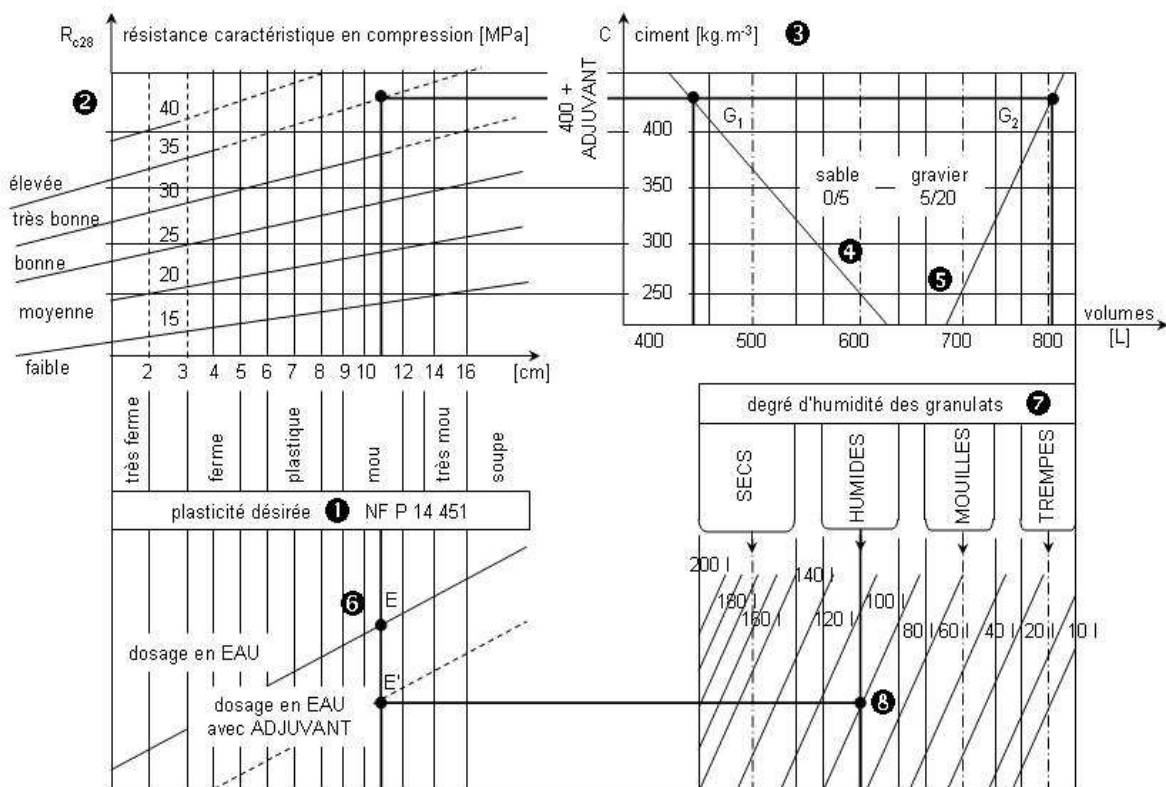


Figure 4 : Abaques de Dreux (d'après [13]).

#### d. Dosage en granulats

Sa distribution granulométrique est une propriété géométrique essentielle d'un granulat et son choix est déterminant dans la recherche d'un béton compact. Les granulats utilisés pour réaliser un béton doivent permettre d'une part de remplir correctement et en totalité le moule ou le coffrage et d'autre part d'assurer un enrobage correct des armatures [16]. La satisfaction de ces exigences impose une limitation de dimension pour le plus gros granulat (notée D), en fonction de :

- la plus petite dimension de l'ouvrage, notée h, telle que :  $D < 0,25 \times h$  ;
- l'espacement entre les deux armatures les plus rapprochées, noté e, tel que :  $D < (e - 0,5)$  [cm] ;
- l'enrobage des armatures, noté d, tel que :  $D < 0,65 \times d$ .



La norme XP p 18-540 [17] définit les différentes classes de granulats, comme présentées dans le Tableau 4.

La plupart du temps, un béton est composé à partir de deux classes granulaires : un sable de type 0/5 et un gravillon 5/12,5 ; 5/15 ou 5/20.

Deux facteurs ont une influence sur les qualités du béton :

- *la proportion volumique relative gravillons / sable*, traduite par le facteur G/S : des études récentes ont fait apparaître que son action était peu importante tant que ce facteur reste inférieur à 2 ;
- *la distribution granulométrique du sable*, qui peut être caractérisée par son module de finesse (qui correspond à la somme de pourcentages des refus cumulés, ramenés à l'unité, pour les tamis 0,08 ; 0,16 ; 0,32 ; 0,63 ; 1,25 ; 2,50 et 5,0 mm) : un sable pour béton a généralement un module de finesse compris entre 2,2 et 2,8.

Les dosages des granulats sont exprimés en volume dans les abaques de Dreux. Pour tenir compte de l'apport d'eau dû au degré d'humidité des granulats, les abaques introduisent un correctif, selon les critères détaillés dans le Tableau 5 [13].

**Tableau 4 : Référencement de granulats suivant leurs dimensions (d'après [17]).**

<i>type de granulats</i>	<i>désignation</i>	<i>d [mm]</i>	<i>D [mm]</i>
fillers	0/D	0	< 2
sablons	0/D	0	≤ 1
sables	0/D	1	≤ 6,3
gravillons	d/D	1	≤ 125
graves	0/D	0	> 6,3
ballast	d/D	25	≤ 50

Où d est la dimension des grains les plus petits ;

D est la dimension des grains les plus gros.

**Tableau 5 : Aspect du béton suivant le degré d'humidité des granulats (d'après [13]).**

<i>degré d'humidité des granulats</i>		<i>sec</i>	<i>humide</i>	<i>mouillé</i>	<i>trempe</i>
aspect		mat, un peu poussiéreux	brillant, légère adhérence sur la main	très humide, dépôt d'eau sur la main	l'eau ruisselle sur les granulats, qui sont saturés
% d'eau	sable	0 à 3 %	4 à 7 %	8 à 11 %	12 à 15 %
	gravillons	1 %	3 %	5 %	6 %

### e. Choix et dosage des adjuvants

Selon la propriété recherchée pour le béton, il sera possible d'avoir recours à divers adjuvants qui permettent de conférer des caractéristiques singulières : accélérateur de prise (pour faciliter le bétonnage par temps froid) ou au contraire retardateur de prise (adapté au bétonnage par temps chaud), plastifiant, voire superplastifiant (qui favorisent la mise en place du béton dans les pièces fortement armées minces ou fortement élancées), entraîneur d'air (pour limiter la porosité résiduelle), etc. Les abaques donnent une indication sur la réduction d'eau procurée par l'emploi d'un adjuvant de type plastifiant réducteur d'eau, mais il est évident que la valeur réelle de réduction d'eau sera à déterminer selon l'adjuvant utilisé, son dosage, et en fonction des indications données par le fabricant [14].

En conclusion, la Figure 5 récapitule le raisonnement à effectuer pour la formulation d'un béton.

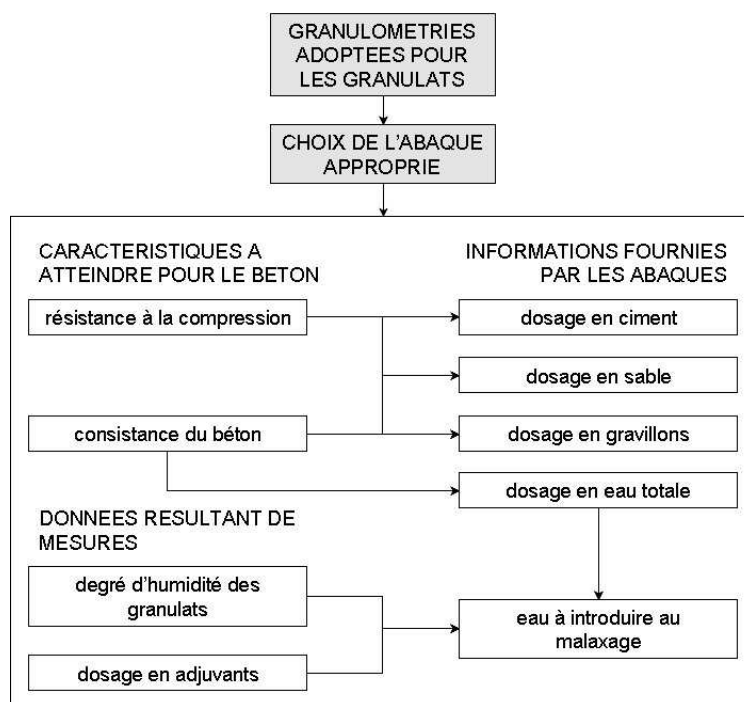


Figure 5 : Utilisation des abaques de Dreux.

## 2.4 Caractéristiques des bétons à l'état frais

La maniabilité est la propriété du béton caractérisée par des mesures de consistance. Elle est indispensable pour permettre la mise en œuvre du béton dans les moules, dont les formes sont parfois complexes. La maniabilité doit être adaptée aux moyens de mise en forme (possibilité d'utiliser des moyens de vibration appropriés). La maniabilité est mesurée par l'essai au cône de Abrams (test normalisé) qui consiste à former un cône de béton et à déterminer l'affaissement du béton frais au démoulage (qui dépend directement de la consistance du béton, puisque la mise en place du béton dans le moule est normalisée de façon à être constante). La mesure en centimètres de la hauteur d'affaissement est donc liée à la maniabilité du béton [18] (Tableau 6).

**Tableau 6 : Référencement des bétons suivant l'affaissement du cône de Abrams (d'après [18]).**

<i>consistance</i>	<i>désignation</i>	<i>affaissement au cône [cm]</i>
ferme	F	0 à 4
plastique	P	5 à 9
très plastique	Tp	10 à 15
fluide	Fl	>16

## **2.5 Caractéristiques des bétons à l'état durci**

### **a. La porosité**

La caractéristique essentielle du béton durci est sa porosité (rapport du volume des vides au volume total). Les études de Féret [15] avaient déjà établi le lien entre la porosité du béton et sa résistance mécanique. Il a été prouvé depuis l'importance de cette caractéristique sur la résistance du béton aux agents agressifs et sur la tenue au gel : c'est donc le facteur essentiel de la durabilité du béton.

La recherche d'une porosité minimale passe nécessairement par :

- l'augmentation de la compacité du béton frais grâce à une bonne composition du béton et à des moyens de mise en œuvre adaptés. Les compacités réellement atteintes ne dépassent guère 85% (les 15% restant étant formés d'air ou d'eau formant des capillaires, répartis dans la pâte de ciment durcie) ;
- l'augmentation de la fraction de ciment et le choix de son type ont une influence favorable sur la diminution de la porosité : les hydrates formés par l'hydratation du ciment ont un rôle essentiel de colmatage des capillaires.

La compacité du béton est également améliorée en ajustant la distribution granulométrique des granulats dans la fraction des éléments fins et en réduisant la teneur en eau. Elaborer un béton à faible porosité présente de nombreux avantages déterminants pour sa durabilité :

- un béton en contact avec un milieu agressif (eau pure, eaux séléniteuses, eau contenant des acides organiques) subit une attaque beaucoup plus lente si les capillaires du béton sont moins nombreux, plus fins et moins connectés ;
- dans le cas du béton armé, une faible porosité non-connectée est indispensable, pour protéger les armatures contre l'oxydation (à ce titre, le ciment Portland dégage de la chaux anhydre au cours de son durcissement).

Pour les bétons devant présenter une forte étanchéité (réservoirs, piscine, tuiles), une faible porosité non-connectée est également requise pour éviter toute migration d'eau au travers des capillaires [19].

## b. Résistance mécanique

Une bonne résistance à la compression est bien souvent recherchée pour le béton durci. Cette résistance est généralement caractérisée par la valeur mesurée à vingt-huit jours correspondant au durcissement maximal. La résistance dépend d'un certain nombre de paramètres, en particulier la classe et le dosage du ciment, la porosité du béton et le facteur E/C.

Parmi les relations heuristiques qui permettent de prévoir les résistances, celle de Féret est la plus employée [15] (Équation 3) :

$$R = k \left( \frac{C}{C + E + V} \right)^2 \quad \text{Équation 3}$$

Où R est la résistance du béton en compression [Pa] ;

k un coefficient heuristique dépendant de la classe de ciment, du type de granulats et du mode de mise en œuvre ;

C est le dosage en ciment [m<sup>3</sup>] ;

E est le dosage en eau [m<sup>3</sup>] ;

V est le volume d'air subsistant [m<sup>3</sup>].

Cette relation montre l'intérêt de la diminution de la quantité d'eau de gâchage et de l'air, ce qui réduit la porosité et par conséquent augmente la résistance mécanique [19].

Les propriétés mécaniques des bétons sont contrôlées par des essais destructifs [20, 21] (éprouvettes généralement cylindriques de diamètre 16 cm et hauteur 32 cm) ou non-destructifs [22] (à l'aide d'un scléromètre, appareil basé sur le rebondissement d'une bille d'acier sur la surface à tester, ou d'instruments de mesure de la vitesse du son au travers du béton).

## c. Variations volumiques

Au cours de son vieillissement, le béton est l'objet de modifications physico-chimiques qui entraînent des variations dimensionnelles.

➤ *Le retrait hydraulique avant prise et en cours de prise :*

Il est dû à un départ rapide de l'eau de gâchage, soit par évaporation (rapport surface/volume des pièces élevé, pour une atmosphère sèche, un temps chaud, un vent violent), soit par absorption (dans le cas de coffrages et granulats poreux). Une surface de béton frais peut évaporer plus d'un litre d'eau par mètre carré et par heure. Ce retrait est limité par une bonne compacité du béton ou par un traitement de cure (film freinant l'évaporation par exemple).

➤ *Le retrait hydraulique à long terme :*

Il s'agit d'un lent départ d'eau en atmosphère sèche. Il varie suivant les ciments (nature, finesse), et il est proportionnel au dosage en volume absolu de la pâte pure.

➤ *Le retrait hydraulique thermique :*

Il est issu d'une baisse rapide de la température qui provient soit du ciment lui-même lors de son hydratation aux premiers âges (qui provoque une élévation de température suivie d'un refroidissement), soit des variations climatiques du milieu. Ces deux causes additionnent parfois leurs effets. Les effets de la première peuvent être réduits en utilisant des ciments à faible chaleur d'hydratation. L'ordre de grandeur du retrait total est de 200 à 300  $\mu\text{m.m}^{-1}$  pour un béton usuel [19].

## **2.6 Apparence et esthétique**

Le béton offre une variété d'apparences qui permet d'enrichir aussi bien l'architecture des constructions que les traitements esthétiques des ouvrages les plus usuels :

- *forme* : les coffrages et les moules de natures très diverses permettent la réalisation de toutes les formes imaginées, grâce à la plasticité du matériau. Les paramètres essentiels sont la composition du béton, les moules et les coffrages, et la mise en œuvre ;
- *teinte* : en jouant sur les constituants du béton (ciments, granulats, pigments de coloration), leurs dosages et les traitements de surface, il est possible de réaliser une grande variété de teintes. Gris ou blanc, le ciment, mélangé aux éléments les plus fins du sable (les "fines"), donne au béton brut de démoulage sa teinte de fond. Elle peut être modifiée par l'ajout de colorants (oxydes métalliques ou éventuellement pigments de synthèse), en donnant la préférence aux colorants naturels. Les paramètres essentiels sont donc les ciments, les sables, les gravillons et les colorants ;
- *aspect/texture* : la surface peut être lisse ou rugueuse, comporter des creux et des reliefs (stries, cannelures), ou reproduire des motifs décoratifs. Les dispositions adoptées lors du moulage ou de la mise en œuvre, les traitements de surface mécaniques ou chimiques (lavage, sablage, grésage, polissage, désactivation pour faire réapparaître les granulats à la surface du béton frais, décapage à l'acide) avant ou après démoulage, sur béton frais ou plus ou moins durci, créent une large variété d'aspects qui seront accentués par la lumière [23].

## 2.7 Durabilité et vieillissement

La durabilité d'un ouvrage caractérise sa capacité à conserver les fonctions d'usage pour lesquelles il a été conçu (fonctionnement structurel, sécurité, confort des usagers) et à maintenir son niveau de fiabilité et son aspect dans son environnement, avec des frais de maintenance et d'entretien aussi réduits que possible. Un ouvrage doit résister aux charges auxquelles il est soumis, ainsi qu'aux actions diverses telles que le vent, la pluie, le froid, la chaleur, le milieu ambiant, etc., tout en conservant son esthétique. Il doit satisfaire les besoins des utilisateurs au cours du temps. La durabilité du maintien doit être assortie d'une durée, temps minimal pour lequel l'ouvrage est conçu qui est appelé la durée de service de l'ouvrage.

Prescrire un béton durable nécessite d'apprécier, dès sa conception, l'ensemble des contraintes environnementales et les agressions potentielles qu'il aura à subir pendant toute sa durée de service, de respecter et mettre en œuvre les recommandations en vigueur.

La durabilité du béton est un fait reconnu et attesté par la pérennité des ouvrages exposés à des conditions climatiques ou d'environnement les plus variées. Les ouvrages usuels, réalisés en béton courant, résistent au fil des années aux multiples agressions physico-chimiques auxquelles ils sont soumis.

Il arrive néanmoins que des défauts de conception ou de mise en œuvre, que des causes accidentelles soient à l'origine de désordres : la notion de durabilité est donc indissociable de celle de qualité à tous les niveaux et, en particulier, de celle du matériau béton [24]. Les paramètres qui influent sur la durabilité du béton sont résumés dans le Tableau 7.

Comme les autres matériaux, le béton subit un vieillissement naturel. Adaptation de l'architecture et adaptation des bétons aux climats et aux taux de pollution permettent de ralentir le vieillissement ou d'en rendre les conséquences moins inesthétiques.

Associée à la réalisation de bétons de qualité, l'application d'hydrofuges de surface contribue, en s'opposant à la pénétration des agents agressifs, à limiter l'encrassement du matériau. Les hydrofuges limitent également l'apparition des efflorescences (sels de carbonate de calcium) qui, entraînées par la migration d'eau vers le parement, peuvent se traduire par des dépôts clairs localisés.

Un grand soin apporté à la protection des pièces préfabriquées lors de leur stockage permet d'éviter les effets d'un vieillissement à court terme qui ne les affecterait pas de manière uniforme [25].

**Tableau 7 : Critères essentiels du béton durable (d'après [25]).**

<i>phénomènes à prévenir</i>		<i>fissuration</i>	<i>action du gel et des fondants</i>	<i>agressions chimiques milieu marin</i>
<i>CONSTITUANTS DU BETON</i>	<i>ciment</i>	dosage, finesse, vitesse de prise	selon sévérité de l'environnement gélif, mini 330 à 350 kg.m <sup>2</sup>	choix selon degré d'agressivité du milieu dosage > 350 kg.m <sup>2</sup>
	<i>granulats</i>	dimensions	non gélifs	propres choix selon type agression
	<i>adjuvants</i>	qui s'opposent à la dessiccation	entraîneur d'air créant un réseau de bulles efficace	-
<i>BETON</i>	<i>E/C</i>		< 0,50 ou 0,45 selon les cas	0,45 à 0,50
<i>MISE EN ŒUVRE</i>	<i>fabrication</i>	malaxage efficace – temps de transport		
	<i>mise en place</i>	vibration régulière		
	<i>cure</i>	indispensable pour toutes surfaces horizontales		
<i>DISPOSITIONS CONSTRUCTIVES</i>		création de joints armatures de répartition	éviter la stagnation d'eau faciliter son écoulement	-

## 2.8 Tenue au gel

Les dégradations occasionnées par le gel sont de deux types :

- une fissuration répartie dans la masse du béton, provoquée par un mécanisme de gel interne ;
- un délitage de la zone superficielle, appelée écaillage, qui résulte d'un gradient thermique important au voisinage de la surface.

Ces deux phénomènes, qui se produisent simultanément ou de manière indépendante, sont dus à des mécanismes distincts : l'action répétitive de cycles de gel et de dégel, ou une brusque chute de température superficielle, généralement causée par l'action de sels de déverglaçage.

Des recherches menées par Powers et Litvan [26] ont montré que l'accroissement de volume accompagnant la transformation de l'eau en glace (de l'ordre de 9%) n'est pas la cause principale de la dégradation du béton. En effet, ce sont les pressions engendrées par les mouvements de l'eau interne vers les "fronts de congélation" formés à certains emplacements du béton qui sont aujourd'hui considérées comme l'origine prépondérante des dégradations.

Il est admis que les causes de dégradations dues aux sels de déverglaçage sont principalement :

- *des causes physiques prépondérantes*, liées au choc thermique consécutif à la fusion de la glace. L'importante chute de température de surface, due à la quantité de chaleur consommée pour provoquer la fusion de la glace, amplifie les effets du gel dans la zone du béton proche de la surface (cette chute de température peut atteindre  $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  au lieu de  $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  habituellement). La dégradation qui peut en résulter se traduit par un phénomène d'écaillage ;
- *des causes chimiques* provoquées par la diffusion des sels dans le béton : ces causes sont considérées comme moins dangereuses. Elles ont trait aux attaques de certains sels contenus dans les fondants, tels que les sulfates.

Pour empêcher l'apparition de pressions excessives dans le béton, un réseau de bulles nombreuses et bien réparties est créé grâce à un entraîneur d'air [27].

## 2.9 Entretien des bétons

Les principales altérations rencontrées peuvent être d'origine interne au béton, environnementales ou humaines. Les altérations les plus fréquemment signalées, d'après une enquête menée par le CERIB (Centre d'Etudes et de Recherche de l'Industrie du Béton) [28], sont les suivantes :

- dégradations dues à des taches diverses (huiles, graisses, etc.) : 20% ;
- mousses et champignons : 20% ;
- poussières : 15% ;
- fumées et suies : 8% ;
- pluies acides : 8%.

La majeure partie de ces altérations peut être traitée de manière préventive ou curative.

La durabilité d'une surface est également fonction de sa finition, soit, par ordre décroissant de durabilité : polissage, lavage, sablage, brut de démoulage, ou bouchardage. Quel que soit le mode de finition adopté, il est recommandé de recourir dans la mesure du possible à l'emploi de solutions préventives de protection du matériau [29].



## 2.10 Limites techniques des bétons

Le béton présente néanmoins certaines limites, notamment lors de son exposition à de "hautes" températures (supérieures à 300°C) : la résistance mécanique peut être altérée suite à la déshydratation des liants hydrauliques, et des dommages importants sont observables lors d'incendies de structures du génie civil. Des études [30] ont montré que la dégradation du béton se produit généralement entre 250°C et 400°C, et se traduit par un éclatement du matériau. Ce phénomène peut avoir lieu sous deux formes : par écaillage, ce qui correspond à un détachement de morceaux de béton les uns après les autres, ou par éclatement explosif d'un élément structural. Le béton constitue donc un substrat "thermosensible".

La pénétration de l'eau au sein du matériau est également problématique, car elle contribue à accélérer le vieillissement du produit (paragraphes 2.7 et 2.8). Enfin, même si la gamme d'aspects disponibles s'est considérablement élargie (paragraphe 2.6), l'aspect de surface reste globalement mat et rugueux : cet état de surface favorise l'accroche des mousses par exemple, nocives à la durabilité du béton. Tout ceci réduit les applications de ce type de matériau.

La projection d'une couche étanche d'émail en surface pourrait permettre de former une barrière de diffusion (contre l'eau notamment), freinant également la dégradation thermique du béton (en surface), les émaux étant des matériaux réfractaires à faible conductivité thermique. Des essais d'ajout de  $\text{TiO}_2$  au béton ont de plus prouvé une accélération de la décomposition du  $\text{NH}_3$ , composé apporté par la pollution urbaine notamment, et inesthétique (noir). Cette réaction est catalysée par la lumière [31]. Or, le  $\text{TiO}_2$  est un composant courant des émaux : cela pourrait donc constituer une protection supplémentaire contre les attaques chimiques environnementales.

Il semble également possible de réaliser des couches esthétiques, les émaux étant reconnus pour donner des revêtements lisses et brillants. Il serait aussi possible d'obtenir des dépôts colorés, étant donné la large gamme de pigments proposée lors de l'élaboration des émaux (paragraphe 1.1.e). Ceci est résumé dans le Tableau 8.

**Tableau 8 : Limites techniques du béton et possibilités d'amélioration par revêtement d'émail.**

<i>inconvénients du béton</i>	<i>améliorations possibles par émaillage</i>
faible résistance thermique (dégradation ~ 250-300°C)	matériau réfractaire (température de couverture ~ 1000-1200°C)
altération par $\text{NH}_3$	résistant à $\text{NH}_3$ , sans ajout spécifique
percolation de l'eau	possibilité de réaliser des couches non-perméables
aspect de surface terne et rugueux	aspect de surface brillant, rugueux et coloré

## CHAPITRE 3 : Procédé de projection thermique

### 3.1 Généralités sur les techniques de couverture des surfaces

Différentes technologies de dépôts permettent d'apporter un matériau à la surface d'une pièce pour en changer les propriétés de surface. Hormis l'application d'une couche de produits organiques (peinture), peuvent être cités parmi les techniques les plus utilisées : l'électro-dépôt, les dépôts chimiques, l'immersion dans un bain de métal en fusion, les dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur (notés respectivement PVD et CVD) et la projection thermique. Les applications de ces dépôts concernent essentiellement la protection contre l'usure et la corrosion, la décoration ou la réalisation de dépôts à propriétés physiques spécifiques (électrique, magnétique, thermique, etc.) [32]. La Figure 6 montre les différentes épaisseurs obtenues ainsi que les températures de substrat atteintes en cours de procédé en fonction de la technique utilisée.

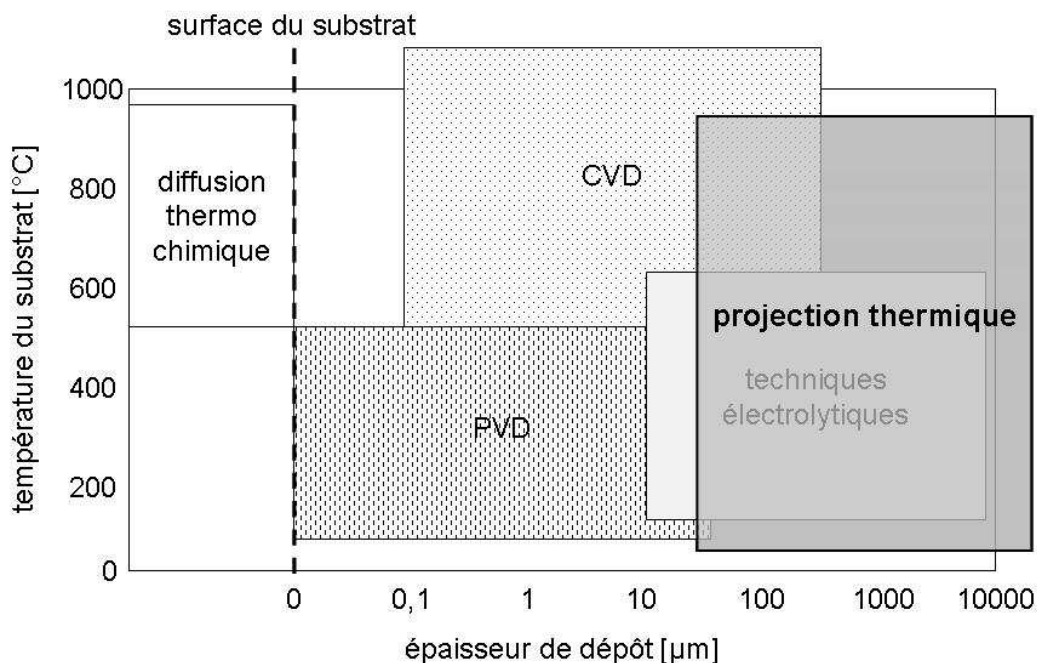


Figure 6 : Epaisseurs de dépôts et température de substrat en fonction de la technique utilisée (d'après [32]).

### 3.2 Projection thermique

#### a. Principe

La projection thermique regroupe l'ensemble des procédés dans lesquels un matériau d'apport est fondu ou porté à l'état plastique grâce à une source de chaleur, puis est projeté à l'aide d'un gaz vecteur sur la surface à revêtir, sur laquelle il se solidifie. La matière à déposer, sous forme de poudre, de fil ou de baguette, est fondue totalement ou partiellement dans la source de chaleur (flamme, arc électrique,

plasma). Ces techniques permettent de projeter une grande gamme de matériaux : métaux et alliages, cermets, céramiques, et, dans certaines conditions, des polymères (Figure 7).

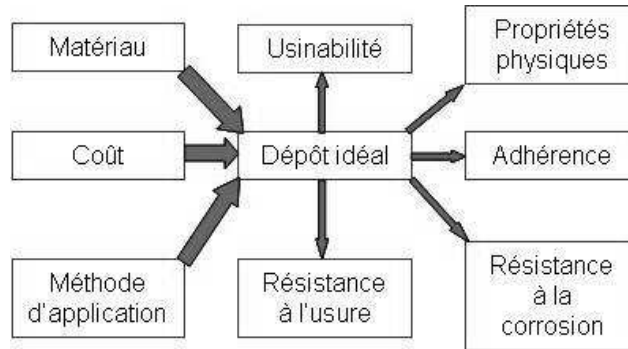
La projection thermique peut donc être décomposée en trois étapes principales :

- le matériau du revêtement désiré est injecté dans une source chaude (flamme, plasma ou arc électrique) sous forme pulvérulente ou sous forme de fil ;
- le matériau est alors fondu sous forme de fines gouttelettes qui sont accélérées par les gaz de la source pour s'écraser à grande vitesse (quelques dizaines à quelques centaines de mètres par seconde) sur le substrat à revêtir ;
- celles-ci se refroidissent extrêmement rapidement en cédant leurs calories au substrat ou aux couches précédemment déposées [32].



**Figure 7 : Principe de la projection thermique (d'après [32]).**

En choisissant judicieusement le matériau et la technique de projection, le dépôt obtenu présente des caractéristiques mécaniques (résistance à l'abrasion, à l'érosion, à la corrosion, remise aux côtes, etc.), thermiques (résistance à la corrosion, à l'oxydation, modification du transfert thermique et de la diffusivité thermique) et physiques (isolation/conduction électrique, propriétés électromagnétiques, biocompatibilité, résistance aux acides, etc.) diverses. Les paramètres à considérer pour la réalisation d'un revêtement par cette technique sont résumés sur la Figure 8 [32].



**Figure 8 : Méthodologie à suivre pour la sélection d'un matériau et d'un procédé de projection pour réaliser un revêtement.**

## **b. Mécanismes de formation des dépôts**

### ➤ *Mécanisme "classique" :*

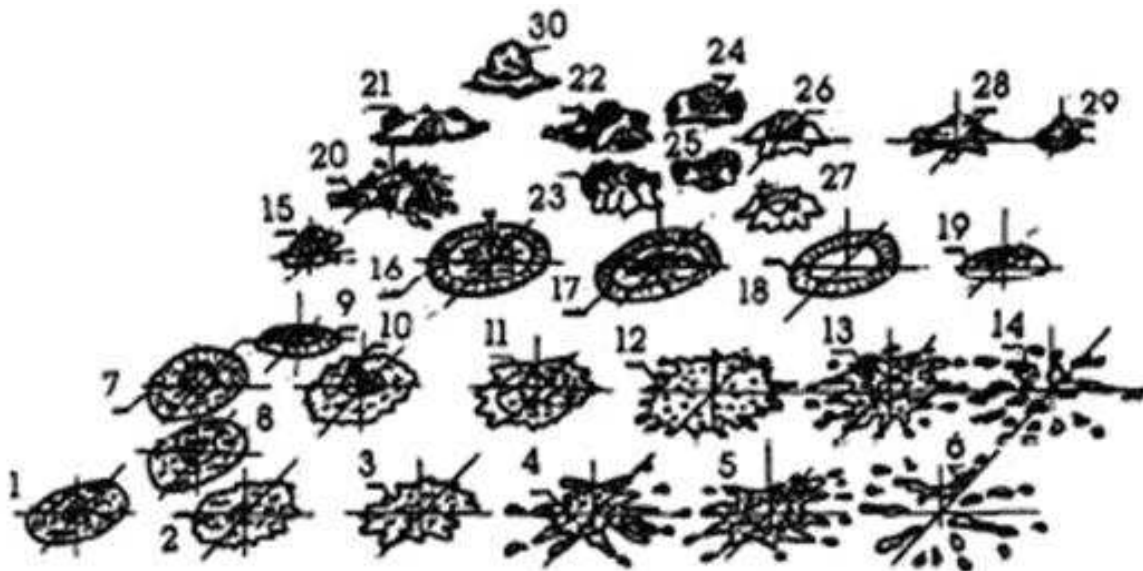
La formation du revêtement est obtenue par l'empilement des particules fondues impactant le substrat. Classiquement, les particules, après avoir été fondues et accélérées dans la flamme, s'écrasent sur le substrat sous une forme lamellaire. Cet étalement est lié au transfert de l'énergie cinétique en énergie d'écoulement visqueux et en énergie de tension de surface. Le passage des particules fondues en vol aux lamelles solidifiées sur le substrat peut être divisé en trois étapes qui peuvent être corrélées entre elles en fonction de la cinétique de refroidissement de la lamelle : l'impact initial, l'étalement de la particule et sa solidification par refroidissement par conduction. La plus grande difficulté réside dans l'enchaînement de cette séquence. Dans le cas idéal, les lamelles prennent une forme de disque lorsqu'elles sont projetées sur un substrat poli porté à une température supérieure à une température critique appelée température de transition. Kudinov *et al.* ont proposé en 1989 un bilan de ces différentes morphologies (Figure 9) [33]. Toutefois, de nombreuses autres morphologies peuvent être identifiées.

L'origine de cette grande diversité se trouve au niveau des propriétés du substrat (température, rugosité, mouillabilité, propriétés thermiques, présence d'adsorbats et condensats, etc.) et des caractéristiques des particules à l'impact (viscosité, quantité de mouvement, physicochimie de la surface de la particule, etc.). Par exemple, en diminuant le diamètre des particules fondues ou leur vitesse ou en augmentant la tension de surface du matériau, il est possible de limiter les "éclaboussures" observables à l'impact. Une température de transition a été définie comme la température pour laquelle les lamelles écrasées passent d'une forme éclatée à une forme de disque [34, 35]. Ces études conduites sur des substrats polis ( $R_a < 0,05 \mu\text{m}$ ) ont été indirectement confirmées sur des substrats rugueux. En effet, lorsque ces derniers sont préchauffés au dessus de la température de transition, l'adhérence des dépôts peut être multipliée par un facteur 2 à 5 par rapport à ce qui est obtenu avec un substrat non préchauffé. Il faut toutefois veiller à ne pas dépasser un certain seuil de température, pour continuer à contrôler les contraintes résiduelles qui limitent l'adhérence au substrat du dépôt entre autres effets.

L'influence de la température de préchauffage du substrat (notée  $T_s$ ) intervient à différents niveaux. Une première explication réside dans la présence en surface d'adsorbats et de condensats qui désorberaient au moment du préchauffage [36]. Le condensat le plus courant est  $H_2O$ , qui lors de l'impact des particules fondues se volatilise et perturbe l'étalement de la particule.

La deuxième explication est relative à la mouillabilité : la nature et l'épaisseur des oxydes formés en surface des substrats métalliques influent sur la mouillabilité statique de la particule fondue sur le substrat [37, 38]. La phase de préchauffage initiale favorise la formation d'oxyde sur le substrat et améliore la mouillabilité jusqu'à un seuil. En effet, la mouillabilité, suivant les oxydes formés, leur épaisseur et leur rugosité, peut augmenter ou diminuer. Par exemple, pour de l'alumine sur du fer, si l'oxyde formé est  $Fe_2O_3$  l'adhésion est très faible ; si c'est  $Fe_{1-x}O$ , elle devient excellente [39].

L'examen de l'interface particule écrasée-substrat poli ( $R_a < 0,05 \mu m$ ) montre que lorsque  $T_s > T_i$  le contact représente plus de 50-60% de la surface de la lamelle alors que si  $T_s < T_i$  l'interface est fortement poreuse et elle représente moins de 30% de cette surface. La conséquence est que la vitesse de refroidissement de la lamelle est dans le premier cas ( $T_s > T_i$ ) 5 à 10 fois plus élevée que dans le second. En terme thermique, on peut dire que dans le premier cas la résistance thermique de contact est inférieure à  $10^{-7} m^2.K.W^{-1}$  alors que dans le second elle est supérieure à  $10^{-6} m^2.K.W^{-1}$  [40].



1 à 4 : totalement fondu

7 à 11 : totalement fondu avec des inclusions de gaz

12 à 14 : surchauffé, phénomène d'évaporation

15 à 19 : couronne périphérique fondue, mais noyau solide

20, 21 et 30 : couronne solidifiée et noyau fondu

22 à 27 : couronne solidifiée, interface fondue et noyau solide

28 et 29 : particules solides (hautes vitesses d'accélération)

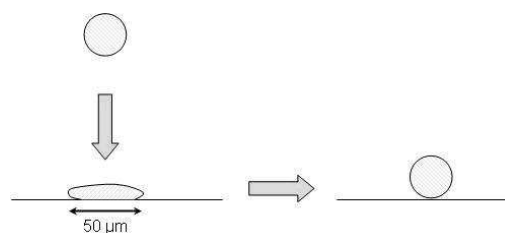
**Figure 9 : Classement des morphologies d'étalements des particules à l'impact sur un substrat (d'après [33]).**

➤ *Cas particulier de la projection de silice : formation d'un cordon :*

La projection de silice reste encore assez mal maîtrisée : en effet, il est nécessaire de respecter des conditions opératoires particulières. Dans le cas contraire, soit le dépôt reste sous forme de billes (effet de "démouillage" important), soit la silice se dissocie, car c'est un oxyde volatil.

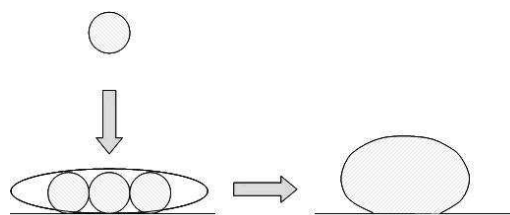
Lorsqu'un grain de silice arrive sur un substrat dans les conditions de projection thermique, trois phénomènes peuvent donc survenir :

- l'étalement du grain est faible : la tension de surface tend à conformer la particule en forme de sphère en minimisant son énergie. Le grain sphérique n'adhère pas à la surface, et par conséquent le dépôt ne peut pas se former (Figure 10) ;



**Figure 10 : Etalement d'un grain de silice (d'après P. G. de GENNES [41]).**

- plusieurs grains forment par coalescence une flaque relativement volumineuse et épaisse, mais la tension de surface tend toujours à conformer cette flaque sous la forme d'une sphère : la force motrice est alors inférieure à la force de friction (Figure 11). L'épaisseur de la flaque est inférieure à une épaisseur critique ;



**Figure 11 : Coalescence de grains (d'après P. G. de GENNES [41]).**

- quand la densité de grains arrivant à la surface permet de former une flaque d'épaisseur supérieure à l'épaisseur critique, celle-ci adhère et le dépôt est ainsi constitué. Ces conditions sont remplies lorsque la viscosité est assez faible et quand le débit de poudre augmente et/ou la vitesse de projection diminue (Figure 12).



**Figure 12 : Formation d'une flaque à l'épaisseur critique (d'après P. G. de GENNES [41]).**

Les étapes d'évolution qui conduisent à la formation par projection thermique d'un cordon à base de silice sont donc les suivantes :

- aucune accroche ;
- accrochage de quelques gouttes puis éjection de ces gouttes ;
- cordon partiel ;
- cordon entier.

La formation du cordon est également favorisée par une diminution de la distance torche-substrat. L'évolution de tous ces paramètres contribue en effet à modifier la température du substrat et du dépôt, et donc la viscosité de la flaque fondue [41, 42].

### **c. Mécanismes d'adhésion des dépôts au substrat**

L'adhésion assure la formation et la cohésion de l'interface entre deux solides (le dépôt et le substrat). Elle est induite par les forces d'attraction entre les matériaux. Les mécanismes d'adhésion peuvent être de plusieurs types :

- *ancrage mécanique* : les particules fondues sont ancrées dans les aspérités de la surface du substrat (relief, fissures, porosité débouchantes) par effet "Velcro®". Pour qu'un tel mécanisme soit possible, il faut une topologie de surface favorable (distribution symétrique des hauteurs, faible effet d'anse, etc.), ainsi que des propriétés rhéologiques et des caractéristiques de mouillabilité des particules projetées particulières : ce phénomène ne peut avoir lieu entre deux surfaces planes. Ce mécanisme est le plus fréquent, notamment dans le cas de dépôts céramiques [43] ;
- *adsorption* : il s'agit d'une adhésion "chimique" allant de la chimisorption (liaisons chimiques "faibles") à la physisorption (liaisons chimiques "fortes") ;
  - chimisorption : ce phénomène a lieu pour une tension de surface du liquide inférieure à la tension de surface de mouillage du solide. Il se caractérise par des forces faibles (0,05 à 5 kJ.mol<sup>-1</sup>), qui correspondent aux forces de Van der Waals, aux liaisons hydrogène et aux interactions acide-base de Lewis. La chimisorption se traduit par des zones de défauts, de mauvais contact et d'irrégularités géométriques ;
  - physisorption : il se crée des liaisons chimiques de fortes énergies (5 à 1000 kJ.mol<sup>-1</sup>) : ce sont des forces covalentes et ioniques ;

- *adhésion électrostatique* : cela se traduit par une variation de l'électronégativité au niveau de l'interface, par transferts d'électrons : il se forme alors une double couche de charges de signes opposés ;
- *diffusion* : la diffusion, au voisinage de l'interface substrat/dépôt, peut être moléculaire (cas des polymères) ou atomique (cas des alliages).

L'accrochage avec le substrat peut être favorisé si celui-ci a été préalablement préparé. Une préparation non satisfaisante peut être pénalisante pour l'adhésion du revêtement sur son substrat [8]. En effet, la nature, la température et la préparation de surface du substrat agit notamment sur les transferts thermiques [39].

Le substrat doit donc être préalablement traité pour adapter sa rugosité, de façon à créer des points d'ancrage mécanique pour les particules projetés. Il est néanmoins nécessaire de ne pas créer une rugosité trop importante, qui diminuerait les vitesses de refroidissement et d'étalement des particules, en augmentant localement la résistance thermique de contact [38].

Il faut de plus éviter toute oxydation ou inclusion d'impuretés en surface, afin d'assurer un contact intime entre les particules fondues et le substrat. Ainsi, après un nettoyage, voire un décapage chimique pour éliminer les contaminations, les méthodes suivantes de préparation des substrats peuvent être mises en œuvre [43] :

- *polissage* de la surface pour éviter que les irrégularités et les aspérités n'empêchent l'adhésion du dépôt ;
- *sablage* avec un abrasif (corindon par exemple) : il s'agit d'un procédé de décapage de la surface à revêtir (cette technique est plutôt adaptée aux substrats métalliques), par projection de grains abrasifs à arêtes vives, d'une dimension moyenne déterminée ;
- *préparation par usinage* : elle consiste à réaliser une topologie à la surface à traiter. Ce type de préparation correctement menée conduit à une très bonne adhérence et a l'avantage d'être réalisée directement dans la continuité de l'opération d'usinage de la pièce pour sa mise aux cotes ;
- *préparation avec une sous-couche d'accrochage* : diverses méthodes peuvent être retenues pour la préparation de la surface avant projection de la sous-couche : attaque chimique, sablage, usinage même s'il est très grossier, ou meulage grossier, qui conduit à un bon état de surface pour la projection de sous-couches d'accrochage comme le Ni-Al (5% en masse), le Mo, les MCuAlY, etc.

Toutes ces méthodes constituent toutefois des opérations supplémentaires dans une gamme d'élaboration et ne peuvent être mises en œuvre simplement dans le cas de substrats à base de béton.



### 3.3 Projection thermique par flamme oxyacétylénique

#### a. Principe

Dans le procédé de projection par flamme, le matériau à déposer fond sous l'action de l'enthalpie issue de la réaction exothermique entre un combustible (les plus courants sont l'acétylène ou le propane), sous forme gazeuse, et un comburant (air ou dioxygène) : la source de chaleur est donc une réaction chimique. Le choix du gaz combustible est fonction des matériaux à mettre en œuvre. Ces derniers peuvent avoir des températures de fusion très différentes, il est donc nécessaire d'utiliser le combustible qui permet de fournir l'enthalpie de réaction suffisante.

La combustion s'effectue sous la forme d'une flamme, volume gazeux au sein duquel des réactions d'oxydation ont lieu. L'acétylène est souvent préféré à d'autres combustibles gazeux tels que le dihydrogène ou le propane, car il permet d'atteindre des températures de combustion supérieures (3080°C contre 2700°C et 2750°C respectivement) en raison d'une enthalpie de réaction elle-même plus élevée (-1300 kJ.mol<sup>-1</sup> dans le cas d'une réaction stœchiométrique). Les paramètres essentiels sont les caractéristiques des constituants, leur mélange et la pression [44].

#### b. Appareillages

Trois procédés de projection par flamme peuvent être mis en œuvre. Dans le cas de réactifs séparés, la flamme est dite "diffusante". Cette technologie peut comporter divers types d'appareillages :

- *technologie flamme-fil* : le matériau d'apport se présente sous la forme de fils, de baguettes ou de cordons. Il utilise les mêmes gaz que ceux employés en projection flamme-poudre (dioxygène + gaz combustible), auxquels s'ajoute de l'air comprimé servant à l'atomisation de l'extrémité fondue des fils. La vitesse des particules est de l'ordre de 150 m.s<sup>-1</sup>. La température de l'extrémité du fil ou de la tige peut atteindre 0,95 fois la température de la flamme, ce qui permet de projeter certaines céramiques oxydes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou carbures (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Les débits de matière varient de 1 kg.h<sup>-1</sup> à plus de 3 kg.h<sup>-1</sup> en fonction du matériau, des diamètres de fil ou de baguette utilisés, et des propriétés des dépôts recherchées [32] ;
- *technologie flamme-poudre* : le matériau à projeter est introduit sous forme de poudre dans la flamme qui le véhicule jusqu'au substrat. La poudre est soit entraînée par gravité à partir d'un récipient fixé à la torche, soit par dépression dans une canalisation de l'un ou l'autre des gaz et est amenée jusque dans la flamme. Elle peut également être alimentée par un distributeur spécifique désolidarisé du pistolet. Le transport de la poudre jusqu'à la flamme est alors assuré soit par de l'air, soit par un gaz neutre. En raison de la faible vitesse en vol des particules (de l'ordre de 80 m.s<sup>-1</sup>), les dépôts obtenus présentent généralement une adhérence plus faible (20 à 40 MPa) et une porosité élevée (10 à 20%) par rapport aux dépôts obtenus avec d'autres techniques de projection. Les températures atteintes par les particules à projeter ne dépassent pas 2000°C

environ. La distance entre la buse et le substrat est comprise entre 100 et 200 mm, afin que les particules de poudre aient un temps de séjour suffisamment long pour être fondues à coeur. Ce procédé permet d'obtenir des dépôts épais (de plusieurs centaines de micromètres), à des débits de matière d'environ 2 à 3 kg.h<sup>-1</sup>, sans échauffement important du substrat (températures inférieures à 250°C). Les matériaux les plus utilisés restent les alliages auto fusibles comme le NiCrBSi par exemple, qui sont refondus à environ 1150°C après dépôt pour améliorer l'adhérence, éliminer en partie les oxydes et diminuer la porosité du dépôt (cette température exclut l'usage de substrats à base d'aluminium par exemple). La projection d'aciers, d'alliages à bas point de fusion ou de polymères est également possible par le procédé flamme-poudre. C'est cette technique que l'on se propose d'utiliser pour projeter des émaux (matériaux à points de fusion compris entre 600 et 1400°C) sur des substrats peu résistants thermiquement [32].

Dans le cas de réactifs mélangés, deux technologies peuvent être utilisées : par flamme déflagrante supersonique ou par flamme détonante. Ce type de projection tire son nom de la vitesse de sortie des gaz qui se situe entre Mach 1 et Mach 2. Deux procédés présentent ce type de caractéristiques : la projection supersonique à tir discontinu (canon à détonation) et celle à tir continu (notée HVOF pour High Velocity Oxy-Fuel en anglais) :

- *canon à détonation* : cette technique utilise l'énergie de détonation d'un mélange généralement constitué d'oxygène et d'acétylène pour projeter les particules à déposer sur le substrat. Le matériau est introduit dans le tube qui constitue le canon à détonation, en même temps que le mélange combustible. Ce mélange détone grâce à une étincelle, à la fréquence d'environ 8 allumages par seconde. La poudre est chauffée et éjectée à très grande vitesse (600 à 900 m.s<sup>-1</sup>) vers le substrat par l'onde de choc créée. Entre chaque tir, le tube est balayé par un jet de gaz neutre (azote). Des températures supérieures à 3300°C sont atteintes par les gaz brûlés suivant l'onde de choc. Ce procédé est essentiellement utilisé pour réaliser des dépôts de cermets (WC-Co, etc.) ou de céramiques carbures et carbures (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc.) ;
- *HVOF* : le principe est basé sur une réaction de combustion déflagrante à haute pression (5.10<sup>5</sup> à 7.10<sup>5</sup> Pa) dans une chambre à combustion. Cette combustion s'effectue à vitesse subsonique et une buse De Laval disposée en sortie de chambre permet d'accélérer les produits de réaction à une vitesse supersonique (de l'ordre de 2000 m.s<sup>-1</sup>). Les vitesses des particules sont très élevées (jusqu'à 700 m.s<sup>-1</sup>). L'HVOF utilise la combustion de l'oxygène avec un carburant comme le propane, le propylène, le tétrène, l'hydrogène ou le kérosène [32].

**Tableau 9 : Différents procédés de projection par flamme.**

	<i>réactifs séparés</i>	<i>réactifs mélangés</i>		
<i>type de flamme</i>	flamme diffusante	explosion	déflagration	détonation
<i>appareillage</i>	flamme-fil flamme-poudre	impossible	HVOF	canon à détonation
<i>caractéristiques de la flamme</i>	-	-	$V_c < V_s$	$V_c > V_s$
	-	$E_a$ homogène	$E_a$ localisée	

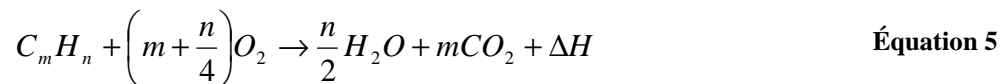
où  $V_c$  est la vitesse de l'écoulement,  $V_s$  la vitesse du son et  $E_a$  l'énergie de l'écoulement

### c. Caractéristiques de la flamme diffusante oxyacétylénique

Il s'agit d'une flamme diffusante : les deux gaz (dioxygène et acétylène) diffusent l'un dans l'autre. Cette zone de mélange correspond à la zone de réaction chimique. A enthalpie égale, l'énergie disponible augmente quand la taille de la zone de mélange diminue.

La réaction chimique est exothermique (production de chaleur). La stœchiométrie de la flamme traduit les proportions en comburant et carburant. Elle est donnée par le rapport des coefficients stœchiométriques des réactifs (Équation 4). Dans le cas général d'une combustion stœchiométrique ( $S = 1$ ), la réaction chimique peut s'écrire comme présenté dans l'Équation 5 :

$$S = \frac{X}{m + \frac{n}{4}} \quad \text{Équation 4}$$



Par application de cette équation à l'acétylène, la réaction stœchiométrique obtenue est celle de l'Équation 6 :

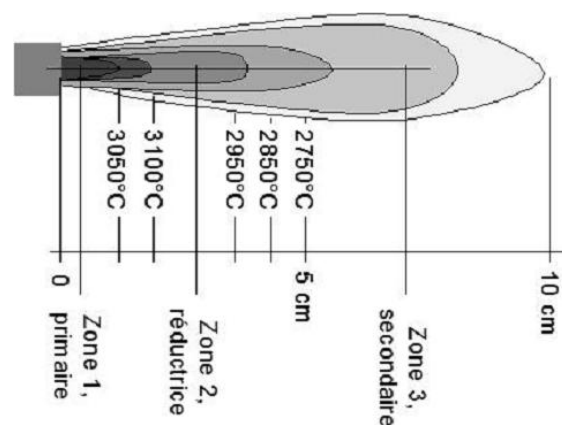


L'énergie produite est alors de :  $\Delta H = - 1300 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

On parle de combustion sur-stœchiométrique quand le comburant est en excès, et sous-stœchiométrique quand le carburant est en excès.

Dans ce type de flamme, la combustion n'est pas instantanée mais se réalise en deux temps qui font apparaître dans la flamme trois zones distinctes au regard du schéma de la Figure 13 :

- *zone 1* : elle se présente sous l'aspect d'un dard éblouissant de forme généralement conique, correspondant au début de la réaction du mélange oxygène/acétylène créé au niveau de l'injecteur des gaz. La réaction incomplète qui se produit forme un mélange très réducteur d'oxyde de carbone CO et de dihydrogène H<sub>2</sub>. Cette combustion dite "primaire" porte les produits de combustion à une température très élevée (généralement, la température maximale de la flamme (~3100°C) se situe au voisinage immédiat de l'extrémité du dard) ;
- *zone 2* : elle correspond à une courte zone bleue, essentiellement réductrice par sa composition (2 CO + H<sub>2</sub>), dont les contours sont moins nets que la zone primaire. Il s'agit de la zone active de la flamme. C'est l'endroit le plus chaud, car une très grande partie de l'énergie se trouve disponible dans cette zone du fait de la première combustion ;
- *zone 3* : appelée panache, cette zone est beaucoup moins lumineuse. Elle correspond au volume occupé par les gaz brûlés, rendus visibles en raison de leur température, et auxquels vient se mêler l'air ambiant. Cet air ambiant abaisse progressivement la température des gaz brûlés au fur et à mesure qu'on s'éloigne du dard. A une certaine distance de celui-ci, le mélange cesse d'être visible et le panache disparaît, mais généralement, la combustion primaire est incomplète et, dans ce cas, le panache est le siège de combustions secondaires avec l'oxygène de l'air ambiant comme carburant. Ce phénomène qui s'accompagne d'un dégagement de chaleur, compense, au moins dans une certaine zone enveloppant le dard, l'effet refroidissant de l'air ambiant décrit ci-dessus.



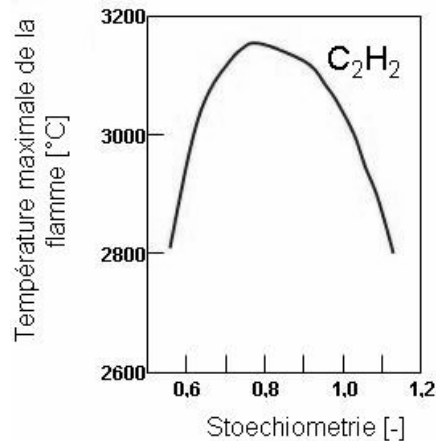
**Figure 13 : Représentation schématique d'une flamme oxyacétylénique (d'après [32]).**

Il est possible de changer la température maximale de la flamme en modifiant les proportions relatives des gaz introduits à volume constant : suivant la réaction chimique, l'enthalpie est différente, et donc la température de la flamme évolue (Figure 14). Le dioxygène de l'air ambiant contribue à entretenir la réaction et à modifier la stœchiométrie de la flamme :

- dans le cas d'un excès de dioxygène, la flamme est dite *oxydante* : la quantité d'énergie libérée est plus importante, la flamme devient plus puissante, et sa température s'élève légèrement. Le

panache et le dard sont raccourcis, la flamme émet un sifflement, le panache est plus volumineux, cet excès se distingue par une couleur bleuâtre de la flamme. Cette flamme est adaptée à la projection des oxydes céramiques ;

- dans le cas d'une proportion plus importante d'acétylène, la flamme est dite *carburante*. Il se libère alors du carbone pur, le panache et le dard sont augmentés avec des formes irrégulières. La flamme est légèrement moins chaude ( $\sim 3050^{\circ}\text{C}$ ), une partie de l'énergie servant à échauffer ce carbone libre qui émet, à la température où il est porté, une vive lumière. Un excès d'acétylène rend la flamme "fuligineuse", de couleur jaunâtre avec un panache allongé. Le carbone libre n'étant plus brûlé dans la flamme secondaire ( $\sim 2750^{\circ}\text{C}$ ), se dépose sous la forme d'une poussière noire (noir d'acétylène) [32].
- à rapport stœchiométrique de 1, la flamme est dite *neutre ou normale*.



**Figure 14 : Evolution de la température maximale de la flamme en fonction de sa stœchiométrie (d'après le logiciel Jets&Poudres [45]).**

#### **d. Intérêt de la projection à la flamme diffusante oxyacétylénique**

La projection par flamme oxyacétylénique semble adaptée au cas considéré ici : la température de la flamme peut en effet atteindre  $3000^{\circ}\text{C}$ , alors que le matériau projeté (émail) présente des températures de transition de l'ordre de  $1000^{\circ}\text{C}$ . Par ailleurs, les caractéristiques des dépôts obtenus par cette technique sont suffisantes pour l'application visée (barrière de diffusion). Il est possible de plus d'ajuster facilement l'épaisseur de dépôt (de 300 à  $800\ \mu\text{m}$ ). Les différentes caractéristiques des divers modes de projection sont détaillées dans le Tableau 10.

Ce procédé présente l'avantage d'être "peu coûteux" en investissement et en utilisation (dix fois moins cher que la projection thermique par plasma d'arc soufflé par exemple). Une étude économique a été réalisée pour estimer le coût de la projection flamme d'émail par mètre carré traité (cette étude est plus particulièrement détaillée dans l'annexe 1). Il s'agit de coûts estimatifs, les prix des consommables pouvant varier fortement en fonction des quantités commandées et des formulations. Les amortissements

des matériels sont considérés sur 5 ans. Des abaques ont pu être tracés, en fonction des épaisseurs de dépôts et des rendements visés (Figure 15). Il s'agit alors de prendre en compte le coût des amortissements, des consommables et de la main d'œuvre. Les coûts sont ainsi compris entre 10 et 18 €.m<sup>2</sup> suivant les caractéristiques des dépôts (épaisseur, rendement). Il est possible de réduire ces coûts en multipliant le nombre de torches de projection : en effet, le prix total suit l'évolution du coût de la main d'œuvre : il est donc intéressant de réduire les temps de dépôt. Ainsi, avec 4 torches, le prix au mètre carré est abaissé d'un tiers (Figure 16).

Cette technique, légèrement plus coûteuse que les revêtements par simple peinture par exemple (estimée de l'ordre de 5 à 6 €.m<sup>2</sup>), reste relativement économique, mais présente surtout l'avantage de se révéler plus durable dans le temps, du fait de la nature chimique de l'émail. De plus, l'émail apporte des qualités esthétiques au revêtement qu'une peinture ne peut rendre.

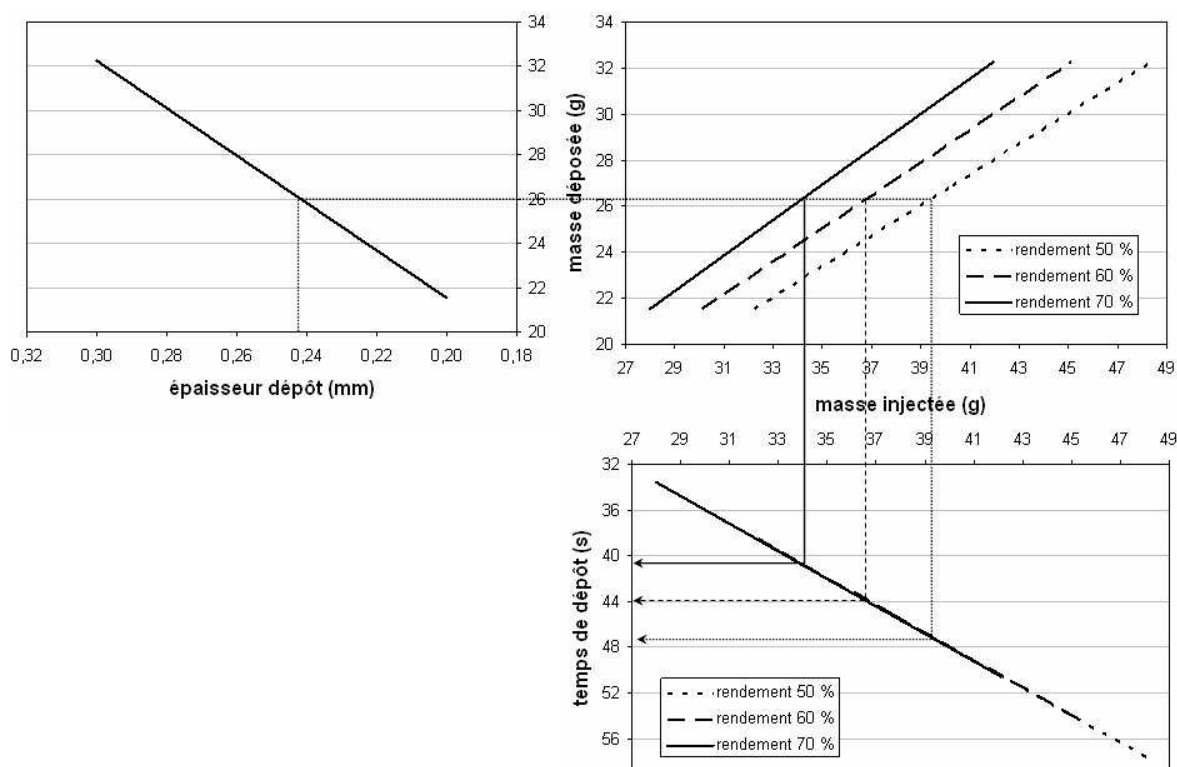


Figure 15 : Abaques pour le calcul des coûts en fonction des propriétés des dépôts.

**Tableau 10 : Comparaison des différentes techniques de projection thermique (d'après [40]).**

<i>caractéristiques</i>		<i>flamme-poudre</i>	<i>flamme-fil</i>	<i>HVOF</i>	<i>canon à détonation</i>	<i>plasma atmosphérique</i>	<i>canon à détonation</i>
source de chaleur	nature	flamme	flamme	flamme	flamme	plasma	flamme
	<b>température maximale [°C]</b>	<b>3000</b>	3000	3000	3000	12000	3000
	vitesse typique de l'écoulement gazeux [m.s <sup>-1</sup> ]	80-100	100-300	400-2000	900-3000	300-1200	900-2000
particules	vecteur	flamme / produits de combustion	air comprimé / azote	flamme / produits de combustion	flamme / produits de combustion	jet de plasma / gaz de recombinaison	
	vitesse typique [m.s <sup>-1</sup> ]	80	150	700	1600-1700	250	950
matériau projeté	forme	poudre	fil	poudre	poudre	poudre	poudre
	exemples	métaux, alliages, quelques céramiques oxydes et carbures*	métaux, alliages, quelques céramiques oxydes et carbures*	métaux, alliages, cermets	cermets, céramiques oxydes et carbures*	métaux, alliages, céramiques oxydes et carbures*	
procédé	<b>prix de l'installation (hors manipulateur et enceinte deprojection [k€])</b>	<b>~ 10</b>	<b>~ 15</b>	<b>~ 200</b>	-	<b>~ 200</b>	
	taux horaire de dépôt [kg.h <sup>-1</sup> ]	1 à 3	1 à 20	3 à 5	3 à 5	1 à 4	
	rendement de dépôt intrinsèque caractéristique [%]	50	70	70	70	70	
dépôt	force d'adhérence [MPa]	5 à 40	5 à 40	30 à 80	50 à 80	5 à 70	
	taux de porosité [%]	10 à 20	10 à 20	0,5 à 2	0,5 à 2	1 à 10	
	épaisseur [mm]	0,1 à 1,5	0,1 à 1,5	0,05 à 1	0,05 à 1	0,05 à 1,5	

\*présentant une fusion congruente

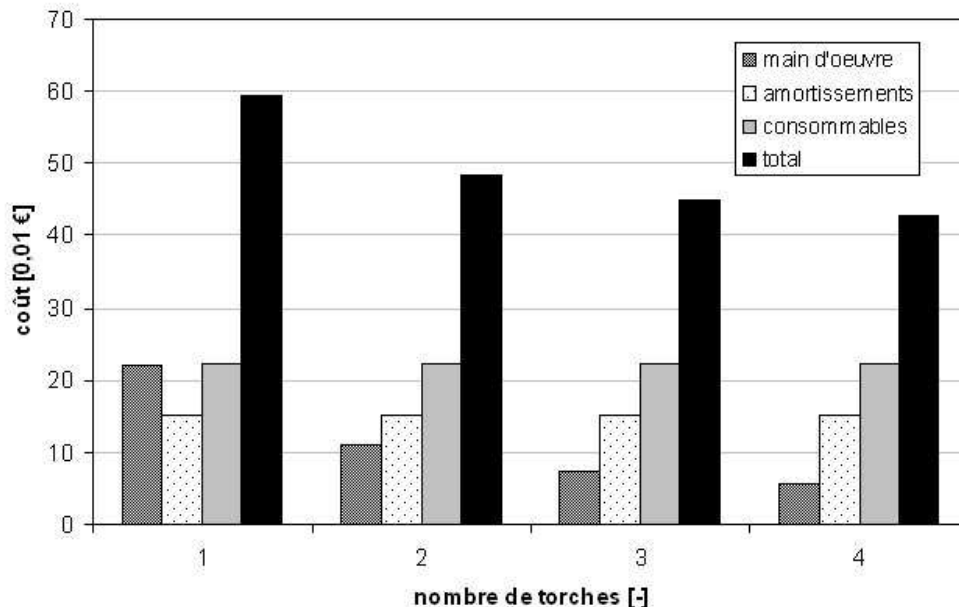


Figure 16 : Evolution des coûts au mètre carré suivant le nombre de torches.

## CHAPITRE 4 : Projection thermique de matériaux vitreux : état de l'art

### 4.1 Brevets relatifs aux procédés

La projection d'émaux ou de verres a déjà fait l'objet de dépôts de brevets, notamment au Japon. Ces études ont montré que l'architecture du substrat a un effet sur la structure des dépôts réalisés par projection flamme, et qu'il peut donc être intéressant de la contrôler [46]. Des travaux menés sur le revêtement de pièces métalliques par des verres ont par ailleurs prouvé la nécessité d'adapter la viscosité du matériau vitreux : les dépôts obtenus, exempts de fissure, semblent alors présenter une "excellente" adhérence [47].

Certains travaux ont été réalisés sur des substrats thermo-dégradables. Ainsi, il a été démontré qu'il est possible d'effectuer des dépôts d'émaux sans détériorer le substrat à base de ciment. Il s'agit d'introduire l'émail à déposer dans un plasma ou un faisceau laser, puis de projeter le matériau ainsi traité pour obtenir un "bon état de fusion" des particules [48]. La projection par flamme peut également être envisagée [49].

D'autres techniques ont été élaborées afin d'améliorer l'application d'émaux sur substrats inorganiques. Par exemple, le procédé peut consister en la formation d'une couche intermédiaire constituée d'un matériau résistant thermiquement et adhérent sur ce type de substrats (tel que du verre). L'émail peut ensuite être pulvérisé et la surface obtenue est refondue par plasma pour obtenir un aspect "vitreux" (lisse et brillant) [50, 51].



## **4.2 Influence des propriétés des émaux sur la morphologie de dépôt**

Il est clairement établi que les émaux ramollis présentent de faibles viscosités (du fait notamment de leurs hautes teneurs en silice). Ceci peut avoir pour conséquence de modifier le mécanisme de formation du dépôt, par rapport à celui rencontré lors de la projection de matériaux céramiques "classiques" [40, 52]. C'est pourquoi peu de travaux ont été réalisés sur la projection thermique de produits vitreux, et notamment d'émaux.

Certaines études ont néanmoins montré que les propriétés de la poudre à projeter ont une grande influence sur la morphologie des dépôts. Lors de la projection thermique par plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique ou à la flamme supersonique HVOF de céramiques vitreuses bioactives (de température de transition de 610°C) sur des alliages de titane, il est important de contrôler la morphologie des particules et la distribution granulométrique. En conséquence, les poudres sphériques obtenues par agglomération et possédant un diamètre moyen de 40 µm sont plus adaptées que des poudres élaborées par précipitation qui présentent des distributions de taille élargies et de mauvaises coulabilités [53, 54].

D'autres travaux portant sur les dépôts par projection par plasma d'arc soufflé sous basse pression résiduelle d'une atmosphère neutre de mullite sur des feuillards de molybdène ont prouvé que l'ajout de verre (de température de transition de 610°C) à la mullite augmente le taux de porosité du dépôt, qui passe de 3 à 12%, mais réduit les contraintes résiduelles [55]. En ajustant le rapport mullite/verre, le coefficient linéaire d'expansion thermique du dépôt se rapproche de celui du substrat [56].

## **4.3 Action des paramètres opératoires sur la structure du dépôt**

Les propriétés des dépôts dépendent également des paramètres opératoires de projection. Par exemple, dans des conditions très énergétiques et pour une distance de projection importante, le taux de porosité et la résistance à la traction du dépôt sont augmentés simultanément [53].

Une étude relative à la projection par plasma de verre boro-silicaté sur substrats acier a de plus montré l'existence d'une épaisseur critique de dépôt par rapport aux contraintes résiduelles. L'adhérence du revêtement au substrat diminue lorsque l'épaisseur augmente puisque les contraintes résiduelles au sein de la couche sont supérieures. Ces travaux ont clairement établi que les contraintes résiduelles de compression portent moins atteinte à la qualité de la couche que les contraintes résiduelles de tension [57].

Certains post-traitements, entre autres des traitements thermiques (recuisson) peuvent contribuer à modifier la porosité ouverte des dépôts obtenus par projection plasma [58].

Cette étude a donc montré tout l'intérêt des matériaux utilisés, et l'importance de développer un nouveau procédé d'émaillage. La projection par flamme oxyacétylénique paraît bien adaptée au cas étudié. La partie suivante s'attache à développer tous les protocoles expérimentaux mis en œuvre.

## PARTIE 2

### Protocoles expérimentaux



## **PARTIE 2 : PROTOCOLES EXPERIMENTAUX**

Cette partie a pour but d'introduire tous les protocoles expérimentaux utilisés au cours de l'étude, tant pour la projection thermique que pour l'élaboration, la mise en forme et la caractérisation des émaux et des substrats. Les techniques d'analyses des dépôts et de contrôle du procédé sont aussi développées.

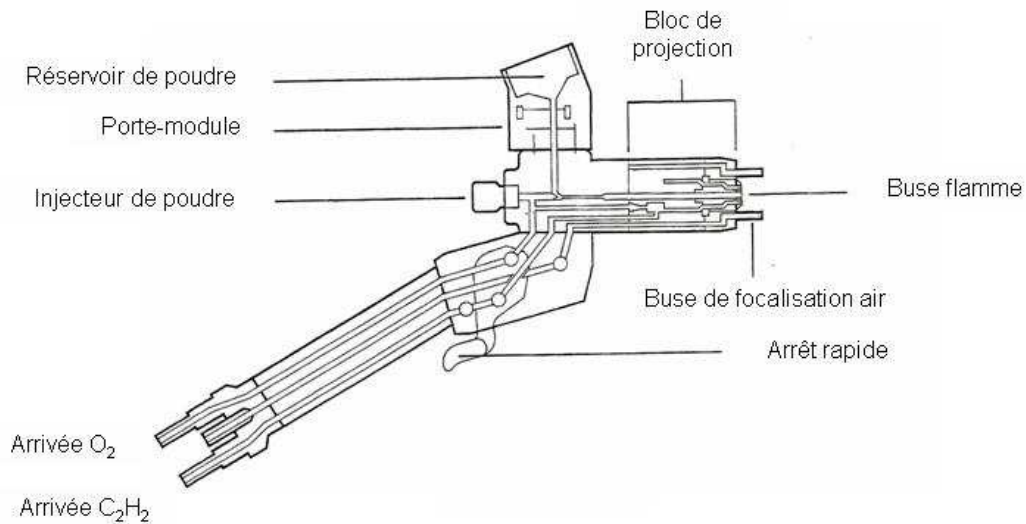
### **CHAPITRE 1 : Appareillage de projection**

Un banc dédié de projection, incluant la torche de projection (chalumeau oxyacétylénique) et sa ligne de distribution des gaz, un porte-échantillon, un distributeur de poudre à lit fluidisé ainsi qu'un dispositif cinématique permettant les réglages des mouvements relatifs entre la torche et les échantillons à revêtir ont été intégrés et mis au point pour cette étude.

#### **1.1 Torche oxyacétylénique**

Après des essais préliminaires de différents systèmes commerciaux, une torche à flamme oxyacétylénique de type DS8000 (CastoDyn, Lausanne, Suisse) a été retenue à l'issue d'une analyse de la valeur des performances et des coûts de mise en œuvre. Les débits de gaz sont contrôlés par des débitmètres à billes spécifiques au dioxygène et à l'acétylène. Les pressions sont mesurées en entrée et en sortie des débitmètres, par des manomètres adaptés (plages :  $0-5 \cdot 10^5$  Pa, sensibilité :  $0,1 \cdot 10^5$  Pa).

Le fonctionnement de la torche est plus particulièrement détaillé sur la Figure 17. L'apport thermique est fourni par une flamme oxyacétylénique au centre de laquelle la poudre à projeter est amenée par un gaz de transport non-combustible : dans le cadre de cette étude, le choix s'est porté sur l'argon. En effet, en plus de présenter un caractère inerte qui ne modifie pas la stœchiométrie de la flamme, l'argon comporte une viscosité (et un coefficient de traînée) supérieure à l'air comprimé ou à un autre gaz neutre comme l'azote par exemple ( $2,099 \cdot 10^{-5}$  Pa.s pour l'argon, contre  $1,716 \cdot 10^{-5}$  Pa.s pour l'air et  $1,657 \cdot 10^{-5}$  Pa.s pour l'azote, dans les conditions standard) [59]. Les deux gaz réactifs (dioxygène comme comburant et acétylène comme carburant) sont injectés séparément au sein de la buse de distribution et diffusent l'un dans l'autre en sortie de buse : la flamme obtenue est ainsi une flamme diffusante. La réaction est initiée par une étincelle. À enthalpie massique égale, l'énergie augmente quand le volume de cette zone diminue. Les particules y sont fondues et simultanément accélérées. Lorsque les particules sortent de la zone de mélange, elles sont portées à une température et une vitesse supérieures à celles du fluide environnant et subissent de fait une décélération ainsi qu'un refroidissement. Une zone de mélange, caractérisée par de nombreuses turbulences et l'entraînement d'air environnant au sein des produits de réaction est observable (par développement d'instabilité de Rayleigh-Taylor en périphérie du jet formé par les produits de réaction). Ce phénomène est visible sur la Figure 18.



**Figure 17 : Schéma de fonctionnement de la torche DS8000 (source : Eutectic Castolin).**



**Figure 18 : Flamme oxyacétylénique.**

La buse utilisée (SSM 30) présente une géométrie adaptée aux matériaux céramiques à hauts points de fusion, tels que les émaux. Elle permet en effet d'augmenter la densité de puissance au sein de la flamme en restreignant son expansion.

## **1.2 Distributeur de poudres à lit fluidisé**

Un distributeur à lit fluidisé de type Sulzer 5MPE (Sulzer-Metco, Wohlen, Suisse) distribue à la torche un jet fluidisé de particules stable et de débit massique ajustable et constant dans le temps<sup>1</sup>. Le principe de fonctionnement de ce dispositif est le suivant : le gaz porteur est séparé en entrée de dispositif en deux circuits (Figure 19). Dans le premier, il permet la mise sous pression de la trémie. Il conduit également à la fluidisation locale de la poudre au point d'injection dans le circuit de distribution. La différence de pression existant entre les deux circuits permet d'entraîner par effet Venturi la poudre

<sup>1</sup> Les fluctuations temporelles du débit massique de poudre ont été estimées être de moins de 5% du débit massique nominal.

fluidisée dans le second circuit, où le gaz porteur la propulse vers l'injecteur de la torche. Ainsi, le débit massique de poudre est directement proportionnel à la pression régnant au sein de la trémie. Il s'agit donc d'avoir un débit de gaz porteur suffisant pour le transport des particules, mais également de pouvoir moduler le débit d'argon pour donner une quantité de mouvement aux particules dans la flamme (en effet, dans le cas d'une flamme oxyacétylénique, la vitesse des particules est plutôt "lente", de l'ordre de  $50 \text{ m.s}^{-1}$ ). En parallèle, une sole vibrante permet de limiter la formation de congglomérats de particules de poudre au sein de la trémie et participe ainsi à une meilleure stabilité du débit massique distribué.

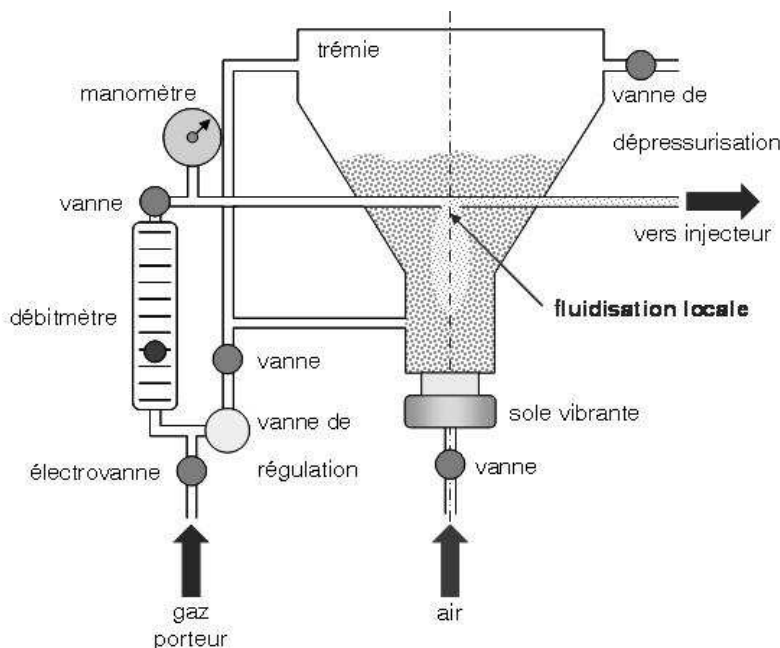


Figure 19 : Schéma de fonctionnement du distributeur à lit fluidisé.

### 1.3 Porte-échantillons – dispositif cinématique

Pour élaborer les couches, l'échantillon est déplacé suivant deux axes en vis-à-vis de la torche de projection qui est maintenue fixe. L'ensemble cinématique est donc composé d'un système de translation lente (axe 1) et d'un système de rotation rapide (axe 2). Chaque axe est constitué d'un moteur de type "brushless" (Kollmorgen, Danaher Corporate, Washington, Etats-Unis), couplé à un réducteur, afin d'obtenir les gammes de vitesses désirées (de  $1.10^{-5}$  à  $4.10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$ ). Une interface électronique permet de régir, par le biais de programmes spécifiquement élaborés, la cinématique des échantillons qui décrivent ainsi un mouvement hélicoïdal devant la torche. L'installation ainsi mise en place est représentée sur la Figure 20.

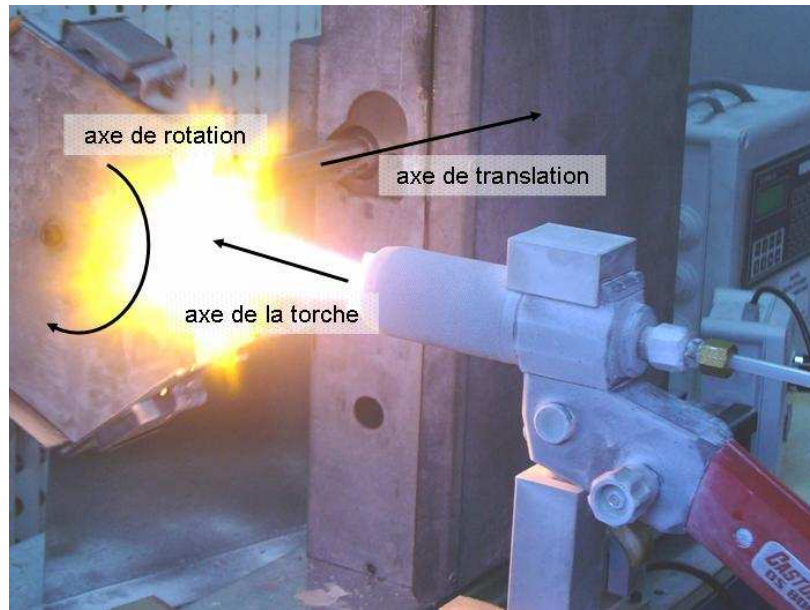


Figure 20 : Dispositif de projection thermique à la flamme.

## CHAPITRE 2 : Elaboration et caractérisation des poudres d'émaux de projection

### 2.1 Elaboration des poudres d'émaux par le procédé d'agglomération-frittage

Les poudres d'émaux utilisées dans le cadre de cette étude ont été réalisées spécifiquement par Imerys Tableware France (Aixe-sur-Vienne, France). Elles ont été élaborées par agglomération-frittage : ce procédé de mise en forme, couramment employé pour les poudres céramiques, est divisé en plusieurs étapes successives :

- *élaboration de la composition* : la composition chimique de la poudre définit les propriétés physiques finales du produit (température de couverture, tension superficielle, coefficient linéaire de dilatation notamment). C'est pourquoi, elle doit être définie avec soin : des modèles thermodynamiques, tels que les modèles de Lengersdorff [60], de Dietzel [61] et de Happen [62], permettent de prévoir respectivement la température de couverture, la tension superficielle et le coefficient linéaire d'expansion thermique d'une composition donnée. Il est donc possible d'adapter la composition de la poudre d'une part aux contraintes éventuelles du procédé et d'autre part à l'application finale envisagée. Dans le cadre de ce travail, les contraintes induites par le procédé auront été exclusivement considérées ;
- *pesée des matières premières* : il s'agit de prélever les matières premières dans les proportions définies à l'étape précédente. Les matières premières se présentent sous forme de poudres de diverses distributions granulométriques ;



- *préparation d'une barbotine* : cette phase consiste à mettre les poudres en suspension. Les différentes matières premières sont mélangées par co-broyage en milieu aqueux. La stabilité d'une suspension repose sur les propriétés de surface des poudres et notamment sur l'aptitude des grains à ne pas s'agglomérer. Il faut donc pour ce faire prendre en compte les effets stériques (suivant leur "encombrement" dans l'espace, des molécules peuvent se rapprocher suffisamment pour qu'il y ait adsorption en surface des particules) et électrostatiques (les particules présentent des charges de surface : si elles sont de signes opposés, les particules s'attirent). La nature du dispersant dépend par conséquent de la nature des particules à disperser, sachant que la charge de surface d'une particule de poudre dépend du pH de la solution : elle est positive pour des pH faibles, négative pour des pH élevés, et s'annule pour une valeur de pH appelée le Point de Charge Nulle (PCN). Le but de l'ajout de dispersants est de détruire les agglomérats présents dans la poudre de départ et d'empêcher leur ré-agglomération. Il permet de plus d'augmenter la concentration en matière solide sans altérer la viscosité apparente de la suspension. Le procédé d'agglomération nécessite aussi l'ajout d'un liant organique, comme de la gomme arabique par exemple, qui permet de conférer aux agglomérats issus de l'atomisation une tenue mécanique suffisante pour permettre leur stockage et leur transport ;
- *granulation par atomisation* : l'objectif de cette étape est d'accroître le diamètre des particules par agglomération, afin d'améliorer leur écoulement dans les dispositifs de distribution et d'ajuster leur taille au procédé de mise en œuvre visé. La technique utilisée est l'atomisation. Elle consiste à pulvériser la suspension dans un dispositif parcouru par de l'air chauffé à quelques centaines de degrés Celsius (à co-courant ou contre-courant de la pulvérisation), qui, en séchant les gouttes de barbotine par évaporation du solvant, conduit à la formation des agglomérats. L'atomiseur fonctionne sur le principe décrit sur la Figure 21 : la barbotine est acheminée vers une buse d'atomisation secondaire (un gaz additionnel, de l'air comprimé dans le cas considéré ici). La suspension est ainsi fragmentée en fines gouttelettes (de quelques dizaines de micromètres de diamètre moyen) sous forme d'un brouillard dans la chambre d'atomisation. Un courant d'air chaud envoyé à contre-courant sèche les gouttelettes de poudre, qui forment alors des agglomérats de poudre. Ces agglomérats sont récupérés dans un cyclone qui permet une séparation en classes de taille, permettant de discriminer les particules agglomérées (plus forts diamètres moyens de la distribution) de celles qui ne le sont pas (plus faibles diamètres moyens de la distribution) ;
- *consolidation des particules par frittage* : l'objectif de cette étape est de renforcer la cohésion des particules, d'en réduire la porosité et éviter ainsi la formation de fines néfastes pour la suite du procédé. Lors de ce traitement thermique, il est nécessaire de veiller à ce que les poudres ne forment pas d'agrégats : il s'agit en effet conserver la qualité granulométrique obtenue à l'étape précédente. Il faut donc tout d'abord déterminer le cycle thermique adapté. Pour cela, des analyses dilatométriques sont conduites sur des barreaux des particules à fritter pressés à froid. Cela permet de déterminer la température de début de densification. Il est par ailleurs conseillé de porter les

granules à une température supérieure à celle de début de densification pour obtenir la consolidation souhaitée. Cette étape, appelée couramment étape de calcination, permet également d'éliminer le liant organique introduit lors de l'atomisation dès lors que sa température de décomposition est généralement très inférieure à celle de consolidation des particules du matériau céramique [63].

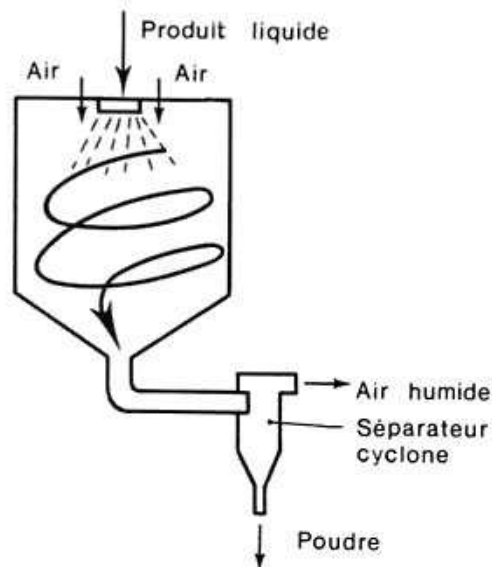


Figure 21 : Schéma de fonctionnement d'une tour d'atomisation (cas d'une tour à co-courant).

## 2.2 Détermination de la distribution des tailles des particules par "granulométrie laser"

La technique de "granulométrie laser" est une technique permettant la quantification de la distribution des tailles des particules par calculs des rayons et de la fréquence statistique en classes de taille. La granulométrie laser donne accès à la mesure de tailles généralement comprises entre 0,05 et 900  $\mu\text{m}$ .

Cette technique d'analyse est basée sur la diffraction de la lumière. Elle s'appuie sur la théorie de Fraunhofer [64] qui est fondée sur les hypothèses suivantes :

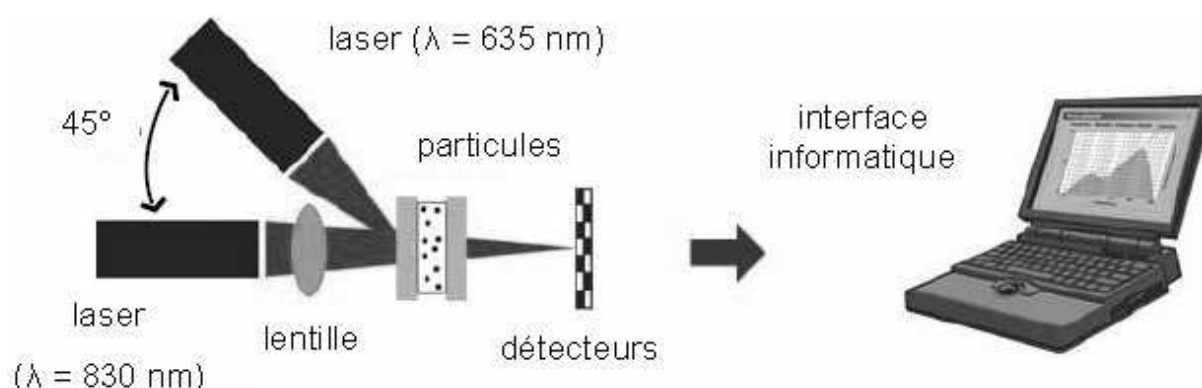
- les particules sont considérées comme parfaitement sphériques, non poreuses et opaques à la longueur d'onde du rayonnement lumineux ;
- les particules ont un diamètre supérieur à la longueur d'onde du rayonnement lumineux ;
- les particules sont animées d'un mouvement aléatoire (brownien) dans la cellule de mesure ;
- les particules diffractent la lumière avec la même efficacité quelle que soit leur taille.

Lorsqu'un faisceau laser éclaire une particule, des franges de diffraction sont observables. Selon Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté et l'angle de diffraction sont fonction de la taille des

particules. Plus la particule est grosse, plus elle dévie une quantité importante de lumière (intensité) et plus l'angle de déviation par rapport à celui de propagation est faible.

Cette théorie présente plusieurs limitations dont l'une des principales est qu'elle ne s'applique qu'à des particules de tailles supérieures à la longueur d'onde du rayonnement lumineux. Dans le cas inverse, la théorie de Fraunhofer cesse d'être valable et la théorie de Mie est utilisée [65]. Cette dernière est fondée sur les approximations de Rayleigh [66]. Dans le cadre de cette théorie, il est supposé que le rayonnement lumineux monochromatique est non seulement diffracté par les particules mais qu'il est également réfléchi et diffusé. La lumière se propage alors jusqu'à ce qu'il y ait une variation dans l'indice de réfraction du milieu de propagation. Cette variation d'indice crée une réfraction du faisceau monochromatique et il intercepte le détecteur après plusieurs variations de sa direction de propagation. Par conséquent, la théorie de Mie nécessite une connaissance des propriétés optiques des particules et du milieu de dispersion.

Dans le cadre de cette étude, les analyses sont réalisées au moyen d'un granulomètre laser Cilas 1064 (Cilas, Orléans, France), qui présente une plage de mesures des tailles des particules de 0,04 et 500  $\mu\text{m}$  (données constructeur). Il utilise à cet effet deux lasers de deux longueurs d'onde différentes (635 et 830 nm, respectivement) qui permettent de couvrir un plus large domaine de tailles de particules analysées (Figure 22). Toutes les mesures effectuées sur les poudres d'émail sont faites en voie humide : les particules sont mises préalablement à la mesure en suspension dans de l'eau et sont dispersées au moyen d'une sonde ultrasonore. L'appareil accomplit ensuite une mesure de bruit de fond afin d'enregistrer les phénomènes de diffraction engendrés par l'eau. Puis la solution à étudier est injectée dans la cellule de mesure : chaque particule passant devant le faisceau lumineux dévie la lumière, qui est ensuite analysée par des détecteurs disposés en périphérie de la cellule de mesure [67].



**Figure 22 : Schéma de fonctionnement du granulomètre laser Cilas 1064 (source : J. Chatelet).**

## **2.3 Détermination de la composition chimique des poudres et des couches d'émaux par spectrométrie atomique assistée par plasma**

Les techniques utilisées le plus couramment pour la détermination des concentrations à l'état de traces d'éléments dans des échantillons sont basées sur la spectrométrie d'émission atomique (en anglais Atomic Emission Spectroscopy, AES). Des sources thermiques comme les flammes, les fours, et les décharges électriques peuvent être utilisées pour dissocier les molécules échantillons en atomes libres. Dans le cadre de cette étude, la source est un plasma inductif (en anglais Inductive Coupled Plasma, ICP) [68].

En spectrométrie d'émission plasma, l'échantillon à analyser se présente généralement sous la forme d'une solution liquide. Dans le cas des émaux, il s'agit de les dissoudre dans un mélange d'acides chlorhydrique et fluorhydrique (pour 20 mg d'échantillon solide, il est introduit 2 mL de HNO<sub>3</sub> à 40% vol. et 4 mL de HF à 50% vol.). La solution obtenue est entraînée au réacteur d'analyse micro-ondes par une pompe péristaltique où elle est transformée en aérosol par une technique de nébulisation. L'aérosol est alors transporté au plasma où il est désolvaté, vaporisé, atomisé et ionisé. Le retour des ions à un état d'énergie plus bas par recombinaison s'accompagne de l'émission de radiations caractéristiques analysées par un monochromateur dispersif en longueurs d'ondes. Les intensités à chaque longueur d'onde sont transformées en signaux électroniques qui sont traités *via* un logiciel spécifique d'interprétation des données. La comparaison avec une gamme étalon des divers éléments recherchés permet d'accéder à une analyse quantitative. L'appareil utilisé est un spectromètre Iris (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Etats-Unis), fonctionnant avec un plasma d'argon pur.

## **CHAPITRE 3 : Analyse des substrats**

### **3.1 Quantification des dégradations subies par les substrats par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier**

La Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (en anglais Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy, FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement polychromatique infra-rouge par le matériau analysé. Elle permet, au moyen de la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde du faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration d'une molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise est enregistrée. Le domaine infra-rouge entre 4000 cm<sup>-1</sup> et 400 cm<sup>-1</sup> (2,5-25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend également de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie [69]. Pour une

géométrie donnée, il est possible de déterminer les modes de vibration actifs en infra-rouge grâce à la théorie des Groupes [70]. La position de ces bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure données correspond un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques qui permettent d'identifier le dit matériau.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Spectrum One (Perkin-Elmer, Waltham, Etats-Unis) qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infra-rouge polychromatique ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau est absorbant et les intensités des absorptions. Les produits à analyser étant sous forme pulvérulente, les essais sont réalisés en mode transmission. Ainsi, pour la préparation des échantillons, une pastille de KBr (ultrapur, 99,09%) qui contient une pointe de spatule du produit à analyser (3% mass.) est confectionnée et soumise au rayonnement infra-rouge (un blanc préalable de l'environnement du spectromètre est effectué et soustrait systématiquement aux spectres bruts acquis).

### 3.2 Analyse des structures par diffraction de Rayons X

Les études par diffraction de rayons X sont conduites au moyen d'un diffractomètre Siemens D5000 Kristalloflex (Siemens, Munich, Allemagne) en configuration Bragg-Brentano [71]. Dans ce type de diffractomètre, un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  est dirigé sur l'échantillon et le signal diffracté est analysé au moyen d'un compteur à scintillations recueillant l'intensité du signal diffracté pour chaque angle d'incidence. La loi de Bragg (Équation 7) décrit la corrélation entre les distances réticulaires  $d$  (distances entre les plans de diffraction) de l'échantillon cristallin avec l'angle d'incidence du faisceau  $\theta$ , la longueur d'onde  $\lambda$  étant fixée. La diffraction du rayonnement se manifeste alors par des pics d'intensités variables à des angles  $\theta$  caractéristiques correspondant donc à une distance réticulaire  $d$  particulière [71].

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Équation 7}$$

Dans le cadre de cette étude, la tension et l'intensité de travail sont respectivement de 45 kV et 25 mA. Les longueurs d'onde utilisées sont celles correspondant aux raies  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  du cuivre (anticathode de cuivre). Un détecteur linéaire couplé à un monochromateur graphite arrière permet d'éliminer la raie  $K_{\beta}$  du cuivre et de fait une éventuelle fluorescence de l'échantillon. Le logiciel EVA (Siemens, Munich, Allemagne) permet d'interpréter les diagrammes de diffraction à l'aide d'une base de données JCPDS.

### 3.3 Analyses thermogravimétrique et thermique différentielle

La thermogravimétrie (notée TG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un cycle thermique : il s'agit donc d'une analyse quantitative. Elle permet d'étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physico-chimiques qui se traduisent sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée par une variation de masse.

L'analyse thermique différentielle (notée ATD) permet quant à elle d'accéder à la variation de température d'un échantillon soumis à un cycle thermique. Elle renseigne sur les effets thermiques accompagnant le chauffage de l'échantillon. Ceux-ci sont souvent associés à des transferts de masse entre la phase liquide ou solide et la phase gazeuse (par exemple lors d'une déshydratation ou d'une oxydation). Ces effets thermiques peuvent également apparaître sans variation de masse, comme par exemple dans le cas de transformations de structures (transition de phases cristallines, transitions vitreuses, etc.). Ces mesures sont obtenues par comparaison de la température de l'échantillon à celle d'une référence en alumine subissant le même traitement. Ils donnent accès aux variations d'énergie du système étudié [72].

Les analyses thermogravimétrique et thermique différentielle des substrats ont été effectuées à l'aide d'une thermobalance Setsys Evolution (Setaram Instrumentation, Caluire, France), permettant de coupler les deux analyses lors d'un même cycle thermique.

### 3.4 Analyse dilatométrique simple

Le principe de l'analyse dilatométrique simple repose sur l'étude de l'évolution de la longueur d'une éprouvette sous une contrainte négligeable en fonction de la température. *Via* le tracé de la courbe de dilatation en fonction de la température, il est possible de déterminer notamment les points de transformation et les coefficients linéaires de dilatation des matériaux. La Figure 23 présente un exemple de courbe de dilatation d'une porcelaine [73]. Les changements de pentes peuvent être corrélés aux phénomènes physiques qui surviennent au sein du matériau. Dans le cas de la Figure 6, il est ainsi possible d'identifier la température de frittage : le retrait maximal est obtenu à 1280°C.

Les mesures effectuées sur les substrats ont été réalisées avec un cycle thermique qui s'étend de 20 à 400°C, à une vitesse de 5°C.min<sup>-1</sup>.

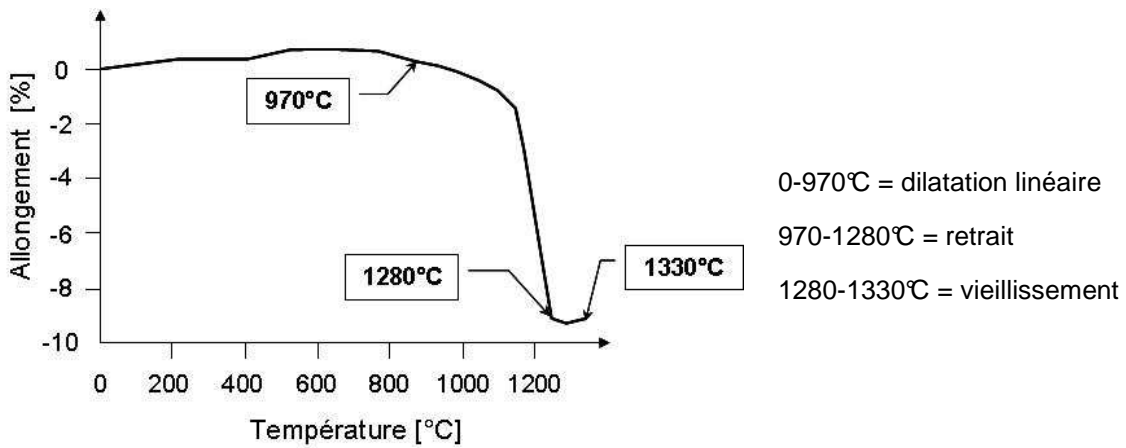


Figure 23 : Exemple de courbe de dilatation d'une porcelaine.

### 3.5 Mesures de rugosités

Pour caractériser l'état de surface des substrats, des mesures de rugosité moyenne Ra et de hauteur totale du profil Rt ont été effectuées suivant des profils. Ra correspond à l'écart moyen arithmétique du profil évalué, c'est-à-dire la variation moyenne de profil par rapport à une ligne moyenne. Il se calcule par la moyenne arithmétique des valeurs absolues des ordonnées Z(x) à l'intérieur d'une longueur de base (Équation 8). Rt est quant à lui obtenu par la somme de la plus grande des hauteurs de saillie du profil et de la plus grande des profondeurs de creux du profil à l'intérieur de la zone d'évaluation (Figure 24). Cette technique d'analyse est décrite dans la norme NF EN ISO 4287 [74].

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad \text{Équation 8}$$

L'appareil utilisé est un système à stylet mécanique Surtronic 25 (Taylor Hobson, Leicester, Royaume-Uni). La mesure est effectuée sur une longueur de 8 mm ("cut-off" de 4 mm), avec une valeur maximale mesurable de 300 µm. Les mesures sont effectuées suivant des directions aléatoirement choisies, et il est réalisé 10 estimations sur chaque échantillon. Les valeurs extrêmes obtenues sont ensuite écartées, et une moyenne est calculée sur les 8 mesures restantes. Les écart-types correspondant donnent l'erreur sur la mesure, et la variabilité peut être évaluée comme étant le rapport de l'écart-type et de la moyenne.

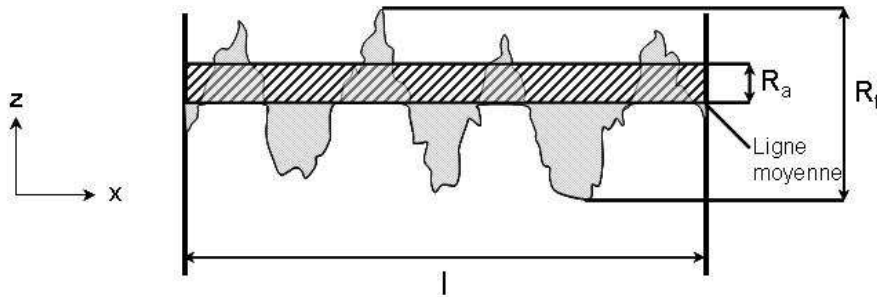


Figure 24 : Éléments du profil d'une surface (d'après NF EN ISO 4287).

## CHAPITRE 4 : Analyse des couches d'émaux

### 4.1 Microscopie Electronique à Balayage

#### a. Principe de la technique

Un faisceau d'une vingtaine de nanomètres de diamètre d'électrons monocinétiques mis en forme par une succession de lentilles électromagnétiques balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur. Celui-ci contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons. Le microscope à balayage électronique (MEB) peut donc être comparé en première approximation à un système de télévision en circuit fermé. La source d'électrons est constituée d'un filament de tungstène parcouru par un courant de chauffage (Figure 25).

Trois types d'interactions électrons-matière créant des ionisations en surface des échantillons sont utilisées dans cette technique d'analyse :

- certains électrons sont éjectés de l'échantillon : ils sont appelés *électrons secondaires*, (en anglais Secondary Electrons, SE) et sont collectés par un détecteur approprié. La quantité d'électrons émise est liée à la topographie de la surface de l'échantillon et aussi à sa composition. En balayant la surface de l'échantillon avec le faisceau d'électrons, l'image de cette surface est reconstituée pixel par pixel. La valeur des niveaux de gris correspond à l'intensité collectée par le détecteur d'électrons secondaires. C'est principalement ce type d'analyse qui est utilisée dans cette étude, à l'aide d'un appareil Philips XL30 (Koninklijke Philips Electronics N.V., Eindhoven, Pays Bas). La tension d'accélération maximale des électrons est de 30 kV sur cet appareil. Néanmoins une tension est 20 kV est en général utilisée pour les échantillons analysés.
- *les électrons rétrodiffusés* (en anglais BackScattered Electrons, BSE) sont des électrons issus du faisceau primaire entrés en collision avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Les électrons sont alors réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés est relativement faible (grandissement de l'ordre de 4000 fois maximum). Cependant, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des



atomes constituant l'échantillon. Ainsi, les atomes les plus lourds (ceux ayant un numéro atomique élevé) réémettent plus d'électrons que les atomes de nombres atomiques plus faibles. Les zones formées d'atomes avec un numéro atomique élevé apparaissent plus brillantes que les autres. Cette méthode permet donc de mettre en évidence l'homogénéité chimique d'un échantillon ainsi qu'une analyse qualitative.

- par couplage avec un *spectromètre à rayons X*, une analyse chimique élémentaire peut être effectuée. En effet, l'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome au niveau d'une couche interne. La désexcitation (le remplissage de l'ordre énergétique de la structure électronique) se produit alors avec émission de rayons X. L'analyse est effectuée en dispersion d'énergie (spectrométrie dispersive en énergie, SDE) [75].

Dans le cadre de cette étude, les grossissements utilisés varient de 50 à 2000 (résolution X-Y de 20 nm). Une dizaine d'images sont prises aléatoirement sur chaque échantillon : les vues présentées par la suite sont donc représentatives des structures observées.

Dans ce travail, cette technique d'analyse est également utilisée pour caractériser la morphologie des poudres et des substrats.

Le MEB étant basé sur l'analyse de l'interaction électrons-matière, il est nécessaire que les échantillons à analyser soient conducteurs électroniques. C'est pourquoi, un traitement de surface préalable des échantillons s'avère indispensable. Dans le cas étudié, les échantillons sont métallisés par pulvérisation cathodique d'un alliage d'or et de palladium.

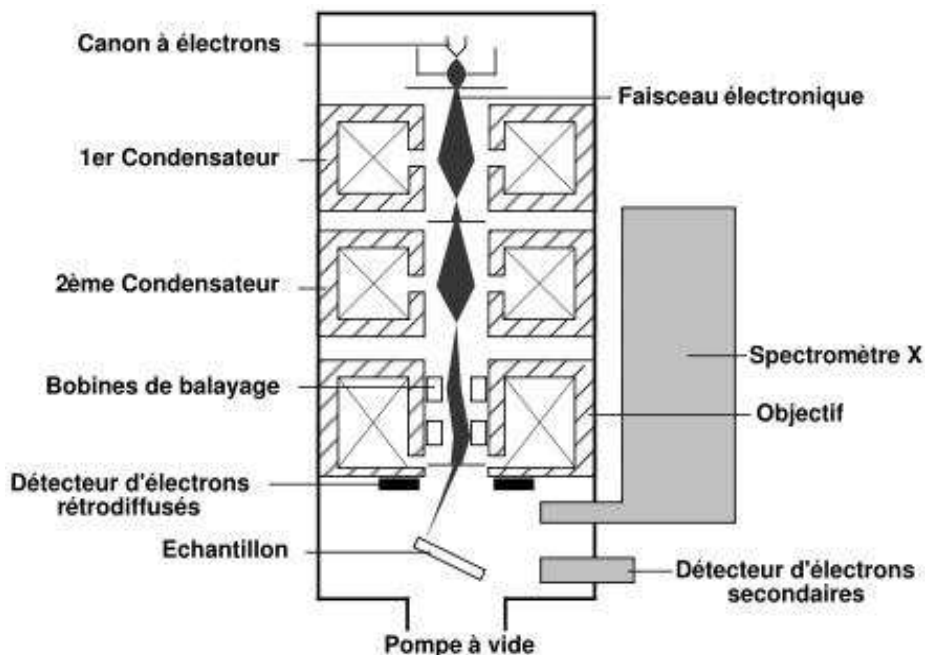


Figure 25 : Schéma de fonctionnement d'un MEB couplé à une analyse X (source : J. Pokorny).

## **b. Préparation des échantillons**

Pour permettre l'observation des structures des couches, une préparation des surfaces des échantillons est indispensable. Elle consiste en leur découpe, leur enrobage et leur polissage :

- *coupe* (Figure 26a) : la coupe consiste en un tronçonnage abrasif (microtronçonneuse IsoMet® 4000, Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne). Il s'agit d'obtenir un échantillon représentatif, avec une surface plane, et de limiter les déformations. C'est pourquoi la coupe est réalisée en mettant en compression la couche à découper et en limitant les contraintes de cisaillement qui conduisent à la délamination de la couche et à des arrachements. Le choix de la nature de la meule est important pour obtenir une qualité de coupe compatible avec l'étape de polissage. Dans cette étude, une meule diamant à liant laiton est employée. Une optimisation des conditions opératoires a conduit à fixer la vitesse d'avance à  $13 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  et la vitesse de rotation de la meule à  $2500 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$  ;
- *enrobage* : son but est de faciliter la manipulation de l'échantillon et obtenir des bords nets. Il peut être réalisé à chaud (dépôts denses et non-friables) ou à froid (dépôts poreux et friables). Il a été utilisé un dispositif d'enrobage à froid sous dépression (Système Cast N'Vac 1000, Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne), ce qui permet d'imprégner la porosité ouverte de l'échantillon avec l'agent d'enrobage et d'augmenter de ce fait sa cohésion. La résine d'enrobage est une résine très fluide à prise lente et à retrait faible de type époxyde (Epothin, Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne) afin d'obtenir la meilleure imprégnation possible ;
- *pré-polissage* : il sert à éliminer les dommages et déformations de la surface consécutifs à l'étape de tronçonnage pour obtenir une surface plane quel que soit l'état initial. Il est réalisé sous eau avec des supports diamantés présentant des tailles de particules abrasives de 125 et 45  $\mu\text{m}$  ;
- *polissage* (voir Figure 26b) : il permet de faire disparaître les dommages et déformations de la surface, pour obtenir une surface plane avec un poli spéculaire ("effet miroir" : la rugosité moyenne de la surface est alors inférieure en première approximation à 300 nm, valeur moyenne, correspondant à la plus faible longueur d'onde du spectre de la lumière visible). Il est effectué avec des solutions diamantées de particules monocristallines de diamètres moyens décroissant de 9 à 3  $\mu\text{m}$ . Les gammes de polissage ont été optimisées du fait de la particularité des matériaux étudiés. Elles sont détaillées dans le Tableau 11.

Les étapes de pré-polissage et polissage sont effectuées au moyen d'une polisseuse PowerPro™ 4000 (Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne), utilisée en pression individuelle.

**Tableau 11 : Gammes de polissage utilisées pour le polissage des échantillons revêtus.**

<i>étapes</i>	<i>planéité</i>		<i>intégrité</i>	<i>polissage</i>
disque	tissé type DGD (Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne)		non-tissé perforé type Texmet P (Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne)	tissé type Texmet 2500 (Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne)
lubrifiant	eau	eau	Metadi Suprême (Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne)	Metadi Suprême + Masterpolish II (Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne)
abrasif	suspension de particules monocristallines de diamant 125 µm de taille moyenne	suspension de particules monocristallines de diamant 45 µm de taille moyenne	suspension aqueuse de particules monocristallines de diamant de 9 µm de taille moyenne	suspension aqueuse de particules monocristallines de diamant 3 µm de taille moyenne et de silice colloïdale
durée de polissage [min]	2	2	3	3
vitesse de rotation du plateau (Ø300 mm) [tr.min <sup>-1</sup> ]	250			
pression par échantillon [N] surface ~ 2800 mm <sup>2</sup>	25	25	30	20
vitesse de rotation de la tête [tr.min <sup>-1</sup> ]	60			
sens de rotation de la tête	compensé			

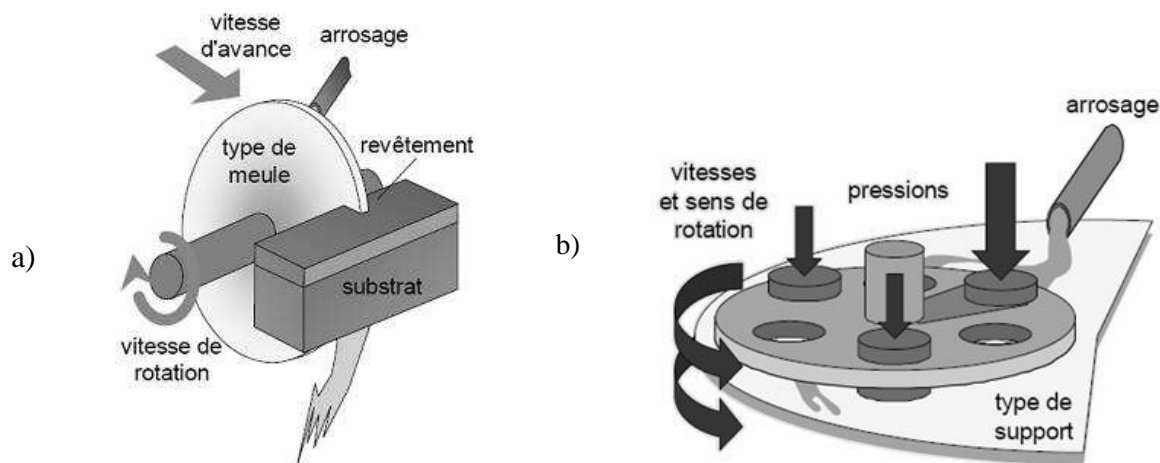
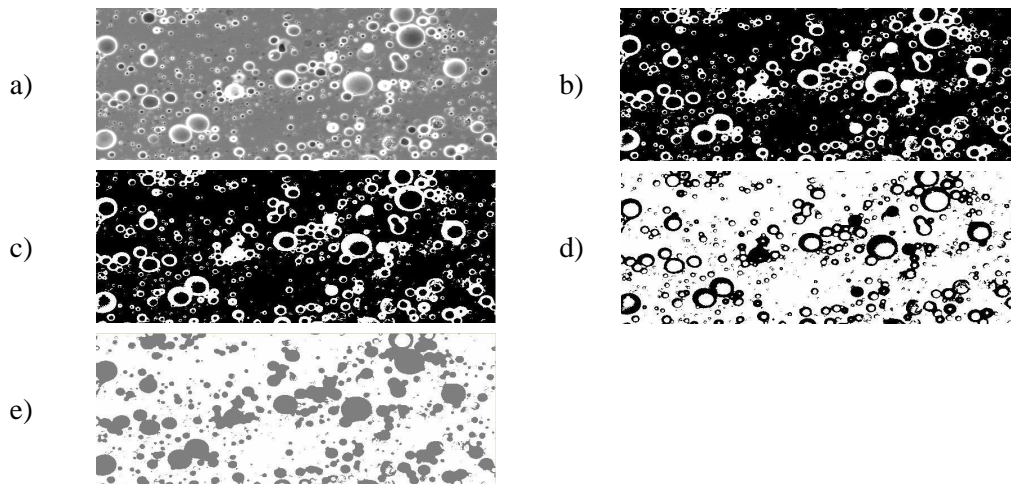


Figure 26 : Schéma de fonctionnement de la préparation des échantillons : a) coupe, b) polissage (source : G. Montavon).

#### 4.2 Détermination des épaisseurs et des taux de porosité des couches d'émail

Les épaisseurs et taux de porosité des dépôts sont déterminés par analyse d'images, à partir des observations par MEB. Cette technique permet de caractériser tous les types de pores, connectés ou non présentant une dimension caractéristique supérieure à la résolution des images. Elle donne accès à leur forme, leur distribution de tailles, leur orientation et leur répartition spatiale. Les images obtenues par MEB sont traitées par le logiciel Scion Image (Scion Corporation, <http://www.scioncorp.com>). La méthodologie utilisée est basée sur le principe stéréologique de Delesse [76] : la fraction volumique d'un objet d'intérêt est égale à sa fraction surfacique. Le résultat correspond au taux de porosité total, sans distinction entre les porosités ouvertes et fermées. En pratique : le logiciel mesure la surface des porosités (en ignorant les objets qui touchent les bords de l'image), par analyse des niveaux de gris. Pour cela, l'image est préalablement traitée par une fonction seuillage (qui réduit le nombre de couleurs en fonction des indications de l'utilisateur) puis par une fonction "binaire" (qui convertit l'image en noir et blanc). Il est ensuite important d'inverser les couleurs, puisque le logiciel mesure les zones "noires". Cette méthodologie est illustrée sur la Figure 27. Pour calculer le taux de porosité, il suffit alors de faire le rapport de cette surface corrigée donnée par le logiciel sur la surface totale de l'image. Trois images par type d'échantillons sont ainsi traitées suivant ce protocole, la valeur finale du taux de porosité étant une moyenne de ces trois mesures.

Pour les estimations d'épaisseurs de couches, dix mesures sont effectuées aléatoirement sur l'ensemble de l'image. Les valeurs retenues correspondent à des valeurs moyennes sur huit mesures (les valeurs maximale et minimale ayant été éliminées). Les erreurs sont données par les écarts-types associés aux valeurs moyennes.



**Figure 27 : Méthodologie d'estimation du taux de porosité des dépôts par analyse d'images : a) image originale, b) après fonction "seuillage", c) après fonction "binarisation", d) après fonction "inversion", e) après fonction "analyse".**

### **4.3 Mesures de l'adhérence des couches aux substrats**

Il est tout d'abord important de préciser les termes employés par la suite : l'adhésion correspond au mécanisme de la liaison revêtement-substrat, alors que l'adhérence définit le travail à produire pour rompre cette liaison.

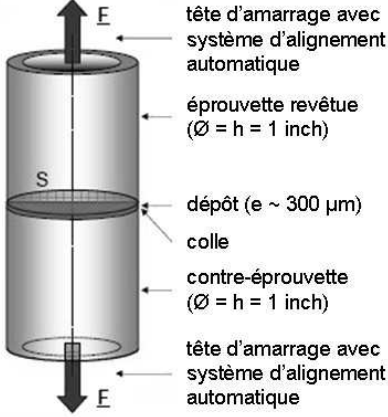
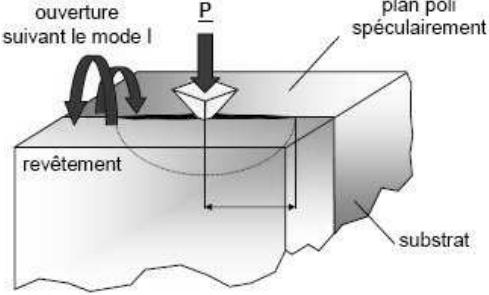
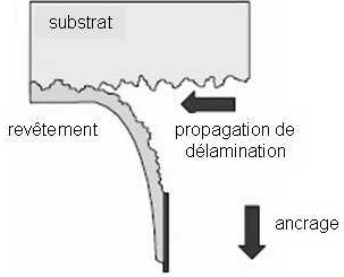
Comme présenté dans le chapitre 3.2.c de la partie 1, la liaison entre deux matériaux peut se présenter sous différentes natures : accrochage mécanique, sorption physique, sorption chimique. La mesure de l'adhérence consiste à déterminer la force minimale qui doit être appliquée pour provoquer la rupture de ces liaisons.

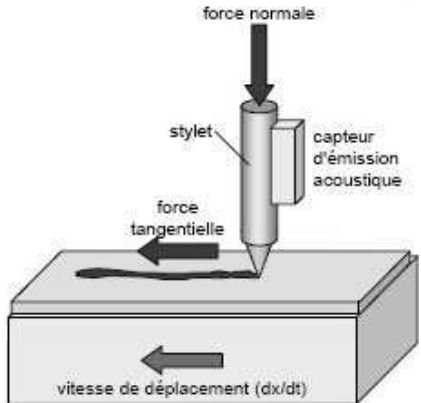
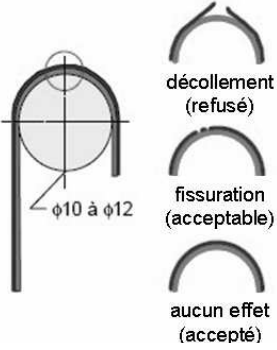
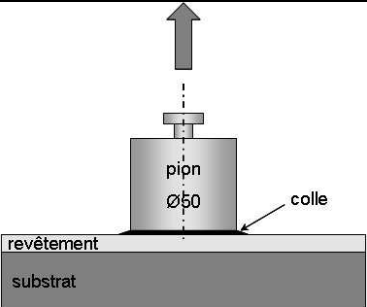
Les tests d'adhérence couramment employés en projection thermique (indentation interfaciale ou traction-adhérence par exemple) ne sont pas applicables au cas étudié, notamment à cause de la nature hétérogène du substrat, mais aussi de l'irrégularité de l'épaisseur des dépôts. Les principes de chaque technique envisagée sont décrits dans le Tableau 12, ainsi que leurs incompatibilités avec le cas étudié.

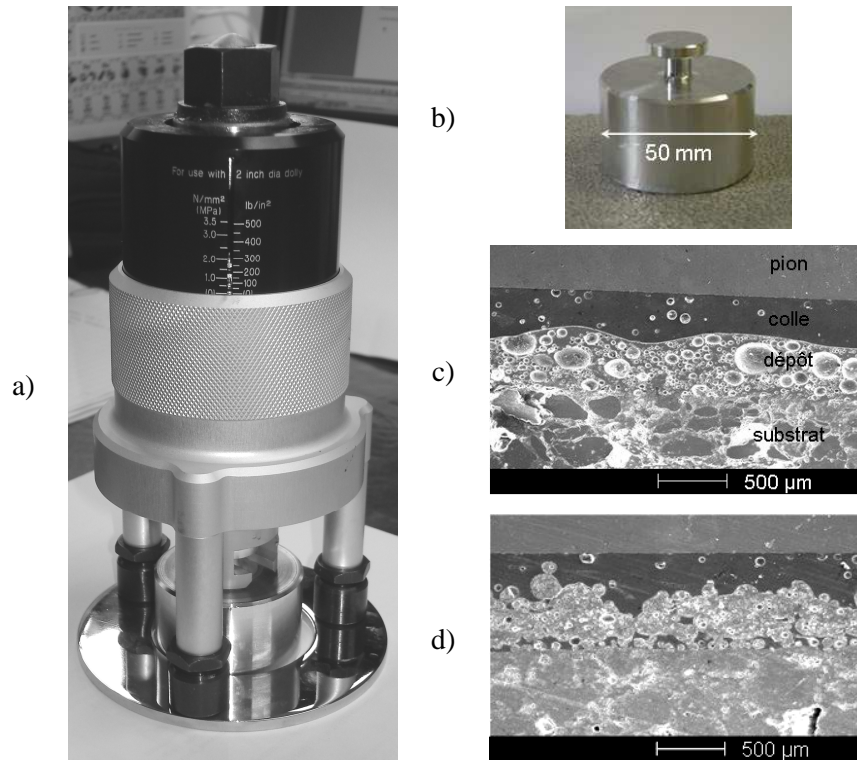
Le test Elcomer convient à la configuration singulière étudiée en termes de nature de substrat et des caractéristiques des couches. Son principe fait l'objet de la norme EN 1542:1999 [77] et est décrit schématiquement dans le Tableau 12. Des plots sont collés au moyen d'une colle époxyde sur le revêtement à caractériser. Une fois la colle polymérisée, la force nécessaire pour décoller le plot est mesurée au moyen d'un système dynamométrique. Il est nécessaire d'estimer la validité des résultats : il s'agit de vérifier si la colle n'a pas traversé le dépôt jusqu'au substrat, faussant ainsi les mesures (Figure 28).

L'appareillage utilisé présenté sur la Figure 28a est un Elcometer 106 (Elcometer, Manchester, Royaume-Uni), spécifiquement adapté au type de substrat à caractériser (bétons, ciments, etc.). Quatre tests sont effectués par série d'échantillons, les pions étant espacés de 40 mm minimum et situés à plus de 25 mm des bords du revêtement à caractériser.

Tableau 12 : Principe et limites des principaux essais de mesure d'adhérence.

test	normalisation	référence	principe	remarque	
traction-adhérence	ASTM C633-79	[78]		$\text{adhérence} = \frac{F_{\text{rupture}}}{S}$ <p>Il s'agit d'une mesure globale.</p>	<p>inutilisable dans le cas présent en raison de la structure hétérogène des substrats et de l'épaisseur irrégulière des dépôts ne permettant pas un collage homogène</p>
indentation interfaciale	aucune norme	[79]		<ul style="list-style-type: none"> <li>• charge est fonction du couple testé ;</li> <li>• décohésion du revêtement et du substrat est provoquée par la création d'une fissure à l'interface, à l'aide d'une pointe pyramidale de type Vickers ;</li> <li>• mesure des fissures induites (ténacité).</li> </ul>	<p>non-adapté au substrat étudié, qui présente une tenue mécanique insuffisante (structure friable avec des porosités de tailles importantes, de plusieurs centaines de micromètres)</p>
test de pelage	ASTM D 3167	[80]		<ul style="list-style-type: none"> <li>• suivi de la force appliquée en fonction du déplacement ;</li> <li>• tracé de la contrainte en fonction de la déformation.</li> </ul>	<p>inutilisable du fait de la nature du matériau de revêtement (non-déformable)</p>

<i>test</i>	<i>normalisation</i>	<i>référence</i>	<i>principe</i>	<i>remarque</i>	
test de la rayure	aucune norme	[81]		<ul style="list-style-type: none"> <li>• suivi de la force tangentielle en fonction de la force normale ;</li> <li>• détermination d'une force critique.</li> </ul>	inutilisable car rugosité de surface du revêtement trop importante et épaisseur trop élevée.
test du pliage	aucune norme	SNECMA			incompatible avec la nature du substrat (non-déformable)
test "Elcomer"	EN 1542:1999	[77]			compatible



**Figure 28 : Fonctionnement du test d'adhérence par traction Elcomer : a) appareillage, b) collage d'un pion, c) test acceptable (coupe polie, MEB, SE), d) test non valide (coupe polie, MEB, SE).**

#### **4.4 Evaluation de la résistance à l'impact des couches d'émaux**

Pour caractériser les couches obtenues, des tests d'impact ont été réalisés. Un appareil d'essai à choc variable (Figure 29) de type Elcometer 1615 (Elcometer, Manchester, Royaume-Uni) a été utilisé, suivant les normes NF EN ISO 6272-1 et 2 [82, 83]. Le principe est le suivant : l'échantillon revêtu est maintenu grâce à un dispositif de serrage. Une masse (1 kg) est fixée à la hauteur souhaitée (jusqu'à 1 m) dans une bague de maintien. Il suffit alors de libérer cette masse et d'observer la dégradation éventuelle de la couche (allongement, fendillement, écaillage, etc.).

Les essais ont été réalisés suivant la norme, qui préconise cinq tests par échantillon, effectués à plus de 25 mm des bords de la pièce, et espacés d'au moins 40 mm.

Il n'existe aucun référentiel permettant de quantifier le résultat de ce test et c'est donc l'utilisateur qui estime la pertinence des mesures. Les résultats qualitatifs sont donc essentiellement de nature comparative.



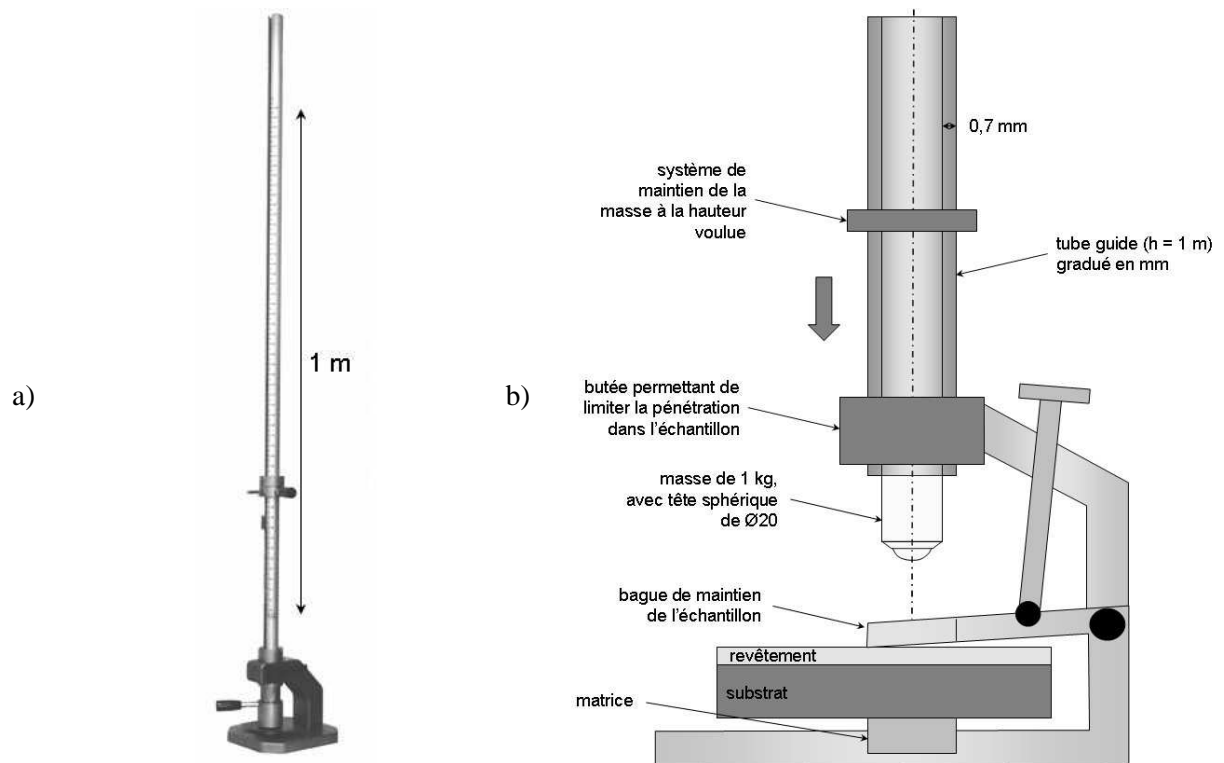


Figure 29 : Fonctionnement du test d'impact Elcometer : a) appareillage, b) schéma de principe (d'après NF EN ISO 6272-1).

## CHAPITRE 5 : Diagnostic des caractéristiques en vol des particules projetées

Il est important de quantifier les caractéristiques en vol des particules car elles renseignent sur le mécanisme de formation des couches ainsi que sur leur morphologie. En effet, les vitesses et températures des particules contrôlent leurs propriétés physiques telle que leur viscosité à l'impact, mais aussi conditionnent la cinétique de refroidissement du système. Ces mesures permettent également d'évaluer les capacités du procédé de projection thermique utilisé.

Plusieurs techniques de diagnostic peuvent être utilisées :

➤ *mesure unitaire des caractéristiques des particules (analyse statistique) :*

Le système de diagnostic DPV-2000 (Tecnar, Saint-Bruno, Canada) permet de mesurer les vitesses et les températures de surface des particules en vol et d'estimer par calcul leur diamètre moyen. Ce dispositif commercial découle des travaux de recherche de Moreaux et Gougeon [84].

Le principe est schématisé sur la Figure 30 : la vitesse est mesurée par détermination du temps entre deux signaux déclenchés par une particule rayonnante traversant le masque à deux fentes du capteur optoélectronique. Par combinaison avec la distance entre les fentes et le facteur d'amplification de la lentille, la vitesse des particules peut être déduite. La température de surface est acquise à partir d'un pyromètre à deux couleurs, par calcul du rapport de l'énergie rayonnée à deux différentes longueurs

d'ondes (750 et 1650 nm), en considérant que les particules sont des corps gris, avec des émissivités identiques aux deux longueurs d'ondes. Le diamètre moyen des particules est calculé à partir de l'énergie de rayonnement émise à une longueur d'onde donnée, en considérant que les particules fondues sont quasi-sphériques. Comme il est nécessaire de connaître l'émissivité réelle des particules, une calibration préalable est effectuée au moyen d'une poudre de distribution granulométrique connue.

Etant donné que le volume de mesure est relativement petit, les données recueillies font l'objet d'une analyse statistique sur les caractéristiques d'une large population de particules (quelques centaines à quelques milliers). Un certain temps d'acquisition est nécessaire pour compenser les écarts moyens mesurés sur un nombre suffisant de particules considérées individuellement [85] ;

➤ *mesure des caractéristiques moyennes d'une population de particules :*

Le système de diagnostic Accuraspray-g3 (Tecnar, Saint-Bruno, Canada) mesure l'ensemble des caractéristiques moyennes des particules. Son fonctionnement est présenté sur la Figure 31. Les vitesses de particules sont obtenues à partir des corrélations croisées des signaux enregistrés à deux positions proches. Les températures sont toujours déterminées par un pyromètre à deux couleurs.

Les performances de cette technique sont relativement proches de celles du DPV-2000 (Tableau 13). Accuraspray-g3 ne permet pas néanmoins d'évaluer la distribution et les écarts standard des vitesses et des températures de particules, ni les diamètres des particules. Une caméra CCD perpendiculaire à l'axe de la torche et au jet de particules complète le système, afin d'estimer l'allure du panache (position, largeur, distribution, intensité) [85] ;

➤ *mesure des vitesses moyennes des particules par imagerie :*

Cette technique est basée sur l'analyse d'images obtenues par caméra CCD (Charged Coupled Devised en anglais), de sensibilité et de vitesse d'obturation adaptées (1/10000 s). Ce type d'appareil assure la conversion d'un signal lumineux en un signal électrique [86].

Par analyse d'images des "traces" laissées par les particules émissives, une vitesse moyenne peut être déduite (puisque l'on a accès à la distance parcourue dans un temps connu).

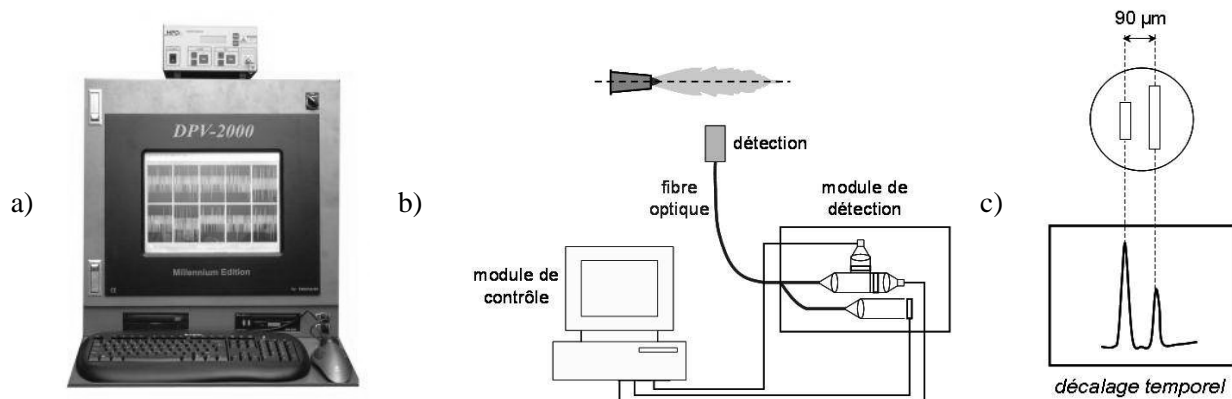


Figure 30 : Fonctionnement du DPV 2000 : a) appareillage (d'après Tecnar), b) schéma de principe, c) détail de la tête de détection (d'après [85]).

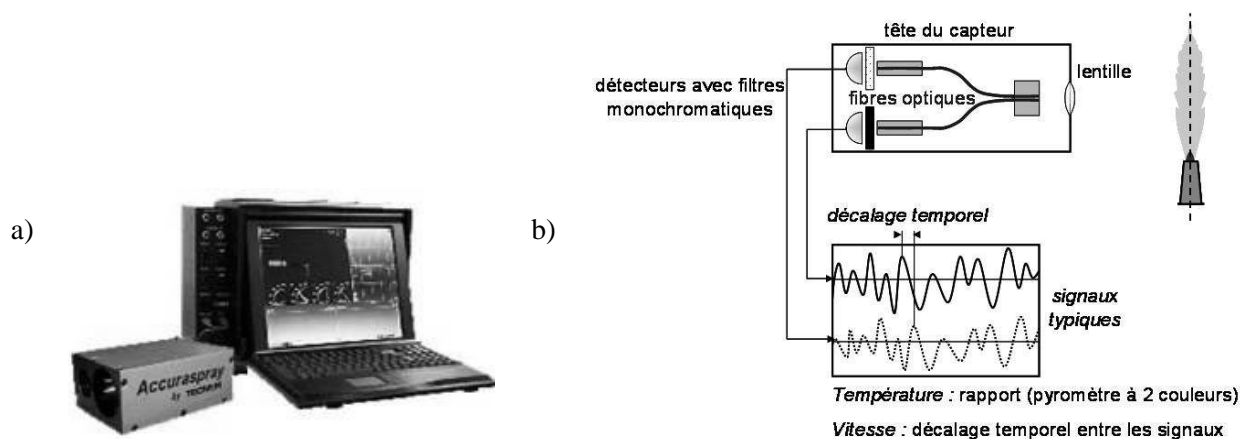


Figure 31 : Fonctionnement de l'Accuraspray : a) appareillage (d'après Tecnar), b) schéma de principe (d'après [85]).

Tableau 13 : Comparaison des performances des deux systèmes commerciaux de diagnostic des caractéristiques en vol des particules (d'après Tecnar).

	<i>DPV-2000</i>	<i>Accuraspray</i>
volume de mesure [mm <sup>3</sup> ]	2,7	176,7
gamme de vitesse des particules [m.s <sup>-1</sup> ]	10-1500 (précision ~ 10%)	5-1200 (précision ~ 10%)
gamme de température des particules [°C]	1000-4000 (précision ~ 15%)	900-4000 (précision ~ 15%)
gamme de distribution granulométrique des particules [µm]	10-300 (précision ~ 25%)	ne le donne pas

## **CHAPITRE 6 : Mesure de la température des substrats**

Une solution pour suivre l'évolution de température du substrat en cours de procédé est d'utiliser une caméra thermique de type infra-rouge. L'exploitation d'un capteur de type CCD permet en effet la réalisation de caméras sensibles non plus aux rayonnements visibles mais aux infrarouges. La quantité d'énergie rayonnante reçue en chaque point du capteur CCD est convertie en une couleur (selon une palette arbitraire choisie en fonction de l'application et de la plage de température concernée) lors de sa transcription sur un écran informatique. Il est alors possible de réaliser des images de cartes thermiques. Pour exploiter une image en fausses couleurs afin d'en déduire des températures exactes, il faut corriger chaque point de mesure en tenant compte de la géométrie spatiale du dispositif analysé [86].

Un tel dispositif permet ainsi de suivre la température du système lors de la formation du dépôt, et donc de documenter le mécanisme de formation du revêtement, ainsi que la dégradation ou non du substrat.

Cette partie a permis de décrire la diversité des protocoles expérimentaux utilisés, ainsi que la nécessité et parfois la difficulté d'adapter les techniques instrumentales aux matériaux considérés. A la suite est décrit le travail d'optimisation des paramètres opératoires sur de "petites" surfaces de quelques centimètres carré, ainsi que le besoin de contrôler la morphologie et la composition chimique de l'émail projeté. L'observation des structures obtenues va permettre de décrire le mécanisme de formation des couches.

**Tableau 14 : Récapitulatif de l'ensemble des techniques instrumentales utilisées dans cette étude.**

<i>appareillage de projection thermique à flamme oxyacétylénique</i>	torche flamme oxyacétylénique	source de chaleur, ramollissement et accélération des particules vers la pièce à revêtir
	distributeur à lit fluidisé	alimentation stable de la torche en matériau à projeter
	cinématique 2 axes : moteurs "brushless"	déplacement des échantillons devant la torche (mouvement d'hélice), dans la gamme de vitesses $1.10^{-5}$ à $4.10^{-2}$ m.s <sup>-1</sup>
<i>caractérisation des poudres d'émaux</i>	granulomètre laser	estimation des distributions granulométriques dans la gamme 0,05-900 µm
	spectromètre atomique assisté par émission plasma	suivi de l'évolution de composition chimique en cours de procédé de projection thermique (analyse élémentaire, qualitative et quantitative)
<i>caractérisation des substrats</i>	spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier	quantification de la dégradation subie par le substrat lors de la projection thermique
	diffractomètre à rayons X	suivi des phases cristallines du substrat (en surface) suivant le traitement thermique
	thermobalance	analyse thermique différentielle et analyse thermo-gravimétrique de la surface du substrat suivant le traitement thermique préalable subi
	analyse dilatométrique simple	estimation du coefficient de dilatation linéaire du substrat en vue d'y adapter celui d'émail projeté
	mesure de rugosités par styilet mécanique	évaluation du profil du substrat pour estimer les possibilités d'ancrage mécanique du dépôt
	mesure de la température du substrat	suivi de la température en cours de procédé, évaluation de la dégradation thermique
<i>caractérisation des couches d'émaux</i>	microscope électronique à balayage	analyse qualitative de la structure des couches (morphologie des surfaces et des coupes polies), de l'interface dépôt-substrat
	préparation métallographique (découpe, enrobage, polissage)	observation des dépôts (coupes)
	analyse d'images / stéréologie	estimation d'épaisseurs de dépôts et de taux de porosité
	mesure d'adhérence par tests de traction-cohésion	quantification des propriétés mécaniques des couches
	estimation de résistance aux chocs	
<i>diagnostic des caractéristiques en vol des particules</i>	estimation des températures et vitesses	compréhension du mécanisme de formation des couches, suivi du procédé



## PARTIE 3

Optimisation du procédé de projection sur des  
substrats de petites surfaces (quelques  
centimètres carrés)





## **PARTIE 3 : OPTIMISATION DU PROCEDE DE PROJECTION SUR DES SUBSTRATS DE PETITES SURFACES (QUELQUES CENTIMETRES CARRES)**

Il s'agit tout d'abord de considérer de "petites" surfaces, afin d'étudier l'effet des paramètres opératoires et des caractéristiques de la poudre sur les morphologies de dépôt. Des essais de projection de poudres pigmentées sont également effectués.

Les substrats utilisés sont à base de bétons traditionnellement utilisés dans le bâtiment et couramment disponibles dans le commerce. Pour cette partie de l'étude, les substrats initiaux présentaient des dimensions de  $40 \times 40$  mm, soit  $160 \text{ mm}^2$  de surface, et une épaisseur de 15 mm.

Les compositions d'émaux spécifiquement élaborées pour cette étude sont confidentielles. Un document (annexe 2) décrivant ces compositions a été remis aux rapporteurs de ce travail.

### **CHAPITRE 1 : Caractérisation des particules en vol**

Pour pouvoir contrôler de manière robuste le procédé d'élaboration des émaux en couche par projection thermique et comprendre les mécanismes de formation de dépôt, il paraît nécessaire dans un premier temps d'estimer la vitesse moyenne et la température de surface des particules en vol. C'est pourquoi il a été effectué des mesures expérimentales (conditions de tir du Tableau 15) avec plusieurs dispositifs de caractéristiques différentes (part.2-chap.5). Ces essais ont été réalisées en collaboration avec le Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces (LERMPS, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, France).

Les techniques instrumentales utilisées sont celles couramment employées pour le diagnostic des particules en vol en projection thermique, notamment par projection plasma [87], par projection à la flamme supersonique (HVOF) [88] voire par "cold-spray" [89]. Pour ce faire, deux dispositifs sont considérés, un dispositif offrant un volume de mesure de quelques micromètres cube (dispositif DPV-2000) et un dispositif offrant un volume de mesure de quelques centimètres cube (dispositif Accuraspray g-3).

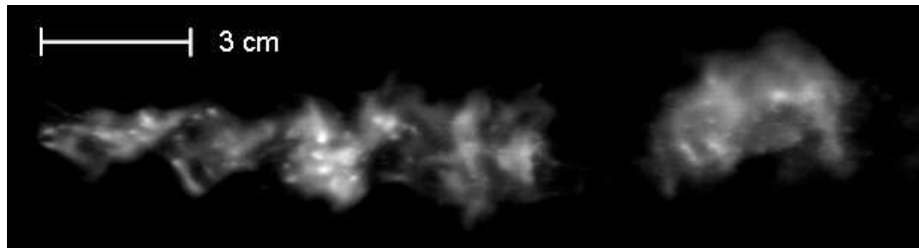
Dans le cas de la projection d'émaux au chalumeau à flamme oxyacétylénique, il n'a malheureusement pas été possible d'obtenir de résultats pertinents et cohérents avec ces dispositifs. Cela peut s'expliquer par la faible température de couverture de l'émail projeté (de l'ordre de  $900^\circ\text{C}$ ), qui se trouve en limite de la gamme de mesure des appareillages ( $1000\text{-}4000^\circ\text{C}$  pour le DPV-2000 et  $900\text{-}4000^\circ\text{C}$  pour l'Accuraspray). De ce fait, la surface des particules d'émail ne serait pas assez émissive et les particules ne pourraient pas être détectées par les appareils de mesure : le seuil de détection du DPV-2000 se situe en effet à une émissivité de 0,4 pour les particules de diamètres de l'ordre de  $20 \mu\text{m}$ , et à une émissivité

de 0,8 pour les diamètres supérieurs, de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ . De plus, la forte émittance de la flamme atténue très fortement la détection des signaux éventuels provenant des particules en vol.

C'est pourquoi un troisième système de mesure fondé sur l'analyse d'images obtenues par caméra CCD, de sensibilité et de vitesse d'obturation adaptées, a été employé. Il s'agit cependant ici uniquement d'un dispositif de vélocimétrie ne donnant pas par conséquent accès aux températures de surface des particules en vol. Par analyse des traces des particules émissives (Figure 32), une vitesse moyenne a ainsi pu être mesurée : 85  $\text{m.s}^{-1}$  avec un écart-type de 16  $\text{m.s}^{-1}$  (sur 230 valeurs). De même, la vitesse minimale mesurée sur la population analysée est de 52  $\text{m.s}^{-1}$  alors que la vitesse maximale est de 126  $\text{m.s}^{-1}$ . Bien entendu, la population relativement faible de particules ayant pu être analysées ne permet pas de conclure définitivement quant à la vitesse moyenne mais ces valeurs sont toutefois conformes à celles pouvant être relevées dans la littérature et communément admises pour ce procédé : une vitesse moyenne de l'ordre de 50  $\text{m.s}^{-1}$ , des vitesses maximales de l'ordre de 120  $\text{m.s}^{-1}$  [90].

D'autres méthodes pourraient être employées pour mesurer avec plus de pertinence ces vitesses, comme par exemple l'ombroscopie. Cette technique consiste à éclairer un objet transparent et à observer un écran placé dans l'ombre de cet objet. La mise en œuvre de l'ombroscopie est des plus simples : une source quasi ponctuelle éclaire l'objet étudié et un récepteur (plaque photographique ou caméra CCD, par exemple) est placé derrière celui-ci. Si l'objet est trop grand par rapport au récepteur, des éléments optiques complémentaires tels que des lentilles peuvent être introduits pour former une image réduite du champ objet : une ombroscopie de cette image est alors réalisée. Outre sa grande simplicité, l'ombroscopie a l'avantage d'être très lumineuse : toute la lumière envoyée par la source sur l'objet est recueillie par le récepteur. En contrepartie, la sensibilité de la méthode est faible et ne peut être améliorée. Seuls des phénomènes intenses, c'est-à-dire présentant des variations importantes d'indice de réfraction peuvent être observés. D'autre part, une ombre est par définition toujours floue : cette caractéristique, qui dépend à la fois de l'éloignement du récepteur et de la dimension de la source, peut nuire à la précision des mesures géométriques [91].

Les vitesses des particules en vol dans la flamme oxyacétylénique sont très inférieures à celles rencontrées avec les autres techniques de projection thermique ( $\sim 200 \text{ m.s}^{-1}$  en projection plasma, 800  $\text{m.s}^{-1}$  en projection HVOF [92]) : c'est l'une des raisons pour laquelle les morphologies de dépôts diffèrent d'un procédé à l'autre.



**Figure 32 : Particules d'émail en vol dans une flamme oxyacétylénique (caméra CCD, durée d'ouverture de l'obturateur : 1/10000 s).**

## **CHAPITRE 2 : Etude paramétrique**

### **2.1 Préparation du substrat**

Des mesures de rugosité effectuées sur le substrat brut ont montré que le Ra moyen est de  $11,6 \pm 1,7 \mu\text{m}$  et le Rt de  $57,6 \pm 7,1 \mu\text{m}$  : un tel état de surface paraît adéquat pour un ancrage mécanique suffisant de la couche au substrat [93]. Les particules à projeter présentent en effet un diamètre moyen (en volume) de l'ordre de  $70 \mu\text{m}$  et les taux d'écrasement moyen en projection flamme sont estimés à 2. C'est pourquoi aucune préparation de surface visant à modifier la rugosité du substrat, comme une opération de projetage par exemple, n'a été envisagée. Se dispenser d'un pré-traitement permet de plus de réduire les coûts de réalisation des couches d'émaux.

Du fait de la nature du matériau le constituant, le substrat présente une structure poreuse (taux de porosité ouverte estimé à 4% par méthode de la poussée d'Archimède) et a donc tendance à absorber l'humidité ambiante. Des études ont montré qu'une désorption d'eau lors de l'impact de particules chaudes à la surface du substrat était extrêmement néfaste à une bonne adhérence des couches projetées dès lors que le mécanisme de formation est particulièrement perturbé [94]. Un suivi des variations de l'humidité relative du substrat a donc été réalisé par l'étude des variations relatives de masse du substrat : elle consiste à imprégner d'eau les échantillons (essais effectués sur dix échantillons de  $15 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}^2$ , immergés pendant 12 heures) de façon à saturer le réseau poreux connecté. Les substrats sont alors pesés puis placés dans une étuve à  $50^\circ\text{C}$ . Ils sont ensuite pesés au fur et à mesure du séchage (après 1, 2, 4, 6, 8, 24 et 48 heures) jusqu'à stabilisation de la masse signifiant que toute l'eau absorbée a été évaporée. La Figure 33 montre qu'un séchage de 24 heures à  $50^\circ\text{C}$  permet de réduire l'humidité relative du béton d'une valeur significative (95% de la masse d'eau initiale éliminée). L'environnement de stockage des substrats est donc particulièrement important, puisque la prise de masse maximale des échantillons est obtenue après trois jours seulement d'exposition à l'humidité ambiante. C'est pourquoi l'ensemble des substrats considérés à la suite de cette étude ont systématiquement subi une phase d'étuvage d'au minimum 24 heures à  $50^\circ\text{C}$  avant d'être revêtus immédiatement après leur sortie de l'étuve.

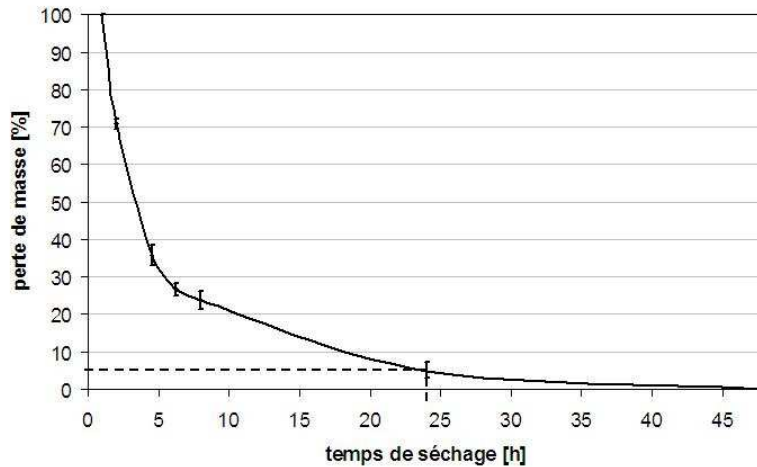


Figure 33 : Evolution de la masse des substrats en béton en fonction du temps de séchage à 50°C.

## 2.2 Pré-optimisation des paramètres de projection

### a. Propriétés de l'émail projeté

Un premier émail a été spécifiquement élaboré par IMERYS Tableware France (Aixe-sur-Vienne). Par maîtrise de sa composition, il est possible contrôler ses propriétés physiques. Il est noté "A" et possède les caractéristiques suivantes :

- température de couverture de l'ordre de 1088°C ;
- tension de surface de l'ordre de  $364.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$  ;
- coefficient linéaire de dilatation de l'ordre de  $64.10^{-7} \text{ K}^{-1}$  (adapté à celui du substrat, mesuré à  $64.10^{-7} \text{ K}^{-1}$  entre 20 et 400°C) ;
- distribution granulométrique mono-modale, gaussienne, centrée sur 68  $\mu\text{m}$  ( $d_{50}$ , distribution en volume) ;
- couleur blanche.

Le choix de cette première composition se justifie par le fait que cet émail offre des caractéristiques physiques le situant aux valeurs approximativement médianes des plages des caractéristiques.

Une analyse thermo-gravimétrique de cette composition a été réalisée. Le cycle thermique utilisé a été défini en fonction de la température de couverture de l'émail (Figure 34a). D'après la Figure 34b, il est clair qu'aucune perte de masse significative, caractéristique d'une réaction chimique, n'est observable : aucune décarbonatation n'a lieu. La faible perte de masse mesurée ( $< 0,1\%$ ) peut être très certainement attribuée au départ de résidus carbonés qui n'auraient pas été brûlés lors du frittage.

Pour améliorer la coulabilité de la poudre dans les systèmes de distribution et ainsi éviter les colmatages, celle-ci est préalablement étuvée 24 heures à 80°C avant toute mise en œuvre [95].

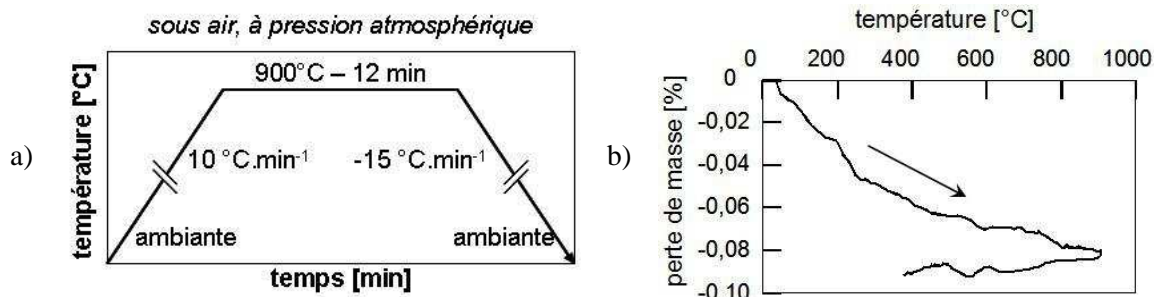


Figure 34 : Analyse thermique sur l'émail : a) cycle thermique, b) évolution de la masse en fonction de la température.

## b. Définition des conditions opératoires de projection

Une série préliminaire d'essais de projection a été réalisée pour estimer l'influence des paramètres projection sur la morphologie des dépôts en vue de déterminer les contours d'une fenêtre de paramètres opératoires à affiner par la suite.

Dans le cadre de la projection à la flamme oxyacétylénique, les paramètres opératoires peuvent être classés suivant quatre catégories :

- *paramètres de puissance* : pour une géométrie de buse de combustion et des natures de carburant et comburant données, ce sont principalement les débits volumiques des gaz qui permettent l'ajustement de la puissance de la flamme. Dans le cas étudié, la stœchiométrie de la flamme (rapport acétylène sur dioxygène) est fixée à 0,6, valeur couramment utilisée en projection thermique [96], ce qui revient à travailler avec une flamme oxydante. Le débit total de gaz a été fixé à  $50 \text{ NL.min}^{-1}$ , valeur préconisée pour le chalumeau employé (Castodyn DS8000). Les débits d'acétylène et dioxygène sont établies selon les recommandations du fournisseur de la torche ;
- *paramètres d'injection de la poudre* : la position (centrale, dans l'axe de l'arrivée des gaz de réaction) et le diamètre de l'injecteur (3,2 mm) sont fixés. La pression et le débit de gaz porteur (argon) sont maintenus constants (Tableau 15). Un étalonnage préalable du distributeur de poudre est nécessaire avant projection, par simple pesée de la masse de poudre distribuée en un temps donné. Le débit massique de poudre (quantité massique de poudre introduite en entrée de torche par unité de temps) est maintenu constant dans cette première partie de l'étude ;
- *paramètres géométriques* : il s'agit de la distance de projection, c'est-à-dire la distance entre la sortie de la buse de la torche et la surface du substrat à revêtir. Deux distances de projection sont testées dans le cadre de cette étude ;
- *paramètres de cinématique* : ce sont la vitesse de projection (qui correspond à la vitesse relative à laquelle le substrat passe devant la flamme) et le pas de balayage (qui équivaut au pas de l'hélice que décrit l'échantillon, et caractérise le recouvrement entre deux passes déposées). Deux valeurs de vitesses de projection et de pas de balayage sont étudiées dans cette phase de pré-optimisation des paramètres de projection ;

➤ *paramètres d'environnement* : ils sont constitués par la nature et la pression de l'atmosphère, mais aussi par les conditions de refroidissement du système. Dans le cas étudié, la projection s'effectue sous air (les émaux sont composés d'oxydes, il n'est donc pas nécessaire de se placer en atmosphère neutre), et aucun refroidissement additionnel n'est considéré.

Tous les paramètres opératoires ainsi définis sont présentés dans le Tableau 15. Huit combinaisons de paramètres sont ainsi testées : elles ont été définies à partir des données de la littérature [97].

**Tableau 15 : Paramètres de projection utilisés lors de l'étape de pré-optimisation sur petites surfaces.**

paramètres constants	paramètres de puissance	stœchiométrie de la flamme (les valeurs de pression sont des pressions relatives)	0,6 $p_{O_2} = 4,0.10^5 \text{ Pa}$ $p_{C_2H_2} = 0,7.10^5 \text{ Pa}$ $d_{O_2} = 25 \text{ NL.min}^{-1}$ $d_{C_2H_2} = 25 \text{ NL.min}^{-1}$
	paramètres d'injection de poudre	gaz porteur	$p_{Ar} = 4,0.10^5 \text{ Pa}$ $d_{Ar} = 4,7 \text{ NL.min}^{-1}$
		débit massique de poudre	$20 \text{ g.min}^{-1}$
		diamètre d'injection	4 mm
essai #	distance de projection [mm]	pas de balayage [mm]	vitesse de projection [ $\text{m.s}^{-1}$ ]
1	60	4	0,075
2	60	4	0,150
3	60	9	0,075
4	60	9	0,150
5	90	4	0,075
6	90	4	0,150
7	90	9	0,075
8	90	9	0,150

*tous les dépôts sont réalisés en une seule passe*

En première approximation, il est possible de considérer qu'une augmentation de la distance de projection conduit à une diminution de la température de surface des particules à l'impact sur le substrat alors que la vitesse des particules en vol varie plus faiblement en raison de l'inertie. Le diamètre des particules écrasées dépend également de la distance de projection qui doit être ajustée en conséquence. Plus cette distance est importante, plus la quantité de mouvement des particules diminue, et par conséquent plus le taux d'écrasement est faible (à viscosité et donc à température des particules

constante). De plus cette distance joue un rôle important sur le flux de chaleur transmis par la torche au substrat. Il en est de même de la vitesse de projection : plus la vitesse de projection est faible, plus le flux de chaleur transmis à la surface à revêtir est important [98]. Cela peut constituer une limite à cause de la nature thermosensible du substrat et à cause de l'initiation possible de contraintes résiduelles dans le dépôt, cela peut aussi avoir un effet bénéfique en améliorant la mouillabilité du substrat, ce qui constitue un paramètre important dans le cas des émaux, qui présentent des tensions de surfaces élevées ( $\sim 300 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ ), du fait de la forte proportion de silice qui les compose ( $\sim 50\%$  massique). Pour toutes ces raisons, il est très important de trouver le bon compromis entre tous les paramètres opératoires afin d'optimiser la morphologie et donc les propriétés des dépôts.

### **c. Résultats - influence des paramètres de projection sur la morphologie des dépôts**

Les épaisseurs des dépôts résultant de ces essais, et donc les rendements intrinsèques de dépôt, sont fortement influencées par les paramètres opératoires. Les dépôts obtenus peuvent être qualifiés de "dépôts épais", puisque les épaisseurs mesurées par analyse d'images sont comprises entre 150 et 700  $\mu\text{m}$  (Tableau 16), avec une variabilité faible et relativement constante ( $\sim 5\%$ ), ce qui traduit un état de surface avec peu d'ondulations. L'épaisseur de dépôt évolue dans le même sens que la distance de projection, ce qui peut s'expliquer par le fait que le flux thermique est supérieur pour de faibles distances, et donc l'étalement des particules meilleur (réglages #1 et #4 du Tableau 15). Par conséquent, la viscosité et la tension de surface des particules d'émail diminuent ce qui permet d'améliorer l'étalement. La température des particules doit donc diminuer avec l'augmentation de la distance de projection, puisque ces caractéristiques sont, pour une chimie constante, fonction de la température. De même, le recouvrement entre les passes augmente quand le pas de balayage diminue (réglages #2 et #3 du Tableau 15). L'épaisseur maximale de dépôt ( $\sim 689 \mu\text{m}$ ) est obtenue pour les conditions de tir #5, qui correspond à une couche avec un taux total de porosité élevé (de l'ordre de 20% en première approximation).

La Figure 35a présente une morphologie typique de surface de dépôt d'émail. Elle se caractérise par de larges pores débouchants (100-400  $\mu\text{m}$ ), uniformément répartis sur toute la couche. La morphologie de ces porosités peut s'expliquer par la coalescence des pores présents initialement dans les particules projetées durant la formation du dépôt : la cinétique de refroidissement a permis à cette porosité de coalescer mais pas de déboucher pleinement à la surface. Par ailleurs, aucune fissure n'est visible en surface des dépôts.

Dans le cas de conditions de tir peu énergétiques correspondants aux paramètres #8 (Figure 35b), en plus de la porosité débouchante, les surfaces des dépôts présentent un aspect en "peau d'orange" : ceci est certainement dû à la présence d'un nombre significatif de particules de petites dimensions ( $< 60 \mu\text{m}$ ), plus légères que la moyenne et qui n'ont pas voyagées au cœur de la flamme. Ces "petites" particules n'ont pas acquis une quantité de mouvement et une température suffisantes pour s'étaler et participer à la

formation de la couche : elles auront adhéré à la surface du dépôt encore à l'état pâteux durant sa formation.

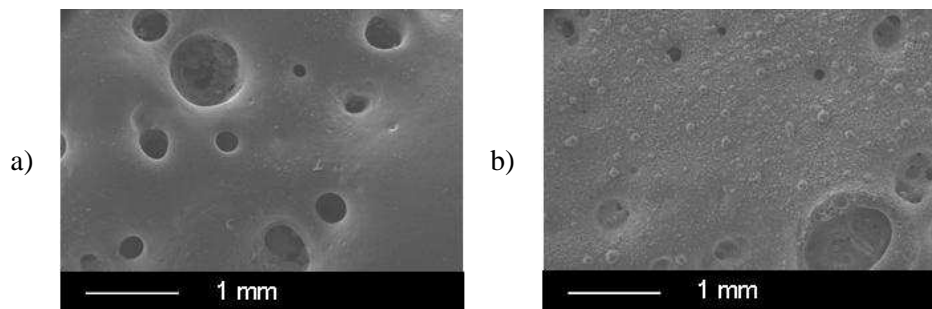
L'interface substrat-dépôt a été observée par MEB (SE), à partir de fractures : aucun signe de délamination interfaciale n'est visible malgré la présence de porosités globulaires (Figure 36).

A partir de ces résultats, les paramètres #6 sont choisis comme "référence" et sont utilisés dans la suite de l'étude pour tester et comparer différentes compositions et morphologies de poudres d'émaux. Il sera ensuite nécessaire d'optimiser les paramètres de projection une fois la composition d'émail sélectionnée.

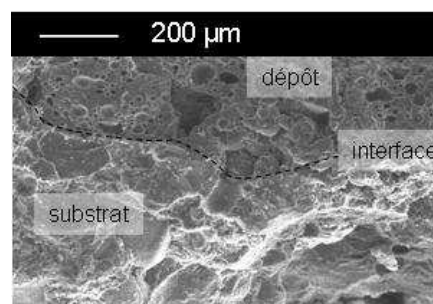
**Tableau 16 : Epaisseur moyenne de dépôt en fonction des paramètres de projection (campagne de pré-optimisation sur petites surfaces).**

<i>réglage #</i>	<i>épaisseur moyenne [<math>\mu\text{m}</math>]</i>	<i>variabilité [%]</i>
1	323	5
2	157	5
3	259	5
4	411	7
5	689	4
6	307	5

*valeurs moyennes obtenues sur 8 mesures*



**Figure 35 : Surfaces brutes (MEB, SE) des dépôts élaborés : a) dans des conditions énergétiques, b) dans des conditions peu énergétiques.**



**Figure 36 : Fracture (MEB, SE) typique obtenue lors de l'étape de pré-optimisation des paramètres de projection sur petites surfaces.**



## 2.3 Parachèvement de la poudre

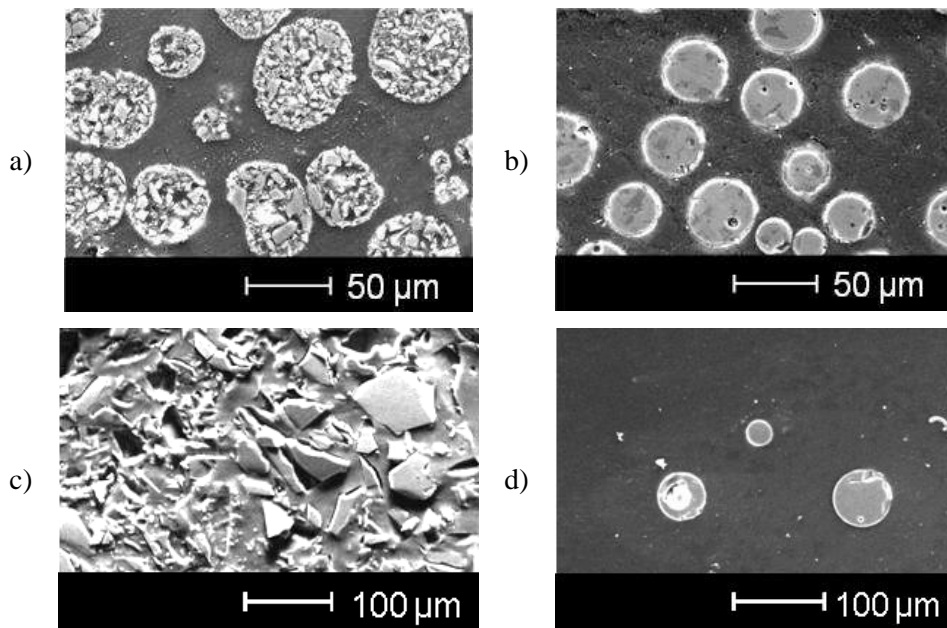
### a. Procédé mis au point

La porosité débouchante observée sur l'ensemble des couches réalisées dans cette première série d'essais peut être liée à la porosité initialement présente dans les particules d'émail projetées. En effet, les poudres sont élaborées par le procédé agglomération-frittage (partie 2-2.1), et présentent donc une structure sphérique avec une porosité ouverte et connectée, avec des taux de l'ordre de 20% en première approximation (Figure 37a). Il apparaît intéressant de disposer de poudres offrant des architectures plus denses. Des essais ont donc été réalisés à partir de frittés mises en forme par fusion-broyage : ces poudres comportent des grains très anguleux, aux formes variées, mais denses (Figure 37c). Du fait de leur procédé d'élaboration, leur distribution granulométrique est également plus large que celle des poudres obtenues par le procédé agglomération-frittage (paragraphe 2.3.b), ce qui induit une mauvaise coulabilité dans les dispositifs de distribution, du fait d'un nombre important de fines particules : le  $d_{90}$  (distribution en nombre) est estimé à  $0,6 \mu\text{m}$ , alors qu'il est de  $41 \mu\text{m}$  pour les poudres agglomérées. Une telle distribution granulométrique est défavorable habituellement à la réalisation de couches homogènes par les procédés de projection thermique (Figure 39) [95].

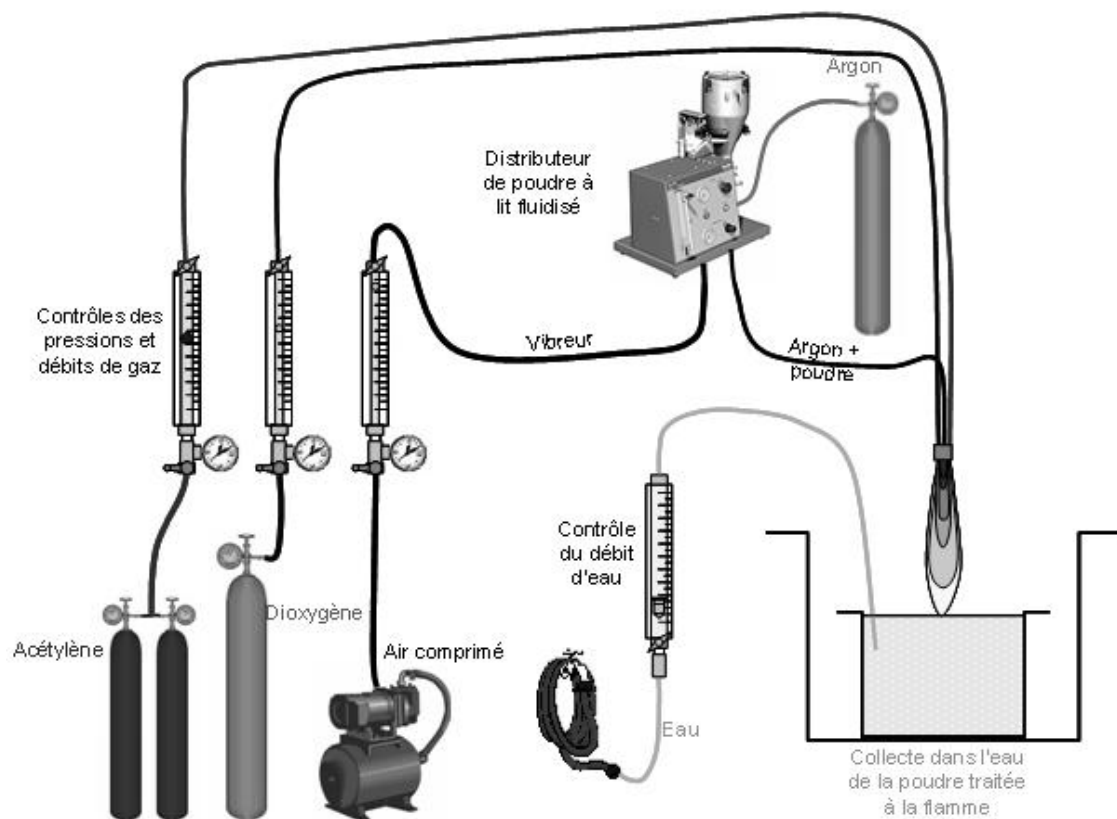
En parallèle, un procédé permettant de densifier les poudres agglomérées a été mis au point : il s'agit de traiter les particules d'émail avec la flamme oxyacétylénique et de les collecter dans l'eau à une distance de l'ordre de 50 cm de la sortie de la buse du chalumeau. Par cette trempe, la structure des particules refondues dans la flamme est figée. Après décantation (très rapide, inférieure à la minute), la poudre traitée peut être récupérée. Lors de cette étape, il est possible d'éliminer une partie des fines (partie surnageante, puisque les particules présentent une vitesse de sédimentation plus lente), pour resserrer la distribution granulométrique de la poudre à projeter (Figure 39), et ainsi améliorer sa coulabilité. Un séchage dans une étuve à circulation d'air est alors nécessaire ( $80^\circ\text{C}$ ) pour éliminer l'eau résiduelle. Le dispositif utilisé est décrit sur la Figure 38 et les paramètres opératoires sont résumés dans le Tableau 17. Les morphologies des particules d'émail ainsi traitées sont présentées sur la Figure 37b : ce traitement est efficace, puisqu'il permet de réduire le taux de porosité des particules à projeter à environ 5%.

En plus de densifier les particules, ce traitement permet de les sphéroïdiser comme l'ont montré des tests de retraitement à la flamme réalisés sur les frittés fondus-broyés (Figure 37d). Cela offre ainsi l'avantage d'améliorer leur coulabilité et de limiter les colmatages dans le circuit de distribution de la poudre.

Toutes les morphologies et caractéristiques des poudres testées dans cette étape sont résumées dans le Tableau 18. Toutes ces poudres sont ensuite projetées suivant les conditions #6 (Tableau 15).



**Figure 37 : Coupes polies (MEB, SE) des particules : a) d'un émail aggloméré-fritté brut, b) de l'émail aggloméré-fritté densifié à la flamme, c) d'une fritte fondue-broyée brute, d) de la fritte fondue-broyée sphéroïdisée la flamme.**



**Figure 38 : Dispositif de traitement préalable des poudres d'émaux.**

**Tableau 17 : Paramètres opératoires utilisés pour le retraitement préalable des poudres à la flamme.**

<i>poudre à traiter</i>	étuvée 48 h à 50°C
<i>distributeur de poudre à lit fluidisé</i>	débit massique de l'ordre de 50 g.min <sup>-1</sup> $p_{Ar} = 4,0.10^5$ Pa $d_{Ar} = 4,7$ NL.min <sup>-1</sup> $p_{air} = 4,0.10^5$ Pa $d_{air} = 65$ NL.min <sup>-1</sup>
<i>stœchiométrie de la flamme fixe</i>	0,6 $p_{O_2} = 4,0.10^5$ Pa $p_{C_2H_2} = 0,7.10^5$ Pa $d_{O_2} = 25$ NL.min <sup>-1</sup> $d_{C_2H_2} = 25$ NL.min <sup>-1</sup>

**Tableau 18 : Caractéristiques des poudres testées lors de l'étude de l'influence de la morphologie des particules sur la structure des dépôts.**

		<i>température de couverture [°C] calculée d'après le modèle de Lengersdorff</i>	<i>tension de surface [N.m<sup>-1</sup>] calculée d'après le modèle de Dietzel</i>	<i>coefficient linéaire d'expansion thermique [10<sup>-7</sup>°C<sup>-1</sup>] calculé d'après le modèle de Happen</i>
poudres agglomérées- frittées	poudre B	850	283.10 <sup>-3</sup>	88
	poudre B traitée flamme	~850	~283.10 <sup>-3</sup>	~88
poudres fondues-broyées	poudre Z	~850	non-indiquée	non-indiquée
	poudre Z traitée flamme	~850	non-disponible*	non-disponible*

\*la poudre Z a été élaborée par un fournisseur d'Imerys : les compositions chimiques ne sont pas connues, seule la température de couverture l'est

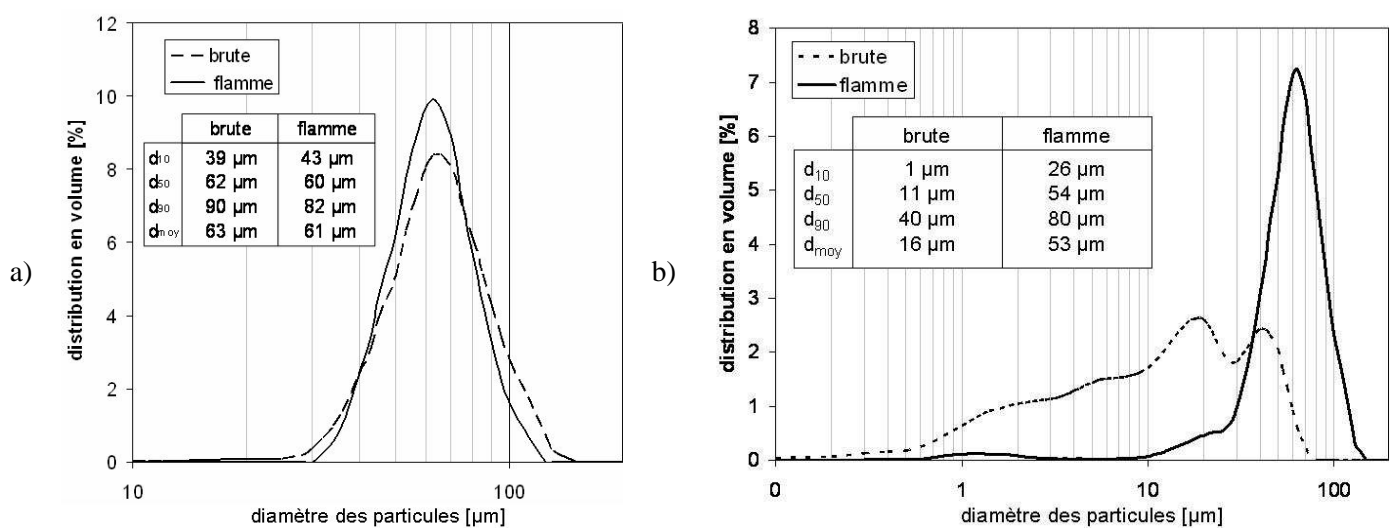
## b. Effet du retraitement à la flamme sur la distribution granulométrique

Comme présenté sur la Figure 39, les poudres agglomérées-frittées présentent initialement une distribution granulométrique mono-modale, assimilée à une gaussienne, centrée vers 65  $\mu\text{m}$  ( $d_{50}$ ). Les frites fondues-broyées comportent quant à elles une distribution granulométrique bimodale, avec un premier pic centré sur 20  $\mu\text{m}$ , et un second centré sur 40  $\mu\text{m}$  (Figure 39).

Néanmoins, en ce qui concerne les poudres brutes agglomérées, plus de 50% en nombre des particules ont un diamètre moyen inférieur à 1  $\mu\text{m}$  : ces très fines particules sont très certainement issues de la fragmentation des particules de diamètres supérieurs, à cause d'un frittage incomplet. Pour les poudres broyées, seulement 40% des particules présentent un diamètre moyen inférieur à 1  $\mu\text{m}$  : cela peut s'expliquer par la désagglomération des fines issues du broyage.

Après le traitement à la flamme, les distributions granulométriques sont modifiées : quelles que soient leur morphologie et leurs caractéristiques initiales, toutes les poudres retraitées présentent une distribution granulométrique monomodale, centrée sur 60  $\mu\text{m}$  ( $d_{50}$ ). La Figure 39 présente les distributions granulométriques obtenues. Après traitement à la flamme, elles se trouvent resserrées : cette évolution traduit bien une densification des poudres par le traitement à la flamme. De plus, la grande majorité des fines disparaît après traitement flamme : une partie est éliminée lors de la décantation, une autre partie a probablement coalescé pour former de particules de diamètres supérieurs.

Des mesures de masses volumiques apparentes (tenant compte de la porosité ouverte et fermée) ont également été réalisées (mesure d'une masse pour un volume donné). Elles confirment une réduction de volume par réduction de la porosité des particules : la masse volumique apparente de la poudre B passe de 0,8 à 1,3  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  après traitement à la flamme.

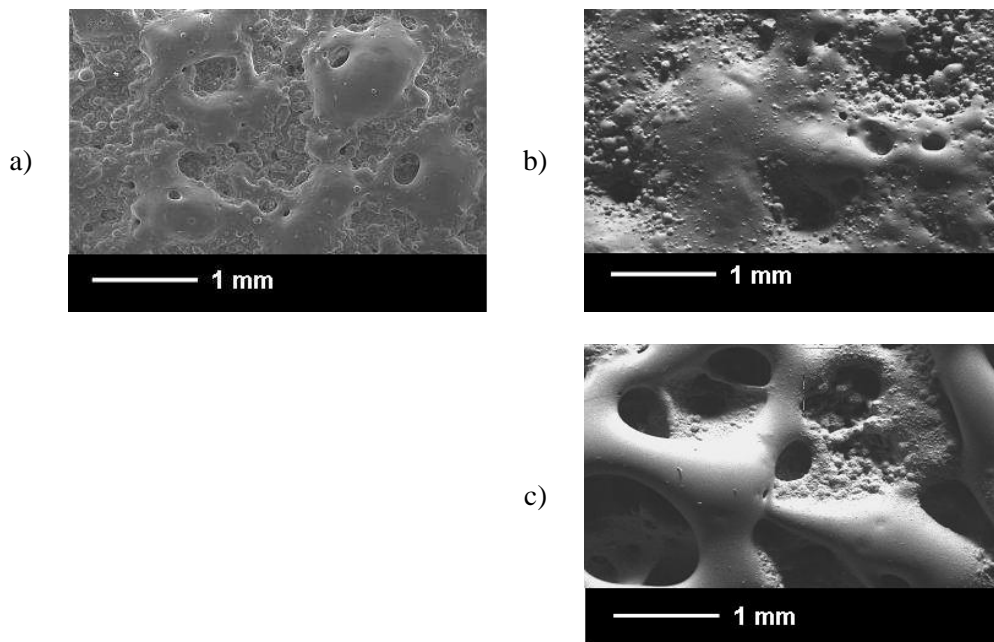


**Figure 39 : Influence du traitement à la flamme sur la distribution granulométrique des poudres : a) élaborées par agglomération-frittage, b) élaborées par fusion-broyage.**

### c. Résultats – influence de la morphologie des poudres sur la structure des dépôts

La Figure 40 présente les morphologies des dépôts obtenus avec les poudres B et Z. Cela prouve bien que le traitement préalable à la flamme de la poudre projetée influence positivement la structure du dépôt. En effet, les couches réalisées à partir de poudres agglomérées densifiées à la flamme présentent des faciès de surface plus homogènes avec moins de porosités débouchantes (environ 3% en première approximation contre 12% préalablement, valeurs estimées par analyse d'images).

Les dépôts effectués à partir de la poudre Z traitée à la flamme, qui comporte des particules denses et sphériques, présentent quant à eux une topologie de surface très tourmentée, avec de fines particules infondues réparties sur l'ensemble de la surface. La poudre projetée présentant une morphologie proche de celle de la poudre B traitée à la flamme, il était prévisible d'obtenir des architectures analogues de dépôts. Les différences observées peuvent s'expliquer par les différences de propriétés physiques des poudres (tension de surface et coefficient linéaire d'expansion thermique notamment, puisque les deux compositions présentent des températures de couverture proches). Cela prouve bien que si la morphologie des particules projetées est importante, il est également indispensable de contrôler les propriétés physiques de l'émail.



**Figure 40 : Surfaces brutes (MEB, SE) des dépôts obtenus à partir : a) de la poudre B brute, b) de la poudre B traitée à la flamme, c) de la poudre Z traitée à la flamme.**

## 2.4 Evolution de la composition chimique de l'émail

A ce stade de l'étude, il est nécessaire de vérifier si le traitement thermique à la flamme ne modifie pas la composition chimique de l'émail, et par conséquent ses propriétés physiques. Les émaux présentant des compositions chimiques assez complexes (un nombre conséquent d'oxydes entrent dans leur formulation), des vaporisations ou décompositions préférentielles pourraient avoir lieu lors de leur passage dans la flamme [99]. C'est pourquoi des analyses chimiques quantitatives ont été réalisées sur des poudres brutes, traitées à la flamme et sur les dépôts effectués à partir de la poudre traitée. Seuls les quatre oxydes les plus influents vis-à-vis de les propriétés physiques de l'émail (viscosité, tension de surface notamment) ont été dosés. Ils sont notés à la suite respectivement "oxyde 1", "oxyde 2", "oxyde 3" et "oxyde 4".

Les résultats sont présentés sur la Figure 41 : une dizaine d'émaux de compositions différentes présentant des températures de couverture dans l'intervalle 850 à 1050°C ont été analysés, mais ils possèdent tous la même stabilité chimique. Il est clair que le traitement à la flamme n'a aucune influence sur la composition chimique de l'émail, puisque les légères variations des teneurs en oxydes sont dans l'incertitude de mesure. En conséquence, les propriétés physiques de l'émail restent inchangées au cours du procédé de projection thermique.

Pour la suite de l'étude, tous les dépôts sont réalisés à partir de poudres d'émaux élaborées par agglomération-frittage et densifiées à la flamme oxyacétylénique.

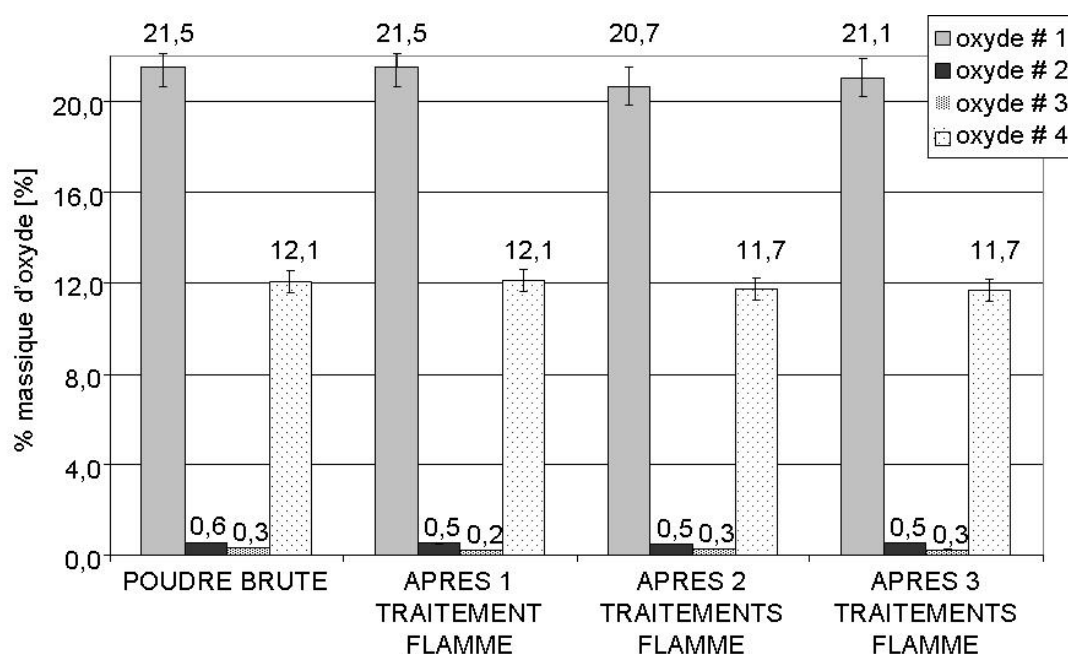


Figure 41 : Suivi de la composition chimique de l'émail en fonction du traitement thermique.

### CHAPITRE 3 : Sélection d'une composition d'émail

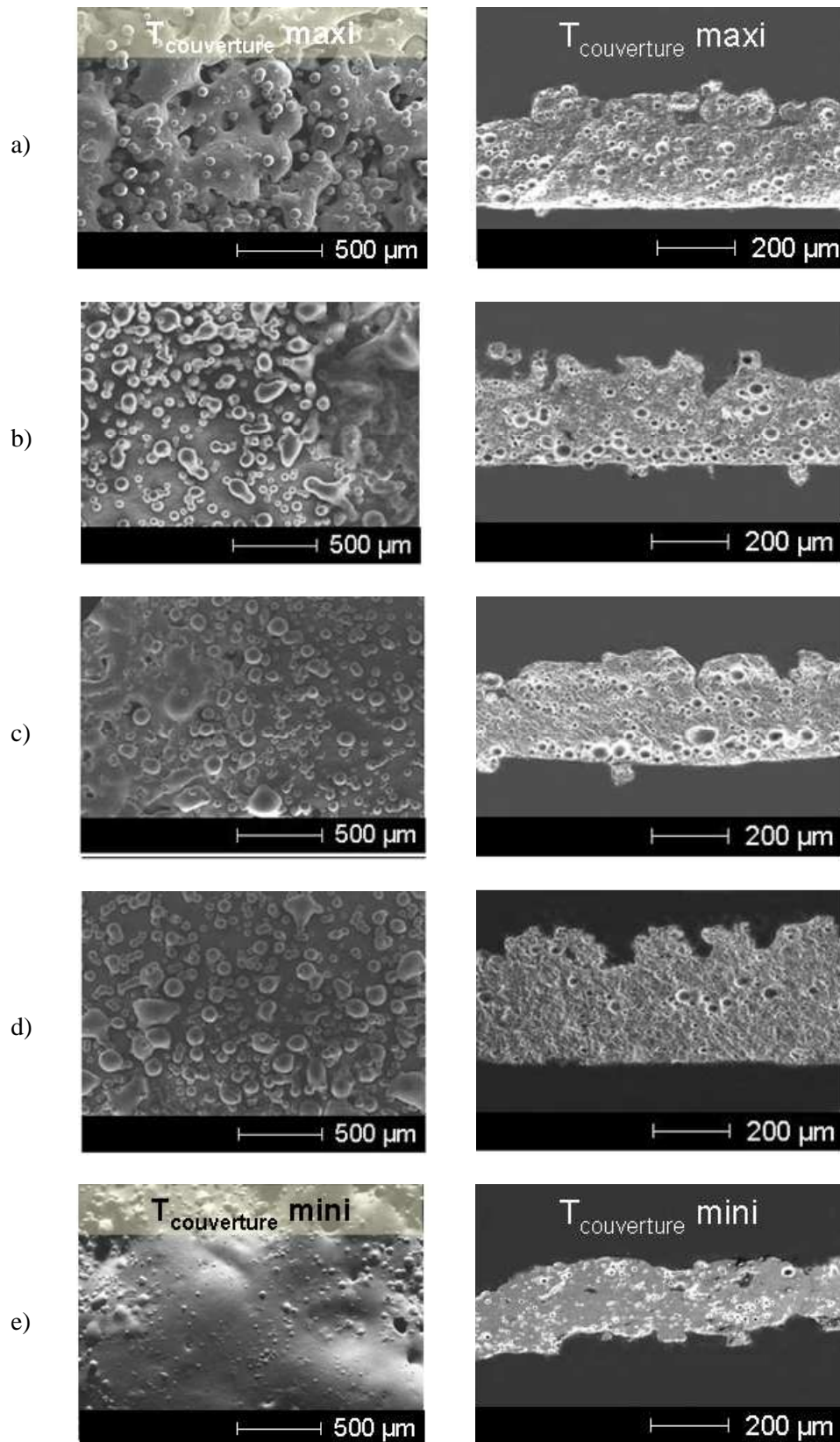
Une fois les paramètres opératoires pré-optimisés et la morphologie de la poudre ajustée, il paraît intéressant de tester différentes compositions chimiques d'émail, correspondant à diverses propriétés physiques. Une plage de température de couverture a été définie en fonction des observations de l'étape précédente : cinq compositions ont ainsi été élaborées spécifiquement (Tableau 19) : la température de couverture des émaux augmente alors avec le taux massique de silice entrant dans leur composition.

Ces cinq compositions sont traitées à la flamme et projetées dans les conditions #6 du Tableau 15. Les dépôts ainsi obtenus à partir des poudres de plus hautes fusibilités (émaux A, B et C) n'adhèrent pas du tout aux substrats : ils se décollent au fur et à mesure de la projection, ce qui semble indiquer qu'il s'agit d'un phénomène de démouillage plutôt que d'une relaxation des contraintes lors du refroidissement. En bord de cordon, les dépôts ont un aspect très "poudreux", ce qui confirme bien que les particules ne s'étaient pas. Des porosités débouchantes allant du substrat jusqu'en surface prouvent également qu'il y a démouillage de l'émail lors de la réalisation des couches.

Le démouillage constaté sur les vues macroscopiques est confirmé par les observations au MEB (Figure 42) : il semble toutefois s'atténuer au fur et à mesure que la température de couverture de l'émail diminue. Les particules adhérant à la surface du dépôt ne sont pas des fines, mais des particules de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ . Pour les températures de couverture les plus faibles, la porosité débouchante est réduite et la surface de la couche est lissée.

Les sections des dépôts observées au MEB mettent en évidence la porosité globulaire (Figure 42). La variabilité d'épaisseur des dépôts semble diminuer avec la température de couverture des émaux (Tableau 20), ce qui peut s'expliquer par un démouillage moins marqué. Aucun signe de décohésion entre le substrat et le dépôt n'est visible par ailleurs. Il est également intéressant de noter que la porosité des dépôts ne semble pas être connectée : de tels revêtements pourraient alors constituer des barrières de diffusion contre l'eau par exemple.

Tous ces résultats peuvent s'expliquer à partir des propriétés physiques des émaux, qui sont fonction de leur composition (Tableau 19 et Figure 43). En première approximation, comme les paramètres opératoires sont constants et que les formulations d'émaux sont relativement proches, il est possible de considérer que la température des particules arrivant sur le substrat (notée  $T_{\text{particules}}$ ) est toujours du même ordre de grandeur quelle que soit la composition chimique de l'émail. Par conséquent, l'écart de températures (notée  $\Delta T$ ) entre la température des particules et la température de couverture de l'émail (notée  $T_{\text{couverture}}$ ) augmente alors que la température de couverture diminue. De plus, la viscosité du composé ramolli (noté  $\eta$ ) évolue dans le même sens que sa température de couverture. Ainsi, en se plaçant à des  $\Delta T$  maximaux, la viscosité de l'émail ramolli sera minimale, ce qui favorise un bon étalement des particules. Cela revient à se placer à une température de couverture d'émail minimale (composition E) : il y aura moins de dissipation d'énergie due aux forces de viscosité, la cinétique de refroidissement sera plus lente et l'étalement des particules sera amélioré.



**Figure 42 : Surfaces brutes et coupes polies (MEB, SE) des dépôts obtenus à partir des compositions : a) A, b) B, c) C, d) D, e) E.**



La composition chimique de la poudre projetée influence donc la morphologie du dépôt, par modification des propriétés thermiques de l'émail ramolli. Pour l'optimisation des paramètres opératoires, seul l'émail de composition "E" retraité à la flamme est donc considéré.

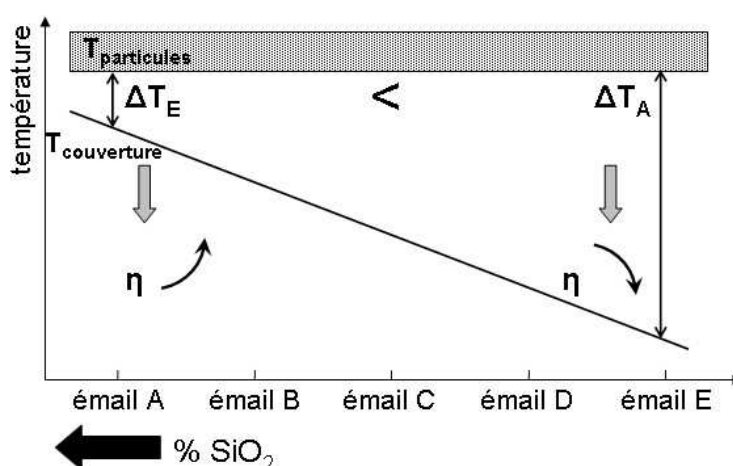
**Tableau 19 : Caractéristiques des différentes compositions chimiques d'émaux testées.**

<i>caractéristiques</i>	<i>émail A</i>	<i>émail B</i>	<i>émail C</i>	<i>émail D</i>	<i>émail E</i>
température de couverture [°C] calculée d'après le modèle de Lengersdorff	1088	1001	950	922	885
tension superficielle [N.m <sup>-1</sup> ] calculée d'après le modèle de Dietzel	364	311	300	293	283
coefficient linéaire de dilatation [10 <sup>-7</sup> °C <sup>-1</sup> ] calculé d'après le modèle de Happen	64	81	84	85	88
distribution granulométrique en volume (d <sub>10</sub> -d <sub>50</sub> -d <sub>90</sub> ) de la poudre brute [µm]	37-58-85	39-62-90	13-53-80	5-41-67	34-61-91
distribution granulométrique en volume (d <sub>10</sub> -d <sub>50</sub> -d <sub>90</sub> ) de la poudre densifiée [µm]	39-56-78	43-60-82	45-64-94	44-63-92	35-55-77
couleur	blanc	blanc	blanc	blanc	blanc

**Tableau 20 : Epaisseurs de dépôts obtenus pour les différentes compositions d'émail.**

<i>poudre projetée</i>	<i>émail A</i>	<i>émail B</i>	<i>émail C</i>	<i>émail D</i>	<i>émail E</i>
<i>épaisseur moyenne du dépôt [µm]</i>	263	249	247	424	174
<i>variabilité d'épaisseur [%]</i>	14	12	11	9	7

valeurs moyennes obtenues sur 8 mesures



**Figure 43 : Evolution des propriétés physiques des émaux en fonction de leurs compositions.**

## CHAPITRE 4 : Optimisation par plan d'expériences- caractérisation des couches

### 4.1 A partir de la composition sélectionnée

#### a. Stratégie expérimentale

➤ *Définition des facteurs :*

Le but est d'optimiser les paramètres opératoires pour obtenir la morphologie de dépôt la plus satisfaisante possible (état de surface homogène et "lisse", bonne "couverture" du substrat, épaisseur constante, sans porosité débouchante). A partir de l'expérience capitalisée, quatre facteurs sont étudiés : la vitesse de projection, le pas de balayage, la distance de projection et le débit massique de poudre. Chaque facteur présente deux modalités, établies selon la fenêtre de paramètres définie lors de l'étape de pré-optimisation (paragraphe 2.2). Les effets des différents facteurs étudiés sur les structures des dépôts pourront alors être établis.

➤ *Définition du modèle :*

La méthode de Plackett et Burman [100] est adaptée au cas étudié (un nombre conséquent de facteurs avec chacun deux modalités). Il s'agit d'un modèle additif sans couplage des facteurs, qui suit la loi de l'Équation 9.

$$Y = c + \sum_{i=1}^k w_i \quad \text{Équation 9}$$

où  $Y$  est la réponse expérimentale ;

$c$  est une constante spécifique au modèle étudié, définie expérimentalement ;

$i$  est le facteur considéré ;

$k$  est le nombre de facteurs (4 dans cette étude) ;

$w$  est la contribution du facteur.

➤ *Définition du domaine expérimental :*

Dans le cas étudié, il y a  $2^4$  soit 16 combinaisons de facteurs possibles. D'après Plackett et Burman, un arrangement orthogonal peut être trouvé, permettant de réduire le nombre d'expériences. Il est alors nécessaire de calculer le nombre d'inconnues du système, d'après l'Équation 10 : dans cette étude, le nombre d'inconnues est par conséquent de 5.

$$p = 1 + \sum_{i=1}^k (m_i - 1)$$

Équation 10

- où  $p$  est le nombre d'inconnues ;
- $i$  est le facteur considéré ;
- $k$  est le nombre de facteurs (4 dans cette étude) ;
- $m$  est le nombre de modalités (2 dans cette étude).

Le nombre de Hadamard peut alors être déduit comme étant le multiple de 4 immédiatement supérieur à  $p$ . Seulement 8 expériences sont donc nécessaires pour explorer le domaine expérimental. Les combinaisons de facteurs du premier essai à effectuer sont données par la ligne génératrice définie par Plackett et Burman, qui correspond à une alternance de modalités hautes et basses. Les paramètres des autres expériences sont déduits par permutation circulaire de la ligne génératrice. La matrice de rang 7 est complétée par une ligne de modalités minimales (cela correspond à l'essai de référence). Cette matrice listant les 8 expériences est présentée dans le Tableau 21. Par cette méthode, aucune modalité n'est favorisée en particulier : un arrangement orthogonal est un ensemble de combinaisons de traitements tel que pour chaque paire de facteurs, chaque combinaison de traitements survient un même nombre de fois pour tous les niveaux possibles des facteurs [101]. La répartition des essais dans le domaine expérimental est présentée schématiquement sur la Figure 44 [102].

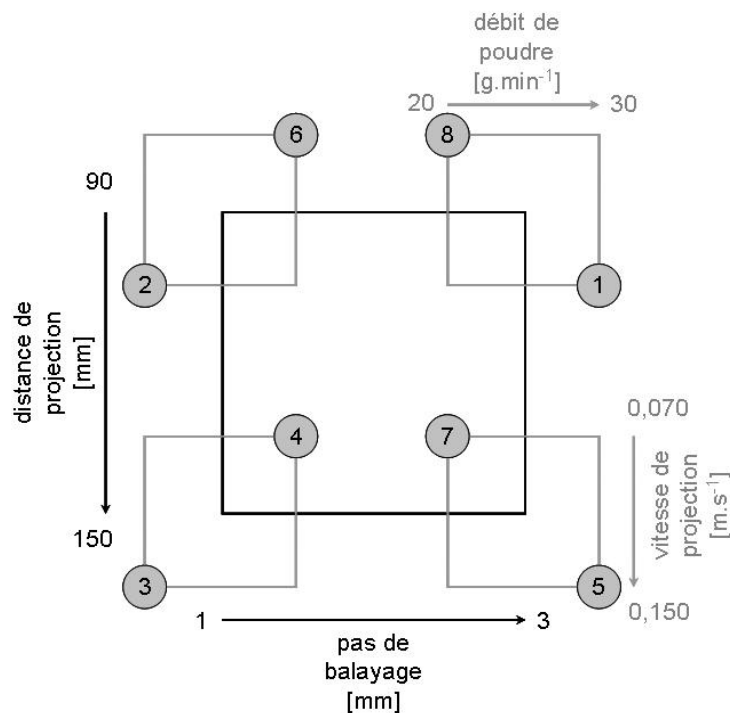


Figure 44 : Répartition des essais dans le domaine expérimental (d'après S. Menecier [102]).

➤ *Réponses expérimentales :*

En plus des analyses qualitatives, deux réponses expérimentales sont choisies pour suivre l'effet des facteurs sur la structure des dépôts : ce sont l'épaisseur moyenne de dépôt et son taux moyen de porosité, définis par analyse d'images.

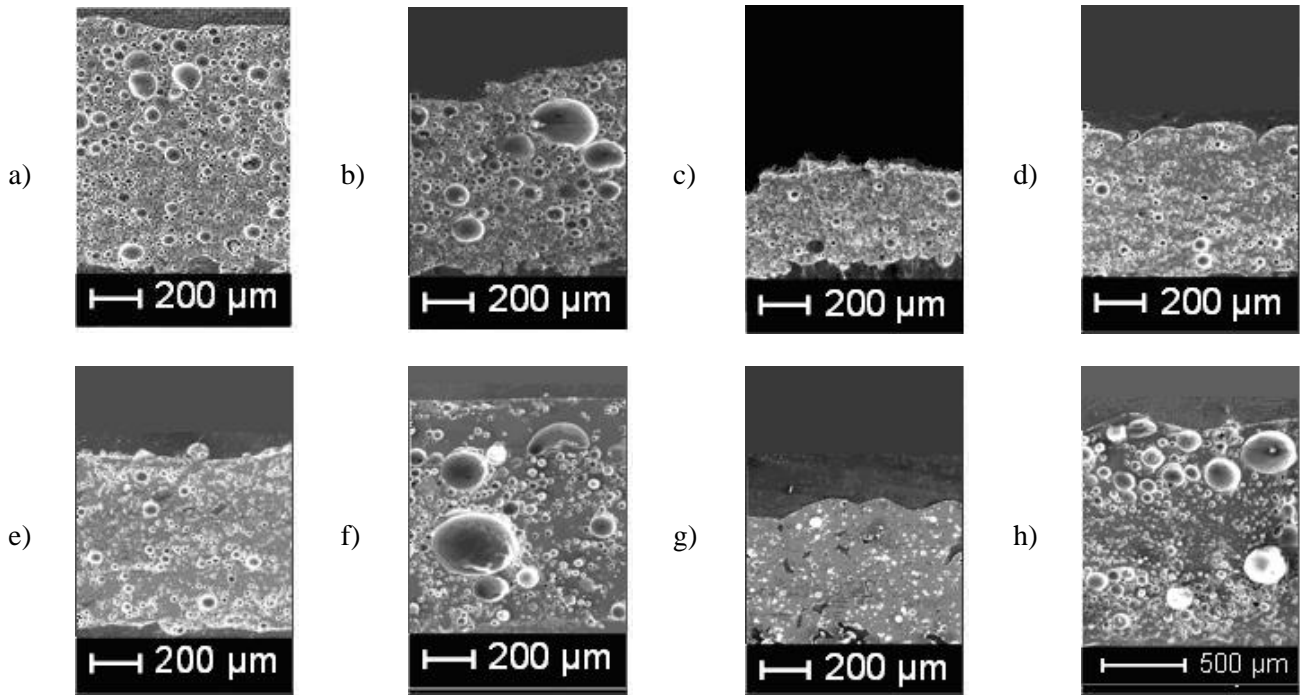
**Tableau 21 : Essais et résultats du plan d'expériences.**

essais #	vitesse de projection [ $m.s^{-1}$ ]	pas de balayage [mm par passe]	distance de projection [mm]	débit de poudre [ $g.min^{-1}$ ]	réponses expérimentales	
					épaisseur de dépôt [ $\mu m$ ]	taux moyen de porosité du dépôt [%]
1	0.150	3	90	30	1095 ± 58	10
2	0.150	1	90	20	754 ± 45	9
3	0.150	1	150	20	374 ± 34	18
4	0.070	1	150	30	585 ± 64	15
5	0.150	3	150	30	731 ± 95	19
6	0.070	1	90	30	875 ± 37	9
7	0.070	3	150	20	744 ± 73	16
8 (référence)	0.070	3	90	20	1191 ± 34	20

*les réponses expérimentales sont des valeurs moyennes obtenues sur 8 mesures*

**b. Résultats - effets des paramètres opératoires sur la structure des dépôts**

Les dépôts obtenus sont présentés sur la Figure 45. Qualitativement, des différences sont visibles d'une structure à l'autre (distribution en taille des porosités, état de surface plus ou moins lisse), mais la forme globulaire des porosités, *a priori* non-connectée en raison de l'absence de fissures détectables visuellement au grossissement considéré, liée au mécanisme de formation des dépôts, restent commune à tous les échantillons. La taille des pores semble différer au sein d'une même couche : les pores sont plus larges près de la surface du dépôt que près du substrat. Cela peut s'expliquer par le fait que la porosité peut coalescer tant que la viscosité de l'émail ramolli est suffisamment basse. La cinétique de refroidissement dépend bien sûr des paramètres de projection, et dans le cas de l'essai #7, les pores ont eu le temps de coalescer et de remonter pour s'évacuer à travers la surface du dépôt.



**Figure 45 : Coupes polies (MEB, SE) des dépôts obtenus lors de la réalisation du plan d'expériences :**  
 a) conditions #1, b) conditions #2, c) conditions #3, d) conditions #4, e) conditions #5, f) conditions #6,  
 g) conditions #7, h) conditions #8.

Suivant les conditions opératoires, les épaisseurs moyennes de dépôts varient de  $374 \pm 34 \mu\text{m}$  à  $1191 \pm 34 \mu\text{m}$ , avec des variabilités de 3 à 13%. La variabilité de l'épaisseur moyenne de dépôt est directement reliée à la topologie de surface de la couche : elle sera minimale pour une surface la plus lisse possible, ce qui correspond à un étalement important des particules. Par ailleurs, suivant les conditions de projection, le taux de porosité du dépôt varie entre 9 et 20%. Pour des paramètres de haute énergie, la coalescence des particules est améliorée et le taux de porosité est donc faible (essai #6).

Les propriétés d'orthogonalité garantissent une estimation des effets moyens avec une incertitude minimale [101]. Pour cela, il suffit de comparer les réponses moyennes pour chaque modalité des différents facteurs. Les résultats sont détaillés sur les graphiques de la Figure 46. Dans la plage de paramètres étudiée, les effets maximaux sont ceux de la distance de projection et du pas de balayage (contributions respectives de l'ordre de 55% et 33%), et ce pour les deux réponses expérimentales considérées. L'effet de la distance de projection sur la structure du dépôt peut s'expliquer par le fait que le flux thermique transféré aux particules dépend du temps d'interaction (et donc de la distance de projection : si le flux thermique augmente, c'est-à-dire que la distance de projection diminue, la viscosité de l'émail sera inférieure et l'étalement des particules sera alors meilleur, ce qui se traduit par un taux de porosité du dépôt inférieur) [103]. L'effet de la distance de projection est également dû au fait que le jet de poudre dans la flamme présente une distribution gaussienne suivant une direction radiale : ainsi, un plus grand nombre de particules ramollies impacte le substrat pour une faible distance de projection.

Au contraire, la vitesse de projection joue un rôle mineur sur l'évolution de l'épaisseur et du taux de porosité des dépôts (contributions respectives d'environ 5 et 3%), de même que le débit massique de poudre (contributions respectives d'environ 1 et 10%).

Pour expliquer les effets des paramètres opératoires sur l'architecture des dépôts, il est possible de considérer qu'il y a compétition entre deux phénomènes pendant la formation des couches : la quantité de chaleur transférée d'une part, et le nombre de sites à partir desquels se développent les porosités d'autre part :

- la quantité de chaleur transférée de la flamme et des particules ramollies au dépôt est principalement contrôlée par trois paramètres de projection, qui sont la distance de projection, le pas de balayage et la vitesse de projection (dans la plage opératoire considérée, l'influence du débit massique de poudre est négligeable) ;
- le nombre de sites à partir desquels se créent les porosités correspond au nombre de vides présents entre les particules, du fait de la faible mouillabilité de l'émail. Ce phénomène est uniquement commandé par le débit massique de poudre.

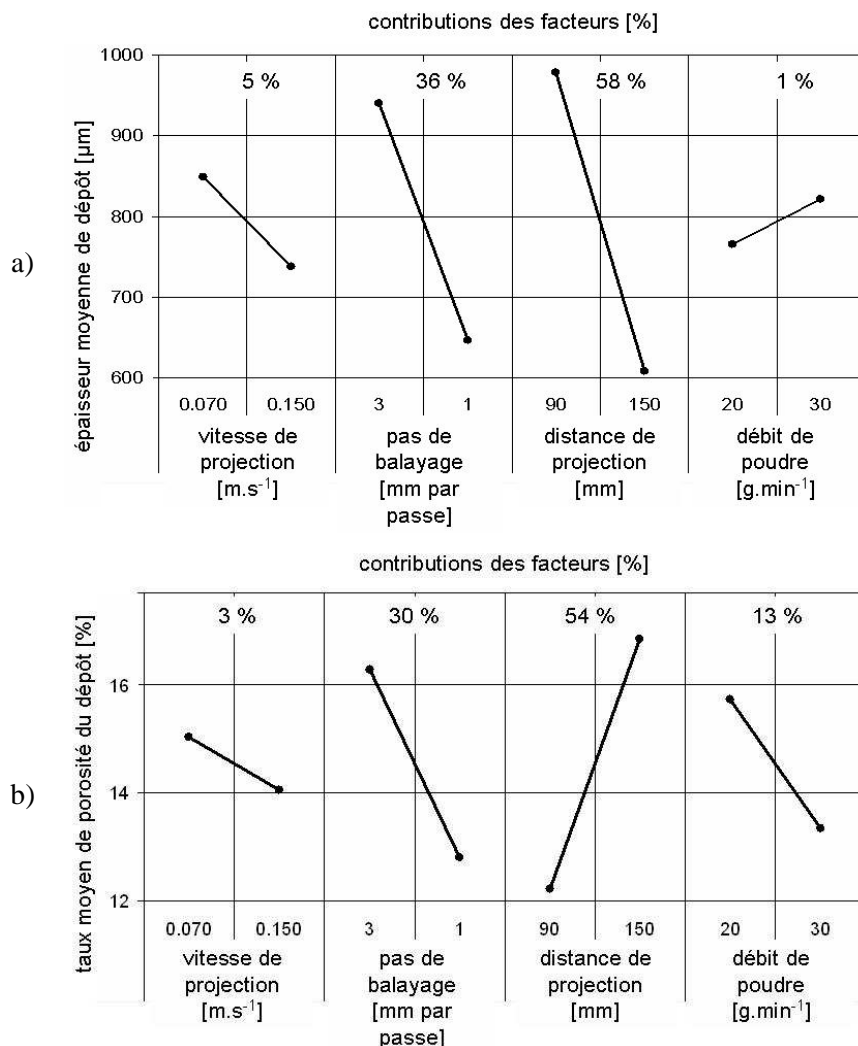


Figure 46 : Diagrammes des effets des facteurs : a) sur l'épaisseur de dépôt, b) le taux de porosité du dépôt.

La quantité de chaleur transférée a un effet sur la viscosité de l'émail ramolli et donc sur la cinétique de refroidissement de l'émail, alors que le nombre de sites a un effet sur la coalescence des porosités et par conséquent sur la densité du dépôt. Ces deux phénomènes vont de cette façon changer la structure de la couche, en modifiant le taux et la distribution en taille des porosités, ainsi que l'épaisseur du dépôt.

Au vu de ces derniers résultats, les conditions de tir #1 sont considérées comme celles donnant les morphologies de dépôt les plus satisfaisantes : aspect de surface lisse et homogène, épaisseur de dépôt suffisante pour masquer le substrat, taux de porosité de l'ordre de 10%. Dans les mêmes conditions de tir mais pour un pas de balayage de 1 mm, les architectures des couches sont semblables. Néanmoins, dans ce cas, le flux thermique apporté par la flamme est supérieur : pour limiter la dégradation du substrat, le pas de balayage maximal de 3 mm a donc été considéré pour la suite de l'étude.

## 4.2 Réalisation de dépôts pigmentés

Une fois la morphologie et la composition de la poudre (émail E préalablement densifié à la flamme) ainsi que les conditions opératoires (#1 du plan d'expériences) optimisées, des essais de pigmentation des émaux ont été réalisés. Cela permettrait en effet d'élargir les domaines potentiels d'application du procédé en permettant la réalisation de couches colorées. D'autres poudres ont donc été élaborées, basées sur la composition E (Tableau 22) et plusieurs types de pigments ont été considérés.

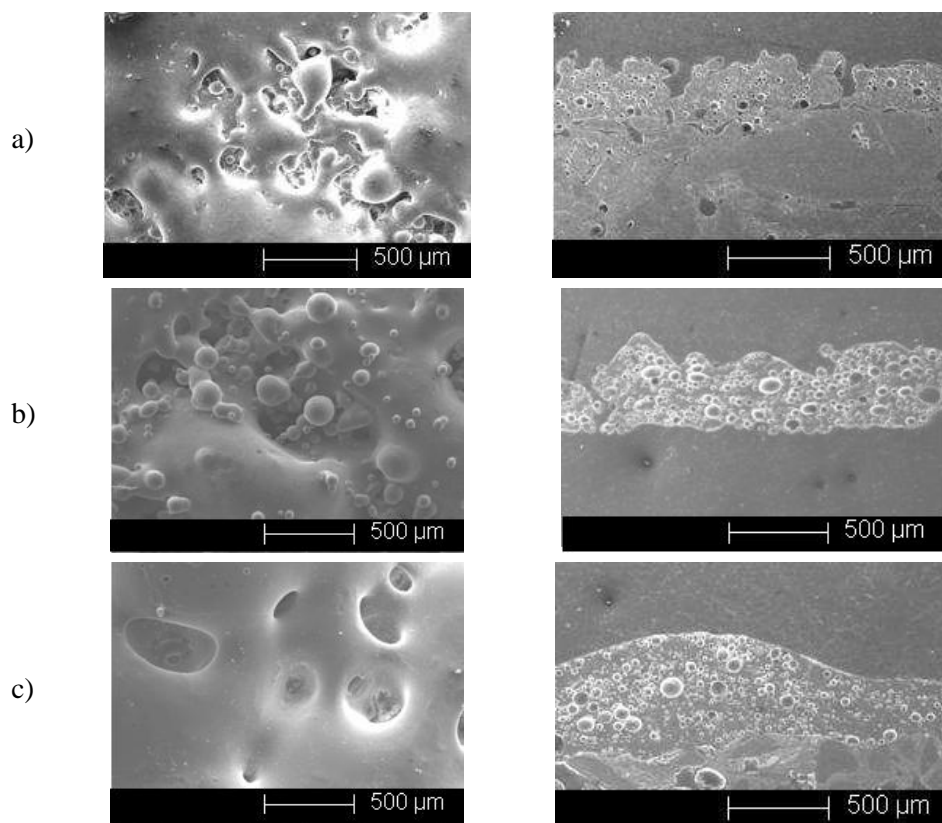


Figure 47 : Surfaces brutes et coupes polies (MEB, SE) des dépôts obtenus à partir des compositions pigmentées : a) rose, b) bleue, c) verte.

**Tableau 22 : Caractéristiques des poudres pigmentées testées et des dépôts obtenus.**

<i>caractéristiques</i>		<i>émail rose</i>	<i>émail bleu</i>	<i>émail vert</i>
nature du pigment		manganèse-alumine (Mn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	oxyde de cobalt (CoO)	oxyde de chrome (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
proportion de pigment [% massique]		10	1	1
évolution de la couleur	émail brut	rose pâle	bleu-gris pâle	vert pâle
	émail densifié	rose vif	bleu vif	vert vif
	dépôt	rose vif	bleu vif	vert vif
épaisseur moyenne de dépôt [ $\mu$ m] (variabilité, %)		216 (20)	330 (14)	363 (16)
taux de porosité moyen [%]		7	13	13
test de fusibilité (les valeurs entre parenthèses sont celles de l'émail de référence E)	étalement à 900°C [mm]	-	17,2 (18,6)	15,3 (18,6)
	étalement à 1000°C [mm]	-	22,5 (25,0)	22,2 (25,0)
	étalement à 1100°C [mm]	-	27,2 (28,5)	27,6 (28,5)

*les pastilles pour le test d'étalement présentent initialement une hauteur de 4,50 mm et un diamètre de 13,15 mm*

Dans un premier temps, il s'agit de vérifier que les pigments résistaient aux températures utilisées (la température de la flamme pouvant atteindre 3000°C) : les résultats sont satisfaisants puisque les couleurs sont accentuées par le traitement thermique indiquant en première approximation que les pigments sont répartis de manière homogène dans le flux vitreux.

De plus, il est intéressant de remarquer que la morphologie de dépôt varie légèrement suivant le pigment utilisé (Figure 47). C'est le pigment vert, à base d'oxyde de chrome qui offre les meilleures cohésions du dépôt et couvertures du substrat. Il semble indispensable d'affiner les paramètres opératoires pour les deux autres pigments testés, en particulier pour le rose à base de manganèse et d'alumine : il paraît nécessaire d'apporter plus de chaleur au système, en réduisant la vitesse de projection par exemple. Cela peut s'expliquer par une légère modification des propriétés physiques des poudres, par rapport à l'émail de référence de composition E, du fait de l'addition du pigment : le pigment Mn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, introduit en quantité non-négligeable (10% en masse), a pu avoir pour effet d'augmenter la température de couverture. Or, l'étude précédente (chapitre 3) a montré qu'une telle évolution est défavorable à la formation du dépôt.

Il est difficile de quantifier les variations de propriétés physiques des émaux dues à l'addition des pigments, mais des tests de fusibilité (les émaux subissent différents traitements thermiques, jusqu'à 900, 1000 et 1100°C, avec une vitesse de montée de 11°C.min<sup>-1</sup>, et un palier à la température maximale de 5 min) prouvent bien des différences de mouillabilité d'une composition à l'autre par rapport à l'émail de référence E (Figure 45 et Figure 47). Ces différences d'étalement notamment peuvent être attribuées à des modifications de la température de couverture (Tableau 22).



## CHAPITRE 5 : Mécanisme de formation des couches

Cette étude a permis de collecter des éléments permettant de définir plus en détail le mécanisme de formation des couches. Au vu des coupes polies des dépôts, il est clair que ceux-ci ne présentent pas une structure lamellaire comme celle conventionnellement rencontrée avec des matériaux céramiques cristallisés. Cela peut s'expliquer par le fait que les émaux sont principalement composés de silice, ce qui induit de hautes tensions de surface, de l'ordre de  $0,3 \text{ N.m}^{-1}$ .

Pour illustrer ce phénomène, des particules projetées (de composition E) ont été collectées sur une lame de verre (un seul passage devant la torche, à un débit de poudre dix fois plus faible que le débit nominal) et observées au microscope optique (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). La forme des particules projetées, leur taille et leur étalement ont pu être quantifiés par analyse d'images. Après passage dans la flamme, les particules conservent une forme circulaire à l'impact sur le substrat, avec un diamètre moyen de l'ordre de  $70 \mu\text{m}$ . de plus, le taux d'écrasement et le taux d'éclaboussure, définis d'après les Équation 11 et Équation 12 sont estimés à 1 [104]. De telles valeurs sont typiques d'un mauvais mouillage voire d'un démoillage des particules très visqueuses d'émail.

A partir de ces résultats, un mécanisme de formation des dépôts peut être suggéré (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). En fait, à cause des hautes tensions superficielles, l'angle de contact entre le substrat et les particules ramollies est supérieur à  $90^\circ$ , ce qui limite l'étalement des particules (ce qui correspond au démoillage). Néanmoins, les particules ramollies peuvent coalescer sur le substrat pour former une monocouche. De la porosité fermée peut alors se développer par coalescence des vides présents entre les particules d'émail toujours quasi-sphériques. En conclusion, le mécanisme de formation des dépôts d'émaux projetés par flamme oxyacétylénique diffère de ceux rencontrés lors de la projection de matériaux céramiques cristallisés, voire d'alliages métalliques. En effet, les dépôts d'émaux résultent de la coalescence des particules ramollies (couches réalisées en une seule passe) plutôt que de l'empilement de lamelles individuelles (revêtements obtenus en plusieurs passes) [105].

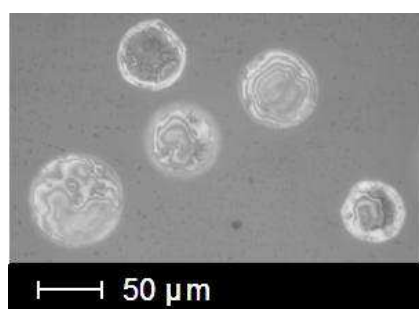


Figure 48 : Particules d'émail E projetées sur une plaque de verre (microscope optique).

$$\tau_{\text{éclaboussures}} = \frac{1}{4\pi} \frac{p^2}{A} \quad \text{Équation 11}$$

Où  $\tau_{\text{éclaboussures}}$  est le taux d'éclaboussures [-] ;

$p$  est le périmètre moyen des particules projetées [m] ;

$A$  est l'aire moyenne des particules projetées [m].

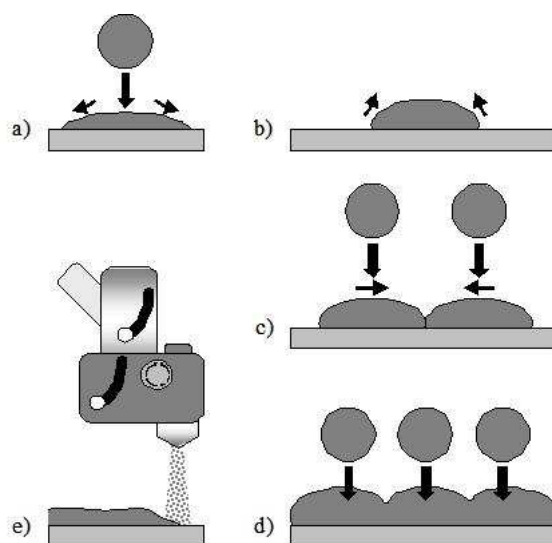
$$\tau_{\text{écrasement}} = \frac{D_{\text{éq}}}{D_{\text{moy}}} = \frac{\sqrt{\frac{4A}{\pi}}}{D_{\text{moy}}} \quad \text{Équation 12}$$

Où  $\tau_{\text{écrasement}}$  est le taux d'écrasement [-] ;

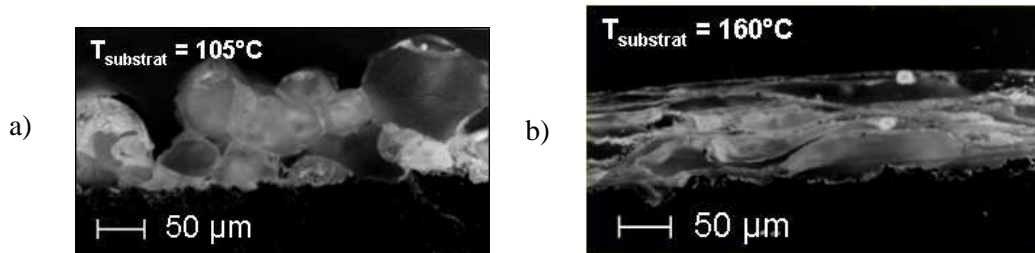
$D_{\text{éq}}$  est le diamètre équivalent moyen des particules projetées [m] ;

$D_{\text{moy}}$  est le diamètre moyen des particules projetées [m].

D'autres matériaux présentent des analogies avec les émaux en projection thermique [106]. En effet, lors de la projection de polymères par torche à flamme, les dépôts se forment également par coalescence des particules (Figure 50a). Dans ce cas, la température du substrat joue un rôle important sur le mécanisme de formation de la couche : une fois que la surface du substrat atteint une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère, les particules finissent de s'étaler et la couche de se lisser (Figure 50b). Un tel mécanisme n'est pas applicable dans le cas étudié, puisque la température de dégradation du substrat béton, de l'ordre de 250°C, est bien inférieure à la température de couverture de l'émail, estimée à 850°C.



**Figure 49 : Mécanisme de formation des dépôts d'émaux par projection flamme : a) étalement de la particule à l'impact, b) démouillage, c) coalescence des particules, d) suite de la coalescence, e) constitution d'une monocouche.**



**Figure 50 : Vue en coupe (MEB, SE) d'un dépôt de PMMA réalisé par projection flamme a)  $T_{\text{substrat}} < T_g$ ,  
b)  $T_{\text{substrat}} > T_g$ .**

Cette partie de l'étude a démontré toute l'importance de maîtriser les propriétés des poudres projetées et la nécessité d'ajuster les paramètres opératoires. Ce travail a également permis de prouver que seuls le pas de balayage et la distance de projection étaient influents sur la morphologie de dépôt dans la gamme de paramètres testés. Enfin, l'étude des structures a mis en évidence le phénomène de démouillage des émaux, qui conduit à un mécanisme de formation de dépôt particulier, par coalescence et constitution d'une monocouche. La suite du travail va consister au transfert du procédé sur "grandes" surfaces, afin d'étudier les effets de la thermique sur la formation des couches.



## PARTIE 4

Procédé appliqué aux grandes surfaces (quelques  
décimètres carrés) - optimisation de l'histoire  
thermique



## **PARTIE 4 : PROCÉDE APPLIQUE AUX GRANDES SURFACES (QUELQUES DECIMETRES CARRES)-OPTIMISATION DE L'HISTOIRE THERMIQUE**

Pour cette partie de l'étude, les substrats sont des plaques de 15 mm × 1200 mm<sup>2</sup>, de même morphologie et composition chimique que ceux considérés dans la partie 2 de ce mémoire. Ce type de matériau a été sélectionné intentionnellement : il est peu résistant thermiquement (dégradation significative au-delà de 300°C) et son étude devrait permettre donc de mettre en évidence les phénomènes mis en jeu. L'optimisation des paramètres opératoires de réalisation des couches doit donc être conduite sur une fenêtre plus étroite afin de réduire au maximum la dégradation du substrat.

Tous les essais réalisés sur grandes surfaces ont été effectués en collaboration avec le Centre d'Ingénierie en Traitements et Revêtements de surface Avancés (CITRA, Limoges) disposant d'un système robotisé permettant d'adresser plus simplement le traitement de plus grandes surfaces.

Une partie du travail est consacrée à l'étude de la dégradation du substrat en cours de procédé. Des mesures de flux thermiques réalisés par calorimétrie permettent de compléter l'étude.

### **CHAPITRE 1 : Influence de l'histoire thermique sur la formation des couches**

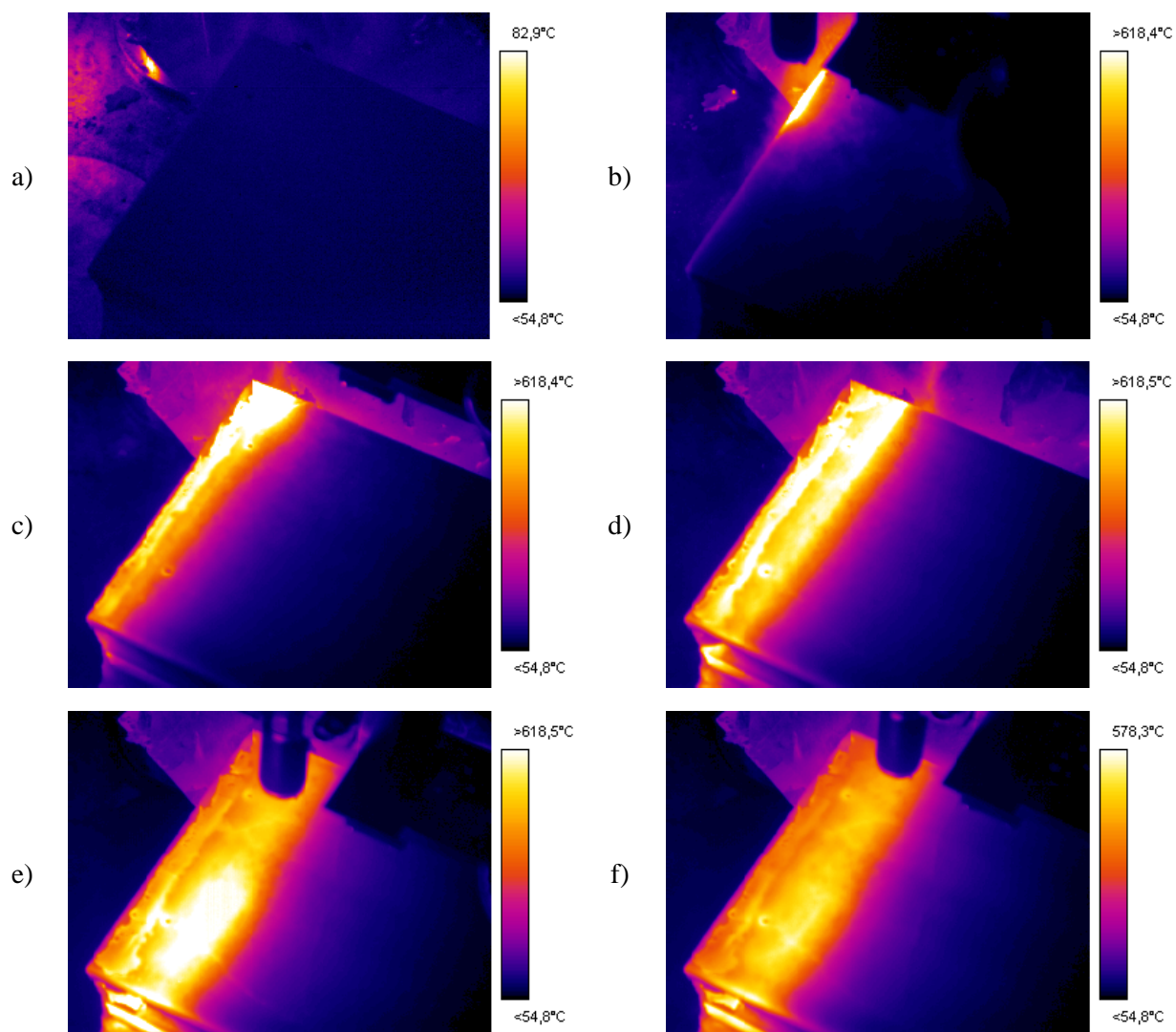
#### **1.1 Suivi du procédé par caméra thermique**

Les premiers essais sur grandes surfaces ont montré que l'adhérence du dépôt est améliorée au fur et à mesure de la construction de la couche à la surface du substrat : en effet, une zone du dépôt d'environ 25 mm de large démouille systématiquement en bord de substrat. Le reste du revêtement adhère raisonnablement au substrat dès lors que la surface du substrat à traiter a atteint une température seuil sous l'action d'un transfert de chaleur conductif de la couche déjà déposée. L'histoire thermique du substrat et en particulier la température de sa surface à traiter ont donc une influence sur le mécanisme de formation du dépôt [105].

Afin d'estimer une température minimale de substrat permettant la formation de dépôt sans démouillage, des essais de projection ont été réalisés (dans les conditions opératoires de référence) avec enregistrement simultané d'images par caméra Infra-Rouge (Figure 51 : le point le plus lumineux et donc le plus chaud correspond à la position de la torche). Ces essais ont été effectués en collaboration avec le laboratoire LERMPS (Université de Technologie de Belfort-Montbéliard). Ils ont pour but de déterminer les conditions optimales de projection, en procédant à un préchauffage du substrat sans altérer la structure de celui-ci. La Figure 51c illustre bien le démouillage de la première partie du dépôt : ce

phénomène est de plus exacerbé par la désorption d'eau et la décomposition d'hydrates présents dans le substrat, défavorable à un bon accrochage des particules d'émail (chapitre 2).

Ces images illustrent les évolutions de température lors de la projection : une température optimale de substrat est ainsi estimée à environ 270°C.



**Figure 51 : Images obtenues par caméra IR lors de la projection sur grande surface : a) substrat "froid", avant allumage de la torche, b) tout début de la projection, c) premières passes réalisées, avec décollement du dépôt, d) et e) suite de la projection, f) dépôt terminé, torche éteinte.**



## 1.2 Calorimétrie

### a. Principe

Il est important d'estimer le flux thermique transmis au substrat par la torche et les particules projetées. En effet, celui-ci doit être assez important pour améliorer l'étalement et la mouillabilité de l'émail mais ne doit pas conduire à une décomposition thermique du substrat, ni au développement de contraintes résiduelles trop élevées qui seraient néfastes à la tenue de la couche soit par relaxation par fissuration, soit par délamination à l'interface.

Il s'agit donc de déterminer la densité de flux thermique reçue par le substrat. Pour cela, il suffit de calculer la quantité de chaleur reçue donnée par l'Équation 13. La puissance thermique équivalente peut alors être déduite comme étant la dérivée de la quantité de chaleur par rapport au temps (Équation 14). La densité de flux thermique [ $\text{W.m}^2$ ] peut enfin être définie comme étant le rapport de la puissance thermique sur la surface de mesure [ $\text{m}^2$ ] [107].

$$Q = m_{eau} \cdot C_{p_{eau}} \cdot \Delta T \quad \text{Équation 13}$$

où  $Q$  est la quantité de chaleur reçue [J] ;

$m_{eau}$  est la masse d'eau [kg] ;

$C_{p_{eau}}$  est la chaleur spécifique de l'eau [ $4,18 \cdot 10^3 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ] ;

$\Delta T$  est la différence de température mesurée [K].

$$P_{th} = \frac{dQ}{dt} = D_{eau} \cdot d_{eau} \cdot C_{p_{eau}} \cdot (T_{entrée} - T_{sortie}) \quad \text{Équation 14}$$

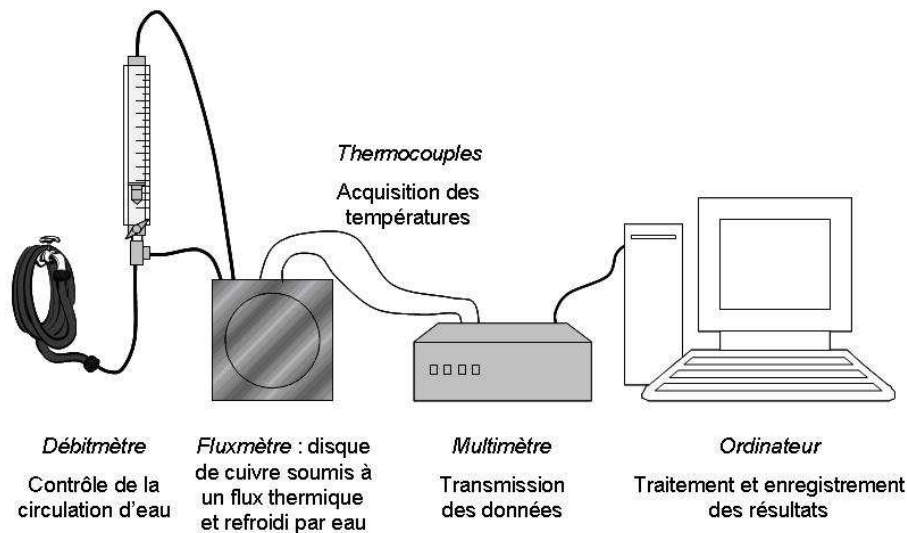
où  $P_{th}$  est la puissance thermique équivalente calculée [W] ;

$D_{eau}$  est le débit massique d'eau mesuré [ $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ] ;

$d_{eau}$  est la masse volumique de l'eau [ $1000 \text{ kg.m}^{-3}$ ].

### b. Appareillage

Pour définir les conditions optimales d'un préchauffage, des mesures du flux thermique apporté par la flamme et les particules projetées sont effectuées à l'aide d'un calorimètre à circulation d'eau. La flamme oxyacétylénique est dirigée perpendiculairement à la surface de cuivre (conductrice thermique) du fluxmètre, surface refroidie par un circuit d'eau secondaire. Le débit d'eau est contrôlé par un débitmètre à flotteur. Deux thermocouples permettent de mesurer la température de l'eau en amont et en aval du circuit d'eau principal. Les valeurs sont obtenues par un multimètre Keithley 2700 et transmises sur un ordinateur pour le traitement des résultats. La Figure 52 décrit l'appareillage utilisé pour mesurer le flux thermique reçu. Des mesures en stationnaire ont été réalisées pour différents diamètres de disques de cuivre et différentes distances de projection.



**Figure 52 : Schéma de principe de la mesure de flux thermique**

### **c. Contribution des particules et de la flamme**

Les courbes de la Figure 53 ont pu être déduites des mesures réalisées suivant le protocole du paragraphe 1.2.b. Dans un premier temps, les essais ont été effectués sur un disque de diamètre 12 cm (surface de 113 cm<sup>2</sup>), pour différentes distances de projection. Il s'agit de déterminer la contribution des particules projetées sur le flux total. Deux séries de manipulations sont donc conduites en parallèle : mesures avec la flamme seule et avec la flamme et la poudre. Connaissant la contribution de la flamme seule, il est alors possible d'en déduire celle de l'émail projeté (pour un débit de poudre constant de 20 g.min<sup>-1</sup>) en soustrayant la contribution de la flamme à la contribution totale. Cette approche repose sur l'hypothèse suivante : la fraction d'énergie de la flamme requise pour porter les particules à une température supérieure à la température de couverture est faible devant l'énergie totale de la flamme. En première approximation, cette hypothèse est réaliste dès lors que l'énergie de la flamme est estimée être de l'ordre de 1300 kJ.mol<sup>-1</sup> [108] alors que l'énergie requise pour porter les particules à une température supérieure à la température de couverture est de l'ordre de 38 kJ.mol<sup>-1</sup>.

Les évolutions de la densité moyenne de flux thermique due à la flamme seule et à la flamme et la poudre sont linéaires. Par ailleurs, elles présentent les mêmes coefficients directeurs, ce qui montre que la contribution de la poudre est constante quelle que soit la distance de projection dans le domaine étudié : cette inertie thermique peut s'expliquer par des tailles de particules assez importantes, de l'ordre de 60 μm. L'apport de la poudre à la densité totale de flux est de l'ordre de 0,1 MW.m<sup>-2</sup>. Dans les conditions de tir optimisées (distance de projection de 90 mm), la flamme apporte quant à elle environ 0,4 MW.m<sup>-2</sup> (contribution de 80%). Dans la gamme de mesure, la contribution des particules est comprise entre 17% pour une distance de projection de 40 mm, et 38% pour une distance de projection de 170 mm.

Dans les conditions de projection de référence, la contribution de la flamme est donc prépondérante sur la densité totale de flux thermique devant celle de la poudre. C'est pourquoi, la suite de l'étude est uniquement consacrée à l'évolution du flux apporté par la flamme seule.

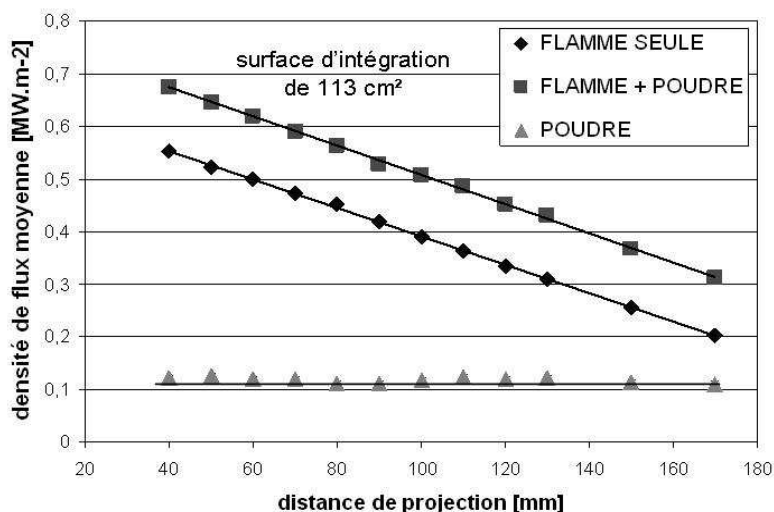


Figure 53 : Flux thermiques apportés par la flamme oxyacétylénique et la poudre E (valeurs expérimentales) en fonction de la distance de projection.

#### d. Contribution de la flamme seule

Des mesures ont donc été réalisées avec différentes surfaces (1 ; 3 ; 12 ; 26 ; 48 et 113 cm<sup>2</sup>) d'intégration. La densité de flux apportée par la flamme oxyacétylénique seule conserve une variation linéaire quelle que soit la surface traitée (dans la gamme de paramètres choisis) : la densité de flux est maximale pour une distance de projection et un diamètre de la surface de mesure minimaux. Cela peut s'expliquer par la répartition gaussienne du flux thermique [109], qui sera maximum au centre (faibles diamètres). A la distance de projection de référence (90 mm), la densité de flux varie entre 0,4 et 2,3 MW.m<sup>-2</sup>, pour des diamètres de surfaces de mesure de respectivement 120 et 12 mm.

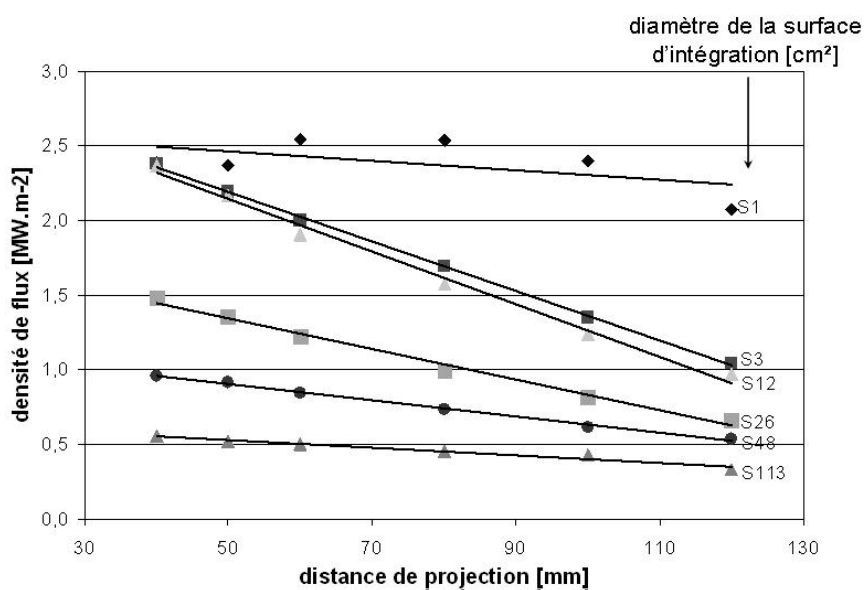


Figure 54 : Flux thermique apporté par la flamme oxyacétylénique seule (valeurs expérimentales) en fonction de la distance de projection et de la surface de mesure.

### 1.3 Détermination d'un flux thermique critique - mise au point d'un protocole de préchauffage

D'expériences préalablement capitalisées, il est manifeste que le préchauffage d'une fine bande de la surface à une température supérieure à la température critique identifiée préalablement est suffisant pour permettre la formation de la couche sur toute la surface du substrat (à partir d'une certaine surface traitée, le substrat atteint la température critique, par conduction) : l'utilisation de la flamme oxyacétylénique apparaît particulièrement appropriée pour permettre un pré-chauffage localisé. En effet, un préchauffage dans un four traiterait l'intégralité de l'échantillon, et sur une profondeur plus importante, risquant ainsi de l'altérer plus à cœur, alors que seul un traitement de surface est nécessaire ici. Du fait de la nature du substrat, les conditions d'un tel traitement thermique doivent être définies avec précaution.

Par extrapolation des courbes expérimentales présentées au paragraphe 1.2., des abaques ont donc pu être tracés (Figure 55). La dégradation du substrat est visible par changement de couleurs de la surface (paragraphe 2.2.1.a.) et la surface à traiter étant connue (bande de 25 mm de large), il suffit de définir la distance torche-substrat adéquate (notée  $d$ ). Pour cela, un premier essai est réalisé à une distance de 90 mm (qui correspond à la distance de projection optimisée) : la torche effectue 4 allers-retours, son axe étant perpendiculaire au bord de la pièce et la vitesse de balayage est fixée à  $150 \text{ mm.s}^{-1}$  (ce qui correspond à la vitesse de projection). La largeur de dégradation correspondante, visible sur la Figure 56a, est mesurée à 30 mm (ce qui équivaut à un diamètre de 60 mm, notée  $D_0$ ). La valeur du rapport  $D_0/d$  peut être déduite par lecture des abaques) : 0,67. Cette valeur peut être reportée sur la courbe correspondant au  $D_{60}$ , permettant ainsi de déterminer un flux maximal à ne pas dépasser :  $0,7 \text{ MW.m}^2$ . Connaissant de plus le diamètre de la surface à traiter (valeur fixée à  $2 \times 25 = 50 \text{ mm}$ ), il suffit de lire la valeur du nouveau rapport  $D_0/d$  en utilisant la droite du  $D_{50}$ , et d'en déduire la nouvelle distance de projection. La valeur ainsi calculée est de 105 mm : un nouvel essai est donc réalisé à cette nouvelle distance, dans les mêmes conditions de cinématique. La bande ainsi dégradée est bien mesurée comme étant de 25 mm (Figure 56b).

Les paramètres de préchauffage définis lors de cette étude sont résumés dans le Tableau 23.

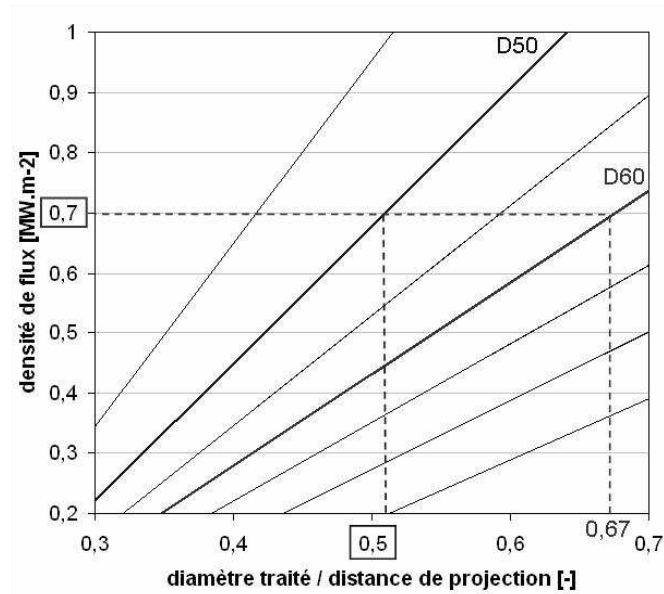


Figure 55 : Abaques de la densité de flux thermique apportée par la flamme en fonction de la distance de projection et du diamètre de la surface traitée.

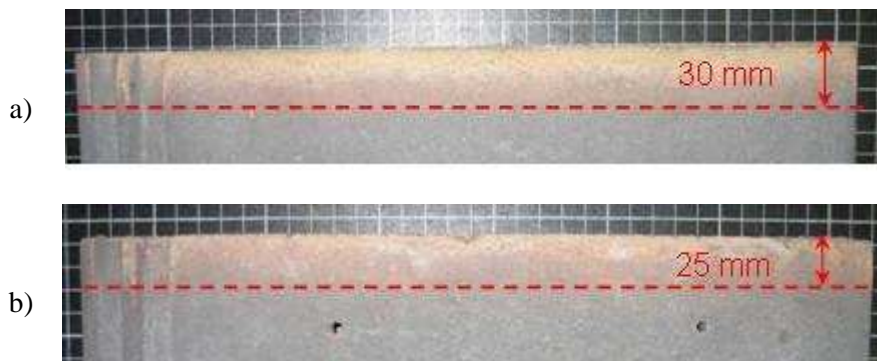


Figure 56 : Morphologie de la surface préchauffée : a)  $d = 90$  mm, b)  $d = 105$  mm.

Tableau 23 : Conditions de préchauffage du substrat.

<i>position torche</i>	axe perpendiculaire au bord de la pièce
<i>paramètres de flamme</i>	stœchiométrie de 0,6 $p_{O_2} = 4,0 \cdot 10^5$ Pa $p_{C_2H_2} = 0,7 \cdot 10^5$ Pa $d_{O_2} = 25$ NL.min <sup>-1</sup> $d_{C_2H_2} = 25$ NL.min <sup>-1</sup>
<i>nombre de passages</i>	4 allers-retours
<i>vitesse de balayage</i>	150 mm.s <sup>-1</sup>
<i>distance torche-substrat</i>	105 mm

## CHAPITRE 2 : Etude de la dégradation du substrat sous l'effet d'un flux thermique

### 2.1 A l'échelle macroscopique

#### a. Modification de la morphologie

Après passage de la flamme sur le substrat (dans les conditions opératoires standard), un changement de couleurs est nettement visible, sur une bande de 30 mm. En effet, la surface brute est grise, alors qu'après traitement thermique deux zones sont distinctes (Figure 57a) :

- une partie de couleur jaune, qui correspond à la région la plus dégradée ;
- une partie intermédiaire de couleur rouge.

Le profil du flux thermique apporté par la flamme, gaussien, permet d'expliquer la répartition de la dégradation (Figure 57b) : la partie la plus dégradée correspond à l'axe de la torche, où le flux est maximal. La dégradation n'est visible que sur une épaisseur de 2 mm. Ces changements d'aspect peuvent être attribués à des modifications de la composition chimique en surface du substrat : étant donnée la nature de celui-ci (liant hydraulique), il paraît probable qu'une dégradation par déshydratation a lieu.

Des mesures de rugosité ont de plus prouvé que si le Ra moyen était quasi-constant entre la surface du substrat brut et dégradé (il passe de 7,8 à 7,4), la variabilité du Ra moyen est fortement augmentée après passage de la flamme : elle passe de 19 à 28%. Ceci peut être attribué au fait que le matériau est devenu plus friable, et confirmerait donc une déshydratation.

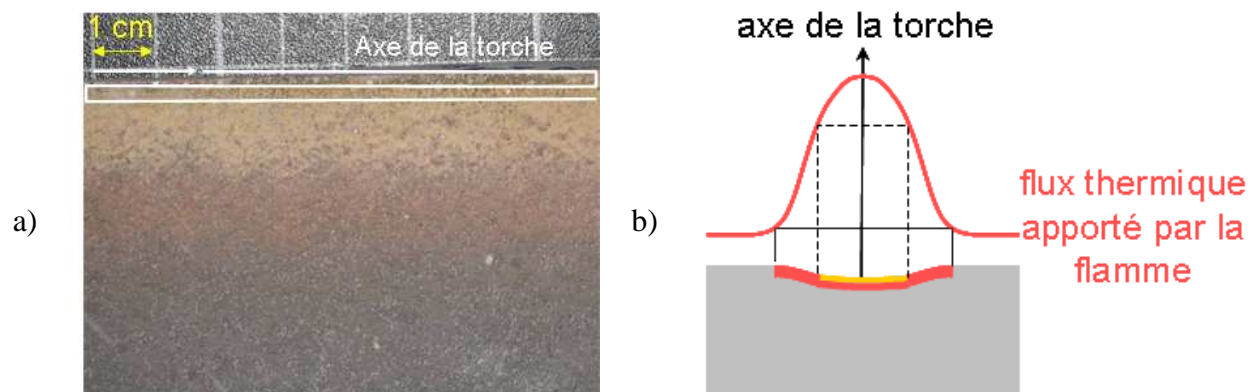


Figure 57 : Dégradation thermique du substrat : a) surface b) vue schématique en section.

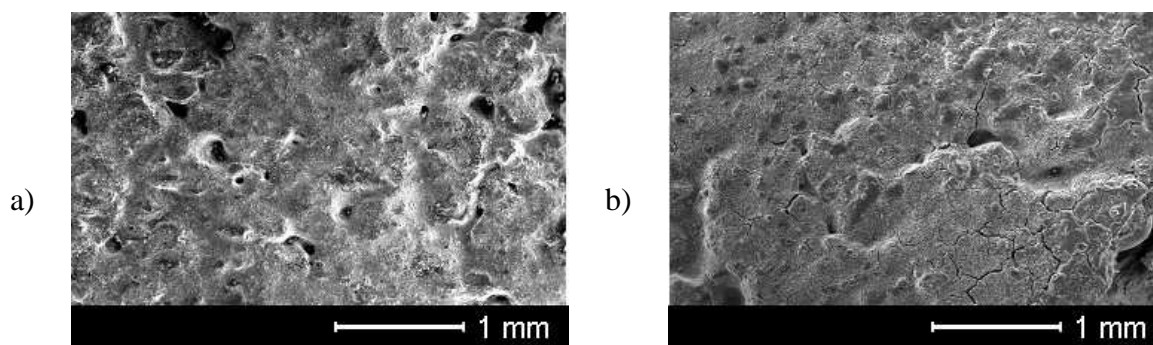
## **b. Modification de la tenue mécanique**

Des tests mécaniques par traction Elcometer (substrat seul) ont permis de quantifier ce phénomène. Sur le substrat brut, la rupture a lieu à 1,9 MPa. Les expériences effectuées sur les substrats ayant subi la projection montre une baisse de résistance à la rupture, puisque les substrats cassent à 0,8 MPa. La fissuration est alors très accentuée, voire catastrophique, la fissuration traversant l'échantillon sur toute son épaisseur.

## **2.2 A l'échelle microscopique**

### **a. Observation au Microscope Electronique à Balayage**

La chute de la tenue mécanique du substrat est confirmée par les observations des surfaces des substrats au Microscope Electronique à Balayage : en effet, les zones soumises à la flamme présentent des microfissures sur l'ensemble des surfaces, orientées suivant les granulats (Figure 58). Toutes ces observations indiqueraient un dégradation par déshydratation suite au traitement thermique [110].



**Figure 58 : Surfaces des substrats (MEB,SE) : a) brut, b) dégradé par la flamme.**

### **b. Analyse par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier**

Ces modifications de morphologies peuvent aussi être le signe de changements de composition chimique. Des analyses par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier ont donc été réalisées pour essayer de mettre en évidence ces phénomènes. Les essais sont effectués en transmission ; pour la préparation des échantillons, les surfaces à analyser sont "grattées" légèrement à l'aide d'une spatule (surfaces assez friables), en veillant à ne pas "creuser" le substrat, pour récupérer un échantillon représentatif (analyse d'un phénomène de surface) ; la matière ainsi récupérée est alors broyée de manière la plus fine et la plus homogène possible au moyen d'un pilon et d'un mortier en agathe ; une pastille de KBr contenant une pointe de spatule du produit à analyser est réalisée et soumise au rayonnement IR.

Les spectres IR ainsi obtenus sont présentés à la Figure 59 et les bandes sont répertoriées dans le Tableau 24 [111, 112, 113, 114]. Les bandes caractéristiques des liaisons O-H et Si-O sont celles observées principalement : les premières correspondent aux hydrates et à l'eau constitutifs du ciment, alors que les secondes confirment le fait que les substrats sont majoritairement composés de silice SiO<sub>2</sub>.

Les trois spectres obtenus pour les trois zones du substrat (brut, "faiblement" dégradé et "fortement" dégradé) sont superposables : seule la bande large entre 975 et 1060 cm<sup>-1</sup> semble évoluer au fur et à mesure du traitement thermique. D'après les travaux référencés [111], [112] et [113], l'élargissement de cette bande est bien caractéristique d'une déshydratation.

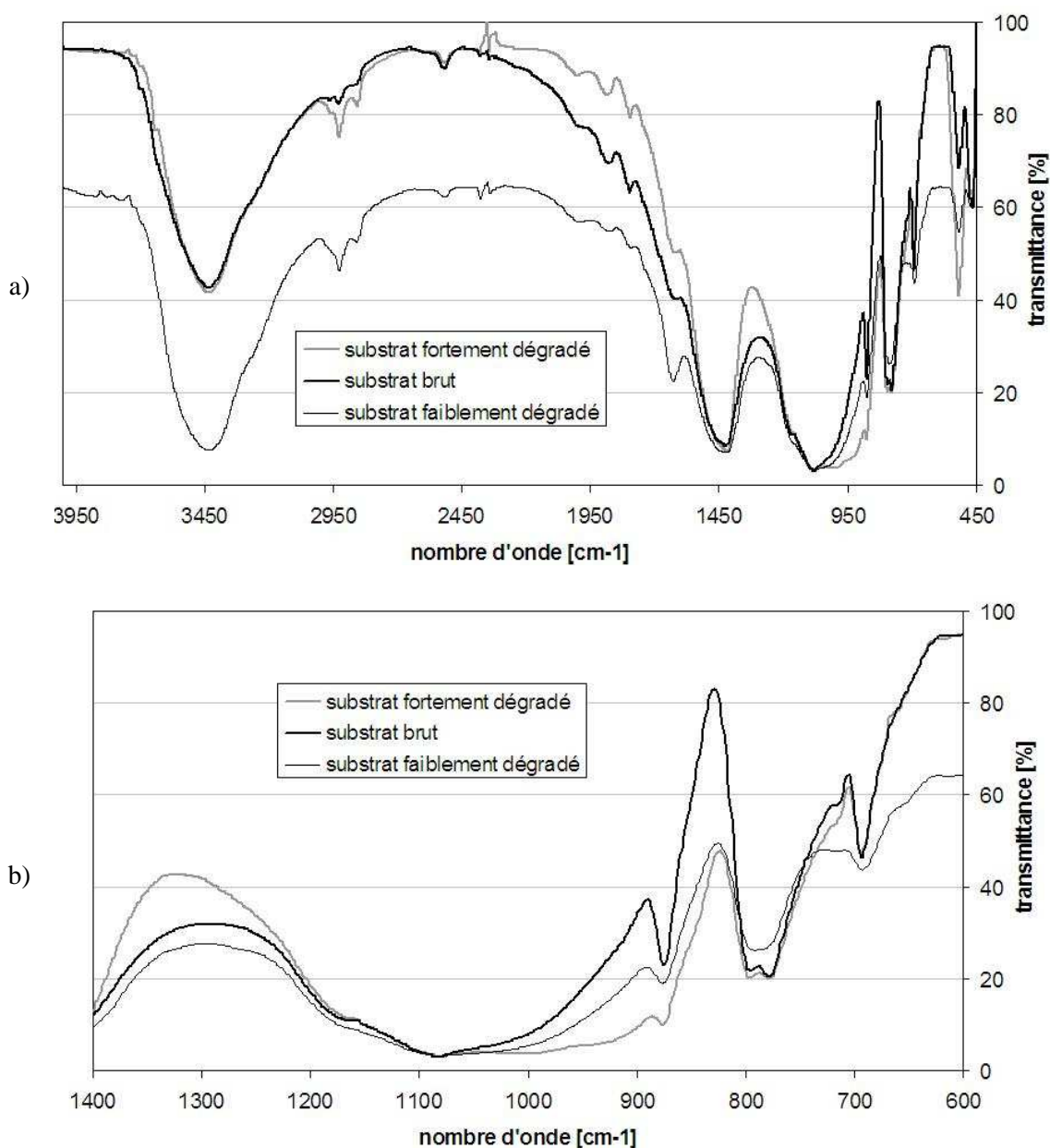


Figure 59 : Spectres IR du substrat brut et dégradé par la flamme : a) entre 4000 et 450 cm<sup>-1</sup>, b) entre 1400 et 600 cm<sup>-1</sup>.



**Tableau 24 : Indexation des raies IR.**

<i>nombre d'onde [cm<sup>-1</sup>]</i>	<i>liaison chimique</i>
455	Si-O-Si rocking [114]
520	Si-O [111]
700	C-O [111]
750	Si-O-Si [113]
780-800	Si-O-Si bending [114]
870	C-O [111]
<b>Bande entre 975 et 1060</b>	<b>Si-O stretching [111]</b>
Bande à 1415	C-O [111]
Epaulement à 1620	O-H [1] et Si-H [114]
Bande large centrée sur 3425	O-H et Si-O [114]

### **c. Analyse thermique**

Des Analyses Thermo-Différentielles et Thermo-Gravimétriques (ATD-TG) ont été réalisées sur substrats bruts et dégradés par la flamme. Pour la préparation des échantillons, les surfaces à analyser sont prélevées de la même façon que pour l'analyse IRTF. Les échantillons sont ensuite chauffés sous air à 10°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 500°C (la littérature donne des températures de dégradation comprises entre 250 et 300°C pour ce type de matériau [115]).

Les courbes obtenues sont présentées à la Figure 60. Une correspondance est visible entre les pics du flux thermique (ATD) et les pertes de masses (TG).

Les résultats obtenus (Tableau 25) sont cohérents avec les travaux des références bibliographiques [116], [117] et [118]. Les deux échantillons présentent des comportements semblables : seules les pertes de masses varient. Trois zones se distinguent.

#### ➤ *Zone 1 (entre 25 et 230°C) :*

Le premier pic observé correspond à un phénomène endothermique : il s'agit de l'évaporation de l'eau présente dans toute la porosité du matériau [116, 117, 118] (l'eau libre, l'eau capillaire et l'eau adsorbée plus ou moins liée aux particules solides). La porosité ouverte du substrat a en effet été estimée entre 4 et 5% par poussée d'Archimède. La présence de différentes classes de tailles de pores induit des départs d'eau à différentes températures. Ceci peut expliquer l'aspect très élargi du premier pic, qui est certainement la résultante du chevauchement de plusieurs pics de départ d'eau, la contribution individuelle de ces derniers étant difficilement quantifiable [117]. Suivant la vitesse de chauffage à laquelle est soumis l'échantillon, l'expulsion de l'eau libre peut continuer jusqu'à 220°C [118]. Il est à noter que si les 2 pics de flux thermiques sont centrés sur les mêmes températures pour le substrat brut et le substrat dégradé, les intensités et les pertes de masses diffèrent, alors que les échantillons ont été

stockés dans les mêmes conditions (atmosphère et notamment taux d'humidité identiques). Les valeurs sont en effet inférieures dans le cas du substrat dégradé (Tableau 25). Cela peut s'expliquer par l'hétérogénéité de morphologie du substrat due à sa composition : les échantillons prélevés étant de l'ordre du milligramme, ils ne sont pas forcément représentatifs de tout le matériau. De plus, le traitement à la flamme modifiant la morphologie de la surface, il est possible que le mécanisme d'adsorption de l'eau soit également modifié.

➤ *Zone 2 (entre 230 à 350°C) :*

Le deuxième pic observé semble correspondre à une décomposition des hydrates, c'est-à-dire au départ de l'eau chimiquement lié aux hydrates. Suivant la nature chimique de l'hydrate, cette décomposition peut avoir lieu à des températures plus ou moins élevées, comprises entre 140 et 360°C [118]. Dans le cas étudié, il se peut que ce pic corresponde à la superposition de plusieurs décompositions. Par ailleurs, le phénomène de déshydratation est endothermique (absorption d'énergie), alors que la deuxième réaction observée sur nos analyses est exothermique (libération d'énergie) : ceci peut s'expliquer par la superposition d'un changement de phase cristalline. A cette température, en présence de gypse, un changement de  $\text{CaSO}_4$  hexagonal en rhombique s'accompagne de libération d'énergie [117]. Le pic exothermique observé pourrait aussi être dû à la décomposition d'additifs de type superplastifiants introduits au moment de la formulation du béton [119]. Dans le cas étudié, les phénomènes exothermiques sont prépondérants par rapport aux départs d'eau liée. Pour vérifier ces hypothèses, il faudrait connaître très exactement la composition du substrat et calculer les pertes de masses et les échanges d'énergie théoriques. Par ailleurs, il est intéressant de constater que les pertes de masses et les libérations d'énergie sont inférieures dans le cas du substrat soumis à la flamme : cela confirme une modification chimique, les réactions sont déjà amorcées.

➤ *Zone 3 (entre 350 et 500°C):*

Il est évident que d'autres phénomènes surviennent lorsque la montée en température est poursuivie (une troisième perte de masse est entamée après 400°C) : en effet, l'étape 2 peut conduire à la formation de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  par décomposition du silicate de calcium hydraté CSH. Entre 400 et 600°C, il peut alors se produire une déshydroxylation, qui forme  $\text{CaO}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Pour des traitements thermiques encore plus élevés (entre 600 et 800°C), la décarbonatation de  $\text{CaCO}_3$ , pour former  $\text{CaO}$  et  $\text{CO}_2$  [116, 117] est possible. Tous ces phénomènes sont endothermiques.

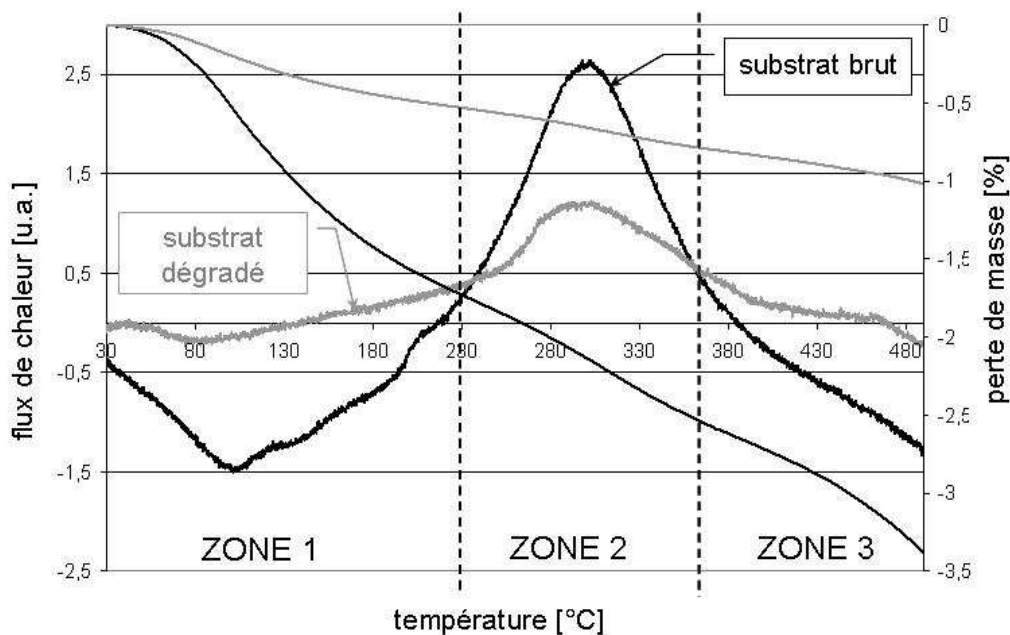


Figure 60 : Courbes ATD-TG des substrats bruts et dégradés par la flamme.

Tableau 25 : Analyse des courbes ATD-TG des substrats.

	<i>perte de masse totale [%]</i>	<i>pertes de masse [%]</i>	<i>nature et position des pics</i>
substrat brut	-2,57	-1,71	pic endothermique (maxi à 100°C)
		-0,86	pic exothermique (maxi à 300°C)
substrat dégradé	-0,83	-0,54	pic endothermique (maxi à 100°C)
		-0,29	pic exothermique (maxi à 300°C)

#### d. Analyse par diffraction des rayons X

Pour confirmer les résultats de l'ATD-TG, des analyses par diffraction des rayons X des surfaces des substrats sont également réalisées. Les diagrammes obtenus pour un substrat brut et fortement dégradé (couleur jaune) sont comparés sur la Figure 61. L'indexation des pics est détaillée dans le Tableau 26 [120, 121].

Trois phases cristallines sont décelables sur le diagramme du substrat brut :  $\text{SiO}_2$   $\alpha$  rhomboédrique,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  hexagonal et  $\text{CaSi}_2\text{O}_5$  triclinique. Après passage de la flamme, seul le quartz demeure : la phase  $\alpha$  est stable jusqu'à 573°C (la hauteur des pics n'est pas représentative d'un échantillon à l'autre, elles ne permettent pas de conclure sur les concentrations des phases). Il y a donc eu modification de la composition chimique, mais aucune nouvelle phase cristalline n'est apparue. La disparition du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  semble confirmer la déshydratation observée lors de l'analyse par Infra-Rouge à Transformée de Fourier.

Remarque : du fait du caractère hétérogène du matériau, il est possible que d'autres phases cristallines présentes dans celui-ci n'aient pas été détectées.

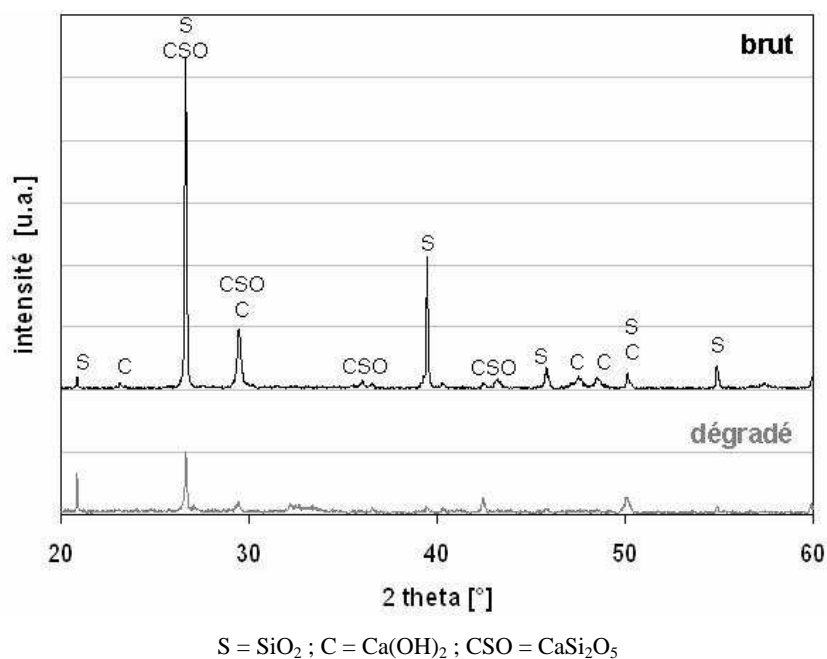


Figure 61 : Diffractogrammes (rayons X) obtenus sur le substrat brut et dégradé par la flamme.

Tableau 26 : Indexation des pics de diffraction des rayons X obtenu sur le substrat.

$2\theta [^\circ]$	phase cristalline
20,85	SiO <sub>2</sub> $\alpha$ rhomboédrique [122]
26,63	
39,45	
45,82	
50,11	
54,88	
23,15	Ca(OH) <sub>2</sub> hexagonale [123]
29,44	
47,66	
48,57	
50,11	
26,63	CaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> triclinique [124]
29,44	
32,21 ; 37,28	
47,11	
50,11	

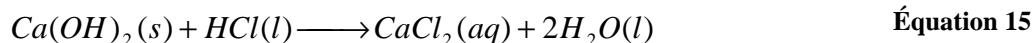
## CHAPITRE 3 : Phénomènes influant sur l'adhérence des dépôts

Le travail consiste à déterminer ici les conditions d'une bonne adhérence du dépôt au substrat. Il s'agit donc de tester les effets de la flamme sur la physico-chimie du système d'une part, et sur l'ancrage mécanique de l'émail sur le substrat d'autre part. Les morphologies des couches pourront permettre d'évaluer les influences éventuelles des différents facteurs étudiés, de compléter les mécanismes de formation de dépôt, et de conclure sur les meilleures conditions expérimentales.

### 3.1 Modification de la chimie du substrat

#### a. Lavage préalable de la surface

Dans un premier temps, des tests de lavage préalable du substrat à l'acide chlorhydrique (8%) ont été réalisés. Il s'agissait de dissoudre l'hydrate de calcium (Équation 15) formé à la surface lors de la découpe des substrats, dans le but d'améliorer l'adhérence du dépôt sur l'ensemble de la surface. C'est une procédure couramment employée en génie civil [125] : l'acide chlorhydrique dilué est appliqué sur la surface à traiter au moyen d'un badigeon. Après cinq minutes d'application, la surface est rincée à l'eau pour évacuer la phase aqueuse formée. Le substrat est ensuite séché 24 heures à l'étuve à 50°C avant projection.



Remarque : Des analyses par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier ont été réalisées, pour déceler un éventuel changement de composition chimique, mais les deux spectres sont superposables (Figure 62).

Des essais de projection ont alors été réalisés sur les surfaces ainsi traitées, dans les conditions opératoires de référence (sans préchauffage) : le lavage à l'acide n'a en rien amélioré l'adhérence de la couche, puisque un démouillage est toujours observable en début de projection. A ce stade, il est donc possible de conclure que la modification chimique du substrat induite par le lavage à l'acide n'influence pas significativement le mécanisme de formation du dépôt.

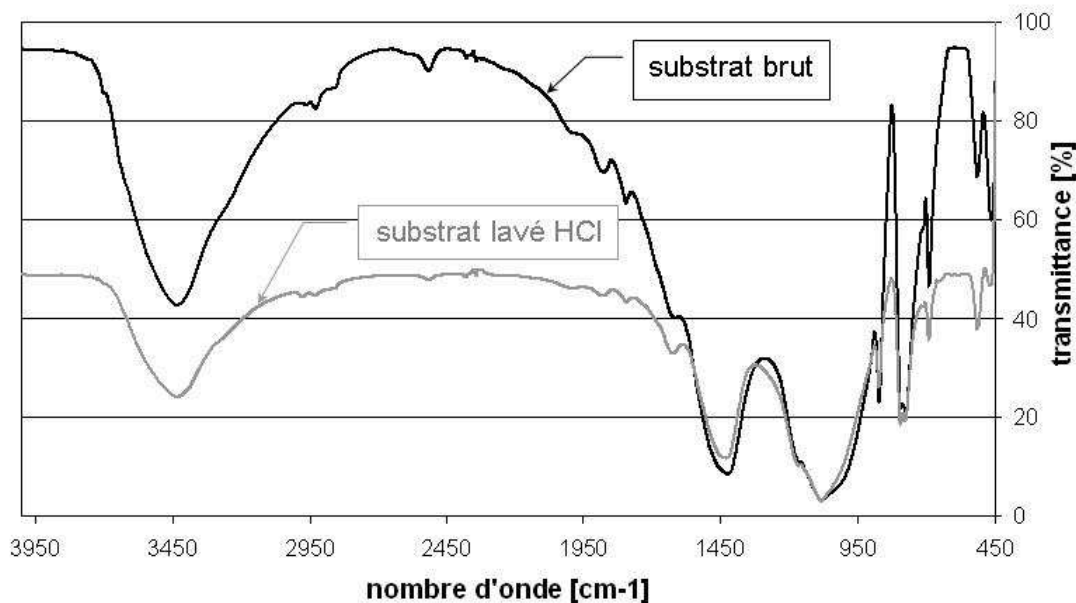


Figure 62 : Spectres IR du substrat brut et lavé à l'HCl.

### b. Désorption préalable des espèces présentes en surface

Du fait de la nature chimique et de la structure poreuse du substrat, une autre piste envisagée pour expliquer la faible adhérence du dépôt est la désorption d'hydrates en cours de projection (paragraphe 2.2).

Des essais de prétraitements préalables à la flamme de la surface visant à désorber ces hydrates préalablement à la construction de la couche ont donc été réalisés : il s'agit des mêmes conditions opératoires que celles définies pour le préchauffage (Tableau 23). La surface ainsi traitée est laissée à refroidir à l'air libre pendant une dizaine de minutes puis un essai de projection est effectué dans les conditions de référence. La désorption préalable d'espèces chimiques présentes en surface de substrat ne semble pas améliorer l'adhérence du dépôt, étant donné qu'un décollement important du revêtement est toujours visible sur les premières zones revêtues des échantillons.

## 3.2 Modification de la physique du système

Plusieurs essais sont effectués (Tableau 27) au cours desquels la quantité de matière déposée par unité de surface varie. Cet apport de matière se traduit par un accroissement de la quantité de chaleur transmise au substrat lors du refroidissement par conduction à l'interface : de ce fait, la température du substrat se trouve augmentée par rapport aux essais précédents. Dans tous les cas considérés, l'adhérence de la couche semble satisfaisante dès le début de la projection et aucun démouillage dans ces zones n'est à noter : c'est donc bien la température du substrat qui influence majoritairement l'adhérence du dépôt.

Pour renforcer cette conclusion, il a été constaté que si la quantité de matière est insuffisante (essais #3 et #4), le dépôt a tendance à démouiller sur l'ensemble de la surface : cela peut s'expliquer par le fait que la quantité de chaleur apportée par les particules et la flamme est moins importante, ce qui se traduit par une viscosité d'émail trop importante pour une bonne formation de dépôt. Dans ce cas, le préchauffage ne suffit pas à compenser le défaut de flux thermique apporté pendant la projection.

Il semble donc intéressant d'augmenter le débit de poudre (Figure 64a et Figure 65a): en effet, en apportant plus de matière (essai #4), aucun démouillage n'est constaté, la porosité ouverte est réduite et le substrat est mieux couvert (épaisseur de dépôt supérieure). Les taux de porosité restent identiques (10%). Dans ce cas toutefois, et du fait de l'apport d'une plus grande quantité de matière, des contraintes thermiques résiduelles importantes se créent. Le dépôt a alors tendance à fissurer au refroidissement, notamment près des bords de l'échantillon, et donc à se décoller. C'est pourquoi la valeur du débit optimal de poudre identifiée précédemment comme étant de l'ordre de  $20 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$  est confirmée ici.

En conclusion, le préchauffage du substrat est indispensable dans le cadre de l'étude, comme cela a déjà été prouvé dans certains cas en projection thermique [105], mais la couche ne se forme pas si la quantité de matière introduite est insuffisante. La configuration étudiée ici présente néanmoins un avantage par rapport à la projection par plasma : le préchauffage du substrat sur une bande de 25 mm de large est suffisant, il n'est pas nécessaire de traiter toute la pièce (gain de temps et économie de consommables). Cela s'explique par le fait que la flamme en impact sur le substrat se développe radialement : le préchauffage est ainsi assuré au fur et à mesure de la projection en avant de la zone de construction de la couche. De même, ce développement radial permet de maintenir plus longtemps la partie émaillée à l'état pâteux en arrière de la zone de construction du dépôt permettant ainsi d'améliorer la morphologie de dépôt (lissage de la surface, évacuation des porosités). Ce phénomène est observable sur les photographies de la Figure 63.

**Tableau 27 : Conditions opératoires pour tester l'effet d'une modification de la physique du système.**

	<i>essai #1</i> <i>(référence)</i>	<i>essai #2</i>	<i>essai #3</i>	<i>essai #4</i>	<i>essai #5</i>
<i>préchauffage (Tableau 23)</i>	oui	oui	oui	oui	oui
<i>débit massique de poudre</i> <i>[g.min<sup>-1</sup>]</i>	20	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>20</b>	<b>40</b>
<i>vitesse de projection [mm.s<sup>-1</sup>]</i>	150	150	150	<b>225</b>	150
<i>pas de balayage [mm]</i>	3	3	<b>6</b>	3	3
<i>distance de projection [mm]</i>	90	90	90	90	90

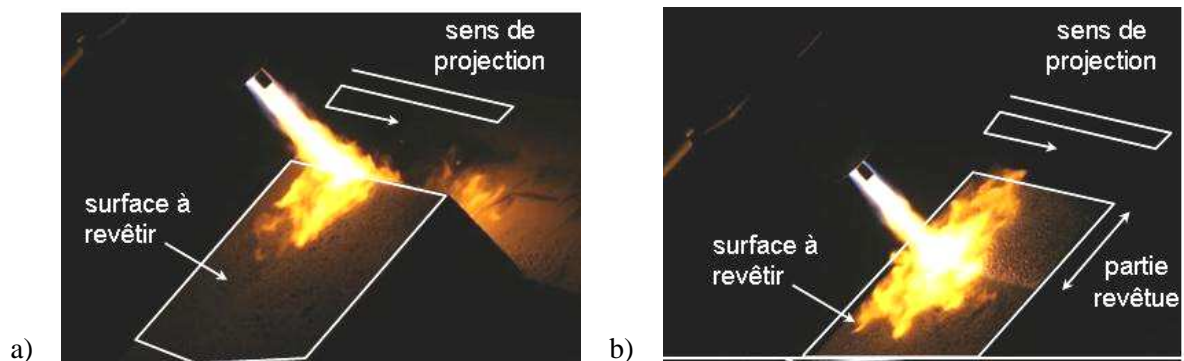


Figure 63 : Photographies prises en cours de procédé : a) début de la projection, b) suite de la projection.

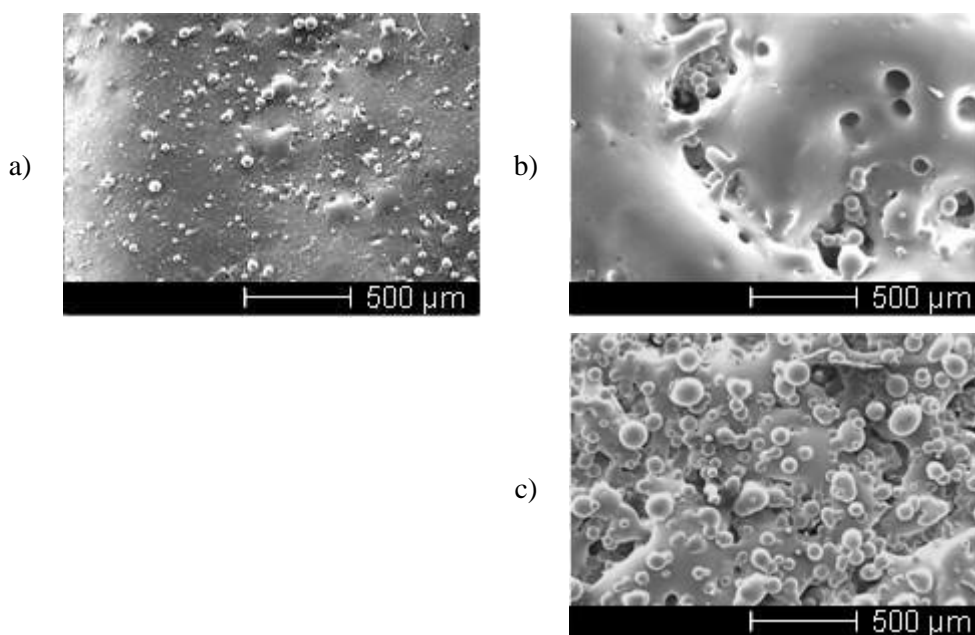


Figure 64 : Surfaces (MEB, SE) des dépôts élaborés : a) essai #1, b) essai #2, c) essai #7.

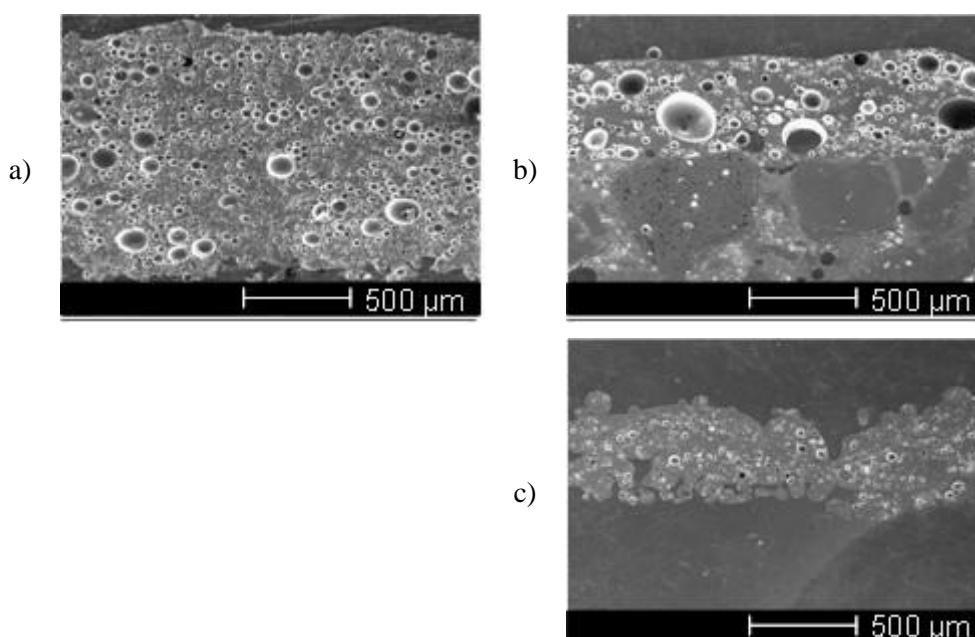


Figure 65 : Coupes polies (MEB, SE) des dépôts élaborés : a) essai #1, b) essai #2, c) essai #7.



### 3.3 Action sur l'ancrage mécanique

D'autres essais ont été réalisés, prouvant que pour une bonne formation de dépôt il fallait adapter les paramètres opératoires afin de maintenir l'état pâteux de l'émail assez longtemps (Tableau 28). Les échantillons sont obtenus dans des conditions moins énergétiques, puisque les vitesses de projection et les distances de projection sont supérieures aux conditions nominales. Dans ces cas, la quantité de chaleur apportée au cours de la projection par la flamme et les particules est insuffisante : l'émail reste trop visqueux (cinétique de refroidissement trop rapide) et ne peut pas s'insérer dans les anfractuosités de la surface du substrat. L'adhésion par ancrage mécanique est donc insuffisante.

**Tableau 28 : Conditions opératoires pour tester l'ancrage mécanique.**

	<i>essai #1</i> <i>(référence)</i>	<i>essai #6</i>	<i>essai #7</i>
<i>préchauffage (Tableau 23)</i>	non	non	non
<i>débit massique de poudre</i> <i>[g.min<sup>-1</sup>]</i>	20	20	20
<i>vitesse de projection [mm.s<sup>-1</sup>]</i>	150	<b>300</b>	150
<i>pas de balayage [mm]</i>	3	3	3
<i>distance de projection [mm]</i>	90	90	<b>150</b>

D'après les images des surfaces (Figure 64a et Figure 64c), il est clair que la thermique conditionne la morphologie du dépôt : en effet, pour des paramètres énergétiques (faible distance et débit de poudre élevé), la surface est beaucoup plus homogène, plus lissée, les particules ont mieux coalescé puisque l'état pâteux est maintenu plus longtemps. De même, l'interface avec le substrat est bien meilleure pour une faible distance de projection (Figure 65a et Figure 65c) : l'émail ramolli peut rentrer dans toutes les aspérités de la surface du substrat, alors que pour une grande distance de projection la viscosité de l'émail est trop importante (le dépôt saute lors de la préparation de l'échantillon). Même si les distributions de tailles de porosités sont différentes dans les deux cas (du fait de la cinétique de refroidissement, plus rapide pour une distance de 150 mm), les taux de porosité moyen définis par analyse des images en coupe sont identiques (10%). La porosité conserve toujours une morphologie globulaire mais apparemment non-connectée, due au mécanisme de formation du dépôt par coalescence des particules.

### 3.4 Conclusions

Les enseignements des essais effectués sont résumés sur la Figure 66. Aucune modification chimique de la surface du substrat n'est nécessaire avant projection. En revanche, un préchauffage permet d'améliorer la mouillabilité de l'émail et l'adhérence du dépôt. Il est également important d'avoir une quantité de matière suffisante pour une cinétique de refroidissement adaptée. De plus, pour un bon ancrage mécanique, les paramètres opératoires doivent être suffisamment énergétiques. Il est donc possible d'envisager l'existence d'un flux thermique critique, nécessaire à la formation et l'adhérence du dépôt, mais au-dessus duquel la dégradation du substrat est inacceptable. Les conditions opératoires qui permettent d'approcher au mieux ce flux critique sont résumées dans le Tableau 29.

**Tableau 29 : Conditions opératoires définies pour optimiser l'état de surface du dépôt, l'adhérence et limiter la dégradation du substrat.**

<i>paramètres de flamme</i>	stœchiométrie [-]	0,6
	pressions des gaz réactifs [Pa]	$p_{O_2} = 4,0.10^5$ $p_{C_2H_2} = 0,7.10^5$
	débites des gaz réactifs [NL.min <sup>-1</sup> ]	$d_{O_2} = 25$ $d_{C_2H_2} = 25$
<i>préchauffage</i>	position de la torche	axe perpendiculaire au bord de la pièce
	nombre de passages	4 A/R
	vitesse de balayage [mm.s <sup>-1</sup> ]	150
	distance torche-substrat [mm]	105
<i>projection (1 passe)</i>	injection de la poudre	axiale
	pression du gaz porteur [Pa]	$4.10^5$
	débit de gaz porteur [NL.min <sup>-1</sup> ]	4,7
	débit massique de poudre [g.min <sup>-1</sup> ]	20
	vitesse de projection [mm.s <sup>-1</sup> ]	150
	pas de balayage [mm]	3
	distance de projection [mm]	90

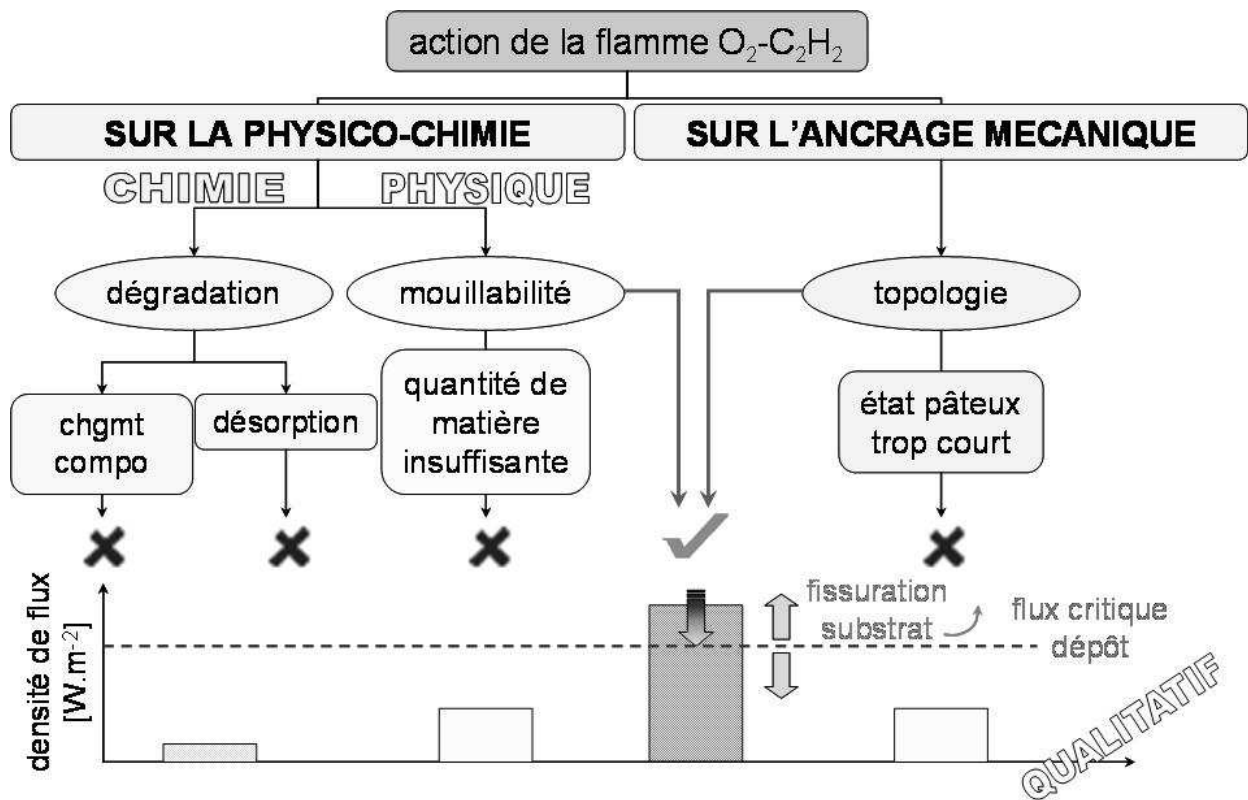


Figure 66 : Schéma récapitulatif des paramètres qui influent sur l'adhérence des dépôts.

Cette partie du travail a permis de mieux comprendre les conditions d'une bonne adhésion du revêtement au substrat, contribuant ainsi à une optimisation plus complète des paramètres de projection. Les conditions d'un léger préchauffage ont pu être établies : il est en effet nécessaire de contrôler le flux thermique apporté au système, pour obtenir un ancrage de dépôt satisfaisant et limiter la dégradation du substrat. La fin de l'étude consiste à déterminer les propriétés d'usage des échantillons.



## PARTIE 5

Transfert du procédé à un autre type de substrat



## **PARTIE 5 : TRANSFERT DU PROCÉDE A UN AUTRE TYPE DE SUBSTRAT**

Pour tester l'adaptabilité du procédé, il a été réalisé des essais sur un autre type de substrat à base de béton, de composition courante légèrement différente et de géométrie moins sensible à la projection, puisque les échantillons sont des pavés de 22 500 mm<sup>2</sup> sur 70 mm d'épaisseur.

Des essais de projection de l'émail de composition E préalablement densifiée à la flamme sont donc effectués dans les conditions optimisées de la partie 4 (Tableau 29), avec préchauffage du substrat. Des échantillons sont également obtenus à partir des compositions pigmentées rose, bleue et verte.

Les dépôts ainsi réalisés semblent satisfaisants : des essais mécaniques comparatifs sont mis en œuvre pour le confirmer.

### **CHAPITRE 1 : Propriétés mécaniques des dépôts**

#### **1.1 Adhérence au substrat**

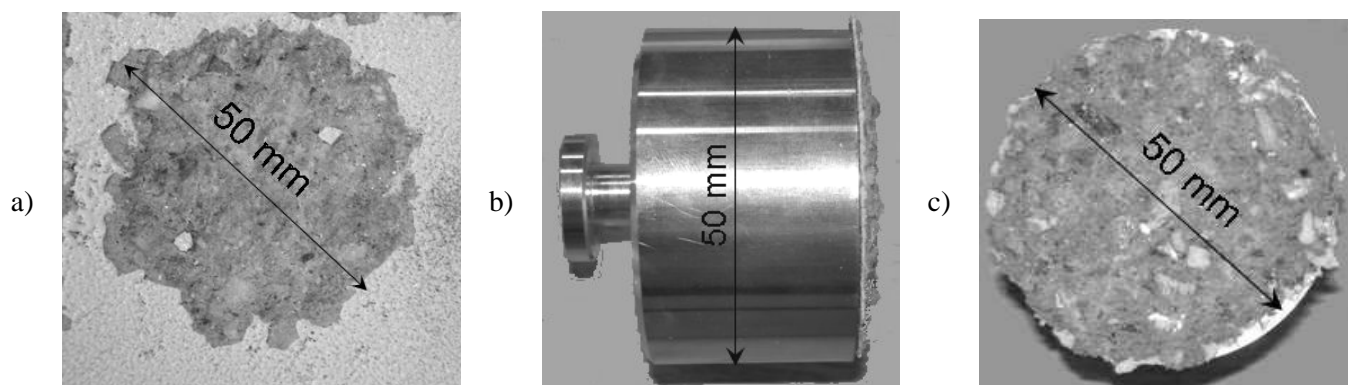
##### **a. Influence du procédé sur la tenue mécanique du substrat**

Des tests d'adhérence de type Elcomer sont d'abord réalisés sur les dépôts obtenus à partir de l'émail de composition E : ils démontrent une rupture du substrat à 2,5 MPa (valeur moyenne), sous l'interface dépôt-substrat (Figure 67), sur une épaisseur d'environ 3 mm. Un arrachement des granulats au sein de la matrice de ciment est visible (Figure 67c) Un tel résultat prouve donc que l'adhérence est satisfaisante, puisque c'est le substrat qui est le matériau limitant. Cela montre aussi que le revêtement présente de bonnes cohésion et adhérence au substrat.

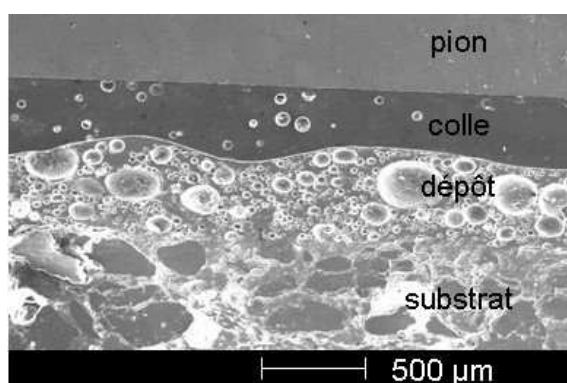
Toujours en utilisant l'appareillage Elcomer des tests de traction ont été réalisés sur le substrat seul, afin d'évaluer sa résistance mécanique : aucune rupture ni fissuration n'est visible, même au maximum de l'échelle du dispositif (3,5 MPa). Il semblerait donc que le procédé de projection ait dégradé la tenue mécanique du substrat, puisque le substrat revêtu cède à 2,5 MPa. Ces observations confirment l'étude de la dégradation du substrat réalisée dans la partie 4 : une déshydratation s'est produite lors de la projection, réduisant la cohésion des granulats qui constituent le substrat. En fait, les fissures sont initiées dans la zone fragilisée du substrat, mais le matériau casse dans la zone non-dégradée.

Il a semblé intéressant d'effectuer d'autres essais de traction sur le substrat seul mais ayant été soumis à la flamme. Dans ce cas, le substrat cède à 1,9 MPa, toujours sur une épaisseur de 3 mm. Cette valeur est inférieure de 24% à la résistance de l'échantillon revêtu. Le dépôt d'émail agit donc comme une "couche protectrice", qui isole le substrat du flux thermique apporté par la flamme (la conductivité thermique de la silice pure, constituant majoritaire des émaux, est estimée à 1,4 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> à 20°C [126]).

Par ailleurs, pour la validité du test, il est nécessaire de vérifier si la colle utilisée pour coller le pion métallique n'a pas traversé le dépôt (partie 2, paragraphe 4.3). Cela permet de plus de conclure sur la connectivité des pores du revêtement. D'après la Figure 68, il semble que les résultats de traction soient recevables, le dépôt ne présentant pas de porosités ouvertes connectées au substrat.



**Figure 67 : Test d'adhérence Elcomer : a) empreinte laissée sur le substrat (vue de la surface), b) pion arraché avec le dépôt et une partie du substrat (vue en coupe), c) pion arraché avec le dépôt et une partie du substrat (vue de la surface).**



**Figure 68 : Coupe polie (MEB, SE) d'un échantillon revêtu ayant subi le test d'adhérence Elcomer.**

### **b. Influence de la pigmentation sur l'adhérence de la couche**

Là encore, les échantillons cèdent au sein du substrat, ce qui prouve bien une cohésion de dépôt et un ancrage mécanique satisfaisants.

La pigmentation semble avoir un rôle sur la tenue mécanique des échantillons : au premier abord, les pièces obtenues à partir des pigments bleu et rose paraissent donner les meilleurs résultats (Figure 69), avec des valeurs de résistance à la rupture supérieures (hausse respectives de 15 et 27% par rapport à l'échantillon de référence réalisé à partir de la composition E blanche). En fait, ces mesures ne sont pas valables, puisque les couches obtenues avec ces deux types de pigments sont perméables (Figure 70). Les dépôts sont en effet discontinus, avec de la porosité débouchante connectée jusqu'au substrat.



En revanche, les résultats trouvés pour les dépôts pigmentés verts sont recevables, du fait d'une morphologie de dépôt homogène et sans porosité connectée. En comparaison avec les couches non pigmentées, la résistance à la rupture est réduite de 54%. Cela confirme bien le fait que l'ajout de pigment, même en quantité infime (1% massique), modifie les propriétés physiques de l'émail et par conséquent les transferts de chaleur avec le substrat.

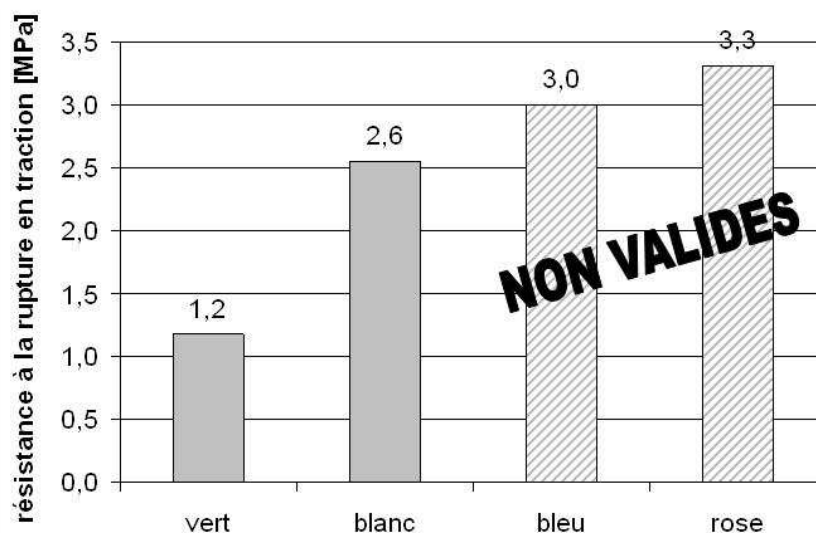


Figure 69 : Evolution de la résistance à la rupture en fonction de la pigmentation de l'émail projeté.

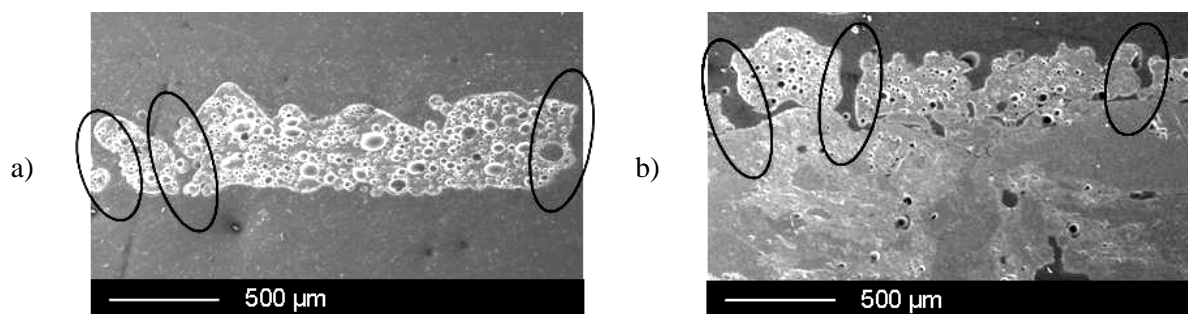


Figure 70 : Coupes polies (MEB, SE) des dépôts élaborés à partir d'émaux pigmentés : a) bleu, b) rose.

### c. Influence de l'épaisseur de dépôt sur l'adhérence

Pour améliorer encore l'état de surface des dépôts, il est envisagé d'augmenter l'épaisseur de la couche d'émail, afin de lisser la surface du revêtement et de masquer entièrement les défauts du substrat, très rugueux à l'état brut (le Ra moyen est estimé à  $11,6 \pm 1,7 \mu\text{m}$ ). Deux voies sont explorées :

- *augmentation du débit de poudre* : il s'agit de réaliser des dépôts dans les conditions du Tableau 29, mais avec un débit de poudre supérieur. Deux débits sont ainsi testés : 30 et  $40 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ , à comparer aux échantillons obtenus avec un débit massique de poudre de  $20 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$  ;

➤ *réalisation de dépôts multipasses* : les échantillons sont obtenus après deux passes "croisées" (rotation de l'échantillon de 90° entre les deux), réalisées en continu (c'est-à-dire sans refroidissement entre les deux) dans les conditions opératoires optimisées (Tableau 29). Plusieurs débits de poudre ont pu être testés (Tableau 30).

Le fait d'augmenter l'épaisseur de dépôt a bien l'effet escompté, puisque cela lisse la surface et la rend plus brillante : l'aspect du revêtement se rapproche ainsi plus de celui obtenu par émaillage "classique".

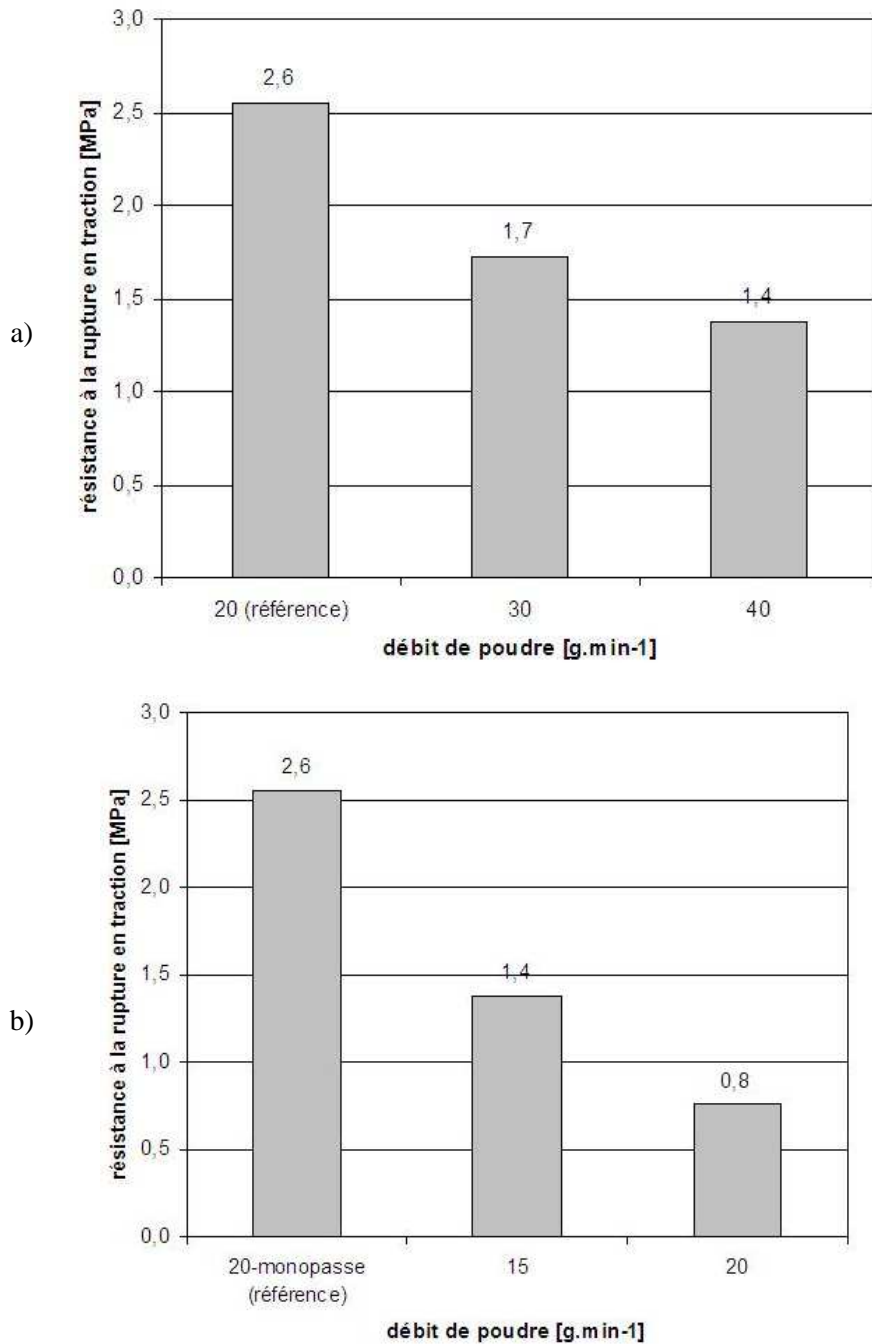
Il semble cependant qu'il existe une épaisseur de dépôt critique, au-delà de laquelle les défauts de surface sont accentués (porosité débouchante notamment) : un débit de poudre de 30 g.min<sup>-1</sup> en monopasse paraît être le débit maximal à utiliser, ce qui induit une épaisseur de 1 mm dans les conditions opératoires utilisées. Cela est confirmé par les essais réalisés en deux passes : la manipulation effectuée avec un débit massique de 15 g.min<sup>-1</sup> présente moins de défauts que celui réalisé avec un débit de 20 g.min<sup>-1</sup>.

Des tests d'adhérence de type Elcomer sont également effectués sur tous ces échantillons (les dépôts monopasses réalisés avec la composition E servent de référence). Dans tous les cas, le substrat cède sous l'interface dépôt-substrat, ce qui prouve bien une adhérence et une cohésion de dépôt satisfaisantes. Cela montre également que la qualité de l'interface entre les deux couches dans les dépôts multipasses. Les résultats sont présentés sur la Figure 71 : globalement, il est clair que la résistance à la traction diminue quand l'épaisseur de dépôt augmente. Cette évolution est visible à la fois sur les échantillons réalisés en monopasse (Figure 71a) et sur ceux obtenus en deux passes (Figure 71b). Dans le premier cas, la résistance à la rupture en traction est presque divisée par deux alors que le débit de poudre est multiplié par deux. Cela s'explique par le fait que plus l'épaisseur du revêtement est importante, plus les contraintes thermiques résiduelles sont élevées au refroidissement, ce qui a pour effet de limiter la tenue mécanique des dépôts [127] : cela est confirmé par la présence de fissures en bordures d'échantillons, observables y compris à l'échelle macroscopique. Par ailleurs, en augmentant le débit massique de poudre, le flux thermique apporté est plus important et la cinétique de refroidissement est plus lente, ce qui peut avoir pour conséquence d'accentuer la dégradation du substrat et donc de réduire sa tenue mécanique.

Pour cette même raison, les couches effectuées en deux passes sont moins résistantes mécaniquement (baisse de la résistance à la traction de 18 et 43% respectivement). Cette évolution est bien visible par la mise en parallèle des valeurs obtenues pour des dépôts réalisés en monopasse et en multipasse avec au final la même quantité de matière (1 × 30 g.min<sup>-1</sup> à comparer à 2 × 15 g.min<sup>-1</sup>, et 1 × 40 g.min<sup>-1</sup> à comparer à 2 × 20 g.min<sup>-1</sup>). Les échantillons confectionnés en deux passes ont en effet subi deux fois le flux thermique apporté par la flamme (0,4 MW.m<sup>2</sup> par passe dans les conditions de projection utilisées) : la première couche d'émail ne suffit pas à préserver la surface du substrat.

**Tableau 30 : Essais réalisés pour améliorer l'état de surface des dépôts.**

<i>but</i>	<i>solution proposée</i>	<i>voie 1</i>		<i>voie 2</i>	
améliorer l'état de surface des dépôts	augmenter l'épaisseur de dépôt	augmenter le débit de poudre (1 passe)	30 g.min <sup>-1</sup>	réaliser des dépôts en 2 passes croisées	15 g.min <sup>-1</sup>
			40 g.min <sup>-1</sup>		20 g.min <sup>-1</sup>



**Figure 71 : Evolution de la résistance à la rupture en fonction du débit massique de poudre : a) en monopasse, b) en 2 passes croisées continues.**

## 1.2 Résistance aux chocs (impact)

La résistance aux chocs des dépôts a également pu être évaluée au moyen d'un appareillage de test d'impact à choc variable. Cette fois, la tenue mécanique du revêtement est inférieure à celle du substrat (environ 30% inférieure). En effet, le dépôt "résiste" jusqu'à un choc de 1,9 N (ce qui correspond à une pression exercée de 17 kPa), alors que le substrat revêtu casse pour un choc de 2,8 N (ce qui équivaut à une pression exercée de 25 kPa). Pour des chocs inférieurs à 1,9 N, le dépôt "blanchit", l'impact est visible, mais la couche ne fissure pas (Figure 72a et b) : ce changement d'aspect est dû à la nature céramique du matériau déposé, de nature fragile. Une modification géométrique de la surface induit une perception optique différente. Pour des chocs supérieurs à cette valeur critique, des fissures se développent radialement à la zone d'impact et induisent un décollement du revêtement (Figure 72c).

D'autres essais de résistance aux chocs ont été réalisés sur le substrat brut : celui-ci ne casse que pour un choc de 3,5 N (soit une pression exercée de 31 kPa). Le procédé de projection thermique a donc fragilisé le substrat, sa résistance aux chocs ayant été réduite de 20%. Ceci peut encore être attribué à la déshydratation du matériau.

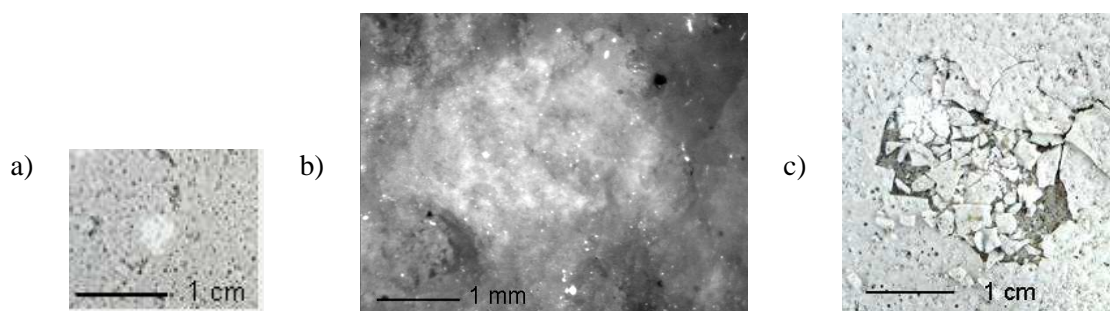


Figure 72 : Test d'impact : a) surface du dépôt ayant subi un impact inférieur à 1,9 N, b) surface du dépôt ayant subi un impact inférieur à 1,9 N, c) surface du dépôt ayant subi un impact supérieur à 1,9 N.

## CHAPITRE 2 : Propriétés d'usage

### 2.1 Tests en enceinte climatique

Deux échantillons obtenus avec les paramètres optimisés du Tableau 29 en monopasse à partir d'émail E sont soumis à des cycles de gel-dégel, effectués par IMERYYS. Les conditions opératoires de ces tests climatiques réalisés sur une semaine et permettant de simuler une tenue décennale sont celles utilisées habituellement pour caractériser les échantillons de type briques destinées à rester apparentes [128]. Cette méthode simule des cycles de gel-dégel auxquels les échantillons en œuvre sont soumis lorsqu'ils sont saturés par l'eau puis exposés aux effets du gel et du dégel. Les pièces à tester sont en fait imbibées d'eau, puis placées sur une plaque froide en métal où elles subissent 25 cycles de gel-dégel (comprenant des périodes d'immersion dans l'eau).

Les cycles de gel-dégel sont réalisés suivant le protocole défini comme suit dans la norme NF EN 771-1 (le mode opératoire décrit un cycle complet de gel-dégel) :

- les échantillons sont séchés à l'étuve à  $105\pm 5^{\circ}\text{C}$  jusqu'à masse constante ;
- après refroidissement à l'air libre, les éprouvettes ainsi constituées sont immergées pendant 48 heures dans de l'eau douce à une température de  $15\pm 5^{\circ}\text{C}$  ;
- les échantillons sont alors disposés sur une plaque métallique (face revêtue contre la plaque) placée à l'air libre dont la température est de  $-15\pm 5^{\circ}\text{C}$ . Cette température est maintenue pendant 4 heures : il s'agit de la phase de gel ;
- au terme de ce délai, les pièces sont laissées à dégeler sur la plaque pendant 3 heures ;
- les éprouvettes sont enfin immergées pendant 15 heures dans l'eau douce à  $15\pm 5^{\circ}\text{C}$ .

À l'issue des 25 cycles ainsi définis, les échantillons sont à nouveau séchés à l'air pendant 24 heures, puis à l'étuve ( $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ ) jusqu'à masse constante.

## **2.2 Résultats-vieillessement des échantillons**

Au terme de l'essai décrit au paragraphe 2.1, les pièces ne doivent pas présenter d'altérations telles que désagrégation ou effritements. De légères altérations sont admises, telles que petits éclats ou microfissures, dans la mesure où elles ne nuisent pas à l'aspect recherché des faces pouvant rester apparentes [128].

Dans le cas étudié, à l'échelle macroscopique, aucune modification d'état de surface ni de morphologie de surface n'est visible sur les échantillons ayant subi les cycles de gel-dégel. Ceci est confirmé par les tests d'adhérence : la résistance à la rupture n'a pas évolué (2,6 MPa). Les cycles thermiques n'ont pas altéré les matériaux.

La norme NF EN 491 [129] spécifie que la résistance mécanique des pièces doit être identique après les cycles de gel-dégel : les résultats trouvés sont donc conformes.



Conclusion générale - perspectives





## Conclusion générale et perspectives

Au cours de cette étude, un procédé d'émaillage de substrats de type béton (et donc thermiquement sensibles) par projection thermique a pu être mis au point. La flamme oxyacétylénique s'est montrée particulièrement adaptée. Du fait des propriétés particulières des matériaux mis en jeu, plusieurs problématiques se sont posées :

- démouillage des particules projetées, à cause des hautes tensions de surface des émaux ;
- porosité débouchante à contrôler pour rendre les couches non-perméables ;
- dégradation du substrat par la flamme, qui peut conduire à une fissuration catastrophique de l'échantillon.

Pour résoudre ces différents points critiques, un travail a tout d'abord été réalisé sur "petites" surfaces (de quelques centimètres carrés), afin d'optimiser les paramètres opératoires et d'étudier leurs effets sur la structure des dépôts. Un contrôle de l'humidité relative du substrat s'est d'abord imposé : en effet, du fait de sa nature poreuse, celui-ci a tendance à absorber l'humidité ambiante. Lors de la projection, cette eau est désorbée violemment, phénomène néfaste au mécanisme d'adhésion du dépôt. Aucune autre préparation de surface n'est envisagée, la rugosité du substrat étant initialement suffisante à un bon ancrage mécanique des particules projetées.

Il s'est avéré nécessaire d'adapter la morphologie et la composition chimique des poudres d'émaux. Un traitement préalable des poudres par flamme oxyacétylénique a donc été mis au point, permettant de densifier préalablement les particules à projeter et de resserrer la distribution granulométrique tout en

conservant la forme sphérique des particules. Une partie de l'étude a consisté à tester différentes compositions d'émaux, aux propriétés physiques différentes (notamment la température de couverture et la tension de surface). Il est apparu que la composition notée "E" qui présente la plus faible température de couverture (de l'ordre de 850°C) donne les meilleurs résultats (surface de la couche plus lissée, structure plus homogène) : cela peut s'expliquer par le fait que l'émail est maintenu à l'état pâteux plus longtemps, la cinétique de refroidissement est plus lente, laissant ainsi le temps au dépôt de se former.

La morphologie et la composition chimique de l'émail étant optimisée, le travail a ensuite porté sur l'ajustement des paramètres opératoires. Quatre facteurs ont été identifiés : la vitesse de projection, le pas de balayage, la distance de projection et le débit massique de poudre. L'optimisation des paramètres de projection a été réalisée suivant un plan d'expériences, qui permet de réduire le nombre d'expériences et de déterminer les effets des facteurs sur la structure du dépôt. Deux réponses expérimentales ont été considérées, le taux de porosité et l'épaisseur moyenne de dépôt. Il s'est avéré que seuls deux paramètres étaient réellement influents : la distance de projection et le pas de balayage (contributions respectives de 55 et 35%). Une série de paramètres opératoires a pu être sélectionnée à l'issue de ce plan d'expériences, permettant de limiter le démouillage du revêtement et d'obtenir des épaisseurs de dépôt d'environ 500  $\mu\text{m}$  (en une passe) avec des taux de porosité moyens de 10%. Tous les dépôts ainsi réalisés présentent de plus une porosité non-connectée, qui laisse à penser que de tels revêtements pourraient constituer des barrières de diffusion.

Des essais de pigmentation des émaux ont alors pu être effectués, à partir de la composition "E" : les résultats sont encourageants, puisqu'il est possible d'obtenir trois teintes résistant au procédé (rose, bleu et vert), mais il est encore nécessaire d'ajuster les paramètres opératoires sur chaque composition. L'ajout de pigment même en quantité infime (de l'ordre de 1%) induit en effet des modifications des propriétés physiques des émaux.

Suite à toutes ces observations, un mécanisme de formation des dépôts a pu être proposé : le mécanisme rencontré diffère de celui se déroulant habituellement en projection thermique (empilement successifs de lamelles fondues). En effet, il s'agit plutôt d'une coalescence des particules (taux d'étalement estimé à 1) qui forment alors une monocouche. Du fait du mauvais étalement des particules, de la porosité se développe entre elles et coalesce : cela explique la forme globulaire des porosités observées sur tous les dépôts obtenus.

A ce stade de l'étude, il est apparu nécessaire de transférer le procédé sur "grandes" surfaces (de l'ordre du mètre carré), pour analyser l'effet de l'histoire thermique sur la formation des couches. Pour cela, des observations par caméra thermique ainsi que des mesures de flux thermiques ont été réalisées.

Elles ont mis en évidence la nécessité d'un léger préchauffage de la surface à traiter sur une bande de 25 mm de large. Il a donc été montré qu'il était important d'atteindre un flux thermique critique, en-dessous duquel le démouillage est prédominant, mais au-dessus duquel le substrat fissure. Les conditions opératoires d'un tel traitement thermique ont pu être déterminées et présentent des résultats satisfaisants. En parallèle, une analyse de l'altération du substrat par la flamme a été effectuée, pour illustrer et confirmer les observations précédentes.

Afin d'élargir les domaines d'application du procédé, celui-ci a été transféré sur un autre type de substrat béton "grandes" surfaces, de géométrie un peu plus favorable (épaisseur supérieure). Les dépôts obtenus étant satisfaisants tant du point de vue de la morphologie que de l'adhérence, des tests mécaniques ont pu être réalisés pour évaluer les performances et fixer des limites d'utilisation des pièces. Les résultats sont très encourageants, puisque les essais d'adhérence Elcomer par traction ont montré que les substrats cassent sous l'interface dépôt-substrat. Des tests de vieillissement ont également été pratiqués : ils ont prouvé que la tenue mécanique des échantillons n'est pas altérée par des cycles de gel/dégel.

Il s'agit également de vérifier que les résultats obtenus sont conformes au cahier des charges initial (Tableau 1) :

- ❶ l'adhérence des dépôts à la surface est très satisfaisante puisque la résistance du substrat est inférieure à celle de l'interface dépôt-substrat ;
- ❷ la préparation de surface du substrat a pu être limitée puisque seul un séchage préalable du substrat est nécessaire. Les conditions opératoires de ce séchage peuvent encore être optimisées ;
- ❸ les dépôts obtenus présentent une esthétique intéressante, plusieurs émaux pigmentés ont pu être projetés ;
- ❹ l'épaisseur et la structure des dépôts ont pu être contrôlées par la réalisation d'un plan d'expériences, mais il reste à affiner les paramètres opératoires sur les poudres pigmentées, pour compenser les modifications de propriétés physiques par rapport à l'émail non-pigmenté : un suivi systématique de l'évolution de température du substrat en cours de projection pourrait être réalisé dans ce sens ;
- ❺ en ce qui concerne l'étanchéité aux liquides, aucun test adapté aux échantillons étudiés n'a pu être trouvé. Cependant les essais de gel-dégel sont concluants, s'il y avait eu percolation d'eau des fissurations ou éclatements auraient eu lieu. . La caractérisation des couches par des tests de percolation ou d'attaques chimiques notamment reste néanmoins à compléter.

L'ensemble des résultats ouvrent des perspectives en ce qui concerne les applications d'un tel procédé, comme barrières de diffusion contre l'eau par exemple, ou comme revêtement décoratif (aspect brillant et coloré), etc. Le coût de la technique a été évalué à environ 15€ le mètre carré, valeur qui peut être réduite d'un tiers en multipliant le nombre de torches par quatre. Ce sujet a inspiré d'autres projets, puisqu'une étude est actuellement en cours sur la réalisation de revêtements d'émaux par projection thermique sur des surfaces en carbure de silicium. Ces couches auront un rôle de protection contre la corrosion.

## ANNEXE 1

Estimation du prix de revient



# Annexe 1 : Estimation du prix de revient du produit

## Remarques préliminaires

Il s'agit de coûts estimatifs, les prix des consommables pouvant varier fortement en fonction des quantités commandées.

Les temps de charge et de décharge de la pièce ne sont de plus pas pris en compte dans le temps de dépôt. Aucune préparation de surface n'est envisagée.

Les amortissements sont considérés sur 5 ans.

La chaîne de production tourne 35 h par semaine, sur un total de 355 jours par an (jours fériés déduits).

## Démarche

Le raisonnement a été effectué pour un dépôt réalisé avec une torche-flamme, pour une seule pièce.

### ➤ *Calculs préalables*

- Masse du dépôt

Il faut prendre en compte les données géométriques du Tableau 31. Les épaisseurs de dépôts considérées sont de l'ordre de 300  $\mu\text{m}$ , et les taux de porosité de 5%.

**Tableau 31 : Données géométriques et physiques pour le calcul de la masse du dépôt.**

<i>dimensions d'une pièce</i>	
<i>largeur [mm]</i>	164
<i>longueur [mm]</i>	256
<i>caractéristiques du dépôt</i>	
<i>largeur [mm]</i>	164
<i>longueur [mm]</i>	276 (10 mm de dégagement de chaque côté)
<i>épaisseur [mm]</i>	de 0,20 à 0,30
<i>taux de porosité [%]</i>	5
<i>propriétés du matériau déposé</i>	
<i>masse volumique du matériau massif [g.cm<sup>-3</sup>]</i>	2,5

Il s'ensuit une masse de dépôt fonction de son épaisseur (Tableau 32).

**Tableau 32 : Masse du dépôt en fonction de son épaisseur (porosité de 5%).**

<i>épaisseur du dépôt [mm]</i>	<i>volume du dépôt [mm<sup>3</sup>]</i>	<i>masse du dépôt [g]</i>
0,20	8600	<b>21,50</b>
0,25	10750	<b>26,88</b>
0,30	12900	<b>32,25</b>

- Influence du rendement de dépôt

En projection thermique, les rendements obtenus sont de l'ordre de 50 à 70 %. La masse de poudre à introduire pour réaliser le dépôt est donc supérieure à celle du dépôt lui-même (Tableau 33).

**Tableau 33 : Masse de poudre à injecter en fonction de l'épaisseur et du rendement de dépôt souhaités.**

<i>épaisseur du dépôt [mm]</i>	<i>rendement [%]</i>	<i>masse du dépôt [g]</i>	<i>masse de poudre à introduire [g]</i>
0,20	50	21,50	<b>32,25</b>
	60		<b>30,10</b>
	70		<b>27,95</b>
0,25	50	26,88	<b>40,31</b>
	60		<b>37,63</b>
	70		<b>34,94</b>
0,30	50	32,25	<b>48,38</b>
	60		<b>45,15</b>
	70		<b>41,93</b>

- Temps de dépôt

Avec une torche-flamme, le taux de dépôt est de l'ordre de 3 kg.h<sup>-1</sup>. Le temps de dépôt est alors fonction de la masse de poudre injectée (Tableau 34).

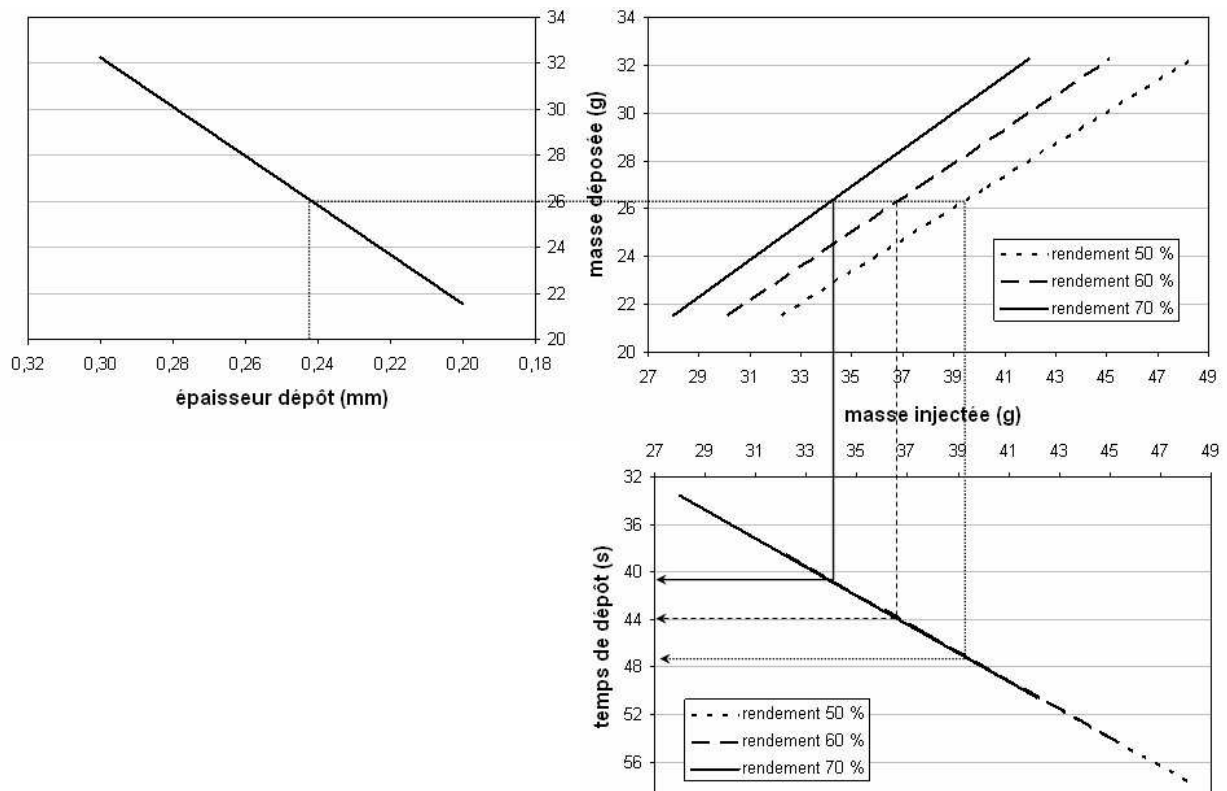


**Tableau 34 : Temps de dépôt en fonction de l'épaisseur et du rendement envisagés.**

<i>épaisseur du dépôt [mm]</i>	<i>rendement [%]</i>	<i>masse de poudre à introduire [g]</i>	<i>temps de dépôt [g]</i>
0,20	50	32,25	<b>38,7</b>
	60	30,10	<b>36,1</b>
	70	27,95	<b>33,5</b>
0,25	50	40,31	<b>48,4</b>
	60	37,63	<b>45,2</b>
	70	34,94	<b>41,9</b>
0,30	50	48,38	<b>58,1</b>
	60	45,15	<b>54,2</b>
	70	41,93	<b>50,3</b>

➤ *Abaques*

D'après les calculs du paragraphe 1.2, des courbes peuvent être tracées (Figure 73).



**Figure 73 : Relations entre l'épaisseur du dépôt, la masse déposée, le rendement et le temps de dépôt.**

## Calcul du coût pour une pièce

### ➤ Consommables

Les données des fournisseurs sont listées dans le Tableau 35.

**Tableau 35 : Recommandations des fournisseurs.**

		débits [NL.h <sup>-1</sup> ]	prix (0,01 €.L <sup>-1</sup> )
<b>gaz</b>	dioxygène	2000	0,10
	acétylène	1800	0,34

	prix [€.kg <sup>-1</sup> ]
<b>poudre</b>	1,50 <sup>(*)</sup>

<sup>(\*)</sup> le prix de la poudre d'émail ne tient pas compte du traitement de densification à la flamme, mais la contribution de la poudre reste mineure dans le coût total des consommables.

		prix unitaire [€]	durée de vie [h]
<b>torche</b>	usure de la buse	200	100
		puissance [kW]	prix du kWh [€]
	consommation énergétique	28	0,11

Les quantités consommées dépendent alors de l'épaisseur et du rendement de dépôt (donc du temps de dépôt), comme présenté dans le Tableau 36.

**Tableau 36 : Coût des consommables pour une pièce, suivant l'épaisseur et le rendement de dépôt.**

épaisseur [mm]	rendement [%]	coût par pièce [0,01 €]					coût total par pièce [0,01 €]
		gaz		poudre	torche		
		O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		buse	énergie	
0,20	50	2,2	6,7	4,8	2,2	3,3	<b>19,2</b>
	60	2,0	6,2	4,5	2,0	3,1	<b>17,8</b>
	70	1,9	5,8	4,2	1,9	2,9	<b>16,7</b>
0,25	50	2,7	8,3	6,0	2,7	4,1	<b>23,8</b>
	60	2,5	7,8	5,6	2,5	3,9	<b>22,3</b>
	70	2,3	7,2	5,2	2,3	3,6	<b>20,6</b>
0,30	50	3,2	10,0	7,3	3,2	5,0	<b>28,7</b>
	60	3,0	9,3	6,8	3,0	4,6	<b>26,7</b>
	70	2,8	8,7	6,3	2,8	4,3	<b>24,9</b>

➤ *Coût de la main d'œuvre*

Il est considéré qu'un opérateur avec un salaire équivalent au SMIC + 10 % peut piloter une machine automatique de réalisation du dépôt, ce qui équivaut à un salaire horaire de 17,60 € (charges patronales comprises, données 2008).

Le coût de la main d'œuvre par pièce est donc proportionnel au temps de dépôt (qui dépend lui-même de l'épaisseur déposée et du rendement), comme détaillé dans le Tableau 37.

**Tableau 37 : Coût de la main d'œuvre pour une pièce, en fonction de l'épaisseur et du rendement de dépôt.**

<i>épaisseur du dépôt [mm]</i>	<i>rendement [%]</i>	<i>temps de dépôt [s]</i>	<i>coût main d'œuvre par pièce [0,01 €]</i>
0,20	50	38,7	<b>18,9</b>
	60	36,1	<b>17,7</b>
	70	33,5	<b>16,4</b>
0,25	50	48,4	<b>23,7</b>
	60	45,2	<b>22,1</b>
	70	41,9	<b>20,5</b>
0,30	50	58,1	<b>28,4</b>
	60	54,2	<b>26,5</b>
	70	50,3	<b>24,6</b>

➤ *Amortissements*

Les coûts d'investissements sont de l'ordre de grandeur défini dans le Tableau 38.

**Tableau 38 : Coût des investissements, d'après les devis des fournisseurs.**

	<i>torche</i>	<i>distributeur de poudres</i>	<i>cinématique de la chaîne de production</i>
<b>prix unitaire (€)</b>	7 000	25 000	118 000

Les coûts par pièce sont donc fonction du temps de dépôt (Tableau 39).

**Tableau 39 : Amortissements (pour une pièce) en fonction de l'épaisseur et du rendement de dépôt.**

<i>épaisseur du dépôt [mm]</i>	0,20			0,25			0,30		
<i>rendement [%]</i>	50	60	70	50	60	70	50	60	70
<i>temps de dépôt [s]</i>	38,7	36,1	33,5	48,4	45,2	41,9	58,1	54,2	50,3
<b><i>total amortissements [0,01 €]</i></b>	13,0	12,1	11,2	16,2	15,1	14,1	19,5	18,2	16,9

➤ *Coût total par pièce*

Il suffit d'ajouter les coûts des consommables, de la main d'œuvre et des amortissements calculés au paragraphe 1.3 (Tableau 40).

**Tableau 40 : Coût total par pièce, en fonction de l'épaisseur et du rendement de dépôt.**

épaisseur du dépôt [mm]			0,20			0,25			0,30		
rendement [%]			50	60	70	50	60	70	50	60	70
<b>coût consommables [0,01 €.pièce<sup>-1</sup>]</b>	gaz	O <sub>2</sub>	2,2	2,0	1,9	2,7	2,5	2,3	3,2	3,0	2,8
		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	6,7	6,2	5,8	8,3	7,8	7,2	10,0	9,3	8,7
	poudre		4,8	4,5	4,2	6,0	5,6	5,2	7,3	6,8	6,3
	torche	buse	2,2	2,0	1,9	2,7	2,5	2,3	3,2	3,0	2,8
		énergie	3,3	3,1	2,9	4,1	3,9	3,6	5,0	4,6	4,3
<b>coût main d'œuvre [0,01 €.pièce<sup>-1</sup>]</b>			18,9	17,7	16,4	23,7	22,1	20,5	28,4	26,5	24,6
<b>coûts amortissements [0,01 €.pièce<sup>-1</sup>]</b>			13,0	12,1	11,2	16,2	15,1	14,1	19,5	18,2	16,9
<b>coût total [0,01 €.pièce<sup>-1</sup>]</b>			<b>51,1</b>	<b>47,6</b>	<b>44,3</b>	<b>63,7</b>	<b>59,5</b>	<b>55,2</b>	<b>76,6</b>	<b>71,4</b>	<b>66,4</b>

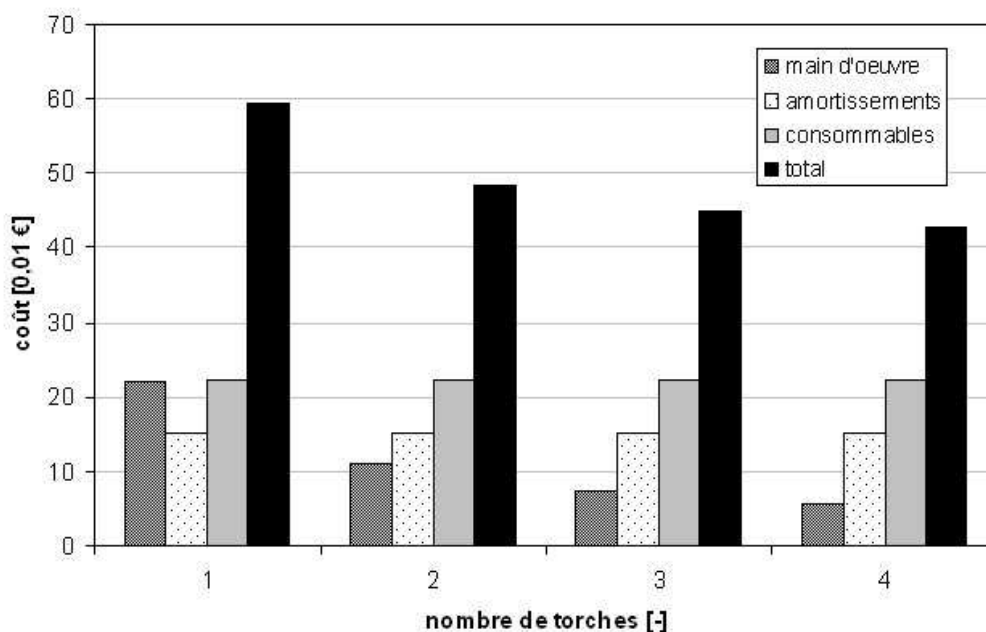
## Réduction des coûts

Pour diminuer les coûts, il est envisageable de multiplier les torches : le temps de dépôt est divisé par le nombre de torches, donc le prix de la main d'œuvre également. Les consommables et les amortissements restent stables (Tableau 41 et Figure 74).

**Tableau 41 : Coûts par pièce, en fonction de l'épaisseur, du rendement de dépôt, et du nombre de torches.**

<b>COÛT PAR PIÈCE (0,01 €)</b>																	
épaisseur [mm]	rendement [%]	1 torche				2 torches				3 torches				4 torches			
		conso	MO	IMO	total	conso	MO	IMO	total	conso	MO	IMO	total	conso	MO	IMO	total
0,20	50	19,2	18,9	13,0	<b>51,1</b>	19,1	9,5	13,0	<b>41,6</b>	19,1	6,3	13,0	<b>38,4</b>	19,1	4,7	13,0	<b>36,8</b>
	60	17,8	17,7	12,1	<b>47,6</b>	17,8	8,8	12,1	<b>38,7</b>	17,8	5,9	12,1	<b>35,8</b>	17,8	4,4	12,1	<b>34,3</b>
	70	16,7	16,4	11,2	<b>44,3</b>	16,6	8,2	11,2	<b>36,0</b>	16,6	5,5	11,2	<b>33,3</b>	16,6	4,1	11,2	<b>31,9</b>
0,25	50	23,8	23,7	16,2	<b>63,7</b>	23,9	11,8	16,2	<b>51,9</b>	23,9	7,9	16,2	<b>48,0</b>	23,9	5,9	16,2	<b>46,0</b>
	60	22,3	22,1	15,1	<b>59,5</b>	22,3	11,0	15,1	<b>48,4</b>	22,3	7,4	15,1	<b>44,8</b>	22,3	5,5	15,1	<b>42,9</b>
	70	20,6	20,5	14,1	<b>55,2</b>	20,7	10,2	14,1	<b>45,0</b>	20,7	6,8	14,1	<b>41,6</b>	20,7	5,1	14,1	<b>39,9</b>
0,30	50	28,7	28,4	19,5	<b>76,6</b>	28,7	14,2	19,5	<b>62,4</b>	28,7	9,5	19,5	<b>57,7</b>	28,7	7,1	19,5	<b>55,3</b>
	60	26,7	26,5	18,2	<b>71,4</b>	26,8	13,2	18,2	<b>58,2</b>	26,8	8,8	18,2	<b>53,8</b>	26,8	6,6	18,2	<b>51,6</b>
	70	24,9	24,6	16,9	<b>66,4</b>	24,9	12,3	16,9	<b>54,1</b>	24,9	8,2	16,9	<b>50,0</b>	24,9	6,1	16,9	<b>47,9</b>
<b>contribution [%]</b>		37,5	37,1	25,4	-	46,0	22,8	31,2	-	49,8	16,4	33,8	-	52,0	12,8	35,2	-

conso = consommables MO = main d'œuvre IMO = amortissements



**Figure 74 : Evolution du coût par pièce en fonction du nombre de torches : exemple pour un dépôt de 0,25 mm d'épaisseur, avec un rendement de 60 %.**

La Figure 75 présente l'évolution des contributions des consommables, de la même d'oeuvre et des amortissements dans le prix total.

**Conclusion :** avec 4 torches, le prix total est réduit d'un tiers (Figure 74).

Pour plus de lisibilité, les prix ont été ramenés au mètre carré (Tableau 42).

**Tableau 42 : Coût au m<sup>2</sup>, en fonction du nombre de torches, de l'épaisseur et du rendement dépôt.**

épaisseur [mm]	rendement [%]	coût au m <sup>2</sup> [€]			
		1 torche	2 torches	3 torches	4 torches
0,20	50	12,15	9,90	9,15	8,77
	60	11,34	9,24	8,54	8,19
	70	10,53	8,58	7,93	7,60
0,25	50	15,19	12,37	11,44	10,97
	60	14,18	11,55	10,67	10,24
	70	13,17	10,72	9,91	9,50
0,30	50	18,23	14,85	13,72	13,16
	60	17,01	13,86	12,81	12,28
	70	15,80	12,87	11,89	11,40

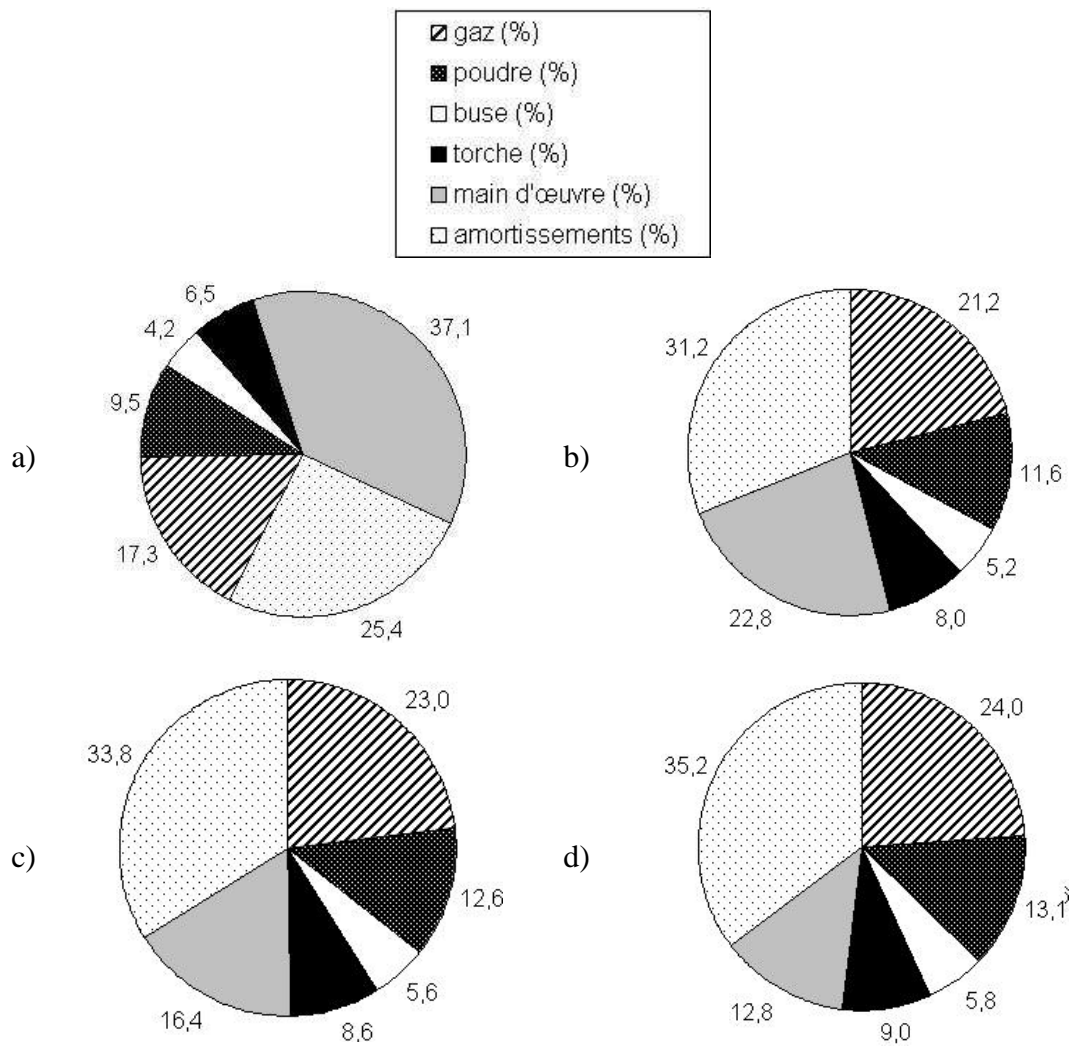


Figure 75 : Répartition du coût pour 1 pièce avec : a) 1 torche, b) 2 torches, c) 3 torches et d) 4 torches.

## ANNEXE 2

Préambule et conclusion en anglais





# Annexe 2 : Préambule et conclusion en anglais

## Introduction

Glazes are attractive materials as they can be applied onto metallic or ceramic substrates to confer on them specific properties. They find numerous applications, from art ornamenting to protection against corrosion, due to their design characteristics (i.e., colors, brightness, opacity, etc.) and/or physical properties (i.e., durability, low thermal conductivity, tightness, etc.). Glazing can be described as the coating of a ceramic or metallic substrate by fusing various mineral substances over it. The conventional glazing process (i.e., vitreous glazing), known from the Egyptians (-2500 BC), is very simple to execute but needs a relatively high temperature treatment (i.e., up to 1400 °C in some cases) to fuse the glazes after their application on the surface to be covered. Nevertheless, this treatment cannot be applied onto heat-sensitive substrates without severe degradation. Developing a glaze deposition technique by thermal spraying may so appear interesting as it could prevent, or at least limit, the substrate from thermal degradation. Flame spraying was considered as the spray technique due to its low operating cost and the possibility to adapt the flame temperature to the glaze melting temperature.

This study has been carried-out at the SPCTS laboratory (ceramic processes and surface treatments science, Limoges, France) in collaboration with IMERYYS Tableware France (Aixe-sur-Vienne, France) and the CITRA (engineering center of advanced surface treatments and coatings, Limoges, France). It aims at manufacturing decorative and functional ceramic coatings onto mineral substrates by thermal spraying. Coatings should have the appearance of an enamel. Using flame spraying, substrates will not be heated until glaze firing temperature and so will be kept from thermal degradation.

This work relies on a project called SURFASILIM labeled by the *Centre Européen de la Céramique* (European Ceramic Center), under the number 05005435/01/02. It is granted by the *Conseil Régional du Limousin* (Regional Council of Limousin).

The first application of this work is the coating of substrates which can not be heated without causing severe degradations. Concrete was chosen as representative substrate: on the one hand, such a material is very thermally sensitive (except refractory concretes); on the other hand, it presents numerous potential applications. By developing such a glaze composition coupled with optimized spraying parameters, IMERYYS Tableware France could develop new market opportunities to its powder production.

The aim of this study is multiple:

- to elaborate a specific glaze composition with an adapted morphology that can be processed by oxyacetylene flame spraying. It is hence necessary to control the chemical composition (including the impurity) et the particle-size distribution;
- to optimize the operating parameters in order to manufacture coatings and to test their quality;
- to apply this process onto large surfaces (of about one square meter).

Therefore, the work is carried on as follows: from a first glaze composition and from initial powder characteristics (particle-size distribution, density, etc.) experiments permitted to identify ways of improvement that are implemented by IMERYS to adjust powders chemical and physical properties. The iterative approach was then repeated. At first, those works aimed at identifying an adapted glaze composition. At second, spraying operating parameters were optimized and glaze coatings were characterized to quantify some mechanical and ageing properties.

Another work has been simultaneously carried on to identify the coating formation mechanism by controlling the process (in flight particles diagnostic, thermal flux measurements). Glazes are actually mainly made of silica and alumina, which are refractory materials with high melting points (1713°C et 2047°C respectively) and relatively low viscosity when molten (kinematic viscosity of alumina is estimated at  $1.026 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) [1]. These particular physical properties may so affect coating formation mechanism that can be different from the one encountered when spraying more "conventional" ceramic than glazes, that is to say crystallized technical ceramics (i.e., oxides and carbides).

At last, coatings properties, such as their mechanical characteristics (adhesion and impact tests) and their ageing behavior (freezing-thawing test) have been assessed. Some fields of applications have been hence defined (art ornamenting, diffusion barriers, etc.).

This memorandum is organized in five parts:

- part 1* deals with bibliographic study, where the compositions, elaboration ways and properties of the considered materials are developed (sprayed glazes, but the concretes which constitute the substrates too). Furthermore, one chapter is dedicated to the spray process description, with the advantages and characteristics of oxyacetylene flame spraying. It also describes the coatings formations mechanisms and state of art of the glassy materials spraying is realized;
- part 2* develops all of the experimental protocols used during this work, from the thermal spraying device to the powder elaboration and characterization, substrate analyses and coating

characterizations. Diagnostic tools to control the process are presented too, with the characterization of in-flight particles among others;

- *part 3* describes the process optimization on "small surfaces" (several square centimeters), with the operating parameters adjustment (a design of experiments was implemented) and the optimization of the glaze chemical composition and morphology. Coatings characterization leads to the description of glaze coating formation mechanism;
- *part 4* deals with the thermal effects on the coatings formation. The process is then transferred on "large surfaces" (of about one square meter). One chapter details the analysis of the substrate degradation caused by flame spraying. Pigments additions in glazes are also tested;
- in *part 5*, process is applied onto another kind of concrete substrate, less thermally sensitive (thanks to its geometry in particular). Coatings are then mechanically characterized (adhesion and impact tests). Ageing tests are also carried on (freezing-thawing test).

The study conclusion and perspectives will be presented in the general conclusion.



## Conclusion and perspectives

A glazing spraying process to be applied to thermally sensitive substrates (made of concrete) was developed in this study. An oxyacetylene flame torch was used as thermal source. Considered feedstock materials present very peculiar properties that induce different difficulties, as follows:

- sprayed particles dewetting due to high surface tension of glazes (until  $360.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ ) to contain;
- connected open porosity to be controlled to manufacture water tight coatings;
- substrate degradation by flame to be limited, as it can induce substrate catastrophic cracking.

To circumvent these problems, "small" surfaces (several square centimetres) were considered to optimize operating parameters and study their effects on coatings structures. Concrete is a porous material that tends to absorb ambient humidity that is why a control of substrate relative humidity is necessary. Water is suddenly desorbed when spraying, which is prejudicial to the coating adhesion mechanism. Initial substrate roughness is compatible to a good mechanical bonding of sprayed particles: no surface preparation was then considered.

Furthermore, it appeared necessary to adapt glaze morphology and chemical composition to thermal spraying. A particles densification by oxyacetylene flame treatment was elaborated. The resulting particles-size distribution is narrower than the initial raw one and feedstock particles keep their spherical shape. One part of the study also consisted in testing different glazes compositions (almost 10), with varied physical properties (transition temperature and surface tension in particular). Composition referenced "E" with a low transition temperature (of about  $850^{\circ}\text{C}$ ) presented the best results (more smoothed coating surface, more homogeneous structure): it can be explained by the fact that the glaze is kept longer in a mushy stage, the cooling kinetics is lower and so the coating has enough time to be formed.

Once glaze morphology and chemical composition optimized, work consisted in operating parameters adjustment. Four factors were considered: spraying velocity, scanning step, spraying distance and powder feed rate. Parameters optimization results from a design of experiments that permitted to reduce the experiments number and to determine factors effects on the coating architecture. Two experimental responses were considered: the coating porosity rate and its average thickness. Results showed that only two parameters are influent: the spraying distance and the scanning step (contributions of 55 and 35%, respectively). An optimize operating parameters set has been identified inducing a limited coating dewetting and a thickness of about  $500 \mu\text{m}$  (in only one pass) with an average porosity rate of 10%.

Furthermore, all of the coatings obtained by this process exhibit a non-connected porosity network: such coatings may hence constitute diffusion barriers.

Glaze pigmentation tests were then realized from the composition "E". Results are positive, as three different colored coatings (pink, blue and green) were manufactured. However, operating parameters need to be more optimized for each glaze composition to offset the glaze physical properties modification due to pigments addition (even for minor addition of 1%).

From all of these observations, a coating formation mechanism has been deduced: it differs from the one encountered in "classical" thermal spraying. Indeed, it does not consist anymore in a stacking of molten flattened particles but in a coalescence of impinging particles (the flattening ratio has been estimated to be closed to 1) to constitute a monolayer. Because of the poor particles spreading, some porosity can develop between the particles and can coalesce. This phenomenon explains the porosity globular shape observed on all of the glaze coatings.

At this stage of the study, it was necessary to transfer the process onto "large" surfaces (of about one square meter) in order to address the thermal effects on the coatings formation. That is why observations were made by thermal camera and thermal fluxes were measured. They proved that a surface pre-heating (25 mm wide) is required to form the layer. Actually, it is necessary to reach a critical thermal flux that is defined as follows: for a lower flux, glaze dewetting is dominating; for a higher flux, the substrate cracks. Pre-heating parameters were determined carefully and gave satisfactory results as it improved coating adhesion. At the same time, substrate degradation by the oxyacetylene flame was characterized to illustrate the previous observations.

To extend application fields of this process, it was transferred onto of "large" surfaces made of another kind of concrete substrate, with a more adapted geometry (higher thickness). Coatings realized by this way present an adapted morphology and adhesion: mechanical tests were carried on to evaluate sample use limits. Results are interesting as Elcomer traction adhesion tests showed that substrates broke under the coating-substrate interface. Ageing tests were also realized: they proved that freezing-thawing did not cause damage to the samples mechanical aspect.

Operating parameters for spraying colored glazes still have to be adjusted to offset the glaze physical properties modification comparing to glaze "E". A systematic control of temperature when spraying could be done to fully optimize operating parameters. It will be necessary to complete glaze coatings characterization by percolation test or chemical attacks for example.

Perspectives can be found from all of the results: glaze coatings manufactured by flame spraying may be applied as diffusion barriers against water for example, or as decorative coating (bright and colored finish), etc. The process cost was evaluated at about 15€ per square meter. This cost can be decreased of one third using four torches instead of one. Other works were developed from this study, as one work realized today at the SPCTS deals with manufacturing by thermal spraying of glaze coatings onto refractory surfaces made of silicium carbide. These coatings will aim at preventing the substrate from corrosion degradation.

## Papers

All of the edited papers are listed in this part. They are classified by time. The last of them was submitted and accepted but is not published yet.

## References

- A. A. ARCONDÉGUY, B. PATEYRON, A. GRIMAUD, G. MONTAVON, A. DENOIRJEAN, G. GASGNIER, C. HUGUET, Flame-Sprayed Glaze Coatings: Structure and Some Properties, *Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions*, Ed. B. R. Marple, M. M. Hyland, Y. -C. Lau, C. -J. Li, R. S. Lima and G. Montavon, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 2007, pp. 1017-1022.
- B. A. ARCONDÉGUY, A. GRIMAUD, A. DENOIRJEAN, G. GASGNIER, C. HUGUET, B. PATEYRON, G. MONTAVON, Flame-Sprayed Glaze Coatings: Effects of Operating Parameters and Feedstock Characteristics Onto Coating Structures, *Journal of Thermal Spray Technology*, 16 (2007), pp. 978-990.
- C. A. ARCONDÉGUY, G. GASGNIER, G. MONTAVON, B. PATEYRON, A. DENOIRJEAN, A. GRIMAUD, C. HUGUET, Effects of Spraying Parameters onto Flame-Sprayed Glaze Coating Structures, *Les Troisièmes Rencontres Internationales sur la Projection Thermique*, Lille, France, 2007, December 6-7, 6 p.
- D. A. ARCONDÉGUY, G. GASGNIER, G. MONTAVON, B. PATEYRON, A. DENOIRJEAN, A. GRIMAUD, C. HUGUET, Effects of Spraying Parameters onto Flame-Sprayed Glaze Coating Structures, *Surface & Coatings Technology*, 202 (2008), pp. 4444-4448.
- E. A. ARCONDÉGUY, G. GASGNIER, G. MONTAVON, M. P. PLANCHE, A. GRIMAUD, A. DENOIRJEAN, B. PATEYRON, C. HUGUET, Flame-Spray Parameter Optimization to Manufacture Glaze Coatings onto Thermally Sensitive Substrates, *Thermal Spray Crossing Borders*, Ed. E. Lugsheider, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 2008, 6 p.
- F. A. ARCONDÉGUY, G. GASGNIER, G. MONTAVON, M. P. PLANCHE, A. GRIMAUD, A. DENOIRJEAN, B. PATEYRON, C. HUGUET, Flame-Spray Parameter Optimization to Manufacture Glaze Coatings onto Thermally Sensitive Substrates, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2008 (to be published).



# Références bibliographiques

- 
- 1** G. ALIPRANDI, Matériaux réfractaires et céramiques techniques – ingénierie des céramiques, Ed. Septima, Paris, 1979, p 211-236
  - 2** E. W. WASHBURN, The dynamics of capillary flow, *The Physical Review*, 3 (12), 1921
  - 3** F. SINGER, W. L. GERMAN, Les glaçures céramiques, Ed. Borax consolidated limited, London, UK, 1960, pp. 1-5, 34-37, 51-58.
  - 4** N. EUSTATHOPOULOS, E. RICCI, B. DREVET, "Tension superficielle", *Techniques de l'Ingénieur*, M 67, 1999.
  - 5** J. ZARZYCKI, Les verres et l'état vitreux, Ed. Masson, Paris, France, 1982, pp. 7-15, 283, 297, 359-362.
  - 6** Y. DERIEMONT, "Emaillage des métaux", *Techniques de l'Ingénieur*, M 514, 1996.
  - 7** X. de LANGLAIS, "La technique de la peinture à l'huile", Ed. Flammarion, Paris, France, 1959, 414 p.
  - 8** D. de MONTMOLLIN, Pratique des émaux de grès, Ed. La revue de la céramique et du verre, Vendin-le-Vieil, France, 1987.
  - 9** R. PASSSERIEUX, Glaçures, couvertes et émaux, H.P.C. Produits chimiques, Castries, France, pp. 1-17.
  - 10** J. BARTON, C. GUILLEMET, Le verre, science et technologie, Ed. EDP Sciences, Les Ulis, France, 2005.
  - 11** Collection Technique Cimbéton, "Le ciment et ses applications-Compositions des bétons courants", Ed. Centre d'Information sur le Ciment et ses Applications, Paris, G10, 07/2001.
  - 12** R. H. BOGUE, La chimie du ciment Portland, Ed. Eyrolles, Paris, France, 1952, 560 p.
  - 13** G. BERNIER, "Formulation des bétons", *Techniques de l'Ingénieur*, C 2210, 2004.
  - 14** P. WITIER, G. PLATRET, H. T. HUYNH, F. FARCAS, V. BOUTEILLER, "Analyse et caractérisation de matériaux de construction", *Techniques de l'Ingénieur*, P 3660, 1999.
  - 15** A. BOUMIZ, "Etude comparée des évolutions mécaniques et chimiques des pâtes de ciment et mortiers à très jeune âge. Développement des techniques acoustiques", Thèse de troisième cycle, Université de Paris, 1995, 195p.
  - 16** C. TOURENO, "Granulats, sables, graviers et concassés de carrières", *Techniques de l'Ingénieur*, C 902, 1993.
  - 17** Collection Technique Cimbéton, "Le ciment et ses applications. Constituants des mortiers et bétons : les granulats", Ed. Centre d'Information sur le Ciment et ses Applications, Paris, G10, 07/2001.
  - 18** Norme NFP 18-451, "Bétons : essais d'affaissement", décembre 1981.

- 
- 19** Collection Technique Cimbéton, "Le ciment et ses applications. Les bétons hautes performances BHP", Ed. Centre d'Information sur le Ciment et ses Applications, Paris, G10, 07/2001.
- 20** Norme NF EN 12390-3, "Essai pour béton durci – Partie 3 : résistance à la compression des éprouvettes", 01/02/2003.
- 21** NF EN 12390-6, "Essai pour béton durci – Partie 6 : résistance en traction par fendage d'éprouvettes", 01/10/2001.
- 22** Norme NF EN 12504-2, "Essais pour béton dans les structures – Partie 2 : essais non-destructifs – Détermination de l'indice de rebondissement", 01/02/2003.
- 23** Collection Technique Cimbéton, "L'essentiel sur les ciments et les bétons. Les bétons : matière d'apparence et d'esthétique", Ed. Centre d'Information sur le Ciment et ses Applications, Paris, B51, 01/2001.
- 24** Collection Technique Cimbéton, "Le ciment et ses applications. Durabilité du béton : définitions et facteurs influents", Ed. Centre d'Information sur le Ciment et ses Applications, Paris, G10, 07/2001.
- 25** Collection Technique Cimbéton, "Les bétons apparents. Le béton et le temps", Ed. Centre d'Information sur le Ciment et ses Applications, Paris, B50, 02/2001.
- 26** S. CHATTERJI, Aspects of freezing process in porous material-water system Part 2. Freezing and properties of frozen porous materials, *Cement Concrete Res.*, 29 (1999), pp. 781-784.
- 27** Collection Technique Cimbéton, "Le ciment et ses applications. Durabilité du béton : la tenue au gel", Ed. Centre d'Information sur le Ciment et ses Applications, Paris, G10, 07/2001.
- 28** C. PERLOT, B. CAPRA, P. ROUGEAU, "Mieux maîtriser la durabilité des bétons par l'approche probabiliste", CERIB, 57.E, 2007.
- 29** Collection Technique Cimbéton, "Architecture : construire en béton préfabriqué. Guide pour l'utilisation d'éléments en béton architectoniques dans les projets d'architecture. Entretien du béton", Ed. Centre d'Information sur le Ciment et ses Applications, Paris, B62, 05/2001.
- 30** F. P. GLASSER, J. MARCHAND, E. SAMSON, Durability of concrete – Degradation phenomena involving detrimental chemical reactions, *Cement Concrete Res.*, 38 (2008), pp. 226-246.
- 31** Y. DONG, Z. BAI, R. LIU, T. ZHU, Preparation of fibrous TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its optimization towards the decomposition of indoor ammonia under illumination, *Catal. Today*, 126 (2007), pp. 320-327.
- 32** S. NOUROUZI, "Contribution à l'étude du procédé arc-fil pour la réalisation de dépôts métalliques durs résistants à l'usure abrasive", thèse de l'Université de Limoges, 2004.
- 33** V.V. KUDINOV, P. Yu. PEKSHEV, V.A. SAFIYLLIN, High. Temp. Dust Laden Jets, Solonenko and Fedorchenko (eds.), 381( 1989)
- 34** M. FUKUMOTO, E. NISHIOKA, T. MATSUBARA, Flattening and solidification behaviour of metal droplet on flat substrate surface held at various temperatures, *Surf. Coat. Tech.*, 120-121 (1999), p. 131.

- 
- 35** M. FUKUMOTO, Y. HUANG, M. OHWATARI, Flattening mechanism in thermal sprayed particle impinging on flat substrate, *Thermal Spray, Meeting the Challenges of the 21<sup>st</sup> Century*, Ed. C.Coddet, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 1 (1998), p. 401.
- 36** C. J. LI, J. L. LI, W. B. WANG, The effect of substrate preheating and surface organic covering on splat formation, *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21<sup>st</sup> Century*, Ed. C. Coddet, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 1998, p. 473.
- 37** J. MOSTAGHIMI, S. CHANDRA, Splat formation in plasma-spray coating, *Pure Appl. Chem.*, 74 (2002), pp. 441-445.
- 38** P. FAUCHAIS, G. MONTAVON, M. VARDELLE, J. CEDELLE, Developments in direct current plasma spraying, *Surf. Coat. Tech.*, 201 (2006), p. 1908-1921.
- 39** A. A. SYED, P. DENOIRJEAN, A. DENOIRJEAN, J. C. LABBE, P. FAUCHAIS, "Influence of substrate oxidation stage on the morphology and flattening of splats", Proceedings of the 7<sup>th</sup> European Conference of Thermal Spray, juin 2002, Strasbourg, France, Editeur : P. Fauchais, J. Amouroux, Pub. Begel House, NY, USA, 2002.
- 40** T. HAURE, "Couches multi-fonctionnelles élaborées par plusieurs techniques", thèse de l'Université de Limoges, 2003.
- 41** P. G. de GENNES, F. BROCHARD-WYART, D. QUERE, "Gouttes, bulles, perles et ondes", Belin, Paris, France, 2002, 252 p.
- 42** K. FATAOUI, "Développement de modèles thermomécaniques de construction de dépôts obtenus par projection thermique-modèle mécano thermique de l'étalement de la gouttelette", Thèse de l'Université de Limoges et de Chouaib Doukkali, 2007.
- 43** D. BERNARD, "Projection par plasma de la couche céramique de barrières thermiques  $ZrO_2-7Y_2O_3$ -étude des différents paramètres entrant en jeu", Thèse de l'Université de Limoges, 1990.
- 44** S. AUDISIO, M. CAILLET, A. GALERIE, H. MAZILLE, "Revêtements et traitements de surface, fonctionnalités, durabilité, procédés", Presses polytechniques et universitaires romandes, Collection des sciences appliquées de l'INSA de Lyon – 1999, Lausanne, Confédération Helvétique, pp. 467-489.
- 45** B. PATEYRON, G. DELLUC, logiciel Jets&Poudres, téléchargeable à partir de <http://jets&poudres.free.fr>.
- 46** M. MASATAKA, K. KAZUMI, "Substrate for flame-sprayed tile", brevet japonais #JP1192777, 02-080-1989.
- 47** N. KOJI, H. KUNIO, Y. EIICHI, "Glass-coated metallic workpiece", brevet japonais #JP2011749, 16-01-1990.
- 48** I. HIDEKI, U. SHIBAKUMARAN, G. KAZUMASA, "Method for thermally-spraying and grazing cement martial", brevet japonais #JP3033084, 13-02-1991.
- 49** E. C. BROWN, J. DENNIS JONES, "Method of spray forming glass coating on concrete blocks", brevet américain #3.956.534, 11-05-1976.

- 
- 50** N. TATSUYA, K. ISOZOU, M. HARUYUKI, S. YASUSHI, "Improved glaze application", brevet japonais #JP63277584, 15-11-1988.
- 51** N. TATSUYA, K. ISOZOU, M. HARUYUKI, S. YASUSHI, "Improved glaze application for coating and flame-spraying and glaze", brevet japonais #JP63277583, 15-11-1988.
- 52** G ; ALIPRANDI, "Matériaux réfractaires et céramiques techniques-ingénierie des céramiques", Ed. Septima, Paris, France, 1979, p. 211-236.
- 53** E. LUGSHEIDER, P. REMER, A. NYLAND, R. SICKING, Thermal Spraying of Bioactive Glass Ceramics, *Thermal Spray Science & Technology*, Ed. Berndt and S. Sampath, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 1995, pp. 583-587.
- 54** S. W. BRADSTREET, "Method and compositions for flame spraying", brevet américain #2.904.449, 15-09-1959.
- 55** J. DISAM, K. LUBBERS, U. NEUDERT, A. SICKINGER, Effect of Spraying Parameters of the LPPS Method on the Structure of Ceramics Coatings, *Thermal Spray: Research, Design and Applications*, Ed. C.C. Berndt and T.F. Bernecki, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 1993, pp. 487-491.
- 56** T. ZHANG, Z. QIU, Y. BAO, D. T. GAWNE, K. ZHANG, Temperature Profiles and Thermal Stress Analysis of Plasma Sprayed Glass-Composite Coatings, *Thermal Spray: Surface Engineering via Applied Research*, Ed. C.C. Berndt, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 2000, pp. 355-361.
- 57** Y. BAO, T. ZHANG, D. T. GAWNE, Analysis of Residual Stresses Generated During Plasma Spraying of Glass Coatings, *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21<sup>st</sup> Century*, Ed. C. Coddet, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 1998, pp. 575-580.
- 58** P. CHRASKA, V. BROZEK, B. J. KOLMAN, J. ILAYSKY, K. NEUFUSS, J. DUBSKY, K. VOLENIK, Porosity Control of Thermally Sprayed Ceramics Deposits, *Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21<sup>st</sup> Century*, Ed. C. Coddet, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 1998, pp. 1299-1304.
- 59** B. LE NEINDRE, "Viscosité des gaz à pression atmosphérique", *Techniques de l'Ingénieur*, K480, mai 2005.
- 60** R. L DUMITRACHE, I. TEOREANU, A. VOLCEANOV, Limit molecular formulas and target formulas determination for feldspath porcelain glazes, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2007) pp. 1697-1701.
- 61** C. W. PARMELEE, P. E. BUCKLES, Study of glaze and body interface, *J. Ame. Ceram. Soc.*, 25 (1942) pp. 11-15.
- 62** A. ESCARDINO, J. DE LA TORRE, A. BLASCO, Lead release from a bisilicate glaze in acid media – Kinetic model for all the reaction period, *Brit. Ceram.*, 86 (1987), pp. 118-123.
- 63** S. BAKLOUTI, "Pressage de poudres d'alumine atomisées : influence des liants organiques sur l'aptitude au pressage", Thèse de troisième cycle, Université de Limoges, 1996, 118 p.
- 64** C. J. YU, J. H. PARK, J. KIM, M. JUNG, S. LEE, Diffraction patterns of binary liquid crystal gratings in homeotropic and hybrid geometries, *Mater. Sci. Eng.*, C24 (2004) pp. 247-250.

- 
- 65** E. S. THIELE, R. H. FRENCH, Light-scattering properties of representative morphological rutile titania particles using a finite-element method, *J. Ame. Ceram. Soc.*, 81 (1998) pp. 469-479.
- 66** G. VERESHCHAGIN, R. A. DYNICH, A. N. PONYAVINA, Application of the Rayleigh-gans approximation in the model of the amplitude-phase screen for a monolayer of cylindrical particles, *J. Appl. Spect.*, 63 (1996) pp. 897-900.
- 67** J. CHATELET, "Systèmes optiques semi-actifs - Application du laser à la granulométrie", *Techniques de l'ingénieur*, E 4 410, 1996, pp. 2-6.
- 68** R. D. EDIGER, D. A. YATES, E. PRUSZOWSKA, J. B. COLLINS, J. W. VOLLMER, An integrated approach to ICP spectroscopy, *Atom. Spectrosc.*, 6 (1985) pp. 56-59.
- 69** M. DALIBART, "Spectroscopie dans l'infra-rouge", *Techniques de l'Ingénieur*, P2845, 2000.
- 70** M. TINKHAM, *Group theory and quantum mechanics*, Mc Graw Hill book company, 1964.
- 71** R. GUINEBRETIERE, *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins – instrumentation et étude de la microstructure*, Ed. Lavoisier, Paris, France, 2006, 330 p.
- 72** J. LYNCH, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels*, Ed. Technip, 2001, p. 300.
- 73** D.U. TULYAGANOV, S. AGATHOPOULOS, H.R. FERNANDES, J.M.F. FERREIRA, The influence of incorporation of ZnO-containing glazes on the properties of hard porcelains, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2007) pp. 1665-1670.
- 74** Norme NF EN ISO 4287, "Etat de surface : méthode du profil", décembre 1998.
- 75** J. POKORNY, A. POKORNY, "Métallographie optique et électronique", *Techniques de l'Ingénieur*, M 90, 1994.
- 76** G. MONTAVON, G. ANTOU, Quantifying thermal spray coating architecture by stereological protocols: a historical perspective, *J. of Therm. Spray Technol.*, à paraître.
- 77** Norme EN 1542:1999, "Products and systems for the protection and repair of concrete structures-test methods-measurement of bond strength by pull-off", 15/08/1999.
- 78** Norme ASTM C633-79, "Standard test method for adhesion or cohesion strength of thermal spray coatings", 10/03/2001.
- 79** D. CHICOT, P. ARAUJO, N. HORNY, A. TRICOTEAUX, J. LESAGE, Application of the interfacial indentation test for adhesion toughness determination, *Surf. Coat. Tech.*, 200 (2005) pp. 174-177.
- 80** Norme ASTM D 3167, "Standard test method for floating roller peel resistance of adhesives", 01/10/2003.
- 81** J. LI, W. BERES, Scratch test for coating/substrate systems : a literature review, *Can. J. Metal. Mat. Sci.*, 46 (2008) pp. 155-173.
- 82** Norme NF EN ISO 6272-1, "Essais de déformation rapide (résistance aux chocs)- Essai de chute d'une masse avec pénétrateur de surface importante ", novembre 2004.
- 83** Norme NF EN ISO 6272-2, "Essais de déformation rapide (résistance aux chocs)-Essai de chute d'une masse avec pénétrateur de surface réduite", mai 2007.
- 84** C. MOREAU, P. GOUGEON, M.LAMONTAGNE, V. LACASSE, G. VAUDREUIL, P. CIELO, On-line control of the plasma spraying process by monitoring the temperature, velocity, and trajectory of in-flight particles,

---

Thermal Spray Industrial Applications, Ed. C. C. Berndt and S. Sampath, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 1994, pp. 431-437.

**85** G. MAUER, R. VASSEN, D. STOVER, Comparison and applications of DPV-2000 and Accuraspray-g3 diagnostic systems, *J. of Therm. Spray Technol.*, 16 [3] (2007) pp. 414-424.

**86** E. RENIER, "Thermographie par caméra CCD : principes et application au contrôle du soudage HF", Thèse de troisième cycle, Université de Dijon, 1998, 153 p.

**87** L. ZHAO, K. SEEMANN, A. FISCHER, E. LUGSCHEIDER, Study on atmospheric plasma spraying of  $Al_2O_3$  using on-line particle monitoring, *Surf. Coat. Tech.*, 168 (2003) pp. 186-190.

**88** L. ZHAO, M. MAURER, F. FISHER, R. DICKS, E. LUGSCHEIDER, Influence of spray parameters on the particle in flight properties and the properties of HVOF coating of WC-CoCr, *Wear*, 257 (2004) pp. 41-46.

**89** H. FUKAMUNA, N. OHNO, B. SUN, R. HUANG, In-flight particle velocity measurements with DPV-2000 in cold spray, *Surf. Coat. Tech.*, 201 (2006) pp. 1935-1941.

**90** N. KAHRAMAN, B. GULENC, Abrasive wear behaviour of powder flame sprayed coatings on steel substrates, *Mater. Design*, 23 (2002) pp. 721-725.

**91** A. BOUTIER, "Visualisations et mesures optiques en aérodynamique", Techniques de l'Ingénieur, R2160, 1998.

**92** L. ZHAO, M. MAURER, F. FISHER, E. LUGSCHEIDER, Study of HVOF spraying of WC-CoCr using on-line particle monitoring, *Surf. Coat. Tech.*, 185 (2004) pp. 160-165.

**93** J. WIGREN, Technical note: grit blasting as surface preparation before plasma spraying, *Surf. Coat. Tech.*, 34 (1988) pp. 101-108.

**94** K. KIGHTFOOT, J. STEJNY, The effect of water desorption and organosilane coupling agents on the adhesion of poly(p-xylylene) films to a silicon wafer surfaces, *J. Mater. Sci.-Mater. El.*, 12 (2001) pp. 581-586.

**95** T. HAURE, "Couches multi-fonctionnelles élaborées par plusieurs techniques", thèse de troisième cycle, Université de Limoges, 2003.

**96** R. M. H. POMBO RODRIGUEZ, R. S. C. PAREDES, S. H. WIDO, A. CALIXTO, Comparison of aluminium coatings deposited by flame spray and by electric arc spray, *Surf. Coat. Tech.*, 202 (2007) pp. 172-179.

**97** S. MALMBERG, J. HEBERLEIN, Effect of plasma spray operating conditions on plasma jet characteristics and coating properties, *Thermal Spray Science & Technology*, Ed. Berndt and T. F. Bernecki, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 1993, pp. 451-456.

**98** E. LUGSCHEIDER, P. REMER, A. NYLAND, R. SICKING, Thermal Spraying of Bioactive Glass Ceramics, *Thermal Spray Science & Technology*, Ed. Berndt and S. Sampath, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 1995, pp. 583-587.

**99** M. EBNER, Stability of refractories in hydrogen-fluorine flames, *J. Am. Ceram. Soc.*, 44 (1961) pp. 341-346.

**100** F. LOUVET, "Plan de Plackett et Burman", Expérimentique, 2004, pp. 1-31.

**101** Norme ISO TC 69/SC 1, ISO/FDIS 3534-3, "Statistique, vocabulaire et symboles, partie 3 : plans d'expériences", Ed. Genève, Paris, France, 1998, p. 34.

- 
- 102** S. MENECHIER, J. JARRIGE, J. C. LABBE, P. LEFORT, Identification of parameters involved in the bonding of copper tracks on alumina substrates by a laser process, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27 (2007) pp. 851-854.
- 103** D. J. VARACALLE Jr, L. B. LUNDBERG, D. E. CRAWMER, P. A. DIDIER, An experimental study of the air plasma spraying of aluminum powder, *Thermal Spray Science & Technology*, Ed. Berndt and S. Sampath, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 1995, pp. 381-386.
- 104** S. AMADI, T. OHYAGI, M. HARUYAMA, Evaluation of splat profile for droplet impingement, *Surf. Coat. Tech.*, 115 (1999) pp. 184-192.
- 105** J. CEDELLE, M. VARDELLE, P. FAUCHAIS, Influence of stainless steel substrate preheating on surface topography and on millimeter and micrometer-sized splat formation, *Surf. Coat. Tech.*, 201 (2006) pp. 1373-1382.
- 106** courtesy BERNDT, Swinsburne University, Hawthorne, AU
- 107** A. M. BIANCHI, Y. FAUTRELLE, J. ETAY, Transferts thermiques, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2004, 566 p.
- 108** S. AUDISIO, M. CAILLET, A. GALERIE, H. MAZILLE, "Revêtements et traitements de surface, fonctionnalités, durabilité, procédés", Presses polytechniques et universitaires romandes, Collection des sciences appliquées de l'INSA de Lyon – 1999, Lausanne, Confédération Helvétique, pp. 467-489.
- 109** V. F. OBESNYUK, N. V. PASHATSKII, S. V. OSOVETS, Heating of a structure by a moving plasma source, *J. Eng. Phys. Therm.*, 72 (1999), pp. 208-211.
- 110** M. PREMILA, K. SIVASUBRAMANIAN, G. AMARENDRA, C. S. SUNDAR, Thermochemical degradation of limestone aggregate concrete on exposure to sodium fire, *J. Nucl. Mater.*, 375 (2008), pp. 263-269.
- 111** A. GMIRA, "Etude texturale et thermodynamique d'hydrates modèles du ciment", thèse de troisième cycle, Université d'Orléans, 2003.
- 112** X. CONG, R. J. KIRKPATRICK, <sup>29</sup>Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate, *Adv. Cem. Based Mater.*, 3 (1996), pp. 144-156.
- 113** P. YU, R. J. KIRKPATRICK, B. POE, P. F. McMILLAN, X. CONG, Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near-, mid- and far-infrared spectroscopy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999), pp. 742-748.
- 114** F. NAUDIN, "Dépôt chimique en phase vapeur de silice dans une post-décharge micro-onde de grand diamètre, paramètres de dépôts, propriétés des films, diagnostics et modélisation du milieu réactif", thèse de troisième cycle, Université de Limoges, 2000.
- 115** Z. P. BAZANT, W. THONGUTAI, Pore pressure and drying of concrete at high temperature, *J. Eng. Mech.-ASCE*, 104 (1978), pp. 1058-1080.
- 116** N. SCHMITT, J. F. HERNANDEZ, V. LAMOUR, Y. BERTHAUD, P. MEUNIER, J. POIRIER, Coupling between kinetics of dehydration, physical and mechanical behaviour for high alumina castable, *Cement Concrete Res.*, 30 (2000), pp. 1597-1607.
- 117** P. MOUNANGA, "Etude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques", thèse de troisième cycle, Université de Nantes, 2003.

- 
- 118** S. DAL PONT, A. EHRLACHER, Numerical and experimental analysis of chemical dehydration, heat and mass transfers in a concrete hollow cylinder submitted to high temperatures, *Int. J. Heat Mass Trans.*, 47 (2004), pp. 135-147.
- 119** V. YILMAZ, M. ODABASOGLU, H. ICBUDAK, H. OLMEZ, The degradation of cement superplasticizers in a high alkaline solution, *Cement Concrete Res.*, 23 (1993), pp. 152-156.
- 120** A. NONAT, The structure and stoichiometry of C-S-H, *Cement Concrete Res.*, 34 (2004), pp. 1521-1528.
- 121** Q. YU, K. SAWAYAMA, S. SUGITA, M. SHOYA, Y. ISOJIMA, The reaction between rice husk ash and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  solution and the nature of its product, *Cement Concrete Res.*, 29 (1999), pp. 37-43.
- 122** Fiche JCPDS #46-1045.
- 123** Fiche JCPDS #04-0733
- 124** Fiche JCPDS #51-0092.
- 125** V. S. RAMACHANDRAN, J. BEAUDOIN, Strength development in magnesium oxychloride and other cements, *Cement Concrete Res.* 5 (1975), pp. 617-630.
- 126** G. ALIPRANDI, Matériaux réfractaires et céramiques techniques-éléments de céramurgie, Ed. Septima, Paris, 1979, pp. 211-236.
- 127** D. J. GREYING, J. R. SHADLEY, E. F. RYBICKI, Effects of coating thickness and residual stresses on the bond strength of ASTM C633-79 thermal spray coating test specimens, *J. Therm. Spray Techn.*, 3 (1994), pp. 371-378.
- 128** Norme NF EN 771-1/CN, Annexe D, "Méthode d'essai de détermination de la résistance au gel-dégel des briques HD destinées à rester apparentes, en l'absence d'une méthode d'essai européenne normalisée", février 2004.
- 129** Norme NF EN 491, "Accessoires en béton pour couverture et bardage-méthodes d'essais", mai 2005.